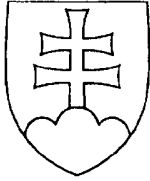


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285992

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

B29D 7/00
B29C 47/08
B29C 47/78
B29C 47/88
C08J 5/18

- (21) Číslo prihlášky: **874-2001**
(22) Dátum podania prihlášky: **3. 12. 1999**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 1. 2008**
Vestník ÚPV SR č.: **1/2008**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **198 59 393.7**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **22. 12. 1998**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 12. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2001**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **10. 12. 2007**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP99/09489**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO00/37237**

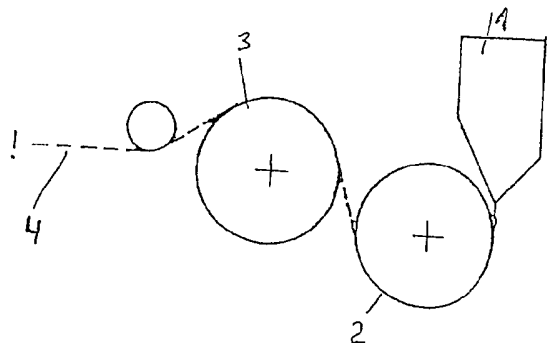
(73) Majiteľ: **RÖHM GMBH & CO. KG, Darmstadt, DE;**

(72) Pôvodca: **Numrich Uwe, Gross-Zimmern, DE;**
Schäfer Bernhard, Darmstadt, DE;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby jednovrstvových fólií**

- (57) Anotácia:
Spôsob výroby jednovrstvových fólií, ktoré obsahujú polyvinylidenfluorid PVDF a poly(met)akryláty, sa uskutoční tak, že sa najskôr pripraví zmes obsahujúca poly(met)akrylát a fluorovaný polymér a táto zmes sa sformuje do fólie tým, že táto zmes extruduje na valec, ktorý má teplotu ≤ 100 °C, pričom teplota zmesi sa udržiava pod teplotou tvorby gélu zmesi, pri extrúzii sa pred vstupom do dýzy zaraďí filter a teplota dýzy sa udržiava vyššia ako teplota hmoty pri vstupe do dýzy, ale nižšia ako teplota tvorby gélu zmesi.



Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spôsobu výroby jednovrstvových fólií, zvlášť ochranných a dekoratívnych fólií s vysokou optickou kvalitou, odolných proti vplyvom poveternosti a pevných proti zlomeniu, ktoré obsahujú zmesi z polyvinylidenfluoridu PVDF a poly(met)akrylátov.

Doterajší stav techniky

Fólie, ktoré obsahujú zmesi z fluór-polymérov a poly(met)akrylátov, sú v odbornom svete ďaleko známe. Zvlášť PVDF/PMMA-miešané (blends) majú znamenité vlastnosti, ktoré sú zreteľne lepšie ako tie z jednotlivých komponentov, pokiaľ sa tieto polyméry zmiešajú v správnom pomere. Tak sa dá redukovať výrazná kryštalinita PVDF prídavkom najmenej 25 % poly(met)akrylátu na rozmer (mieru), ktorý neovplyvní viac negatívne optické vlastnosti. Prídavok najmenej 40 % PVDF k poly(met)akrylátu vedie k výraznému zvýšeniu stálosti proti chemikáliám. Pokiaľ sa pridá najmenej 55 % PVDF, tak sa zlepši tým tiež (nízko) teplotná viskozita.

Fólie z týchto zmesí sa doteraz buď zlievali z organického roztoku na nosné fólie, alebo sa ako tavenina nanášali vytlačovaním na nosné fólie.

Prvý spôsob je spojený s vysokými investíciami, pretože používané rozpúšťadlá, ako N-metylpirolidón, sú spojené s vysokým ohrozením životného prostredia. Preto sa musí zabrániť ďalekosiahlemu uvoľňovaniu týchto rozpúšťadiel do prostredia.

Ďalej sú relatívne nízke rýchlosti, s ktorými môžeme vyrobiť fólie týmto spôsobom. Na to sú tieto spôsoby celkom veľmi drahé.

Druhá cesta výroby týchto fólií stojí na tom, extrudovať na nosnú fóliu film, ako je opísané v dokumente MO 96/40480. Nevýhodné na tomto spôsobe je, že nosná fólia potrebuje relatívne vysokú stálosť proti teplu, pretože táto sa v opačnom prípade (inak) zdeformuje horúcou taveninou, ako je napríklad opísané v dokumente WO 96/40480 v príklade 2. Podľa toho nemôžeme pri produkcii viacvrstvových PVDF/PMMA-fólií ustúpiť od použitia relatívne drahých nosných fólií. Pri výrobe jednovrstvových PVDF/PMMA-fólií je tento spôsob pritom nákladný, pretože nosná vrstva musí byť odstránená. Ďalej sa nosná vrstva v teple s vrstvou PVDF/PMMA spája. Toto má ďalšiu nevýhodu v poradi. Obzvlášť hodnoty zakalenia (Haze) sú týmto zásahom poškodené.

