PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2000 - 1696

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
B 29 D 9/00
C 08 L 51/06
C 08 L 23/08
C 08 L 25/10
B 32 B 7/12

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.11.1997 28.09.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/064482 1998/161369**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.03.2001**
(Věstník č. 3/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/23581**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/24242**

(71) Přihlašovatel:
ALLIEDSIGNAL INC., Morristown, NJ, US;

(72) Původce:
Tsai Mingliang Lawrence, Holmdel, NJ, US;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Vícesložková struktura

(57) Anotace:

Vícesložková struktura je tvořena alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru a alespoň jednou adhezivní vrstvou, přičemž tato adhezivní vrstva je tvořena základním polymerem s alespoň jednou funkční skupinou zvolenou z nenasycených kyselin nebo jejich anhydridů, aminů a epoxidových sloučenin. adhezivní vrstva má tvrdost Shore podle ASTM D2240 méně než 25 ve stupnici D a méně než 75 ve stupnici A.

CZ 2000 - 1696 A3

22.09.00
2000-1696

Vícesložková struktura

Oblast techniky

Vynález se týká vícesložkových struktur, zvláště struktur se zlepšenou lepivostí.

Dosavadní stav techniky

Je známé, že je možno vytvářet vícesložkové struktury tak, aby bylo možno využít výhody odlišných vlastností různých složek takových struktur. Typickým příkladem mohou být vícevrstevné filmy, v nichž mají různé vrstvy specifické vlastnosti.

Např. v případě balicích materiálů je žádoucí užívat fluorované polymery, které jsou inertní k většině chemických látek a současně odolné proti vyšším teplotám a mimo to mají nízký koeficient tření. Zvláště výhodné jsou polychlortrifluorethylen PCTFE ve formě homopolymerů a kopolymerů a také kopolymery ethylenu a chlortrifluorethylenu ECTFE vzhledem k velmi dobrým bariérovým vlastnostem. Použití těchto fluorovaných polymerů k balení je však velmi omezené vzhledem k tomu, že jde o nákladné materiály.

Vhodným způsobem snížení ceny výsledného balicího materiálu je vytvořit vícevrstevnou strukturu, v níž se vrstva nákladného polymeru vytlačuje současně s vrstvou levnějšího polymeru nebo se tyto vrstvy ukládají na sebe. Tento přístup je zvláště vhodný pro obalové materiály na bazi fluorovaných polymerů vzhledem k tomu, že obvykle stačí tenká vrstva fluorovaného polymeru k dosažení výhodných vlastností celého obalu. Fluorované polymery však nelnou k většině dalších polymerů a jsou zásadně nelepivé.

22.09.00

Bylo popsáno použití polyolefinů s různými funkčními skupinami jako lepivé vrstvy ve vícesložkových strukturách, např. v US 4677017 a 5139878. Tyto vícesložkové struktury mají velmi dobré bariérové vlastnosti zejména proti vlhkosti, avšak v řadě případů mají nedostatečnou adhezi k ostatním materiálům pro praktické použití. V důsledku toho až dosud nejsou běžně dostupné současně vytlačované filmy s obsahem halogenových polymerů. Bylo by proto žádoucí mít k dispozici vhodnou vícesložkovou strukturu pro nejrůznější použití.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří vícesložková struktura, která je tvořena alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru a alespoň jednou adhezivní vrstvou, přičemž adhezivní vrstvou je měkký modifikovaný polymer, tvořený základním polymerem s alespoň jednou funkční skupinou, zvolenou ze skupiny zbytků nenasycených kyselin a jejich anhydridů, aminů a epoxidových sloučenin, přičemž adhezivní vrstva má tvrdost shore podle normy ASTM D-2240 nižší než 25 ve stupnici D a nižší než 75 ve stupnici A. S výhodou je tvrdost shore nižší než 20 ve stupnici D a nižší než 72 ve stupnici A. Je také výhodné, aby adhezivní vrstva byla vysoce modifikována funkčními skupinami. Zvláště výhodné jsou adhezivní vrstvy, modifikované anhydridem kyseliny maleinové. Podle výhodného provedení vynálezu má vícesložková struktura tři vrstvy a ve velmi výhodných provedeních jde o film ze tří vrstev.

Bylo neočekávaně zjištěno, že v případě, že se jako adhezivní vrstva užije měkký polymer s vysokým stupněm modifikace funkčními skupinami, je možno dosáhnout vysokého stupně adheze mezi halogenovaným polymerem a měkkým, modifikovaným polymerem.

