

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116605

Int. Cl. C 08 f 29/04 Kl. 39b⁴-29/04
C 08 f 27/28 39b⁴-27/28

Patentsøknad nr. 141.916 Inngitt 25.X 1961

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21.IV 1969

Prioritet begjært fra: 13.VII -61, USA,
nr. 123.645

Phillips Petroleum Company, (a Corporation of Delaware),
Bartlesville, Okla., USA.

Oppfinnere: Robert Theodore Werkman, 1710 Jefferson Road og
Clyde Vallas Detter, 133 Forrest Park Road, begge Bartles-
ville, Okla., USA.

Fullmektig: Dr.ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte til fremstilling av etylenplast, særlig egnet for
belegning av papir.

Belegning av papir og lignende materialer med polyetylen er —
velkjent, og ekstrusjonsteknikken ved påføring av slike belegg er
høyt utviklet. Hvis det ønskes så stor hastighet ved påføring av
disse belegg, og særlig ved lave belegningsvekker, har det vanligvis
vært anvendt et polyetylen med en spesifikk vekt på mindre enn
 $0,930 \text{ g/cm}^3$, slik som det som fremstilles ved den velkjente høytrykks-
prosess. Fremstillingen av polymerer av etylen med høy tetthet, (altså
høy spesifikk vekt) og høy krystallinitet er imidlertid også velkjent
innen bransjen, og det er kjent fra britisk patentskrift nr. 829 065
at man kan "viskositetsnedbryte" disse høytetthetspolyetylener. Disse
viskositetsnedbrutte produkter sies å være skikket til ekstrusjonsbe-
legning av papir. Slike egenskaper som lav gjennomtrengelighet for
vanndamp, utmerket bestandighet overfor fettaktige stoffer, forbedret
Kfr. kl. 55f-11/01

motstandsevne mot riping og bedre slitemotstand samt høy temperaturresistens, er karakteristiske trekk hos disse polyetylenene. Det sies også å kunne ekstruderes til filmer på helt ned til 0,0025 mm tykkelse. Men de viskositetsnedbrutte polyetylenene ifølge det nevnte britiske patentskrift er likevel mangelfulle med hensyn til å tåle høye arbeidshastigheter.

Det er nu uventet blitt funnet at visse blandinger som inneholder disse viskositetsnedbrutte polyetylenene kan brukes ved belegningshastigheter på mere enn 180 m pr. minutt.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse fremstilles en ny etylenplast som er særlig egnet for ekstrusjonsbelegging av papir, ved at en etylenpolymer med tetthet på minst 0,940 og en smelteindeks på mindre enn 8 blandes med 5 - 24 %, beregnet på vekten av den samlede blanding, av et polyetylen av tetthet mindre enn 0,925, og blandingen underkastes en i og for seg kjent viskositetsnedbrytning inntil det oppnåes en så snever molekylvektsfordeling at CIL-flytekurvens vinkelkoeffisient er mindre enn 1,9.

Det er nemlig blitt funnet at en snever molekylvektsfordeling er ett av de ønskelige trekk ved en plast som skal utsettes for de høye avtrekningshastigheter (draw down speeds or shear) som er nødvendige ved ekstrusjonsbelegning.

Det er som før nevnt kjent å bruke viskositetsnedbrutt høy-tetthetspolyetylen til belegning av papir. Men det var høyst overraskende å oppdage at man ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skulle oppnå blandinger som kan brukes ved belegningshastigheter på 180 meter i minuttet eller mer.

I "Industrial and Engineering Chemistry", juli 1956, s.1160, er det angitt at det konvensjonelle høytrykkspolyetylen (dvs. lavtetthetspolyetylen) var ett av de meget få materialer som kunne brukes som mykningsmidler for høytetthetspolyetylen av den her omhandlede type.

I patentinnehaverens britiske patentskrift nr. 790 115 angis at man ved å blande høytetthets- og lavtetthetspolyetylen oppnår en forbedring av ekstruderbarheten, uten at fasthetsegenskapene forringes.