Sú síce známe pokusy vyrábať PVDF/PMMA-fólie bez nosných fólií. Tieto fólie však boli kalné a nemali požadovaný povrchový lesk.

Japonská patentová prihláška JP-A-02-052720 opisuje spôsob výroby proti poveternosti stabilného filmu spôsobom chladiacich valcov (Chill-Roll). Aby sa docielila trvalá optická kvalita filmu, je ofukovaný film stlačeným vzduchom s teplotou ≤ 120 °C, aby vznikajúci film priliehal na chladiacom valci.

Podstata vynálezu

Vzhľadom na tu uvedený a diskutovaný stav techniky bolo úlohou predloženého vynálezu dať k dispozícii spôsob výroby jednovrstvových fólií, ktoré obsahujú zmesi z polyvinylidenfluoridu PVDF a poly(met)akrylátov, ktorým môžeme vyrábať jednovrstvové fólie obsahujúce PVDF a poly(met)akryláty, opticky vysoko čisté, odolné proti vplyvom poveternosti a pevné proti zlomeniu, pritom bez použitia rozpúšťadiel alebo nosných fólií, ktoré sa musia nanášať za tepla.

Ďalej si vynález kládol za úlohu dať k dispozícii pokiaľ možno lacný spôsob.

Ďalšou úlohou pritom bolo vyvinúť spôsob bez rozpúšťadla, pri ktorom sa vyrábajú fólie so zvlášť nízkym zakalením, ktoré najmenej v jednej vrstve obsahujú poly(met)akrylát a fluórpolyiméry.

Pritom bolo úlohou vynálezu vytvoriť spôsob výroby fólií menovaným spôsobom, ktorý umožňuje vysoké rýchlosti v mieste.

Tieto úlohy ako aj ďalšie, ktoré síce neboli slovné menované (uvedené), ktoré sa dajú ale tiež odvodiť z tu diskutovaných súvislostí ako samozrejmé, alebo z týchto nutne vyplýva, sú vyriešené spôsobom výroby jednovrstvových fólií, ktoré obsahujú polyvinylidenfluorid PVDF a poly(met)akryláty, podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa najskôr pripraví zmes obsahujúca poly(met)akrylát a fluorovaný polymér a táto zmes sa sformuje do fólie tým, že táto zmes extruduje na valec, ktorý má teplotu ≤ 100 °C, pričom teplota zmesi sa udržiava pod teplotou tvorby gélu zmesi, pri extrúzii sa pred vstupom do dýzy zaradi filter a teplota dýzy sa udržiava vyššia ako teplota hmoty vo vstupe do dýzy, ale nižšia ako teplota tvorby gélu zmesi.

Teplota dýzy sa výhodne nastaviť o 5 % - 15 % vyššia ako teplota zmesi pred vstupom do dýzy.

Teplota zmesi pred vstupom do dýzy je výhodne v rozsahu od 150 °C do 210 °C a teplota dýzy je v rozsahu od 160 °C do 235 °C.

Na extrúziu sa výhodne použije zmes, ktorá obsahuje 10 až 90 % hmotnosti polyvinylidenfluoridu PVDF a 90 až 10 % hmotnosti polymetylmetakrylátu PMMA.

5 Teplota zmesi pred vstupom do dýzy je výhodne v rozsahu od 180 °C do 200 °C.

Zmes je výhodne suchou zmesou a obsahuje UV-absorbér.

UV-absorbér je výhodne typu benzotriazolu alebo hydroxyfenyltriazínu.

Na vzniknutú fóliu sa výhodne in-line k extrúzii nanáša kaširovací fólia pri teplote miestnosti.

Kaširovací fólia je výhodne zhotovená z polyesterov a/lebo polyolefinov.

10 Hrúbka kaširovacej fólie je výhodne v rozsahu do 10 do 100 µm.

Teplota valca, na ktorý zmes extruduje, je výhodne ≤ 70 °C.

Jednovrstvové fólie alebo viacvrstvové fólie vyrobené pri jej použití sa výhodne použijú ako ochranné fólie proti poveternostným vplyvom a dekoratívne fólie na záhradný nábytok, okenné profily, dvere, balustrády, obklady budov, súčasti a príslušenstvo na automobily, kryty na solárne batérie, poťahy na vnútorné časti lietadiel, ako aj strešné prvky.

15 Tým, že sa pri spôsobe jednovrstvových fólií, ktoré obsahujú polyvinylidenfluorid PVDF a poly(met)akryláty, najprv vyrobí suchá zmes obsahujúca poly(met)akrylát a fluórpolymer a táto zmes sa formuje vo fóliu tým, že sa zmes extruduje na valci, ktorý má teplotu ≤ 100 °C, výhodne ≤ 70 °C, pričom sa teplota zmesi drží pod teplotou tvorby gélu zmesi, pri extrudovaní je zaradený pred vstupom dýzy filter a teplota dýzy vyššia ako teplota hmoty sa drží pri vstupe dýzy, ale menšia ako teplota tvorby gélu zmesi, podarilo sa nepredvídateľným spôsobom dať k dispozícii spôsob, ktorým môžeme pripraviť jednovrstvové fólie obsahujúce polyvinylidenfluorid PVDF a poly(met)akryláty, opticky vysoko čisté, odolné proti vplyvom poveternosti a odolné proti zlomeniu, bez použitia rozpúšťadiel alebo nosných fólií, na ktoré sa musia za tepla nanášať.