22.09.00

Jak již bylo uvedeno svrchu, adhezivní vrstva je tvořena základním polymerem s funkčními skupinami a má podle normy ASTM D-2240 tvrdost shore nižší než 25 ve stupnici D a nižší než 75 ve stupnici A, přičemž polymer je modifikován zbytky nenasycených kyselin, jejich anhydridů, aminů, nebo epoxidových sloučenin v množství 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru. Ve výhodném provedení je tvrdost shore nižší než 20 ve stupnici D a nižší než 72 ve stupnici A. Tvrdost shore se měří standardním postupem podle svrchu uvedené normy. Tvrdost shore se stanoví na základě průniku nástroje specifického typu do materiálu za definovaných podmínek. Jde o převrácenou funkci průniku nástroje, která je závislá na modulu elasticity a dalších vlastnostech materiálu. To znamená, že čím je materiál měkčí, tím je tvrdost shore nižší. Pro měření se užívají různé typy durometrů, nejčastějšími durometry jsou typ A a typ D. Rozdíl spočívá ve tvaru nástroje a použité síle. Např. nástroj durometru typu D má ostřejší hrot (průměr 0,100 ± 0,012 mm) ve srovnání s nástrojem durometru typu A (průměr 0,79 ± 0,03 mm).

Funkční skupinu adhezivní vrstvy tvoří 0,2 až 15, s výhodou 0,5 až 10 a zvláště 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost polymeru. Jako funkční skupinu je možno užít jakoukoliv nenasycenou kyselinu nebo její anhydrid. Vhodnými kyselinami jsou např. nenasycené karboxylové kyseliny, jako kyselina maleinová, fumarová, krotonová, citrakonová a itakonová. Vhodnými anhydridy jsou zejména anhydridy uvedených kyselin, nejvýhodnější je anhydrid kyseliny maleinové. Vhodné aminy zahrnují alifatické nebo aromatické, primární, sekundární a terciární aminy. Jako specifické příklady je možno uvést 2,4,6-tribromanilin, methylamin, ethylamin, propylamin, dimethylamin, N-methylanilin, ethylmethylamin, 2-(N--methylamin)heptan, sek.dimethylamin, N-ethyl-N-methylanilin, trimethylamin a N,N-dimethylanilin. Vhodné epoxidové sloučeniny obsahují 2 až 20 atomů uhlíku. Ve zvláště výhodném provedení

obsahuje adhezivní vrstva 1 až 5 % hmotnostních anhydridu kyseliny maleinové, vztaženo na hmotnost polymeru.

Základním polymerem pro výrobu adhezivní vrstvy může být homopolymer poly-alfa-olefinu, kopolymery této látky a jejich směsi a také thermoplastické elastomerní látky, jako sledové kopolymery styrenu, elastomery na bazi olefinu, slitiny elastomerů, thermoplastické polyurethany, elastomerní polyestery a elastomerní polyamidy.

Homopolymery poly-alfa-olefinu je možno připravit z alfa-olefinů o 2 až 10, s výhodou 2 až 6 atomech uhlíku a zahrnují polyethylen včetně polyethylenu s velmi nízkou hustotou, nízkou hustotou, lineární materiály s nízkou hustotou, střední hustotou, vysokou a velmi vysokou hustotou, dále polypropyleny, polybutyleny, polybutan-1, polypenten-1, poly-3-methylbutan-1, poly-4-methylpenten-1 a polyhexen. Použitelné jsou také kopolymery dvou nebo většího počtu svrchu uvedených alfa-olefinů nebo alfa-olefinů a jiných monomerů, jako alkylesterů alfa,beta-ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin, tak jak byly popsány například v US 5139878.

Sledové kopolymery styrenu mohou být lineární nebo rozvětvené a zahrnují kopolymery styrenu a butadienu SBS, styrenu a isoprenu, styrenu a ethylen-butylenu SEBS a styrenu a ethylen-propylenu.

Vhodné olefinové thermoplastické elastomery zahrnují ethylenpropylendien EPDM a ethylenpropylenovou pryž.

Vhodné elastomerní slitiny zahrnují pryže, zpracovatelné ve formě taveniny, vulkanizované thermoplastické materiály, jako ethylenpropylenovou pryž nebo nitrilovou pryž a polyolefiny, v těchto materiálech je vulkanizovaná pryž rozptýlena v polyolefinové matrici,

22.09.00

dále může jít o tak zvané interpolymery na bazi ethylenu, jde o polyethylen ve formě slitiny s polypropylenem nebo o zesítěný polyethylen.

