

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169259 B1

(21) Patentansøgning nr.: 0209/81	(51) Int.Cl.5	C 08 L 23/08
(22) Indleveringsdag: 16 jan 1981		C 08 L 23/16
(41) Alm. tilgængelig: 18 jul 1981		
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 26 sep 1994		
(86) International ansøgning nr.: -		
(30) Prioritet: 17 jan 1980 US 112179		

(73) Patenthaver: *Advanced Elastomer Systems, L.P.; 540 Maryville Center Drive; P.O. Box 66735; St. Louis, Missouri 63166-6735, US

(72) Opfinder: Deborah Suzanne *Jansen; US, Robert Chester *Puydak; US

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Folie på basis af en termoplastisk elastomerblandingssammensætning

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

209-81

Polymerblandinger, der kan anvendes til fremstilling af folier, omfatter (a) ca. 25 - ca. 55 vægtdele EPM- eller EPDM-elastomerer, der har et indhold af gentagelsesenheder hidrørende fra ethylen på ca. 55 - ca. 70 vægt%, (b) ca. 35 - ca. 55 vægtdele ethylenvinylacetatcopolymerer, hvis indhold af gentagelsesenheder hidrørende fra vinylacetat udgør ca. 9 - ca. 40 vægt% af denne copolymer og mindst ca. 4,5 vægt% af hele blandingen og (c) ca. 15 - ca. 25 vægtdele af et carbonhydridolieplastificeringsmiddel. Blandingen skal have et smelteindex ved 190°C på ca. 0,5 - ca. 15,0 g/10 minutter.

Folier fremstillet af blandingerne udviser spænstighed og elasticitet og lav stress-relaksation. De er desuden varmekrømpelige. De kan anvendes til indpakning og elektrisk isolation.

DK 169259 B1

fortsættes

Opfindelsen angår en folie på basis af en termoplastisk elastomerblandingssammensætning fremstillet af en foliedannende blanding af EPM- eller EPDM-elastomer, termoplastisk ethylenvinylacetatcopolymerharpiks og en carbonhydridprocesolie, hvor den blandede sammensætning er i stand til at blive bearbejdet i et folieblæsningsapparat.

Sammensætninger, der indeholder EPM- eller EPDM-elastomerer, ethylenvinylacetat og carbonhydrid-strækolier er kendte og omtales f.eks. i beskrivelsen til tysk patent nr. 2.822.815 (1975) og af Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. i Chemical Abstracts 90:169998a, hvor sammensætningerne hærdes med et peroxid til dannelse af ekstruderbare eller sprøjtestøbebare pelleter.

I beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 3.941.859 omtales også blandinger af EPDM-polymerer, polyethylen og ethylenvinylacetat, som ikke hærdes, og som siges at være anvendelige til rørledning, kravestudse og støbte produkter. Anvendelsen af plastificeringsmidler og strækmidler omtales med den kommentar, at sådanne materialer kan forringe brudstyrken.

I beskrivelsen til britisk ansøgning nr. 2.012.281 omtales en blanding af olefincopolymergummi, flydende kulprodukt og ethylenvinylacetat, der er anvendelig som tætningsmidler og til belægningsger.

I beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 4.102.855 omtales blandinger af EPDM-polymerer, ethylenvinylacetatcopolymerer og poly-a-methylstyren, som er bearbejdelige sammensætninger, der kan anvendes til fremstilling af sprøjtestøbebare strukturkomponenter.

Skønt der i disse referencer omtales forskellige blandinger, som indeholder nogle af de komponenter, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, er der ingen, der omtaler sammensætninger, der er i stand til at danne folier og folier fremstillet herfra.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt en folie på basis af en termoplastisk elastomerblandingssammensætning, hvilken folie er ejendommelig ved, at sammensætningen er fremstillet af en blanding af:

(a) en EPM- eller EPDM-elastomer, der har et ethylenindhold på fra 55 til 70 vægt%,

(b) en termoplastisk ethylenvinylacetatcopolymer, der har et vinylacetatindhold på fra 9 til 40 vægt%,

(c) en normal flydende carbonhydridprocesolie, hvor olien er

en aromatisk, meget aromatisk, naphthen- eller paraffinprocesolie eller -strækolie, hvilken blandingssammensætning indeholder mindst 4,5 vægt% vinylacetat baseret på den totale vægt af blandingssammensætningen, og hvilken blandingssammensætning har et smelteindex ved 190°C på fra 0,5 til 15,0 g/10 minutter, og eventuelt omfatter