25 Opatreniami podľa vynálezu boli okrem iného docielené obzvlášť nasledujúce výhody:

- Spôsob podľa vynálezu môžeme uskutočňovať s komerčne dostupným zariadením.

- Sú možné vysoké rýchlosti v mieste.

- Fólie pripravené spôsobom podľa vynálezu majú výborný lesk povrchu a nepatrné zakalenie.

- Fólie pripravené podľa vynálezu môžu byť pri teplote miestnosti podlepené in-line ďalšími fóliami.

30 - Keď majú byť fólie vybavené podlepeným obalom, môžu byť tieto zhotovené podľa každého použitia z cenovo priaznivých polymérov, pretože tieto podlepené fólie nepodliehajú počas výroby teplotnému zaťaženiu.

Fluór-polyméry znamenajú v rámci predloženého vynálezu polyméry, ktoré môžeme získať radikálovou polymeráciou olefinických nenasytených monomérov, na ktorých dvojnej väzbe sa nachádza najmenej jeden substituent fluóru. Pritom sú zahrnuté tiež kopolyméry. Týmito kopolymérmi môžeme získať vedľa jedného alebo viacerých fluór obsahujúcich monomérov ďalšie monoméry, ktoré môžeme kopolymerovať s týmito fluór obsahujúcimi monomérmi.

40 K monomérom obsahujúcim fluór okrem iného patrí: chlórtrifluóretylén, fluórvinylsulfonová kyselina, hexafluorizobutylén, hexafluórpropylén, perfluórvinylmetyléter, tetrafluóretylén, vinylfluorid a vinylidenfluorid. Z týchto je obzvlášť výhodný vinylidenfluorid.

Pre predložený vynález je dôležité, že môžeme extrudovať polymer obsahujúci fluór vo fólii. Podľa toho môžeme obmeňovať molekulovú hmotnosť v širokých medziach, ak sa použijú pomocné látky alebo kopolyméry. Všeobecne leží hmotnostný priemer molekulovej hmotnosti polymérov obsahujúcich fluór v rozmedzí 100 000 až 200 000, výhodne v rozmedzí 110 000 až 170 000, bez akéhokoľvek obmedzenia.

45 Uvedený poly(met)akrylát zahŕňa polymérne estery kyseliny akrylovej a kyseliny metakrylovej, ako aj zmesi týchto polymérov alebo kopolymérov akrylátov a metakrylátov.

Pritom ide o polyméry, ktoré môžeme získať radikálovou polymeráciou (met)akrylátov. Tieto polyméry zahŕňajú tiež kopolyméry s ďalšími monomérmi.

50 K zvlášť vhodným (met)akrylátom okrem iného patrí: metylmetakrylát, metylakrylát, etylmetakrylát, etylakrylát, propylmetakrylát, propylakrylát, n-butylmetakrylát, terc-butylmetakrylát, izobutylmetakrylát, hexylmetakrylát, hexylakrylát, cyklohexylmetakrylát, cyklohexylakrylát, benzylmetakrylát a benzylakrylát.

55 Monoméry, ktoré môžeme kopolymerovať, sú napríklad vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát, styrol, substituovaný styrol jedným alkylovým substituentom na strane reťazca, ako napríklad α -metylstyrol a α -etylstyrol, substituovaný styrol jedným alkylovým substituentom na kruhu, ako napríklad vinyltoluol alebo p-metylstyrol, halogénovaný styrol, ako napríklad monochlórstyrol, dichlórstyrol, tribromstyrol a tetrabromstyrol, vinyl-a izopropenyléter, deriváty kyseliny maleínovej, ako napríklad anhydrid kyseliny maleínovej, metylanhydrid kyseliny maleínovej, imid kyseliny maleínovej, metylimid kyseliny maleínovej a dien, ako napríklad 1,3-butadien a divinylbenzol.

Zvlášť výhodné sú poly(met)akryláty, ktoré obsahujú metyl(met)akrylát.

Molekulová hmotnosť poly(met)akrylátov môže byť obmedzovaná v širokých medziach. Výhodné je, že polymér môžeme extrudovať vo fólii. Podľa tohto môžeme obmenami podielu kopolyméru ako aj prídavkom pomocných látok, ako napríklad zmäkčovadiel, tiež extrudovať polyméry s vyššou molekulovou hmotnosťou vo fólii. Všeobecne leží hmotnostný priemer molekulovej hmotnosti poly(met)akrylátu ale výhodne v rozmedzí 30 000 až 300 000 a zvlášť výhodne v rozmedzí 80 000 až 250 000.