Vhodné elastomerní polyestery mohou být kopolymery polyesteru a polyetheru. Vhodnými polyestery jsou např. polyethylen tereftalát PET, polybutylentereftalát PBT nebo kopolyestery obou těchto materiálů. Vhodné polyethery obsahují 2 až 20 atomů uhlíku.

Vhodné thermoplastické polyurethany zahrnují polyurethany na bazi polyesterů nebo polyetherů. Jako příklady je možno uvést Estane 58113 na bazi polyesteru, Estane 58 013 na bazi polyetheru a Estane 58880 na bazi polyetheru (B. F. Goodrich) a také Pellethane 2103-70A, jde o elastomer na bazi polyetheru Dow Chemical Company.

Vhodnými elastomerními polyamidy mohou být kopolymery polyamidu a polyetheru. Vhodné polyamidy zahrnují nylon 6, nylon 11, nylon 12, nylon 6,6, nylon 4,6, nylon 6,9, nylon 6,10, nylon 6,12 a nylon 6,6T. Vhodné ethery obsahují 2 až 20 atomů uhlíku.

Vhodné základní polymery zahrnují zejména olefinové thermoplastické elastomery, homopolymery a kopolymery poly-alfa-olefinu a směsi těchto látek.

Tyto základní polymery mohou být substituovány v jakékoliv poloze, kterou z následujících látek: atomy halogenu včetně chloru, fluoru a bromu, kyslík a dusík.

Zvláště účinný je elastomer na bazi ethylenu a propylenu, EP pryž, modifikovaný 2 až 4 % hmotnostními anhydridu kyseliny maleinové a obsahující přibližně 80 % ethylenu a 20 % propylenu, vztaženo na celkovou hmotnost materiálu. Tento elastomer může být

22.09.00

kopolymerem nebo směsí s různým množstvím směsi E/P nebo řetězce E/P, přičemž alespoň jedna ze složek ve směsi je modifikována nenasycenou karboxylovou kyselinou nebo jejím anhydridem. Jako příklad je možno uvést dvousložkovou směs, v níž jednou ze složek je náhodný kopolymer EP nebo ethylen-alfa-olefinový kopolymer bez jakékoliv modifikace a druhou složkou je EP sledový kopolymer nebo krystalický polyethylen, modifikovaný velkým množstvím anhydridu kyseliny maleinové. Touto druhou složkou může být také terpolymer, tvořený ethylenem, propylenem a anhydridem kyseliny maleinové.

Měkké modifikované polymery podle vynálezu je možno připravit běžnými postupy, které jsou v obory známé včetně kopolymerace a roubování, postupy jsou popsány např. v US 3481910, 3480580, 4612155 a 4751270.

Halogenované polymery, s nimiž je možno použít měkké modifikované polymery jsou známé a běžně se dodávají. Jde např. o fluorované polymery, chlorované polymery a fluorované a chlorované polymery o 2 až 20 atomech uhlíku, přičemž alespoň 1 atom uhlíku v polymeru je substituován alespoň jedním atomem halogenu.

Specifickými příklady halogenovaných polymerů mohou být homopolymery PCTFE a jejich kopolymery, kopolymer ECTFE, kopolymer ethylenu a tetrafluorethylenu, kopolymery fluorovaného ethylenu a propylenu FEP, perfluoralkoxypolymery PFA, polyvinylidenfluorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylchlorid, kopolymery nebo směsi tetrafluorethylenu, kopolymery nebo směsi vinylidenfluoridu a směsi dvou nebo většího počtu uvedených materiálů.

22.09.00

Výhodné halogenované polymery zahrnují homopolymery PCTFE a kopolymery této látky, kopolymery ECTFE, kopolymery ethylenu a tetrafluorethylenu, fluorované kopolymery ethylenu a propylenu FEP, kopolymery nebo směsi tetrafluorethylenu a kopolymery a směsi vinylidenfluoridu.

Měkké modifikované polymery je možno použít spolu s halogenovanými polymery pro výrobu vícesložkové struktury včetně současně vytlačovaných výrobků, jako jsou filmy a trubice, lamináty a pásy a výrobky, vytvořené lisování vstřikováním.

