



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.75 (P. 185 958)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.² C08J 5/18
C08L 27/06

Twórcy wynalazku: Wojciech Szymański, Gabriela Śmietańska, Bożena Wojtowicz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania folii z polichlorku winylu o zwiększonej odporności na działanie promieniowania jonizującego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii z polichlorku winylu o zwiększonej odporności na działanie promieniowania jonizującego, polegający na modyfikowaniu polichlorku winylu związkami chemicznymi działającymi ze sobą synergicznie.

W znanych dotychczas sposobach wytwarzania folii z polichlorku winylu, w zależności od jej przeznaczenia dobierane są empirycznie mieszanki zawierające modyfikujące związki chemiczne, stanowiące stabilizatory, zmiękczacze oraz środki smarne.

Do najczęściej stosowanych stabilizatorów należą mydła metaliczne w postaci stearynianów, względnie laurynianów wapniowych, cynkowych lub magnezowych, związki cynoorganiczne jak dwubutylodwulaurynian cyny, dwuoktylocynowe, a także estry kwasów aminokrotonowych, dwufenylotiomocznik, merkaptyd dwubutylodwulaurylocynowy.

Jako zmiękczacze stosuje się estry kwasu ftalowego, jak ftalan dwuoktylowy, ftalan dwuizooktylowy, ftalan dwuizodecylowy, ftalan dwutridecylowy, a także fosforan trójkrezyłowy. Asortyment środków smarnych jest stosunkowo duży i obejmuje węglowodory w postaci naturalnych i syntetycznych wosków, mydła alkaliczne, kwas stearynowy, estry kwasów tłuszczowych, amidy kwasów tłuszczowych, glicerydy kwasów tłuszczowych, alkohole oraz polisilikony.

Znana jest z publikacji K. Thiniusa „Stabilisierung und Stabilisatoren von Plastwerkstoffen”, Akademie Verlag Berlin 188, 189 (1969), synergiczna kombinacja stabilizatorów złożona z pochodnych kwasu aminokrotonowego

2

wraz ze stabilizatorami zawierającymi związki wapnia lub cynku.

Znane jest również stosowanie plastyfikatorów: ftalanu dwuoktylu i sebacynianu dwuoktylu w kompozycjach z polichlorkiem winylu.

Jednak dotychczas stosowane receptury mieszanek uniemożliwiają wytworzenie z polichlorku winylu folii opakowaniowej, zwłaszcza przezroczystej, odpornej na działanie promieniowania jonizującego. Folia te pod wpływem promieniowania jonizującego barwią się lub ciemnieją, uniemożliwiając stosowanie ich na opakowania, od których po zaabsorbowaniu dawki sterylizującej tego promieniowania wymagana jest niezmiennosc jej parametrów, w tym również parametrów przepuszczalności promieniowania widzialnego. Ponadto w wyniku napromieniowania tych folii, wskutek procesów utleniających i rodnikowych prowadzących do rozrywania łańcuchów polimeru, następuje obniżenie własności mechanicznych folii oraz wydzielanie się chlorowodoru.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad i niedogodności znanych sposobów, a zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania dla osiągnięcia tego celu, jest opracowanie takiej receptury folii z polichlorku winylu, która po zaabsorbowaniu dawki sterylizującej promieniowania jonizującego nie zmieniałaby swych własności.

Zgodnie z wynalazkiem rozwiązanie tego zagadnienia, poparte wielu doświadczeniami, polega na modyfikacji polichlorku winylu przez wprowadzenie do mieszaniny wyjściowej określonej ilości znanego układu stabilizatorów: wapniowo-cynkowego lub magnezowo-cynkowego, amino-

3

krotonowego oraz plastifikatorów — ftalanu dwuoktylowego i/lub sebacynianu dwuoktylowego.

Sposobem według wynalazku na 100 części wagowych polichlorku winylu, dodaje się 0,1—3 części wagowych stabilizatora wapniowo-cynkowego lub magnezowo-cynkowego, 0,1—3 części wagowych stabilizatora aminokrotonowego oraz 2—15 części wagowych ftalanu dwuoktylowego i/lub sebacynianu dwuoktylowego.

Korzystne własności folii otrzymanej sposobem według wynalazku uzyskuje się stosując na 100 części wagowych polichlorku winylu, 1 część wagową stabilizatora wapniowo-cynkowego lub magnezowo-cynkowego, 1 część wagową stabilizatora aminokrotonowego oraz 10 części wagowych zmniejszacza — ftalanu dwuoktylowego albo sebacynianu dwuoktylowego.

Surowce wymieszane w proporcjach według wynalazku w szybkoobrotowym mieszalniku zamkniętym, po zżelowaniu w temperaturze 110—140°C, podawane są w postaci nieforemnych gorących brył na walcarkę. Formowana na walcarkę wstęga kierowana jest w sposób ciągły na kalander, gdzie ostatecznie kształtuje się ją na żądane wymiary w ustalonej empirycznie temperaturze, zawartej w zakresie 120—150°C. Z kalandra gorąca folia podawana jest na bęben chłodzący urządzenia odbierającego.

Dzięki zastosowaniu znanego układu stabilizatorów i plastifikatorów o nowym składzie ilościowym uzyskano folię o dużej odporności na działanie promieniowania jonizującego, dużej przezroczystości, niskiej przepuszczalności dla gazów i par, szczególnie dobrej odporności na oleje i tłuszcze oraz dobrej podatności do termoformowania. Główną zaletą folii wytworzonej sposobem według wynalazku jest jej całkowita przezroczystość po zaabsorbowaniu dawki sterylizującej promieniowania. Zachowuje ona wymagalną stabilność wymiarową w warunkach przetwórstwa i stosowania oraz porównywalną wytrzymałość na rozciąganie z typową folią z polichlorku winylu. Dzięki zastosowaniu stabilizatorów sposobem według wynalazku, wydzielanie się chlorowodoru z folii poddanej działaniu promieniowania sterylizującego zredukowane jest prawie do zera.