Výroba uvedených podľa vynálezu použitých fluór-polymérov a poly(met)akrylátov rôznymi spôsobmi radikálovej polymerácie je známa. Tak môžeme vyrobiť polyméry polymeráciou substancií, v roztoku, v suspenzii alebo emulzii. Polymerácia substancií je opísaná napríklad v Houben-Weylovi, zväzok E20, diel 2 (1987), S. 1145ff. Cenný odkaz, čo sa týka polymerácie v roztoku, sa nachádza práve tam na S. 1156ff. Vysvetlenie techniky polymerácie v suspenzii sa nachádza práve tam na S. 1149ff., zatiaľ čo polymerácia v emulzii je uvedená a vysvetlená práve tam na S. 1150ff.

Všeobecne sú fluór-polyméry, poly(met)akryláty a uvedené východiskové monoméry komerčne dostupné.

Zvlášť výhodné zmesi obsahujú 10 % hmotn. až 90 % hmotn., obzvlášť 40 až 75 % hmotn. polyvinylidenfluoridu (PVDF) a 90 až 10 % hmotn., obzvlášť 60 až 25 % hmotn. polymetylmetakrylátu (PMMA), pričom tieto hodnoty sú vzťahované na celkovú zmes.

Zvlášť výhodne obsahuje PMMA podiel komonoméru (až 20 % hmotn., vzťahované na množstvo PMMA), ako napríklad butylmetakrylát alebo metylakrylát, ktoré zlepšujú spracovateľnosť. Ako výhodný PVDF môžeme použiť ako homopolymér a/alebo kopolymér.

Extrudovateľné zmesi polymérov môžu obsahovať ďalšie polyméry, ktoré sú miesiteľné nielen s fluór-polymérmi ale tiež s poly(met)akrylátmi. K tomu patria okrem iného polykarbonáty, polyestery, polyamidy, polyimidy, polyuretány a polyéter.

Miesiteľnosť rôznych substancií znamená, že komponenty tvoria homogénnu zmes, ktorá nemá žiadne zakalenia, ktorými môžeme vysvetliť fázové delenie.

Ďalej môžu fólie obsahovať prísady v odbornom svete veľmi známe. K tomu patria okrem iného antistatiká, antioxidanty, farbivá, prostriedky na ochranu proti plameňu, plnivá, stabilizátory svetla a organické zlúčeniny fosforu, ako fosfity alebo fosfonáty, pigmenty, prostriedky na ochranu proti poveternosti a zmäkčovadlá.

Podľa vynálezu môžeme použiť všetky známe absorbery UV. Zvlášť výhodné sú UV absorbery typu benzotriazolu a hydroxyfenyltriazinu. Obzvlášť výhodné sú UV absorbery, ktoré sú na báze triazínu. Tieto UV absorbery sú zvlášť trvanlivé a stabilné proti vplyvu poveternosti. Ďalej majú výbornú absorpčnú charakteristiku.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Na širšie vysvetlenie spôsobu podľa vynálezu je braný zreteľ na priložené obrázky 1 až 3, ktoré ale vynález nijako neobmedzujú. Ukazujú:

obrázok 1 - schematické znázornenie spôsobu vytlačania pri výrobe fólií;

obrázok 2 - vrstvená štruktúra zvlášťnej formy uskutočnenia pripravenej fólie podľa vynálezu a

obrázok 3 - ďalšie spracovanie fólie vyrobenej spôsobom podľa predloženého vynálezu vstrekovacím spôsobom.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Podľa vynálezu pri spôsobe výroby fólií sa najprv pripraví zmes, prednostne suchá zmes alebo zmes taveniny, ktorá obsahuje aspoň jeden poly(met)akrylát a jeden fluórpolymér.

Miešanie môžeme uskutočňovať v tradičných, na tento účel široko známych zariadeniach. Teplota, pri ktorej nastáva miešanie, je pod teplotou gélu zmesi.

Výsledná zmes sa extruduje na valci, ktorý má teplotu menšiu alebo rovnajúcu sa 100 °C, výhodne menšiu alebo rovnajúcu sa 70 °C, pričom sa formuje fólia. Extrudovanie polymérov vo fólii je široko známe a je opísané napríklad v Kunststoffextrusions-technik II, Hanser Verlag, 1986, S. 125ff. Schematicky je znázornené vytlačanie na obrázku 1. Horúca tavenina sa dáva z dýzy extrudéra 1 na chladiaci valec 2 (chill roll). Tieto chladiace valce sú v odbornom svete veľmi známe, pričom sa používajú na udržanie vysokého lesku leštené valce. Pri spôsobe podľa vynálezu môžeme ale tiež použiť iné valce ako chladiaci valec. Ďalší valec 3 prijíma na valci 2 najprv ochladenú taveninu, pričom sa získava jednovrstvová fólia 4, ktorú môžeme vybaviť ďalšími vrstvami.

