



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198384

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 23/06

(22) Přihlášeno 24 09 75

(21) (PV 7922-75)

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

HRDÝ MILOSLAV ing., HUŠTĚNOVICE, FREUND LUBOMÍR ing., BŘEZOVÁ,
VALÁŠEK JIŘÍ ing., GOTTWALDOV, ZVONÍČEK JOSEF ing., MALENOVICE,
HAUMER JAROSLAV ing., RAKOVNÍK, PETERKA VLASTIMIL ing., ROZ-
TOKY U KŘIVOKLÁTU a BEDRNA IVO ing., BRATISLAVA

(54) Směs pro zvýšení protizamlžovacího účinku v polyolefinových fóliích pro obalové účely

Vynález se týká složení směsi k přípravě fólií z polymerů nebo kopolymerů olefinů, především však výběru kombinace činidel upravujících jak smáčecí tak i další užité vlastnosti jako kluznost a antistaticnost vyrobených fólií.

Největší podíl z jednotlivých polyolefinů připadá na obalovou sféru, menší část je pak používána také v zemědělství, zahradnictví aj. V případech, kdy je fólie nebo výrobek z ní, jakým je např. obal pro maso, ovoce, zeleninu, „skleník“ či ochranný kryt pro pěstování zeleniny aj. vystaven měnící se teplotě a relativní vlhkosti, dochází na povrchu ke kondenzaci par za tvorby jemných kapiček, které podstatně zhoršují průhlednost, propustnost světla a celkový vzhled. U balení pro obchod tyto zhoršené vlastnosti snižují prodejnost, při použití v zemědělství prodlužují vegetační dobu, snižují výnosy apod.

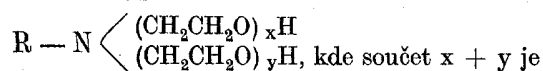
Tyto nedostatky lze odstranit v podstatě dvěma způsoby, přičemž oba zahrnují použití protizamlžovacích činidel; v prvním případě jsou tato činidla nanášena na hotové fólie, tedy požadovaný efekt je dosahován dvoustupňovým procesem. Druhý způsob spočívá v přípravě směsí či koncentrátů, které obsahují požadovaná činidla a které jsou přímo vytlačovány buď na ploché fólie, nebo hadicové fólie.

Protizamlžovací činidla postupně migrují na povrch kapiček tak, že dochází postupně k jejich agregaci až k vytvoření souvislého průhledného filmu.

Na protizamlžovací úpravu existuje řada patentů, ve kterých jsou především patentovány polyvinylchloridové směsi pro výrobu fólií. Britské patenty č. 941 757 a č. 941 796 se týkají směsi polyolefinu a 0,05—2,5 % protizamlžovacího činidla, jmenovitě sorbitanmonoesteru, diesteru od kyseliny s C_{12-22} (sorbitan mono- nebo distearát, oleát, laurát). Ve druhém patentu jsou kromě uvedených činidel patentovány étery, aminy nebo amidy, z nichž každý obsahuje alespoň jednu etylenoxidovou skupinu a alespoň jednu acylskupinu odvozenou od mastné kyseliny s C_{12-22} nebo monovalentní alifatický radikál mající 12–22 C atomů.

V dalších patentech USA č. 3 048 263, 3 048 265, 3 048 266 je uváděno použití následujících látek v protizamlžovací úpravě směsí pro výrobu fólií: -mono- a diglyceridy tuk tvořících mastných kyselin nebo jejich směsí např. monostearát, monolaurát, monopalmitát, monooleát,

- činidlo typu



2 až 5 a R může být acylradikál z tuk tvořící mastné kyseliny $C_{12}-C_{22}$ a monovalentního alifatického radikálu $C_{12}-C_{22}$ např. polyoxietylenstearylamin nebo amid,

– činidlo typu $R'O (CH_2CH_2O)_xR$, kde x je 1 až 23 a R ze skupiny acylradikálů tuk tvořící mastné kyseliny $C_{12}-C_{22}$ a monovalentního alifatického radikálu $C_{12}-C_{22}$, R' je H nebo $(R O CH_2CH_2)_x$, např. polyoxietylenmonostearát, laurát aj.

BP 1 206 089 chrání nezamlžující se polyolefinové orientované obalové fólie. Směs se skládá z olefinového polymeru, 0,25–4 % váh. reakčního produktu etylenoxidu s C_{8-18} alkoholem, 0,1–2 % váh. polyhydroalkoholu, kde hydroxylová skupina může být esterifikována C_{12-28} mastnou kyselinou nebo 0,05–0,75 % váh. solí alkalického kovu a diesteru sulfojantarové kyseliny s C_{6-10} alkoholem.