(d) et calciumcarbonatfyldstof og

(e) et klæbeevnedsættende middel til foliefremstilling, under den forudsætning, at

(i) når blandingssammensætningen kun indeholder komponenterne (a), (b) og (c), så er disse komponenter til stede i mængder på 25-55, 35-55 henholdsvis 15-25 vægtdele per 100 vægtdele, og

(ii) når blandingssammensætningen indeholder komponenterne (a), (b) og (c) sammen med de nævnte eventuelle komponenter (d) og (e), så er komponenterne (a), (b) og (c) til stede i mængder på 20-25, 25-40 henholdsvis 15-20 vægtdele per 100 vægtdele, medens komponenterne (d) og (e) er til stede i mængder på 0-30 vægtdele per 100 vægtdele henholdsvis 0,5-2,0 vægt% på basis af sammensætningernes totalvægt.

Den elastomere polymerkomponent, der anvendes i sammensætningen ifølge den foreliggende opfindelse, kan enten være EPM (ASTM D-1418-72a betegnelse for en ethylenpropylenelastomercopolymer) eller en EPDM (ASTM D-1418-72a betegnelse for en ethylenpropylen-dien-elastomerterpolymer). Både EPM og EPDM er lige egnede til brug ved den foreliggende opfindelse. Eftersom der ikke er involveret nogen hårdning, øger eller nedsætter den ikke-konjugerede dien, der er tilstede i EPDM'en, ikke ydeevnen af det foreliggende materiale. Typiske ikke-konjugerede diener, der anvendes i EPDM-polymerer, er hexadien, dicyclopentadien, ethylidennorbornen, methylenorbornen, propylidennorbornen og methyltetrahydroinden. EPDM'er med ethylidennorbornen er blevet anvendt ved formulering af sammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse. De EPM- og EPDM-polymerer, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, skal have et ethylenindhold på fra 55 til 70 vægt%, fortrinsvis fra 60 til 70 vægt%, og en Mooney-viskositet (ML 1 + 8 ved 127°C) på mellem 25 og 80. Oliestrakte EPM- og EPDM-polymerer kan også anvendes, hvis deres Mooney-viskositet falder indenfor dette område i den oliestrakte tilstand.

De ethylenvinylacetatcopolymerer, der er brugbare ved den foreliggende opfindelse, er de termoplastiske harpikser, der har et vinylacetatindhold på mellem 9 vægt% og 28 vægt%. Der skal anvendes

tilstrækkelig ethylenvinylacetatcopolymer således, at den samlede blandede slutsammensætning har et vinylacetatindhold på mindst 4,5 vægt%. Det er blevet konstateret, at dette niveau af vinylacetat er nødvendigt til i kombination med den plastificerende olie at bi-
5 bringe folien et tilstrækkeligt smelteindeks til at hjælpe med til at rumme olie uden blødning og til at bibringe folien et højt niveau af stræk- og genfindingsevne.

Carbonhydridolier, der er anvendelige ved den foreliggende opfindelse, fungerer som proceshjælpemidler, hvis aktivitet forøges
10 enestående i nærværelse af vinylacetatcopolymerer, som plastificeringsmidler, der frembringer lav modul og forøger elasticiteten i den faste tilstand, og de carbonhydridolier, der er anvendelige, er de normale flydende carbonhydridproces- og strækolier (ASTM D 2226) klassificerede som aromatiske, meget aromatiske, naphten- og paraf-
15 finprocesolier med et middelviskositetsområde. Olier solgt under varemærkerne Flexon® og "Sunpar" er blevet fundet at være specielt brugbare.