Aby vznikajúca fólia bola úplne bez nečistôt, je zaradený pred vstup taveniny do dýzy filter. Veľkosť oka filtra sa riadi všeobecne podľa použitých východiskových látok a môže byť podľa toho obmeňovaná v širokých medziach. Všeobecne leží ale v rozmedzí 300 µm až 20 µm. Môžu byť tiež zaradené filtre s viacerými sitami s rôznymi veľkosťami ôk pred vstupom do dýzy. Tieto filtre sú v odbornom svete široko známe a komerčne dostupné. Ako ďalší orientačný bod môžu odborníkovi slúžiť pripojené príklady.

Aby sa získali fólie s vysokou kvalitou, je ďalej výhodné použiť zvlášť čisté suroviny.

PVDF tvorí pri teplotách nad 240 °C pribúdajúci gél (údaj výrobcu firmy Solvay). Tieto častice gélu sa dajú len relatívne ťažko odstrániť filtráciou. Podľa toho je potrebné vyhnúť sa nožnej tvorbe gélu. Preto sa extruduje pri teplotách, ktoré ležia pokiaľ možno ďaleko pod teplotou gélu. Na výrobu fólií chudobných na častice gélu sa ponúkajú tiež práškové dodacie formy PVDF, ktorých stredná veľkosť častíc je napríklad 0,2 mm. Tieto sú prístupné v šmykovom (strihovom) poli extrudéra.

Prirodzene, že musí byť teplota dosť vysoká, aby bolo možné extrudovať zmes vo fólii, ktorá má vynikajúcu kvalitu povrchu a čo možno nepatrný zákal. Optimálna teplota je napríklad závislá od zloženia zmesi a môže preto kolísať v širokom rozmedzí. Ale výhodné teploty zmesi až k vstupu do dýzy ležia v rozmedzí 150 °C až 210 °C, zvlášť výhodne v rozmedzí 180 °C až 200 °C. Pritom musí byť teplota zmesi počas celého procesu formovania držaná pod teplotou gélu.

Hrúbku fólie môžeme obmieňať vo veľkom rozmedzí, ktorá je závislá všeobecne od požadovaného účelu použitia. Často volená hrúbka fólie leží v rozmedzí 10 až 200 µm. Hrúbku fólie môžeme nastaviť parametrami, ktoré sú odborníkom známe.

Tlak, ktorým sa tavená zmes stláča do dýzy, môže byť napríklad regulovaný rýchlosťou závitovníka. Tlak leží všeobecne v rozmedzí 40 (4 MPa) až 100 bar (10 MPa), neobmedzujúc spôsob podľa vynálezu. Rýchlosť, ktorou môžeme získať fólie podľa vynálezu, je podľa toho väčšia ako 5 m/s, zvlášť väčšia ako 10 m/s, ktorá neobmedzuje spôsob podľa vynálezu. Ďalší odkaz, čo sa týka všeobecne parametrov spôsobu, obdrží odborník priloženými príkladmi.

Aby získané fólie mali vysokú kvalitu povrchu a nepatrný zákal, je podstatné, že sa teplota dýzy volí vyššia ako teplota zmesi pred vstupom do dýzy, ale nižšia ako teplota gélu.

Výhodne sa teplota dýzy nastaví o 5 %, zvlášť výhodne o 10 % a úplne zvlášť výhodne o 15 % vyššia ako teplota zmesi pred vstupom do dýzy. Podľa toho leží výhodne teplota dýzy v rozmedzí 160 °C až 235 °C, zvlášť výhodne 200 °C až 230 °C a úplne zvlášť výhodne 210 °C až 220 °C.

Na získanie fólií, môžeme tieto ďalšími fóliami podlepiť. Táto fólia slúži na ochranu PVDF/PMMA- získanej vrstvy pred poškodením počas nasledujúcich krokov spracovania. Ďalej tým môžeme uľahčiť ďalšie spracovanie fólií.

Zvlášť výhodné sú tieto vrstvy, ktoré môžeme naniesť na získanú vrstvu PVDF/PMMA na ochranu, okrem iného z polyesterov, ako polybutyléntereftalát (PBT), polyetyléntereftalát (PET) a/alebo polyolefinov, ako polyvinylchlorid (PVC), polypropylén (PP), polyetylén (PE) a podobných.

Získané PVDF/PMMA fólie môžeme vybaviť tiež pigmentmi alebo potlačiť farbivami. Tiež je možné na týchto fóliách docieľiť kovové efekty. Tieto procesy sú odborníkovi známe a označujú sa napríklad ako gravírovanie (gravure printing, gravure coating a micro gravure coating).

Na túto okrasami alebo inými ornamentmi vybavenú vrstvu môžeme naniesť opäť ďalšie vrstvy, ktoré môžu slúžiť na zlepšenie priľnavosti následne nanesených polymérov.

Nanesenie týchto vrstiev sa uskutočňuje (KOLAMINÉROM) pri zvýšenej teplote. Tieto spôsoby sú v odbornom svete široko známe a napríklad sú opísané v Kunststoffspritztechnik II, Hanser Verlag, 1986, S. 320ff.

