



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8801426**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het vervaardigen van eindloze voorwerpen uit kunststof.**

⑤1 Int.Cl⁵: D01F 6/04, B29C 55/00, B29C 47/88, D01F 6/30.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8801426.

②2 Ingediend 3 juni 1988.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1990.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Stamicarbon B.V.

Uitvinders: Bashir, Zahir te Madras

Bastiaansen, Cornelis W.M. te Sittard

Henricus, E.H. Meijer te Obbicht

-1- (10)

PN 5813

WERKWIJZE EN INRICHTING VOOR HET VERVAARDIGEN VAN
EINDLOZE VOORWERPEN UIT KUNSTSTOF

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van eindloze voorwerpen uit kunststof die een shis-kebab morfologie bezitten.

Eindloze voorwerpen uit kunststof, zoals filamenten met een shis-kebab morfologie zijn bekend uit EP-A-151343. Deze morfologie in het voorwerp wordt verkregen door een polyolefine met een gewichtsgemiddelde molecuulgewicht (M_w) van $3 \times 10^5 - 10^6$ g/mol te extruderen waarbij in het extrusiekanaal een temperatuur heerst van enkele graden Celcius boven de temperatuur waarbij de polyolefinesmelt spontaan stolt.

De bekende werkwijze heeft als nadelen dat het uiterst moeilijk is de temperatuur in het extrusiekanaal binnen de vereiste grenzen te houden en dat de productiesnelheid waarmee eindloze voorwerpen kunnen worden vervaardigd voor praktische toepassing vrij laag is. De werkwijze leent zich ook minder goed voor het vervaardigen van films.

De uitvinding beoogt het verschaffen van een werkwijze voor het vervaardigen van eindloze voorwerpen die de genoemde nadelen niet vertoont en die bovendien ook geschikt is voor de vervaardiging van tapes en films. Dit wordt verkregen doordat een kunststof met een voor die kunststof relatief hoog gewichtgemiddeld moleculair gewicht (M_w) in de smelt gevormd wordt tot een eindloos artikel, dat dit artikel wordt verstrekt bij een temperatuur gelegen tussen de smelttemperatuur van de ongeoriënteerde kunststof (T_m) en een bepaalde hogere temperatuur (T_c), dat de verstreksnelheid is gelegen tussen enerzijds een lagere snelheid (V_e) die echter hoger is dan de relaxatiesnelheid van

. 8801426

de ketenmoleculen onder de heersende omstandigheden en anderzijds een hogere snelheid die echter niet zo hoog is dat de smelt een elastisch gedrag gaat vertonen onder de heersende omstandigheden en dat het verstrekte artikel onder spanning snel wordt gekoeld tot een eindloos
5 voorwerp.

In EP-A-151343 wordt uitvoerig beschreven wat onder een shis-kebab morfologie moet worden verstaan en aan welke voorwaarden die moet voldoen om een hoge treksterkte te verkrijgen. Ook kan worden verwezen naar het boek: "Developments in Oriented Polymers-1, edited by
10 I.M. Ward, published by Elsevier Applied Science, London and New York, 1987. Een shis-kebab morfologie wordt gekenmerkt door een kern die uit meer of minder uitgerekte polymeermoleculen bestaat "shis" genaamd en waarop aangroeiingen voorkomen, "kebabs" genaamd, die op onderlinge afstand langs de ketens staan opgesteld en die bestaan uit plaatvor-
15 mige kristallen van gevouwen molecuulketens. De plaatvormige kristallen, ook lamellen genaamd omgeven de kern en staan onder een hoek met de kern. In het gevormde voorwerp liggen de kernen evenwijdig en zó dicht bij elkaar dat de lamellen van de ene kern die van de andere overlappen.