Měkké modifikované polymery svrchu uvedeného typu jsou vhodné pro výrobu vícesložkových struktur a zvláště vícevrstevných filmů. Vícevrstevné filmy je možno připravit známými postupy, např. podle US 4677017 a mohou být orientovány v jednom nebo obou směrech nebo mohou být neorientované. Tyto postupy jsou popsány v US 4362585. Vícevrstevný film je tvořen alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru a alespoň jednou adhezivní vrstvou, která k této vrstvě lne. Vhodnými strukturami pro takové filmy jsou např. A/B/C, A/B/C/B/A a C/B/A/B/C, kde A znamená halogenovaný polymer, B je adhezivní vrstva a C je thermoplastický polymer. Ve výhodném provedení má film alespoň tři vrstvy, a to vrstvu halogenovaného polymeru, vrstvu adhezivní, lnoucí k vrstvě halogenovaného polymeru a vrstvu thermoplastického polymeru, uloženou na vrstvu měkkého modifikovaného polymeru. Výhodným halogenovaným polymerem pro tyto filmy je PCTFE. Takový film je zvláště vhodný pro obaly farmaceutických a jiných materiálů a pro blistry.

Thermoplastické polymery, které je možno přidávat k vrstvené struktuře s obsahem halogenovaného polymeru zahrnují polyamidy, jako krystalický a amorfní nylon, např. nylon 6 a MXD6 (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), polyestery, jako polyethylentereftalát, 1,4-

22.09.00

cyklohexandimethanol, jímž je modifikován polyethylentereftalát, poly(1,4-cyklohexandimethylentereftalát), polybutylentereftalát, polyethylennaftalát a polybutylennaftalát, dále polyolefiny, jako polyethylen, polypropylen a polybuten a další polyolefiny, tak jak byly uvedeny v případě základních polymerů, polyakrylonitril, polystyren, polyakryláty, polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, ethylenvinylacetát, polyurethany a kopolymery nebo směsi těchto látek.

Je samozřejmé, že do vícesložkové struktury podle vynálezu je možno přidávat ještě další složky, obvykle užívané v takových strukturách. Jde např. o látky, které absorbují ultrafialové světlo, stabilizátory, plniva, antioxidační látky a stabilizátory proti působení vyšší teploty.

Jak již bylo uvedeno, je možno materiál podle vynálezu použít pro výrobu vícesložkové struktury, odlišné od filmu. Tyto struktury je možno připravit společným vytlačováním, laminací, lisováním vstřikováním nebo lisováním vyfukováním. Všechny tyto postupy jsou známé a byly popsány např. v US 5139878, US 4677017 a US 4510301. Např. je možno vícesložkovou strukturu podle vynálezu použít pro přípravu vícesložkových trubek, symetrických nebo asymetrických a tvořených alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru a alespoň jednou adhezivní vrstvou, uloženou na vrstvu halogenovaného polymeru. Ve výhodném provedení jsou takové trubice tvořeny alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru, alespoň jednou vrstvou adhezivního materiálu, uloženou na vrstvu halogenovaného polymeru a alespoň jednou vrstvou thermoplastického polymeru, uloženou na adhezivní vrstvu. Vhodnou strukturou těchto trubic jsou např. struktury A/B/C, A/B/C/B/A a C/B/A/B/C, kde A je halogenovaný polymer, B znamená adhezivní vrstvu a C je vrstva thermoplastického polymeru.

22.09.00

Podle dalšího provedení se vynález týká způsobu zlepšení adheze halogenovaného polymeru na jiné polymery ve vícesložkových strukturách, postup spočívá ve využití měkkého modifikovaného polymeru jako adhezivní vrstvy mezi vrstvou halogenovaného polymeru a vrstvou jiného polymeru.