Výhodne ako vrstvy sú polyesterové ako polybutyléntereftalát (PBT), polyetyléntereftalát (PET) a polyolefiny, ako polyvinylchlorid (PVC), polypropylén (PP) polyetylén (PE), kopolymér akrylnitril-butadiénstýrol (ABS), polykarbonát (PC) a polyamid (PA), ako aj zmesi týchto polymérov. Odborníkovi je zrejme, že tieto vrstvy v rôznom umiestnení môžu viesť v viacvrstvovom fóliám. Jedna takáto fólia môže podľa toho mať viac ozdobných vrstiev/potlačených vrstiev v rôznom poradí. Ďalej môžu viacvrstvové fólie tiež obsahovať vrstvy lepidla, ktoré môžu slúžiť na spojenie vrstiev z rozdielnych plastov a tiež na upevnenie fólií na ochranu predmetov.

Zvláštna forma uskutočnenia takej viacvrstvovej fólie 5 je predstavená napríklad na obrázku 2.

Obrázok 2 označuje ochrannú vrstvu 6, ktorá chráni povrch získanej vrstvy 7 PVDF/PMMA pred poškodením počas spracovania. Ochranná vrstva 6 má všeobecne hrúbku v rozmedzí 10 µm až 100 µm.

Vrstva 8 označuje dekoratívnu vrstvu, ktorá napríklad vznikla nanesením pigmentu na vrstvu 7, pričom tieto pigmenty napríklad môžeme naniesť spôsobom ofsetovej tlače alebo tiež spôsobom hlbokéj tlače. Dekoratívna vrstva zahŕňa tiež fólie, ktoré sú na tento účel komerčne dostupné a môžu byť (KOLAMINÉROM) pridané.

Na túto vrstvu 8 môžeme, ako je znázornené na obrázku 2, umiestniť nosnú vrstvu 9. Táto vrstva môže slúžiť na zvýšenie kompatibility so živcou, ktorú môžeme naniesť v nasledujúcom procese na túto nosnú vrstvu. Nosné vrstvy majú na tieto účely všeobecne hrúbku v rozmedzí 100 až 1200, výhodne 400 až 600 μm .

Získa sa tovar 10 v roliach, z ktorých sa v in-line procese prílohy (INSERTS) tepelne formujú, ktoré môžeme ďalej spracovať v špeciálnom zariadení na liatie vstrekom. Toto je zobrazené schematicky na obrázku 3. Tovar 10 v roliach sa rozvinie v k tomu napred stanovenom zariadení, pritom sa napríklad odovzdá na obrázku 2 zobrazená viacvrstvá fólia 5 do stroja 11 tepelne formulujúceho. V tepelne formulujúcom stroji sa zhotovia z viacvrstvovej fólie 5 prílohy (INSERTS) 12, ktoré sa v špeciálnom stroji 13 na liatie vstrekom vložia do formy a hneď potom sa podlievajú striekaním. Pritom sa nanáša živica na nosnú vrstvu 9. Ochranná vrstva 6, ktorá je predstavená viacvrstvou fóliou 5 na obrázku 2, neprichádza do styku so vstrekovanou živcou, ale prilieha na formu vstrekového liatia. Týmto sa získa striekaním podliaty vstavaný diel, ktorý je vybavený znamenite držiadou, UV-odolnou (vzdornou) dekoratívnou vonkajšou stranou 14.

Ochrannú vrstvu 6, ktorá má dekoratívnu vonkajšiu stranu 14, keď viacvrstvá fólia 5, ktorá je predstavená na obrázku 2, bola použitá, môžeme odstrániť po zabudovaní vstavaného dielu 15. Takto sa získa povrch znamenitej kvality. Týmto spôsobom sa dajú okrem iného vyrábať súčasti a príslušenstvá do automobilov, ako napríklad prístrojové dosky, stredné ovládacie panely, obloženia rámov na dvere, spojery a blatníky.

Na obrázku 2 predstavená nosná vrstva 9 môže slúžiť tiež na ochranu dekoratívnych vrstiev, pritom môžeme naniesť na vonkajšiu stranu nosnej vrstvy 9 napríklad vrstvu lepidla tak, že sa získajú samolepiace dekoratívne fólie, ktoré majú okrem výbornej kvality povrchu aj znamenitú pevnosť (stálosť). Tieto dekoratívne fólie môžeme okrem iného nájsť práve v automobilovej sfére.

Pritom fólie získané podľa vynálezu môžu slúžiť ako ochrana proti vplyvom poveternosti a dekoratívne fólie na okenné profily, záhradný nábytok, dvere, balustrády, obklady budov, pokrytie solárnych batérií, časti (Verhautung) vnútorných dielov lietadiel a prvky zastrešenia.

Nasledujúce príklady slúžia na vysvetlenie vynálezu, ktoré ho ale nijak neobmedzujú.