Fra patentinnehaverens britiske patentskrift nr. 860 329 er det kjent at høytetthetspolyetylen, tilsatt en mindre mengde lavtetthetspolyetylen, har uventet stor avtrekningsstyrke (shear strength). Disse blandinger skal imidlertid ekstruderes rundt elektriske ledere, ikke på papir, og de har derfor lavere smelteindekser (lavere ekstruderbarhet) enn blandingene ifølge denne oppfinnelse.

Det høytetthetspolyetylen som benyttes ifølge oppfinnelsen, skal helst ha en tetthet i området 0,950 til 0,965, og en smelteindeks

i området fra 3,0 til 8,0 før nedbrytingen av viskositeten.

Som det er vel kjent innen polymerteknikken, varierer molekylene i et gitt polymer i sin individuelle molekylvekt over et ganske bredt område. Ved viskositetsnedbryting reduseres dette område betraktelig ved at de lengste polymerkjeder fortrinnsvis nedbrytes, uten vesentlige forandringer i lengdene på de kortere kjeder.

Viskositetsnedbryting kan iverksettes på enhver passende måte, f.eks. ved termisk behandling under passende forhold med hensyn til tid og temperatur, ved mekanisk bearbeidning, eller ved en kombinasjon av disse metoder.

Den metode som for tiden foretrekkes for å nedbryte et høy-tetthetspolyetylen, består i at plasten sendes gjennom en oppvarmet sone hvor temperaturen ligger i et område mellom 310 og 480°C, fortrinnsvis mellom 370 og 420°C, idet oppholdstiden i denne sone er fra 3 til 10 minutter. Fra den oppvarmede sone føres plasten gjennom et dampavkjølt rør hvor temperaturen senkes til under 260°C, og så ned i et vannbad med romtemperatur. Siden plasten i den viskositetsnedbrytende sone også underkastes mekanisk bearbeidning, iverksettes i det minste en del av nedbrytningen herved.

Man kjenner flere metoder til å bestemme en plasts skikket--het til bruk ved ekstrusjonsbelegning. En passende fremgangsmåte er bestemmelsen av flytingen når det underkastes høye skjærkrefter. Dette at plasten underkastes høyt skjærtrykk og at flytekarakteristikken bestemmes under slike forhold, er nødvendig for så nær som mulig å etterligne ekstruderbarheten og bearbeidbarheten under tekniske forhold. Et kriterium på flytingen under høye skjærkraftbetingelser benevnes CIL-flyting, som slik som den her defineres, bestemmes ved å bruke et rheometer som er utviklet av Canadian Industries Ltd. Dette er en kapillarmaskin innrettet til å arbeide i temperaturområdet 123 - 313°C. Den smeltede plast settes under trykk på opp til 175 kg/cm² ved hjelp av en nitrogensylinder. Hvis ikke annet er angitt, er de data som gjen-gis her opptatt ved 257°C og 70,3 kg/cm². Det kapillar som ble brukt til å skaffe disse data hadde en diameter på 0,487 mm og en lengde på 4,47 mm. Under arbeidet med dette apparat presses smeltet polymerstoff ut gjennom kapillaret, og man bestemmer ekstrusjonshastigheten i gram pr. minutt.

Det høytrykkspolyetylen som brukes som blandingsmateriale, har en tetthet under ca. 0,930 g/cm³.

Ved å gjøre en rekke forsøk med det apparat som er beskrevet i det foregående til bestemmelse av CIL-flytning, og variere det anvendte trykk under bibehold av konstant temperatur (f.eks. 257°C), har

man funnet at hvis man tegner inn mengden av utpresset stoff i gram pr. minutt som funksjon av trykket på et diagram med logaritmisk skala, fremkommer en rett linje hvis hellning er en funksjon av molekylvektfordelingen. Med andre ord, avtagende vinkelkoeffisient av CIL-flytekurven viser en innsnevring av molekylvektfordelingen. Man har funnet at den viskositetsnedbrytte polyetylenblanding ifølge denne oppfinnelse bør ha en CIL-flytekurve hvis vinkelkoeffisient er under 1,9. Omregnet til det mer vanlige uttrykk for molekylvektfordelingen (se f.eks. "Modern Plastics" for mars 1958, s.130, fig. 12), betyr dette at M_w/M_n -forholdet skal være mindre enn 9,5. Et annet kriterium ved valget av nedbrytningsbetingelsene er at det endelige nedbrutte stoff som brukes til ekstrusjonsbeleggingsprosessen, skal ha en smelteindeks i området mellom ca. 5 og ca. 20.