Den blandede sammensætning i materialet ifølge den foreliggende opfindelse udviser udmærket smeltestyrke, og den kan derfor bearbej-
20 des til folier under anvendelse af den traditionelle blæreblæsning-ekstruderingsproces. Ved denne proces, der er meget anvendt til fremstilling af polyethylenfolier, ekstruderes et rør af smeltet folie fra en opretstående ringformet matrice, der omgiver et blæsehoved, som oppuster røret, idet det oppustede rør afkøles med luft
25 blæst udefra. Derefter klappes røret sammen og vikles på to ruller. Luften er fanget i boblen af matricen i den ene ende og opviklingsrullerne i den anden ende. Blandingerne ifølge den foreliggende opfindelse er bemærkelsesværdige ved, at de udviser tilstrækkelig høj smeltestyrke kombineret med tilstrækkelig høj flydning, angivet
30 ved smelteindeks, til at blive bearbejdet til folier under anvendelse af denne traditionelle blæreblæsning-ekstruderingsproces. Smelteindekset af den foliedannende blandingssammensætning ifølge den foreliggende opfindelse skal ligge i området fra ca. 0,5 til 15,0 g/10 minutter ved 190°C til bibeholdelse af stabilitet for
35 bearbejdning i folieblæsningsapparatet.

Disse sammensætningers smeltestyrke og flydeegenskaber kan også med fordel udnyttes ved andre metoder til fremstilling af folier, såsom ved støbe- eller "chill-roll"-metoden, pladeekstrudering eller ekstruderingsbelægning. Sådanne folier fremstillet ud fra

sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er yderligere udførelsesformer for den foreliggende opfindelse og frembyder et antal af særlige egenskaber. Disse folier udviser gummiagtige egenskaber med høj elasticitet og genfinding efter strækning, lav stress-relaksation, varmekrympebarhed og acceptabel rivestyrke. Disse egenskaber bevirker, at disse folier kan tilpasses til et stort antal formål, der ikke er mulige med traditionelle polyolefinplastfolier.

Elasticitet af folier ifølge den foreliggende opfindelse angives ved en elasticitetsmodulværdi (ved 125% forlængelse, 12,7 cm pr. minut krydshovedhastighed) på fra ca. 1724 til 2758 kPa, idet en værdi på ca. 1724 kPa er fundet at være meget ønskværdigt. Folierne ifølge den foreliggende opfindelse, har slut-elongationsværdier på fra ca. 100% til 300% og er også varmekrympebare med 75% til 100% genfinding af egenskaber efter varmekrympning for 5 sekunder ved 100°C.

Folier ifølge den foreliggende opfindelse frembyder en ønskelig kombination af egenskaber i den ikke-orienterede tilstand og den orienterede tilstand. Ikke-orienterede folier har høj elasticitet, genfinding efter strækning og lav stressrelaksation. Uniaksial orientering af folien vil resultere i en anden tilstand, der også har høj elasticitet og genfinding. Folierne frembyder også den fordel at være varmekrympebare. Udsættelse af en orienteret folie for varme resulterer i en tilbagevenden til den ikke-orienterede tilstand og de oprindelige elastiske egenskaber. Disse egenskaber gør disse folier anvendelige til forskellig indpakning, pakning og elektrisk isolation.

Foretrukne sammensætninger, der er i stand til at danne folie, er de sammensætninger, der indeholder EPM- eller EPDM-elastomerer, som indeholder mindst 60 vægt% ethylen, og som har en molekylvægt, der er tilstrækkelig til at tilvejebringe en Mooney-viskositet på ca. 50 ASTM D 1646 (ML 1 + 8 ved 127°C). Foretrukne ethylenvinylacetatcopolymerer er de, der indeholder fra 14 til 28 vægt% vinylacetat. Aromatiske naphthen- eller paraffincarbonhydridplastificeringsolier kan anvendes. Paraffin- og naphthenkvaliteter er almindeligvis lysere i farve og lugter mindre og foretrakkes derfor. Aromatiske olier er almindeligvis mere forenelige med andre komponenter og udviser mindre overflademigration, når de anvendes ved høje procentdele.

Calciumcarbonat er et valgfrit materiale til anvendelse i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse og fungerer hovedsagelig som et fyldstof til at reducere komponentomkostning. Der kan anvendes temmelig betragtelige mængder, op til ca. 30 vægtdele. Det er blevet fundet at være nyttig ved reducere af folieblokering, og det vil bibringe folien et off-white uklart udseende. Calciumcarbonat vil også reducere det endelige folieprodukts klæbrighed.