Príklad 1

27,8 kg @Solef 1010 od Solvay, 11,9 kg @Plexiskla 8N od Rohm GmbH a 0,32 kg UV-absorbéru (@Mark LA 31, dostať od Palmorale AG, Basel) bolo miešané pri teplote 25 °C v guľovom mlyne. Takto získaná suchá zmes bola extrudovaná vo fólii v extrudéri firmy Breyer. Pritom bola získaná suchá zmes tavená pri teplote 195 °C (teplotný profil: $v_1 = 135$ °C, $v_2 = v_3$ až 10 = 190 °C, $v_{\text{čerpadlo taveniny}} = 200$ °C, $v_{\text{dýzy}} = 220$ °C). Tavená zmes bola extrudovaná tlakom 40 bar (4 MPa), pritom závitovka pracovala s rotačnou rýchlosťou 13 otáčok/min. Pred vstupom do dýzy bol zaradený filter (Gneuss) s veľkosťou ôk 40 μm . Teplota dýzy bola nastavená na 220 °C. Vzdialenosť dýza -valec robila 3 mm. Teplota zrkadlovo vysoko do lesku vylešteného valca robila 24 °C.

Fólia sa vyrábala rýchlosťou 14 m/s. Takto získaná fólia bola skúmaná v oblasti kvality. Zakalenie (živica) bolo stanovené podľa ASTM-D 1003. Modul elasticity, pevnosť v ťahu a predĺženie pri pretrhnutí boli určené podľa ISO 527-312.

Častice gélu sú, obzvlášť pomocou zväčšenia zrejme, pri pohybe fólie na a od tmavá/svetlá signalizované chybnými miestami. Na určenie týchto chybných miest bol použitý časticový počítací stroj COPEX LP 3 firmy AGFA - GAEVERT.

Ďalej sa skúmala stálosť fólií proti chemikáliám. Na to bol napustený chumáč vaty rozpúšťadlom, uvedené v tabuľke č. 1 (benzín (ottova phonná hmota, bezolovnatá); acetón; zmes etanol/voda 70/30 (objemové percentá)), pričom chumáč vaty bol v rozpúšťadle potopený a prebytočné rozpúšťadlo bolo odkvapkané, a ani nebol vyžmýkaný.

Takto spracovaný chumáč vaty sa položil na vzorku fólie a zakryl sa otočeným hodinovým sklom. Veľkosť vzorky bola práve 5*5 cm. Po 48 hodinách sa vzorka fólie odobrala a vizuálne skúmala na zmeny v oblasti lesku a stavu (akosti) povrchu.

Pokiaľ nevznikli viditeľné zmeny, tak bola vzorka zaradená ako odolná. Pokiaľ vznikli nepatrné zmeny, tak bola vzorka podmienené odolná. Pokiaľ vznikli veľké zmeny, tak vzorka nebola odolná.

Namerané hodnoty a posudok chemickej odolnosti sú uvedené v tabuľke č. 1.

Príklad 2

Príklad 1 sa v podstate opakoval, okrem, že 6 kg @Solef 1010 od Solvay, 4 kg @Plexiskla 8N od Rohm GmbH namiesto v príklade 1 uvedených hodnôt sa použili tieto polyméry, pričom hmotnostný podiel UV-absorbéru, vztiahnuté na celkovú masu, sa držal konštantný. Získané výsledky skúšok sú tiež uvedené v tabuľke 1.

Príklad 3

Príklad 1 sa v podstate opakoval, okrem toho, že 3 kg @Plexiskla 6N od Rohm GmbH namiesto v príklade 1 použitého @Plexiskla 8N sa použili, pričom hmotnostný podiel UV-absorbéru, vzťahnuté na celkovú masu, sa držal konštantný. Získané výsledky skúšok sú tiež uvedené v tabuľke 1.

Príklad 4

Príklad 1 sa v podstate opakoval, okrem toho, že 7 kg @Solef 6012 od Solvay namiesto v príklade 1 použitého @Solef 1010 sa použili, pričom hmotnostný podiel UV-absorbéru, vzťahnuté na celkovú masu, sa držal konštantný. Získané výsledky skúšok sú tiež uvedené v tabuľke 1.

Porovnávací príklad 1

V príklade 1 opísaný pokus sa opakoval, okrem toho, že tavenina a dýza sa temperovali práve na 245 °C. Získané výsledky skúšok sú tiež uvedené v tabuľke 1, pričom počet častí gélu násobne stúpol.

Porovnávací príklad 2

V príklade 1 opísaný pokus sa opakoval, okrem toho, že tavenina a dýza sa temperovali práve na 180 °C.

Získané výsledky skúšok sú tiež uvedené v tabuľke 1, pričom hodnoty HAZE nadproporciálne stúpili.

Tabuľka 1

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Zrov. Pr. 1	Zrov. Pr. 2
Haze /%/	1,5	1,5	1,4	3,5	0,9	4,4
E-modul /MPa/	970	850	1020	930	795	690
Pevnosť v ťahu (MPa)	45	42	38	41	46	42
Predĺženie pri pretrhnutí (%)	306	300	282	285	380	300
Počet častíc gélu	nepatrný	nepatrný	nepatrný	nepatrný	vysoký	nepatrný
Benzín	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný
Acetón	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný
Etanol/voda	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný	odolný

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby jednovrstvových fólií, ktoré obsahujú polyvinylidenfluorid PVDF a poly(met)akryláty, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa najskôr pripraví zmes obsahujúca poly(met)akrylát a fluorovaný polymér a táto zmes sa sformuje do fólie tým, že táto zmes extruduje na valec, ktorý má teplotu ≤ 100 °C, pričom teplota zmesi sa udržiava pod teplotou tvorby gélu zmesi, pri extrúzii sa pred vstupom do dýzy zarádi filter a teplota dýzy sa udržiava vyššia ako teplota hmoty vo vstupe do dýzy, ale nižšia ako teplota tvorby gélu zmesi.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že teplota dýzy sa nastaví o 5 % - 15 % vyššia ako teplota zmesi pred vstupom do dýzy.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že teplota zmesi pred vstupom do dýzy je v rozsahu od 150 °C do 210 °C a teplota dýzy je v rozsahu od 160 °C do 235 °C.

4. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že na extrúziu sa použije zmes, ktorá obsahuje 10 až 90 % hmotnosti polyvinylidenfluoridu PVDF a 90 až 10 % hmotnosti polymetylmetakrylátu PMMA.

5. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že teplota zmesi pred vstupom do dýzy je v rozsahu od 180 °C do 200 °C.

6. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že zmes je suchou zmesou a obsahuje UV-absorbér.

7. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že UV-absorbér je typu benzotriazolu alebo hydroxyfenyltriazínu.

8. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že na vzniknutú fóliu sa in-line k extrúzii nanáša kaširovací fólia pri teplote miestnosti.

9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že kaširovací fólia je zhotovená z polyesterov a/alebo polyolefinov.

10. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hrúbka kaširovacej fólie je v rozsahu od 10 do 100 μm .

11. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že teplota valca, na ktorý zmes extruduje, je $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

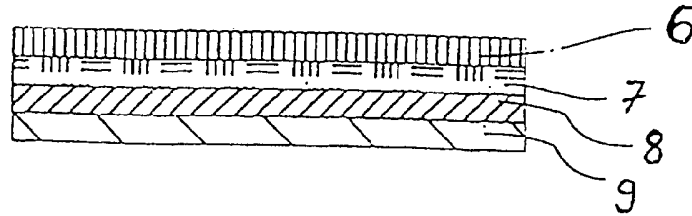
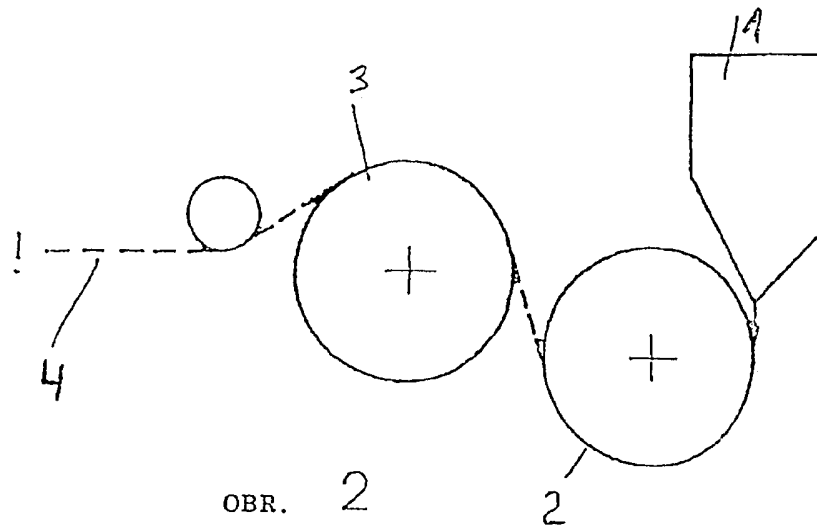
5 12. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že jednovrstvové fólie alebo viacvrstvové fólie vyrobené pri jej použití sa použijú ako ochranné fólie proti poveternostným vplyvom a dekoratívne fólie na záhradný nábytok, okenné profily, dvere, balustrády, obklady budov, súčasti a príslušenstvá na automobily, kryty na solárne batérie, poťahy na vnútorné

10

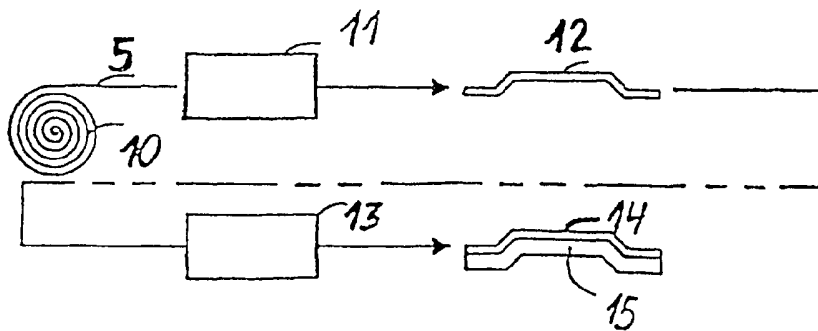
1 výkres

1/1

OBR. 1



OBR. 3



Koniec dokumentu