20 De shis-kebabs die uit een smelt van ongeoriënteerde molecuulketens tijdens het verstrekkproces in de smelt kunnen worden gevormd, verdwijnen indien de smelt een te hoge temperatuur (T_c) aanneemt. Deze temperatuur moet voor ieder polymeer worden vastgesteld aan de hand van een smeltkurve van het gevormde artikel zoals bekend
25 uit EP-A-151343. Een structuuronderzoek door electronenmicroscopie met behulp van replica's is eveneens een goede methode. De verstrekktemperatuur mag deze gevonden temperatuur T_c niet overschrijden.

De verstreksnelheid eist ook bijzondere aandacht. Onder de verstreksnelheid wordt hier verstaan de verstrekkverhouding (λ) gedeeld
30 door het aantal seconden dat nodig is om die verstrekk te bereiken. Onder verstrekkverhouding, λ , wordt hier verstaan de verhouding $\frac{L}{L_0}$

waarbij L_0 de beginlengte is en L de lengte na verstrekk. Tijdens het verstrekken doen zich twee, tegen elkaar ingaande verschijnselen
35 voor. Enerzijds worden de molecuulketens onder invloed van de

8801426

verstrekkracht uitgerekt zodat zij evenwijdig aan de richting van de verstrekkracht komen te liggen, anderzijds wordt dit verschijnsel tegengewerkt door de zogenaamde relaxatie die de molecuulketens in de opgerolde, ongeordende toestand tracht terug te brengen. De relaxatie
5 bezit ook een snelheid zodat de verstreksnelheid hoger moet zijn dan de relaxatiesnelheid. Het punt waar de snelheden elkaar als het ware opheffen en de daarbij behorende verstreksnelheid kan gemakkelijk empirisch worden vastgesteld en ligt in de vaste stof lager dan in een smelt en voor polymeren met een lagere M_w hoger dan voor polymeren met
10 een hogere M_w .

De verstreksnelheid mag ook weer niet te hoog zijn omdat anders de smelt elastisch reageert en breekt. Ook deze verstreksnelheid is zo gemakkelijk empirisch vast te stellen.

Het gewichtsgemiddeld moleculairgewicht M_w dient tussen
15 geeïgende grenzen te worden gekozen voor het bereiken van meer dan normale E-moduli en treksterkten. Een te lage M_w vormt in de smelt helemaal geen shis-kebab morfologie of een shis-kebab morfologie waarin de verhouding shis en kebab te laag ligt of waarin de kernen te ver uit elkaar liggen waardoor de lamellen elkaar niet overlappen. De
20 M_w mag anderzijds weer niet te hoog zijn omdat dan moeilijkheden optreden bij de verwerking via bijv. een extruder. De vakman zal ook hier empirisch te werk dienen te gaan.

Technologisch gezien is de kans dat de relaxatiesnelheid en de verstreksnelheid elkaar opheffen groter bij het gebruik van polymeren met brede molecuulgewichtsverdelingen omdat dergelijke polymeren
25 een breed relaxatiespectrum bezitten. Een deel van het polymeer zal dan altijd de shis-morfologie aannemen.

Door snelle afkoeling wordt de ontstane shis-kebab morfologie van het verstrekte artikel onder spanning ingevroren en ontstaat het
30 voorwerp als film of filament met een hoge E-modulus en een hoge treksterkte.

De uitvinding is in het bijzonder toepasbaar bij (co)polyolefinen waaronder hier wordt verstaan een of meer homopolymeren, copolymeren of smeltmengsels van twee of meer (co)polymeren.

35 Wegens zijn eenvoudige molecuulopbouw bestaat de kunststof

. 8801426

bij voorkeur uit polyetheen met een Mw gelegen tussen 400.000 en 1.500.000 g/mol, in het bijzonder tussen 500.000 en 1.200.000 g/mol, en zeer in het bijzonder tussen 800.000 en 1.000.000 g/mol.

Onder polyetheen wordt hier mede verstaan copolymeren van
5 etheen met ten hoogste 5 gew.% van een alkeen-1 met 3 of meer C-atomen.