Niżej podane przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do szybkoobrotowego mieszalnika zamkniętego, wprowadza się 100 części wagowych polichlorku winylu S60, 2 części wagowe 4-metylo-2,6-dwutrojbutylofenolu (Topanol OC), 1 część wagową stabilizatora magnezowo-cynkowego (Ergoterm L CZ 11), 1 część wagową stabilizatora aminokrotonowego (Stabilizator AC8) oraz 10 części wagowych ftalanu dwuoktylowego. Po wymieszaniu i zżelowaniu w temperaturze 135°C, surowiec w postaci

4

gorących brył podaje się na walcarkę. Walcowanie surowca prowadzi się w zależności od grubości wstęgi w temperaturze 120—150°C. Uformowana na walcarkę wstęga kierowana jest na kalander, gdzie ostatecznie kształtowana jest do żądanych wymiarów. Temperatura walców kalandra ustalana jest w zależności od grubości folii w zakresie 130—150°C. Z kalandra gorąca folia podawana jest na bęben chłodzący urządzenia odbierającego.

Przykład II. Do szybkoobrotowego mieszalnika zamkniętego, wprowadza się 100 części wagowych polichlorku winylu S60, 2 części wagowe 4-metylo-2,6-dwutrojbutylofenolu (Topanol OC), 1 część wagową stabilizatora aminokrotonowego (Stabilizator AC8), 0,6 części wagowych stabilizatora wapniowo-cynkowego (Ergoterm CMZ-K) lub stabilizatora magnezowo-cynkowego (Ergoterm SMZ-k), 10 części wagowych sebacynianu dwuoktylowego, 1,2 części wagowych monooleinianu gliceryny, 0,4 części wagowych amidu kwasu montanowego (Wosk E) oraz 2,5 części wagowych żywicy akrylowej (Paraloid K120N). Po wymieszaniu i zżelowaniu w temperaturze 140°C, surowiec w postaci gorących brył podaje się na walcarkę.

Tablica 1

Własności mechaniczno-fizyczne	Jednostki	Folia		Folia standardowa
		I	II	
1	2	3	4	5
Wytrzymałość na rozciąganie	kG/cm ²	564	537	630
Wydłużenie względne	%	16	14	19
Temperatura mięknięcia według Vicata	°C	65	58	84
Podatność do formowania	—	dobra	dobra	dobra
Transmisja świetlna przed napromienianiem	%	92,50	92,23	86,46
Transmisja świetlna po napromienianiu dawką 3 Mrad	%	89,02	89,85	8,47
Zmiana transmisji świetlnej przed i po napromienianiu	%	3,48	2,38	77,99

Tablica 2

Stan próbek	Współczynniki przenikalności folii			
	powietrza przy 25°C		pary wodnej przy 25°C i wilg. względn. 75%	
	$\frac{N \text{ cm}^3 \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ S cm H}_g} \times 10^{-11}$		$\frac{g \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ sek}} \times 10^{-9}$	
	I	II	I	II
przed napromienianiem	0,29	0,44	0,031	0,029
po napromienianiu ekscelatorowym	0,22	0,51	0,035	0,029
po napromienianiu promieniami γ	0,31	0,23	0,049	0,056

5

Walcowanie prowadzi się w zależności od grubości wstęgi w temperaturze 120—150°C. Dalszą obróbkę uzyskanej wstęgi prowadzi się zgodnie z przykładem I.

Własności mechaniczno-fizyczne folii wytworzonej według receptury podanej w przykładzie I i II w porównaniu ze standardową folią twardą z polichlorku winylu zawierającą na 100 części wagowych polichlorku winylu, 1,2 części wagowych dwuoktylotioglikolanudwuoktylocyny (OTGO), 0,3—0,5 części wagowych amidu kwasu montanowego (wosk E) oraz 2 części wagowe żywicy akrylowej (Polaroid K120N), podaje tablica 1.

Napromieniowanie próbek folii wytworzonej sposobem według wynalazku promieniowaniem γ i akceleratorowym nie wykazuje znaczącego wpływu na współczynniki przenikliwości powietrza i pary wodnej. Uzyskane różnice wyników utrzymują się w granicach błędów pomiaru. Współczynniki przenikalności powietrza i pary wodnej, przed napromieniowaniem i po napromieniowaniu, dla próbek folii wykonanych według receptur podanych w przykładach I i II przedstawia tablica 2.

6

Cenne własności folii wytworzonej sposobem według wynalazku czynią ją materiałem o wszechstronnym zastosowaniu. W szczególności jest ona przeznaczona do wyrobu wszelkiego rodzaju opakowań dla środków farmaceutycznych, narzędzi medycznych oraz środków spożywczych, zwłaszcza tych, które po zapakowaniu poddawane są sterylizacji metodą napromieniowywania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania folii z polichlorku winylu o zwiększonej odporności na działanie promieniowania jonizującego poprzez modyfikację polichlorku winylu stabilizatorami — wapniowo-cynkowym lub magnezowo-cynkowym aminokrotonowym oraz plastifikatorami — ftalanem dwuoktylu i/lub sebacynianem dwuoktylu, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych polichlorku winylu dodaje się 0,1—3 części wagowych stabilizatora wapniowo-cynkowego lub magnezowo-cynkowego, 0,1—3 części wagowych stabilizatora aminokrotonowego oraz 2—15 części wagowych ftalanu dwuoktylowego i/lub sebacynianu dwuoktylowego.