BP 1 040 357 popisuje použití směsi soli alkalického kovu; diesteru sulfojantarové kyseliny a monoesteru mastné kyseliny vícemocného alkoholu jako prostředku k dosažení stálé průhlednosti fólií používaných pro obalové materiály, speciálně pro masa.

Nevýhody dosavadních postupů a směsí jsou odstraněny použitím směsi podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že směs sestává z polyolefinu v množství 96–99,5 % a z 0,5–4 % směsného dvousložkového činidla, v němž první složku tvoří glyceridy mastných kyselin, vyrobené z loje nebo slunečnicového oleje, obsahující až 98 % monoglyceridů nebo jejich acetylovaných derivátů v množství 0,5–2,5 % na váhu směsi a druhou složku tvoří alkylolaminy nebo alkylolamidy mastných kyselin $C_{8}-C_{20}$ s nasyčenými nebo nenasycenými alkyly nebo jejich částečnými či úplnými estery v množství 0,02–1,5 % na váhu směsi.

Přidáním směsi glyceridů mastných kyselin vyrobených z loje nebo slunečnicového oleje s obsahem až 98 % monoglyceridů nebo jejich acetylovaných derivátů v množství 0,5–2 % dochází ke zlepšení protizamlžovacích vlastností. Zatímco přídavek glyceridů mastných kyselin a jejich derivátů, především acetomonoglyceridů mastných kyselin způsobí při migraci na povrch fólie zvýšení koeficientu tření fólie-fólie, přídavek 0,02–1,0 % váh. alkylolaminu nebo alkylolamidů mastných kyselin C_{8-20} a nasyčenými nebo nenasycenými alkyly nebo jejich částečných nebo úplných esterů – jako aminová složka alkylolamidů mohou být etanolamin, dietanolamin, propanolamin, izopropanolamin a butanolamin – působí ve prospěch snižování koeficientu tření. Byl pozorován synergický efekt této směsi projevující se zlepšením protizamlžovacích, kluzných a antistatických vlastností. Přidáváním těchto činidel v množství jak je uvedeno se dosáhne zvýšení účinku tak, že dochází k hydrofilizaci fólie a ke snížení jejího povrchového napětí, nejvyšší hodnoty koncentrací modifikujících činidel zde uváděné mají význam především při aplikaci technické tj. v zemědělství na fóliové skleníky, kryty apod., ve stavebnictví pro dočasné zasklívání nebo zakrývání staveb apod. Pro balení potravin nutno při zvážení hlediska zdravotní nezávadnosti,

organoleptické inaktivity, požadovaného časového účinku včetně ekonomických hledisek počítat se směsí, sestávající z 97,8–99,48 % váh. polyolefinu a 0,5–2,2 % váh., směsného dvousložkového činidla, kde první složku tvoří glyceridy mastných kyselin v množství 0,5–2 % váh. druhou pak alkylolaminy nebo alkylolamidy mastných kyselin v množství 0,02–0,1 % váh.

K vyjasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

Příklad 1

Směs obsahující 99 % rozvětveného polyetylenu, 1 % glyceridů nasyceného nebo nenasycených mastných kyselin řady C_{10-20} přednostně připravených z loje, s minimálním obsahem monoglyceridů 85 % (zbytek tvoří di- a tri-glyceridy) a 0,02 % váh. dietanolaminu kyseliny olejové je vytlačována na zařízení s horizontálním vytlačovacím strojem, šnek $\varnothing$ 90 mm, šířka hubice vytlačovací hlavy 1100 mm.

Zkoušení protizamlžovacích vlastností se provádělo dvěma způsoby:

A. Kvalitativní posouzení stupně úpravy se provádí tak, že do kádinky 400 ml se nalezje 200 ml vody 45 °C teplé a přes kádinku se přetáhne vzorek fólie 180 × 180 mm, který se upevní gumičkou. Fólie se pozoruje po 0,5 minutě, 5, 10 a 30 minutách. Stav fólie je hodnocen stupni:

1. výborný – transparentní do 5 minut
2. dobrý – transparentní do 30 minut nebo v 5 minutách velikost kapek o průměru 5–10 mm.
3. uspokojivý – po 30 minutách je velikost kapek větší než 5 mm.
4. neuspokojivý – fólie se rosí, velikost kapek i po 30 minutách je menší než 5 mm.

Z praktických zkoušek bylo zjištěno, že pro balení čerstvého masa je možno použít fólie označené za výborné až dobré.

B. Kvantitativní postup je založen na principu vážení zkondenzované vody na zkušební vzorku při zachování definovaných teplotních podmínek. Tento postup nejlépe charakterizuje proces a užití fólií při balení masa apod.

Do 250 ml kádinky se nalezje 100 ml vody teploty 0–2 °C. Vzorek fólie 180 × 180 mm zvážený s přesností na 0,0001 g se přetáhne přes kádinku a lehce upevní. Kádinka se vloží na dobu 1 minuty do sušárny ohřáté na 150–160 °C, poté se ihned uloží do ledničky s teplotou 2–4 °C, kde se vzorek ponechá po dobu 24 hodin. Po opatrném sejmutí se váží vzorek se zkondenzovanou zbytkovou vodou. Výsledky se vyjadřují v množství zkondenzované vody vztahované na plochu hrdla kádinky (mg/cm^2).

Mírou kluzných vlastností je určení počátečního koeficientu tření n_s , který vyjadřuje odpor materiálu proti klouzání při uvedení povrchů zkoušených materiálů vzájemně do pohybu a průběžného koeficientu tření n_k , který vyjadřuje odpor proti klouzání dvou povrchů materiálů po sobě během rovnoměrného pohybu. Postup zkoušky a vyhodnocení výsledků měření je uvedeno v ČSN 77 0240.

Relativní hodnocení antistatické úpravy je posuzováno popelovou zkouškou. Jsou rozlišeny 3 stupně – vynikající, dobrý, nevyhovující.

Vyrobená fólie je podle uvedených metod hodnocena jako výborná, neboť nedochází vůbec k orosení, vytváří se ihned transparentní film. Kvantitativní metodou bylo zjištěno zbytkové množství zkondenzované vody na fólii 13 mg/cm², zatímco bez přídavku směsi protizamlžovacích činidel je množství 65 mg/cm². Fólie mají průměrný počáteční koeficient tření fólie-fólie 0,142 a průběžný koeficient tření 0,150 zatímco u standardu bez přídavků jsou 0,267 resp. 0,250. Antistatická úprava hodnocena jako vynikající.

Příklad 2

Směs obsahující 97,9 % rozvětveného polyetylénu, 2 % směsného protizamlžovacího činidla obsahujícího minimálně 30 % monoglyceridů nasycených a nenasyčených mastných kyselin z řady C₁₀₋₂₀ (složka A) s 0,1 % směsného činidla obsahu-

jícího mono-, di- a trietanolamidy kyseliny olejové (složka B).

Fólie byla vyrobena z uvedené směsi na standardním vyfukovacím zařízení o průměru šneku 32 mm a vyfukovací hlavy o průměru 120 mm. Byly provedeny kontrolní experimenty, při nichž byly vyráběny fólie bez činidel a také obsahující složku A, B a A + B, výsledné vlastnosti jsou popsány v tabulce.

Příklad 3

Fólie vyrobená ze směsi obsahující 98 % váh. polypropylenu, 1 % váh. glyceridů mastných kyselin s obsahem 38 % monoglyceridů mastných kyselin nasycených i nenasyčených řady C₁₀₋₂₀ vyrobených ze slunečnicového oleje o b. t. 32,5 °C a 1 % váh. monoetanolamidu kyselin z kokosového tuku vykazuje vynikající protizamlžovací vlastnosti. Orosovací test ukázal, že prakticky všechen kondenzát se rozptýluje na fólii ve formě filmu. Fólie má výbornou průhlednost, antistatické i kluzné vlastnosti.

Činidlo	Protizamlžovací stupeň	Vlastnosti mg/cm ²	Koeficient tření		Antistatické vlastnosti
			vnitřní – poč.	vnější – průb.	
0	4	60	0,242/0,196	0,416/0,353	nevyhovující
A	2	29	0,206/0,333	—	dobré
B	3	47	0,111/0,131	—	vynikající
A + B	1	17	0,120/0,179	0,160/0,233	vynikající

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směs pro zvýšení protizamlžovacího účinku v polyolefinových fóliích pro obalové a technické účely, vyznačená tím, že sestává z polyolefinu v množství 96–99,5 % a z 0,5–4 % směsného dvousložkového činidla, kde první složku tvoří glyceridy mastných kyselin vyrobené z loje nebo slunečnicového oleje, obsahující až 98 % monoglyceridů nebo jejich

acetylovaných derivátů v množství 0,5–2,5 % na váhu směsi a druhou složku tvoří alkylolaminy nebo alkylolamidy mastných kyselin C₈–C₂₀ s nasycenými nebo nenasyčenými alkyly nebo jejich částečnými či úplnými estery v množství 0,02 až 1,5 % na váhu směsi.