Bij polyetheen met een Mw tussen 400.000 en 1.000.000 g/mol liggen de verstrekttemperaturen bij voorkeur tussen 130 en 160°C, in het bijzonder tussen 140 en 160°C. Bij andere polymeren kunnen de
10 grenzen anders liggen. Bij polyetheen met een Mw tussen 400.000 en 1.000.000 g/mol liggen de verstreksnelheden bij voorkeur tussen 0,1 en 10 sec.⁻¹, meer in bijzonder tussen 0,5 en 5 sec.⁻¹.

De uitvinding heeft ook betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van de werkwijze omvattende een extrusiemachine en een
15 stroomafwaarts opgestelde verstrekinrichting bestaande uit althans een voedingsrol en een trekrol met een daartussen geschakelde verwarmingsoven. De inrichting wordt gekenmerkt doordat er tussen de extrusiemachine en de voedingsrol een koelinrichting is opgesteld voor het afkoelen van het extrudaat tot een temperatuur tussen de extrusietem-
20 peratuur en de smelttemperatuur van de kunststof, doordat een of meer voedingsrollen tevens verhittingsrol is en doordat er middelen aanwezig zijn voor het snel koelen van het verstrekte voorwerp tussen de verwarmingsoven en de trekrol.

Met behulp van een zo uitgevoerde inrichting is het beheersen
25 van de temperatuur van het extrudaat tijdens het verstrekken beter mogelijk. Door de temperatuur in de koelinrichting afhankelijk van de extrusie-temperatuur te regelen kan nu namelijk het verstrekteproces temperatuur-onafhankelijk van het extrusieproces worden uitgevoerd. De koelinrichting kan met vloeistof of gas worden bedreven.

30 De uitvinding zal thans aan de hand van een aantal proeven worden toegelicht.

Proeven

Voor de proeven werd een aantal polyetheen-typen gebruikt die in Tabel 1 zijn opgenomen met de aanduiding van hun Mw, Mn (is aantal

gemiddelde molecuulgewicht) en de M_w/M_n verhouding alsmede de fabrikant.

TABEL 1

	Polyethyleen	M_w g/mol	M_n g/mol	M_w/M_n	Fabrikant
5	Rigidex 006-60	130.000	19.200	5,9	BP Chemicals Ltd.
	Rigidex H0-2054P	350.000	24.400	14,3	BP Chemicals Ltd.
	PE 'R'	411.000	73.500	5,6	BP Chemicals Ltd.
	Hizex 145	950.000	121.300	8,9	Mitsui
10					Petrochemicals
	Hizex 240M	1974.000	226.000	8,74	Mitsui
					Petrochemicals

Van ieder van de polyetheen-reaktorpoeders werd een plaatje geperst met een dikte van een 0,5 mm bij een temperatuur van 145°C gedurende 15 min. die daarna in koud water snel werd afgekoeld. Uit de
 15 plaatjes werden proefstukjes gesneden die met een verstreksnelheid van 5 sec.⁻¹ boven de smelttemperatuur maximaal werden vertrekt en daarna onder spanning afgekoeld.

De trekmoduli werden gemeten in een Instronrekapparaat aan teststukken van 10 cm lengte en een snelheid van 1 mm/min. De dwars-
 20 doorsnede-oppervlakten werden berekend uit het gewicht van de teststukjes waarbij een dichtheid van het polyetheen van 0,97 werd ingezet.

In Tabel 2 worden voor ieder der in Tabel 1 gegeven polyethenen de verstrekte temperatuur, de verstrekeverhouding en de gemeten sterk-
 25 teeigenschappen vermeld.

. 8801426

TABEL 2

Polyetheen		Smelt temp bij ver- strekken $^{\circ}\text{C}$	Verstrek- verhou- ding	Axiale E-modulus GPa	Axiale strength GPa
5	Rigidex 006-60	130-131	x50-60	2	0,2
	Rigidex H0-2054P	135	x20-35	40-60	0,4
	Rigidex H0-2054P	140	x60	8-10	0,2
	PE 'R'	142	x60-80	15-20	0,5
	Hizex 145	145	x60-80	60-80	0,7-1,5
10	Hizex 240M	158	x17-20	10-15	0,35

Uit Tabel 1 en 2 valt af te leiden dat beneden een Mw van 400.000 zelfs bij hoge verstrekverhoudingen geen goede mechanische eigenschappen worden verkregen. Boven een Mw van 1.000.000 is de verwerking van polyetheen niet alleen moeilijk, ook de verkregen mechanische eigenschappen zijn verrassenderwijs niet interessant. Treksterkte voor Hizex 240 M is slechts 0,35 GPa.