Blandingen av de to polyetylenen kan utføres på enhver passende kjent måte, så som tørr blanding fulgt av blanding på en valsemølle eller en Banbury-blander, eller oppløsningsblanding eller blanding ved hjelp av ekstruderingsapparat.

Mengden av lavtetthetspolymer i blandingen ligger som sagt, i området mellom 5 og 24 deler pr. 100 vektdeler blanding, helst fra 5 til 20 deler pr. 100 vektdeler.

Ved ekstrusjonsbelegning presses plasten ut gjennom en spaltetdyse med en temperatur mellom ca. 200 og 370°C. Mens den ennå er smeltet, trekkes den mellom to valser sammen med substratet. Valsene arbeider under trykk for å få i stand laminering, idet den ene valse er vannkjølt for å få plasten til å stivne, og den annen er laget av gummi eller et lignende materiale som virker til å holde substratet fast mot plastbanen. Valsene er anbragt så nær munnstykket som mulig og i en slik stilling at plasten kommer i berøring med substratet ved valsegapet, eller litt mer på gummivalsesiden, for å få i stand tilfredsstillende adhesjon. Kjølevalsens overflatetemperatur holdes under den temperatur hvor plasten ennå er klebrig, i alminnelighet under 92°C, og denne valse er vanligvis utstyrt med en drivmekanisme med varierbar hastighet, hvorved det ekstruderte plast trekkes til den ønskede tykkelse forut for kontakten med substratet. Det er i alminnelighet ønskelig å sende det ferdige laminatover en trimmeinnretning hvor kantene fjernes for å få vekk en perleaktig rand som gjerne danner seg under lamineringsprosessen.

Blandingene ifølge oppfinnelsen bevarer de fordeler - lav vanddampgjennomgang, høy motstandsevne mot fettaktige stoffer, utmerket adhesjon og styrke mot riping - som karakteriserer høytetthetspolyetylen, og de kan påføres med høye hastigheter lave belegningsvekter, med vanlig belegningsutstyr og teknikk.

En annen faktor som er av største betydning ved noen anvendelser, er det som vanlig betegnes som "grease-proof" (tetthet overfor fettaktige stoffer). Denne egenskap kan være meget viktig, bl.a. ved pakking av fete eller oljeaktige matvarer. Blandingen etter oppfinnelsen tåler "greaseproof"-prøven ved en beleggingsvekt på 5,45 kg pr. ris eller mindre, mens middels- eller lavtetthetspolyetylen krever belegningsvekter på 9 kg pr. ris eller mer for å klare den samme prøven.

Som her definert bestemmes fett-tettheten (greaseproofness) ved den fremgangsmåte som er beskrevet i MIL-B-121A.

Til bestemmelse av smelteindeks brukes metode ASTM-D-1238-52T med 5 forsøk med 2 minutters intervaller, man tar gjennomsnittet av de fem vekter, skyter ut verdier som avviker mer enn 5 vektprosent, tar påny gjennomsnittet og multipliserer med 5 for å få mengden av ekstrudert materiale i 10 minutter. Hvis smelteindeksen er lav, så som mindre enn 1,0, kan man bestemme "smelteindeks ved høy belastning" ved å bruke metode ASTM-D-1238-57T (fremgangsmåte 5); belastning 21 600 g.

Blandt alle egenskaper hos belagt papir er muligens vanddamp-tettheten, målt som vanddampgjennomgangshastigheten (MVTR) den viktigste. Denne størrelse bestemmes ifølge ASTM-E-96-53T.