Neočekávaně bylo zjištěno, že vícesložkové struktury podle vynálezu mají výbornou adhezi mezi jednotlivými vrstvami, která je daleko dokonalejší než adheze, jíž bylo až dosud dosaženo při použití známých adhezivních pryskyřic.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu, nýbrž pouze k ilustraci výhodných provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Třísložkové filmy byly současně vytlačovány při použití homopolymeru polychlortrifluorethylenu PCTFE s hustotou 2,11 g/ml, teplotou tání 211 °C, šlo o prostředek Aclar^{R} HP (Allied Signal Inc.), lineárního polyethylenu s nízkou hustotou LLDPE s hustotou 0,920 g/ml, indexem toku taveniny 1,0 g/10 min při teplotě 190 °C podle ASTM D-1238 (Dow Chemical Company) a adhezivní vrstvy. Jako adhezivní vrstva byl použit (1) polyolefin s funkčními skupinami s hustotou 0,89 g/ml, indexem toku taveniny 1,0 g/10 min při teplotě 190 °C, tvrdostí shore ve stupnici D přibližně 21 a ve stupnici A přibližně 76 s obsahem 68 % hmotnostních ethylenu, 25 % hmotnostních propylenu, 7 % hmotnostních vinylacetátu a méně než 1 % hmotnostních anhydridu kyseliny maleinové, šlo o Admer SF 700A (Mitsui Chemicals America Inc.) pro srovnání nebo (2) směs

22.09.00

75 % funkčního polyolefinu (1), 15 % jiného funkčního polyolefinu s nízkým indexem toku taveniny Admer AT 1276 s hustotou 0,888 g/ml, s indexem toku taveniny 0,4 g/10 min, tvrdostí shore ve stupnici D 25, téhož složení jako (1) (Mitsui Chemicals America, Inc.) a 10% lineární sledový kopolymer styrenu, ethylenu, butylenu a styrenu s hustotou 0,92 g/ml, tvrdostí shore ve stupnici A 65 (Shell Chemical Company), Kraton G 1657, tato směs měla tvrdost shore, uvedenou v tabulce 1, nebo (3) polyolefinový elastomer s vysokým množstvím funkčních skupin s hustotou 0,884 g/ml, indexem toku taveniny 0,4 g/10 min, tvrdostí shore ve stupnici D 20 a ve stupnici A 72, tento elastomer obsahoval 78 % ethylenu, 19 % propylenu a přibližně 2 až 4 % anhydridu kyseliny maleinové, šlo o výrobek Admer AT 1293 (Mitsui Chemicals America, Inc.).

Vrstva halogenovaného polymeru byla připravena tak, že PCTFE byl sušen 4 hodiny při teplotě 121 °C a pak byl vytlačován vytlačovacím zařízením s jediným šnekem s výstupním průměrem 3,2 cm a s poměrem délky k průměru 24:1, vytlačovací zařízení bylo opatřeno 3 vyhřívacími oblastmi a dvěma adaptéry. V oblastech 1 až 3 byly nastaveny teploty 277, 282 a 288 °C. Adaptéry byly udržovány na teplotě 288 °C. Teplota taveniny byla 286 °C.

Vrstva LLDPE byla tvořena kopolymerem ethylenu a oktenu-1 s hustotou 0,920 a indexem toku taveniny 1,0 g/10 min při teplotě 190 °C a byla připravena vytlačováním polyethylenu vytlačovacím zařízením s jediným šnekem s výstupním otvorem s průměrem 3,8 cm (Killion) a s poměrem délky k průměru 24:1, zařízení bylo opatřeno třemi vyhřívacími oblastmi a dvěma adaptéry. Zahřívací oblasti 1 až 3 byly udržovány na teplotě 238, 249 a 260 °C. Adaptéry byly udržovány na teplotě 260 °C. Teplota taveniny byla 256 °C.

22.09.00

Poslední vrstva byla vytlačována vytlačovacím zařízením s průměrem výstupního otvoru 3,2 cm (Killion) s jediným šnekem, vytlačovací zařízení bylo opatřeno čtyřmi zahřívacími oblastmi a dvěma adaptéry. Zahřívací oblasti 1 až 4 byly udržovány na teplotě 238, 249, 260 a 266 °C. Adaptéry byly udržovány na teplotě 266 °C. Teplota taveniny byla 263 °C.

Vícesložková struktura byla vytlačována současně jako struktura, tvořená LLDPE/adhezivní vrstvou/vrstvou halogenového polymeru a byla ukládána na válec, udržovaný na teplotě 17 °C, za níž následoval chladicí válec, udržovaný na teplotě 27 °C.

Údaje o materiálu jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1.