In Fig. 1 is een schematische weergave getekend van een inrichting volgens de uitvinding waarmee de werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd. Vanuit de extrusiemachine 1 wordt het extrudaat in de vorm van een filament, tape of film naar de koelinrichting 2 gevoerd waarin het extrudaat wordt afgekoeld tot beneden zijn smeltpunt. Vanaf de koelrol wordt het afgekoelde extrudaat nog ongeoriënteerd op een voedingsrollensectie 3, 4 gebracht waarvan bijvoorbeeld alleen voedingsrol 4 tevens verwarmingsrol is en verhit tot 5 á 10 $^{\circ}\text{C}$ beneden het smeltpunt van de kunststof en wordt vervolgens met behulp van de aftrekrol 5 door de oven 6 getrokken. De oven verwarmt het extrudaat tot een temperatuur tussen 130 $^{\circ}\text{C}$ en 160 $^{\circ}\text{C}$. Doordat de aftrekrol 5 een grotere omtreksnelheid bezit dan de rol 4 vindt er

8801426

een verstrekkings plaats in de oven. De rollen 3 en 4 hebben een gelijke omtreksnelheid. De koelinrichting 2 en de verwarmde voedingsrol 4 maken het mogelijk een betere temperatuursbeheersing in de oven van het te verstrekken extrudaat te bewerkstelligen.

- 5 Tussen de verwarmingsoven 6 en de trekrol 5 zijn met 7 schematisch middelen aangeduid voor het snel onder spanning koelen van het verstrekte voorwerp.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het vervaardigen van eindloze voorwerpen uit kunststof die een shis-kebab morfologie bezitten, met het kenmerk, dat een kunststof met een voor die kunststof relatief hoog gewichtsgemiddeld moleculair gewicht (M_w) in de smelt gevormd wordt tot een eindloos artikel, dat dit artikel wordt verstrekt bij een temperatuur gelegen tussen de smelttemperatuur van de ongeoriënteerde kunststof (T_m) en een bepaalde hogere temperatuur (T_c), dat de verstreksnelheid is gelegen tussen enerzijds een lagere snelheid (V_e) die echter hoger is dan de relaxatiesnelheid van de ketenmoleculen onder de heersende omstandigheden en anderzijds een hogere snelheid die echter niet zo hoog is dat de smelt een elastisch gedrag gaat vertonen onder de heersende omstandigheden en dat het verstrekte artikel onder spanning snel wordt afgekoeld tot een eindloos voorwerp.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kunststof polyetheen is met een M_w gelegen tussen 400.000 en 1.500.000 g/mol.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kunststof polyetheen is met een M_w gelegen tussen 500.000 en 1.200.000 g/mol.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kunststof polyetheen is met een M_w gelegen tussen 800.000 en 1.000.000 g/mol.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het verstrekken plaats vindt bij een temperatuur gelegen tussen 130°C en 160°C.
6. Werkwijze volgens een der conclusie 1-5, met het kenmerk, dat de verstreksnelheid is gelegen tussen 0,1 en 10 sec.⁻¹.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de verstreksnelheid is gelegen tussen 0,5 en 5 sec.⁻¹.