Glidemidler eller klæbeevnenedsættende midler ved foliefremstilling er valgfrie men foretrukne komponenter i sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse. Disse materialer er velkendte indenfor faget og anvendes almindeligvis ved foliefremstilling som bearbejdningshjælpemidler. Adskillige materialer er egnede, men stearinsyre og stearinsyrederivater, såsom calcium- eller zinkstearat eller stearamid er specielt foretrukne. Andre egnede klæbeevnenedsættende midler indbefatter C_{12} - C_{22} -fedtsyrerne og fedtsyreamider og metalsæber, såsom erucamid, siliconer og naturligt eller fremstillet voks, såsom glyceryl- og glycolstearater, såvel som uorganiske klæbeevnenedsættende materialer.

I en udførelsesform for folien ifølge den foreliggende opfindelse omfatter bladingssammensætningen (a) fra 25 til 30 vægtdele EPM eller EPDM, (b) fra 45 til 55 vægtdele ethylenvinylacetatcopolymer, (c) fra 18 til 22 vægtdele carbonhydridolie pr. 100 vægtdele og ca. 1,0 vægt% klæbeevnenedsættende middel, navnlig stearinsyre.

I en anden udførelsesform for folien ifølge den foreliggende opfindelse omfatter blandingssammensætningen fra 20 til 25 vægtdele EPM eller EPDM, (b) fra 25 til 40 vægtdele ethylenvinylacetatcopolymer, (c) fra 15 til 20 vægtdele carbonhydridolie, (d) fra 20 til 25 vægtdele calciumcarbonat pr. 100 vægtdele og (e) ca. 1,0 vægt% stearinsyre.

Opfindelsen illustreres yderligere ved følgende eksempler. Dele angives i vægtdele.

Eksempel 1

Folier fremstilledes og vurderedes som anført i tabel 1, der angiver eksemplerne 1-A til 1-G. De anvendte materialer identificeres nedenunder:

"EPDM A" er en EPDM, der indeholder 64 vægt% ethylen, 3,4 % ethylidennorbornen, og som har en Mooney-viskositet på 50 (ML 1 + 8

Maskinretning (%)	20	11	10	11	12	13	17
Tværrretning (%)	24	13	18	13	11	19	22

Eksempel 2

5 Der blev fremstillet yderligere folier som i eksempel 1. Elasticitetsmodul, smelteindeks og oliemigrationsgrad blev vurderet. Sammensætningerne og resultaterne gives i tabel II.

LDPE betegner polyethylen med lav densitet. Eksempel 2-A og 2-D inkluderes til sammenligning.

10 "EY 901", "UE 631" og "UE 645" er produkter fra U.S.I.Chemicals.

Tabel II

		<u>2-A</u>	<u>2-B</u>	<u>2-C</u>	<u>2-D</u>	<u>2-E</u>	<u>2-F</u>	<u>2-G</u>
15	EPDM A	28	28	28	28	28	28	28
	Olie (Flexon® 815)	21	21	21	21	21	21	21
	Stearinsyre	1	1	1	1	1	1	1
	LDPE, 7,2 MI (LD 605)	50	-	-	-	-	-	-
20	EVA copolymer, 14% VA,							
	7,5 MI (UE-632)	-	50	-	-	-	-	-
	EVA copolymer, 40% VA,							
	7,5 MI (EY-901)	-	-	50	-	-	-	-
25	LDPE, 2,5 MI (LD-106)	-	-	-	50	-	-	-
	EVA copolymer, 9% VA,							
	3,4 MI (LD-401)	-	-	-	-	50	-	-
30	EVA copolymer, 19% VA,							
	2,5 MI (UE-631)	-	-	-	-	-	50	-
	EVA copolymer, 28% VA,							
	3,0 MI (UE-645)	-	-	-	-	-	-	50

Vinylacetat indhold

35 (% slutblanding) 0 7 20 0 4,5 9,5 14

Smelteindex ved 190⁰C, g/10 min

(ASTM D 1238, betingelse E) 3,1 11,5 13,2 2,0 2,8 5,9 6,5

Elasticitetsmodul ved 125% forlængelse

12,7 cm/min. krydshoved-

hastighed (kPa)	NA	1724	1103	NA	2896	1793	1793
<u>Grad af oliemigration til</u>							
<u>overflade</u>		høj	lav	ing.	høj	mdrt.	ing.ing.

- 5 mdr. = moderat.
ing. = ingen

Eksempel 3

- 10 Yderligere folier blev fremstillet og vurderet som i eksempel 2
og angives i tabel III. Eksempel 3-A og 3-D angives til
sammenligning.

Tabel III

	<u>3-A</u>	<u>3-B</u>	<u>3-C</u>	<u>3-D</u>	<u>3-E</u>	<u>3-F</u>	<u>3-G</u>
EPDM B	49	49	49	49	49	49	49
15 Stearinsyre	1	1	1	1	1	1	1
LDPE, 7,2 MI (LD 605)	50	-	-	-	-	-	-
EVA copolymer, 14% VA,							
20 7,5 MI (UE-632)	-	50	-	-	-	-	-
EVA copolymer, 40% VA,							
7,5 MI (EY-901)	-	-	50	-	-	-	-
LDPE, 2,5 MI (LD-106)	-	-	-	50	-	-	-
25 EVA copolymer, 9% VA,							
3,4 MI (LD-401)	-	-	-	-	50	-	-
EVA copolymer, 18% VA,							
2,5 MI (UE-621)	-	-	-	-	-	50	-
EVA copolymer, 28% VA,							
30 3,0 MI (UE-645)	-	-	-	-	-	-	50

Vinylacetat indhold

(% slutblanding) 0 7 20 0 4,5 9 14

Smelteindex ved 190°C, g/10 min

- 35 (betingelse E) 0,57 6,6 5,4 0,41 1,3 3,6 2,8

Elasticitetsmodul ved 125% forlængelse

12,7 cm/min. krydshoved-

hastighed (kPa) NA 1930 758 NA 2689 2275 1586

Grad af oliemigration til

overflade

mdrt. ing. ing. mdrt. ing.

ing. ing.

5 mdrt. = moderat
 ing. = ingen.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Folie på basis af en termoplastisk elastomerblandingssammensætning, k e n d e t e g n e t ved, at sammensætningen er fremstillet af en blanding af:

(a) en EPM- eller EPDM-elastomer, der har et ethylenindhold på fra 55 til 70 vægt%,

(b) en termoplastisk ethylenvinylacetatcopolymer, der har et vinylacetatindhold på fra 9 til 40 vægt%,

10 (c) en normal flydende carbonhydridprocesolie, hvor olien er en aromatisk, meget aromatisk, naphthen- eller paraffinprocesolie eller -strækolie, hvilken blandingssammensætning indeholder mindst 4,5 vægt% vinylacetat baseret på den totale vægt af blandingssammensætningen, og hvilken blandingssammensætning har et smelteindex ved 190⁰C på fra 0,5 til 15,0 g/10 minutter, og eventuelt omfatter

(d) et calciumcarbonatfyldstof og

(e) et klæbeevnenedsættende middel til foliefremstilling, under den forudsætning, at

(i) når blandingssammensætningen kun indeholder komponenterne (a), (b) og (c), så er disse komponenter til stede i mængder på 25-55, 35-55 henholdsvis 15-25 vægtdele per 100 vægtdele, og

(ii) når blandingssammensætningen indeholder komponenterne (a), (b) og (c) sammen med de nævnte eventuelle komponenter (d) og (e), så er komponenterne (a), (b) og (c) til stede i mængder på 20-25, 25-40 henholdsvis 15-20 vægtdele per 100 vægtdele, medens komponenterne (d) og (e) er til stede i mængder på 0-30 vægtdele per 100 vægtdele henholdsvis 0,5-2,0 vægt% på basis af sammensætningens totalvægt.

2. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten (b) har et vinylacetatindhold på fra 14 til 18 vægt%.

3. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten (c) er en aromatisk eller meget aromatisk carbonhydridolie.

4. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponenten (e) er stearinsyre.

35 5. Folie ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at blandingssammensætningen omfatter fra 25 til 30 vægtdele af komponenten (a), fra 45 til 55 vægtdele af komponenten (b), fra 18 til 22 vægtdele af komponenten (c) pr. 100 vægtdele, og at sammensætningen yderligere omfatter ca. 1 vægt%

stearinsyre baseret på den totale vægt af blandingssammensætningen.

6. Folie ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at blandingssammensætningen omfatter fra 20 til 25 vægtdele af komponenten (a), fra 25 til 40 vægtdele af 5 komponenten (b), fra 15 til 20 vægtdele af komponenten (c), fra 20 til 25 vægtdele af komponenten (d) pr. 100 vægtdele og ca. 1 vægt% af komponenten (e) på basis af sammensætningens totalvægt.

10

15

20

25

30

35