				Pevnost spoje g/cm	
Adhezivní vrstva	Tvrdost shore D	Tvrdost shore A	Anhydrid kys.maleinové %	Pás pouze na PCTFE	Pás na obou stranách
1 srovnávací	21	76	< 1	32	94
2 srovnávací	21	75	< 1	72	191
3	20	72	2 - 4	126	221

Údaje prokazují, že je možno adhezi uvést do korelace s hodnotami pro tvrdost shore ve stupnici D i ve stupnici A a s úrovní modifikace anhydridem kys. maleinové v adhezivní vrstvě. Pro měkké materiály je tvrdost shore vyjadřována spíše ve stupnici A než ve stupnici D, vzhledem k tomu, že tyto údaje umožní lepší diferenciaci. V tomto případě mají filmy, připravené s adhezivními vrstvami s tvrdostí shore ve stupnici A nižší než 75 (a s tvrdostí shore ve stupnici D nižší

22.09.00

než 25) podstatně lepší adhezi než filmy, připravené z tvrdších materiálů s nižším stupněm modifikace anhydridem kyseliny maleinové, např. nižším než 1 %.

Příklad 2

Vícevrstevné filmy, popsané v příkladu 1, byly připraveny při použití ECTFE (jiný kopolymer, tvořený 50 % ethylenu a 50 % chlortrifluorethylenu s hustotou 1,68 g/ml, teplotou tání 240 °C, Ausimont USA, Inc.) jako halogenovaného polymeru, bylo použito srovnávací adhezivní vrstvy (2) a adhezivní vrstvy (3) z příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

				Pevnost spoje g/cm	
Adhezivní vrstva	Tvrdost shore D	Tvrdost shore A	Anhydrid kys.maleinové %	Pás pouze na PCTFE	Pás na obou stranách
2 srovnávací	21	75	< 1	138	217
3	20	72	2 - 4	157	> 256

Uvedené údaje prokazují, že adhezi k vrstvě halogenovaného polymeru je možno uvést do korelace s tvrdostí shore ve stupnici D i A a s úrovní modifikace měkkého polymeru anhydridem kyseliny maleinové. Je zřejmé, že měkká modifikovaná vrstva má daleko lepší adhezi bez ohledu na halogenovaný polymer, použití ve vícesložkové struktuře. Znamená to, že adheze nezávisí na halogenovaném polymeru, nýbrž pouze na použitém adhezivním polymeru.

22.09.00

Příklad 3

Aby bylo možno ilustrovat korelaci mezi adhezí a měkkostí použitého polymeru, byly vícesložkové filmy, popsané v příkladu 1 připraveny s celou řadou srovnávacích adhezivních látek, z nichž všechny měly tvrdost shore ve stupnici D vyšší než 25. Film, připravený při použití polyethylenu s velmi nízkou hustotou ULDPE jako adhezivní vrstvou, šlo o Flexomer DEFA 1373 (Union Carbide) s hustotou 0,903 g/ml při teplotě měknutí vicat 53 °C podle ASTM D-1525, modifikace 0,3 až 0,6 % anhydridu kyseliny maleinové, tvrdost shore 40 ve stupnici D měl pevnost adheze 75 g/cm při použití pásu na obou stranách a 30 g/cm při použití pásu pouze na straně PCTFE. Film, připravený z lineárního polyethylenu s nízkou hustotou LLFPE jako adhezivní vrstvou, šlo o Admer NF500A (Mitsui Chamicals America, Inc.) s hustotou 0,92 g/ml, teplotou měknutí vicat 86 °C podle ASTM D-1525 při modifikaci méně než 1 % anhydridu kyseliny maleinové při tvrdosti shore 46 ve stupnici D měl adhezi 59 g/cm při uložení na obou stranách a 20 g/cm při uložení pouze na stranu PCTFE. Film, připravený při použití polypropylenu PP jako adhezivní vrstvy, Admer QF500A, (Mitsui Chemicals America Inc.) s hustotou 0,90 g/ml, teplota měknutí 143 °C podle ASTM D-1525, modifikace méně než 1 % anhydridu kyseliny maleinové, tvrdost shore 67 ve stupnici D měl adhezi 39 g/cm při uložení na obě strany a 18 g/cm při uložení pouze na stranu PCTFE. Film s adhezivní vrstvou, tvořenou pryskyřicí Blend podle US 5139878 a obsahující srovnávací pryskyřici 1 z příkladu 1 v množství 60 % hmotnostních a mimo to 40 % hmotnostních ethylmethylakrylátového kopolymeru EMAC 2202 (Chevron Chemical Company), hustota 0,943 g/ml, obsah methylakrylátu 21 % hmotnostních, teplota měknutí vicat 60 °C podle ASTM D-1525, bez modifikace anhydridem kyseliny maleinové, tvrdost shore 38 ve stupnici D, výsledný materiál měl tvrdost shore 28 ve stupnici D a adhezi 87 g/cm při uložení na obě strany filmu a