8801426

8. Inrichting voor het uitvoeren van de werkwijze volgens conclusie 1-7, omvattende een extrusiemachine en een stroomafwaarts opgestelde verstrekinrichting bestaande uit althans een toevoerrol en een trekrol met een daartussen geschakelde verwarmingsoven, met
5 het kenmerk, dat er tussen de extrusiemachine en één of meer voedingsrollen een koelinrichting is opgesteld, dat een voedingsrol tevens verwarmingsrol is dat er middelen aanwezig zijn voor het snel koelen van het verstrekte voorwerp tussen de verwarmingsoven en de trekrol.
- 10 9. Werkwijze en inrichting zoals beschreven en/of toegelicht aan de hand van de tekening.
10. Voorwerp vervaardigd volgens een der conclusies 1-9.

. 8801426

U I T T R E K S E L

De uitvinding betreft een werkwijze voor het vervaardigen van filamenten, tapes en films die een shis-kebab morfologie bezitten. Daartoe wordt bijvoorbeeld UHMW-PE na extrusie verstrekt bij een temperatuur tussen de smelttemperatuur (T_m) en een kritische tem-
5 peratuur (T_c) en vervolgens onder spanning afgekoeld. Verstrekssnelheid is gelegen tussen 0,1 en 10 sec.⁻¹.

8801426

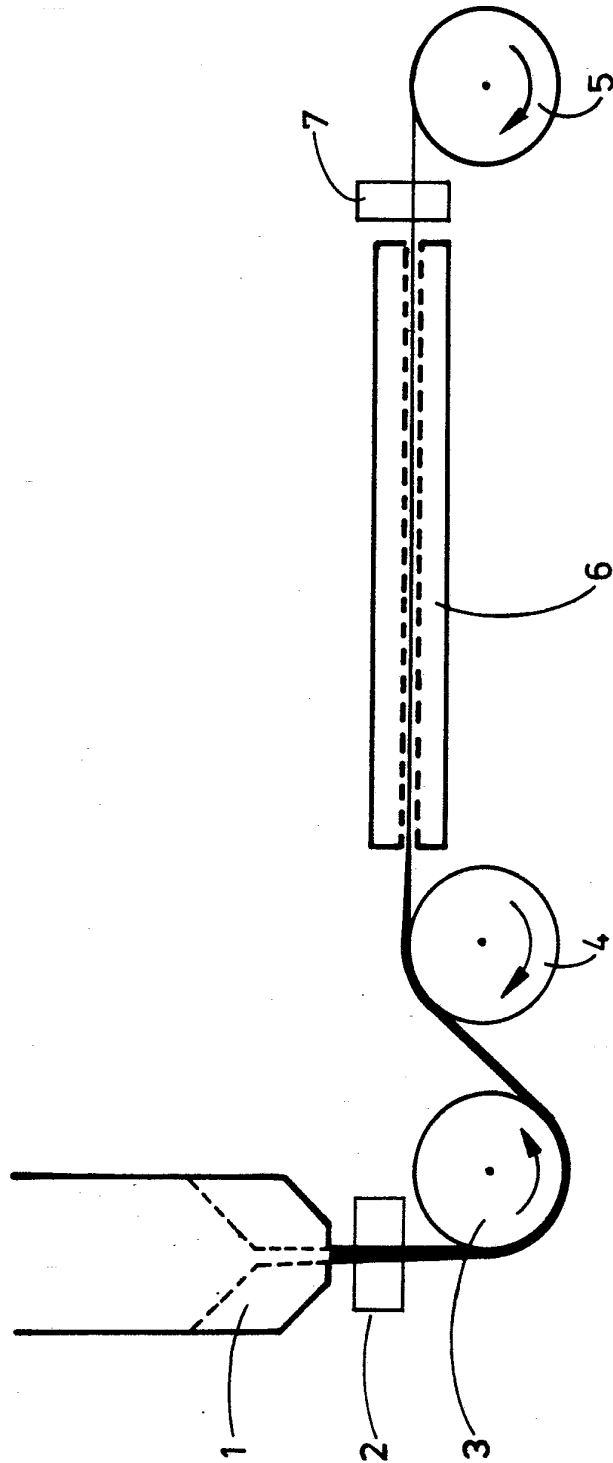


FIG. 1

5813
8801426