Nesten all belegningsplast har et punkt ved lave belegningsvekter og høye hastigheter hvor det inntreffer en "ujevnhet" (surging) som i alminnelighet ansees som den begrensende faktor for belegningshastigheter. Den smeltede bane trekkes nemlig ujevnt eller feilaktig ut av ekstruderen og inn i gapet mellom valsene.

De betingelser som oftest varieres ved belegning av papir, er temperaturen på kjølevalsen, avstanden fra dysen til valsespalten (undertiden kalt luftgapet) og smeltetemperaturen. Kjølevalsens temperatur har mindre virkning på belegget så lenge som valsetemperaturen er lav nok til å hindre klebning. Smeltetemperaturen har den mest uttalte virkning på den oppnåelige minste belegningsvekt og adhesjonen. I alminnelighet skal temperaturen være høy nok til å gi god adhesjon, men lav nok til å hindre vesentlig dekomposisjon.

Forskjellige faktorer som avkjølingshastigheten av banen, banetykkelsen, tidsintervallet etter at plasten er avstatt på substratet osv. påvirker adhesjonen.

Blandingen ifølge oppfinnelsen og fremgangsmåten til fremstilling av denne blanding illustreres best ved de følgende eksempler. Den ekstruder som er brukt i disse eksempler, var en 63,6 mm Egan ekstruder med 20-1 L/D. Skruen var en nyloonskrue med et kompresjonsforhold på 4 : 1. Dysen var en 765 mm standard "V-profil" ("90°

included angle"). Belegningsapparatet var et standard Egon laboratoriebelegningsapparat. Det var forsynt med to forvarmningsvalser til forvarmning av papiret, idet dette ble forvarmet og tørket under en "S"-tørn rundt valsene. De ble oppvarmet med damp av et trykk på $10,5 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel

En blanding av 90 vektdeeler høytetthetspolyetylen (tetthet: 0,960 og smelteindeks: 5,0) og 10 deler Petrothene 207 (tetthet: 0,924 og smelteindeks: 8,0) ble blandet og viskositetsnedbrutt til smelteindeks 17,6 ved oppvarmning til 367°C i ca. 5 minutter. Den nedbrytte blanding hadde en tetthet på 0,957, en CIL-flyting på 2,75 g pr. minutt og en helning på CIL-kurven på 1,77. Papir (bleket kraftpapir, 12,7 kg pr. ris) ble belagt med en minste belegningsvekt på 2,72 kg pr. ris ved en hastighet på 84 m i minuttet. Egenskapene hos de belagte papirprøver med beleggvekter på 3,4 kg pr. ris (0,0127 mm) osv. er vist i tabellen.

Prøver med belagte papir.

Belegg (mm)	Belegg (kg/ris)	Vanndampgjennom- gang $\text{g/dm}^2/24$ timer	"Greaseproof"- tetthet MIL-B-121A
0,0127	3,4	0,26	Passerer
0,0191	5,1	0,138	Passerer
0,0254	6,78	0,0925	Passerer

Man bemerker også at selv belegget med 3,4 kg pr. ris passerer "greaseproof"-prøven.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av etylenplast som er særlig egnet for ekstrusjonsbelegging av papir, k a r a k t e r i s e r t ved at en etylenpolymer med tetthet på minst 0,940 og en smelteindeks på mindre enn 8 blandes med 5 - 24 %, beregnet på vekten av den samlede blanding, av et polyetylen av tetthet mindre enn 0,925, og blandingen underkastes en i og for seg kjent viskositetsnedbrytning inntil det oppnås en så snever molekylvektsfordeling at CIL-flytekurvens vinkelkoeffisient er mindre enn 1,9.

116605**Anførte publikasjoner:**

Britisk patent nr. 790.115, 827.363, 829.065, og 860.329
(alle 39b 22m2)
Fransk patent nr. 1.157.499 og 1.207.825 (begge 39b 22m2)
U.S. patent nr. 2.868.762 og 2.983.704 (begge 260-897) og
3.014.885 (260-41)
Renfrew and Morgan: "Polythene", London 1960, s.552
"Industrial and Engineering Chemistry", juli 1956, s.1160
"Modern Plastics", mars 1958, s. 125-133.