22.09.00

30 g/cm při uložení na jednu stranu PCTFE. Film, tvořený adhezivní vrstvou z ethylenvinylacetátu, šlo o vinylacetát, modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové podle US 4677017, (EVA) Bynel 3101 (E. I. du Pont de Nemours and Company) při obsahu 18 % vinylacetátu, hustota 0,943 g/ml, teplota měknutí 650 °C podle ASTM D-1525, modifikace méně než 1 % anhydridu kyseliny maleinové, tvrdost shore 90 ve stupnici A a přibližně 33 ve stupnici D, výsledný film měl adhezi 75 g/cm při uložení na obou stranách filmu a 28 g/cm při uložení pouze na stranu PCTFE. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

				Pevnost spoje g/cm	
Adhezivní vrstva	Tvrdost shore A nebo D	Teplota měknutí	Anhydrid kys.maleinové %	Pás pouze na PCTFE	Pás na obou stranách
ULDPE	40 D	53	<1	30	75
LLDPE	46 D	86	<1	20	59
PP	67 D	143	<1	18	39
Směs	28 D	-	<1	30	87
EVA	90 A 33 D	65	<1	28	75

Stejně jako v příkladech 1 a 2 je ze získaných údajů zřejmé, že adhezi je možno uvést do korelace s tvrdostí shore a s úrovní modifikace anhydridem v adhezivní vrstvě. Modifikované adhezivní látky s tvrdostí shore ve stupnici D vyšší než 25 a s modifikací anhydridem kyseliny maleinové nižší než 1 %, mají nižší přilnavost, adheze je nižší ne 87 g/cm při uložení na obě strany, což je pro řadu použití nedostatečné. Na druhé straně adhezivní vrstva 3 z příkladů 1 a 2, která má tvrdost shore ve stupnici D nižší než 25 a ve stupnici A 75 a obsahuje více než 1 % anhydridu kyseliny maleinové, má velmi dobrou přilnavost. To znamená, že měkké modifikované vrstvy mají

22.09.00

značně výhodnější přilnavost mezi vrstvami než odpovídající tvrdší materiály.

I když není za potřebí se vázat na jakékoliv teoretické vysvětlení, je možno předpokládat, že interakce mezi kyselinou a zásadou, mezi elektronegativními halogenidy na povrchu halogenovaného polymeru a skupinami kyselé povahy hydrolyzovaného anhydridu dodávají v případě použití měkkého modifikovaného polymeru větší pevnost.

Vynález byl popsán na základě svých výhodných provedení, je však zřejmé, že by bylo možno uskutečnit ještě celou řadu změn a modifikací, které by rovněž sahaly do rozsahu vynálezu, takže vynález nemůže být na popsaná provedení omezen.

Zastupuje:

22.09.00

2000-1696

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vícesložková struktura, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvořena
a) alespoň jednou vrstvou halogenovaného polymeru a
b) alespoň jednou adhezivní vrstvou, přičemž tato adhezivní vrstva je tvořena základním polymerem s alespoň jednou funkční skupinou zvolenou z nenasycených kyselin nebo jejich anhydridů, aminů a epoxidových sloučenin, tato adhezivní vrstva má tvrdost shore podle ASTM D2240 méně než 25 ve stupnici D a méně než 75 ve stupnici A.

2. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jde o strukturu ze tří vrstev.

3. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jde o třívrstevný film.

4. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina je v adhezivní vrstvě obsažena v množství 0,1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost adhezivní vrstvy.

5. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina je v adhezivní vrstvě obsažena v množství 0,2 až 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost adhezivní vrstvy.

6. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina je v adhezivní vrstvě obsažena v množství 0,5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost adhezivní vrstvy.

7. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina je v adhezivní vrstvě obsažena v množství 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost adhezivní vrstvy.

8. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina v adhezivní vrstvě je zbytek nenasycené karboxylové kyseliny.

9. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina v adhezivní vrstvě je zbytek anhydridu nenasycené karboxylové kyseliny.

10. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina v adhezivní vrstvě je zbytek anhydridu kyseliny maleinové.

11. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina v adhezivní vrstvě se volí ze skupiny primárních, sekundárních a terciárních alifatických aminů a primárních, sekundárních a terciárních aromatických aminů.

12. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že funkční skupina v adhezivní vrstvě je epoxidová sloučenina o 2 až 20 atomech uhlíku.

13. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě se volí ze skupiny homopolymerů poly-alfa-olefinu, kopolymerů této látky, jejich směsí a thermoplastických elastomerů.

14. Vícesložková struktura podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je poly-alfa-olefinový homopolymer o 2 až 10 atomech uhlíku.

15. Vícesložková struktura podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je poly-alfa-olefinový homopolymer o 2 až 6 atomech uhlíku.

16. Vícesložková struktura podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je thermoplastický elastomer ze skupiny sledových kopolymerů styrenu, olefinových elastomerů, elastomerních slitin, thermoplastických polyurethanů, elastomerních polyesterů a elastomerních polyamidů.

17. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je sledový kopolymer styrenu s lineárním nebo rozvětveným řetězcem.

18. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je olefinový thermoplastický elastomer ze skupiny ethylenpropylendienu a ethylenpropylenové pryže.

19. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě elastomerní slitina ze skupiny pryží, zpracovatelných v tavenině, vulkanizovaných thermoplastických materiálů a interpolymerů ethylenu.

20. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je thermoplastický urethan ze skupiny polyurethanů na bazi polyesterů a polyurethanů na bazi polyetherů.

21. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je elastomerní polyester, který je kopolymerem polyesterů a polyetherů.

22. Vícesložková struktura podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že základní polymer v adhezivní vrstvě je elastomerní polyamid, který je kopolymerem polyamidu a polyetheru.

23. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že halogenovaným polymerem je fluorovaný polymer.

24. Vícesložková struktura podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fluorovaný polymer se volí ze skupiny homopolymerů PCTFE a kopolymerů této látky, kopolymerů ECTFE, kopolymerů ethylenu a tetrafluorethylenu, kopolymerů fluorovaného ethylenu a propylenu, perfluoralkoxypolymerů, polyvinylidenfluoridu, polyvinylfluoridu, kopolymerů nebo směsí tetrafluorethylenu, kopolymerů nebo směsí vinylidenfluoridu a směsí dvou nebo většího počtu uvedených materiálů.

25. Vícesložková struktura podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fluorovaný polymer je homopolymer PCTFE nebo kopolymer této látky.

26. Vícesložková struktura podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fluorovaný polymer je homopolymer PCTFE.

27. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje alespoň jednu thermoplastickou vrstvu.

28. Vícesložková struktura podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že thermoplastická vrstva se volí ze skupiny polyamid, polyester,

polyolefin, polyakrylonitril, polystyren, polyakrylát, polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, ethylenvinylacetát, polyurethan a kopolymery nebo směsi dvou nebo většího počtu těchto materiálů.

29. Vícesložková struktura podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že thermoplastická vrstva je tvořena polyolefinem.

30. Vícesložková struktura podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že adhezivní vrstva má tvrdost shore méně než 20 ve stupnici D a méně než 72 ve stupnici A.

31. Vícesložkový film, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvořen vícesložkovou strukturou podle nároku 1.

32. Vícesložkový film podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je orientovaný.

33. Vícesložková struktura, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvořena:
a) alespoň jednou vrstvou homopolymeru PCTFE nebo kopolymerem této látky,
b) alespoň jednou adhezivní vrstvou, přičemž tato adhezivní vrstva je tvořena základním polymerem s alespoň jednou funkční skupinou zvolenou z nenasycených kyselin nebo jejich anhydridů, aminů a epoxidových sloučenin, tato adhezivní vrstva má tvrdost shore podle ASTM D2240 méně než 25 ve stupnici D a méně než 75 ve stupnici A.
c) alespoň jednou vrstvou thermoplastického polyolefinu.

34. Vícesložkový film, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvořen vícesložkovou strukturou podle nároku 33.

22.09.00

35. Způsob zlepšení adheze halogenovaných polymerů na jiné polymery ve vícesložkových strukturách, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se mezi vrstvu halogenovaného polymeru a jiného polymeru uloží adhezivní vrstva, tvořená základním polymerem s alespoň jednou funkční skupinou zvolenou z nenasycených kyselin nebo jejich anhydridů, aminů a epoxidových sloučenin, tato adhezivní vrstva má tvrdost shore podle ASTM D2240 méně než 25 ve stupnici D a méně než 75 ve stupnici A.

Zastupuje: