

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-3703**
(22) Přihlášeno: **14.04.1998**
(30) Právo přednosti: **14.04.1998** WO 1998AU/9800255
(40) Zveřejněno: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)
(47) Uděleno: **12.07.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.08.2006**
(Věstník č. 8/2006)
(86) PCT číslo: **PCT/AU1998/000255**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/046409**

(11) Číslo dokumentu:

297 043

(13) Druh dokumentu: **B6**

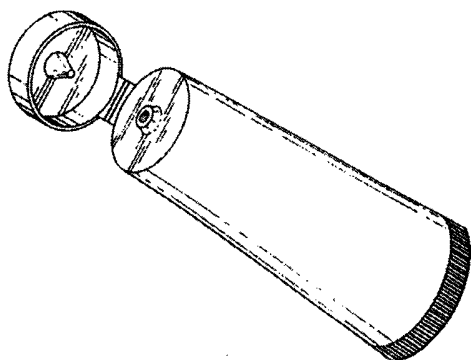
(51) Int. Cl.:
B29C 45/08 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 5589128; US 5346732; US 5015511.

(73) Majitel patentu:
JACOBS Ian Orde Michael, Mt. Eliza, AU
(72) Původce:
Jacobs Ian Orde Michael, Mt. Eliza, AU
(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby pružných tenkostěnných
výrobků**

(57) Anotace:
Při provádění způsobu výroby pružných tenkostěnných výrobků se zvolí směs polymerů mající odolnost vůči korozi za napětí větší než 10 hodin, směs polymerů se roztaví, roztavená směs polymerů se pěchuje do formy mající dutinu, která vytváří tenkostěnný výrobek mající tenkostěnnou část s tloušťkou stěny 1 mm nebo menší a v níž je tenkostěnná část v podstatě souvislá v úseku delším než 50 mm ve směru toku roztavené směsi polymerů ve formě, a z formy se vyjímá tenkostěnný výrobek vytvořený ze směsi polymerů.



CZ 297043 B6

Způsob výroby pružných tenkostěnných výrobků

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby pružných tenkostěnných výrobků vstřikováním, zejména způsobu vstřikování výrobků s tenkými částmi, jako jsou tenkostěnné trubicovité nádoby, které se používají v kosmetickém odvětví na kosmetické vody, hydratační krémy a podobně.

10

Dosavadní stav techniky

Tenkostěnné trubicovité nádoby, jako jsou ty, které se používají v kosmetickém odvětví, se v současné době vyrábějí kombinací způsobů vytlačování, vstřikování a svařování (které budou dále v tomto popisu označovány jako způsob vytlačování). Těleso tuby se vytlačuje ve formě souvislého válce, který se poté řeže na požadovanou délku, aby se vytvořilo tělo nádoby. V samostatném způsobu vstřikování se vyrábí hlavice a čelo tuby. Vstřikovaná „hlavice a čelo“ se potom přivařují k vytlačené tubě, čímž se vytvoří nádoba. Po naplnění tuby výrobkem se koncová část nádoby uzavře dalším svařovacím způsobem. Tento způsob výroby tub má řadu omezení, přičemž hlavním je vysoká cena zařízení, malý počet tvarů tub, které lze tímto způsobem zhotovit, nemožnost vytvořit různě tvarově upravený povrch anebo na něm něco vytlačit v rámci výrobního způsobu a stejně tak nemožnost včlenění dalších připojených částí/komponentů, jako jsou uzávěry, háčky, v průběhu výrobního způsobu. Výhodným polymerem pro výrobu tub je polyethylen s nízkým indexem toku taveniny (index toku taveniny je obecně menší než 2), protože ten obecně dodává vlastnosti dobrého omaku a ohebnosti, které zákazníci vyžadují, a je vhodný pro zpracování vytlačováním. Polyethylen s nízkým indexem toku taveniny nabízí navíc dostatečnou odolnost výrobku a bariérové vlastnosti, které ho dělají vhodný pro většinu výrobků, které se v současnosti balí do tub. V případech, kde jsou bariérové vlastnosti polyethylenu nevyhovující pro konkrétní aplikace, se běžně používá polyethylen (MDPE) se střední hustotou, polyethylen (HDPE) s vysokou hustotou, polypropylen (PP) a vícevrstvé polymerové fólie.

Ačkoli již bylo navrhováno vstřikování výrobků, jako jsou tenkostěnné nádoby, dosud nebylo možné vstřikovat takové výrobky, které mají relativně dlouhé a tenké části, aniž by byly tyto výrobky příliš náchylné k selhání, způsobujícimu, že se nedají komerčně nebo prakticky použít. Hlavní problémy byly spojeny s polymery, používanými k vstřikování tub, a to v tom, že způsob vstřikování válcovité nebo jinak tvarované tuby vyžaduje, aby měl polymer současně vysoký index toku taveniny, aby umožňoval tok polymeru podél dlouhé, úzké a zakřivené cesty diktované tvarem tuby bez použití nadměrných vstřikovacích tlaků, a přesto měl dostatečně dobré mechanické vlastnosti, aby byl schopen vydržet manipulaci a odolával účinkům mnoha z výrobků, které do něj budou baleny, které vyvolávají korozi za napětí. Aby se dala vytvořit tuba vstřikováním, potřebovaly by konvenční techniky to, aby měl polymer tokové vlastnosti schopné vytvářet vstřikované části s poloměry a poměrem délky k tloušťce 100 a často více. Když se nutí „standardní“ polymer k tomu, aby tek l ve formě s takovými rozměry, působí na polymer silná napětí, přičemž tato napětí se „zmrazí“ ve výrobku takto vyrobeném když se polymer rychle ochladí pod svojí teplotu krystalizace dřív než se tato napětí mohou uvolnit. Tato napětí vedou k tomu, že má tuba překvapivě odlišné a zhoršené vlastnosti vůči jiným výrobkům vstřikovaným ze stejných polymerů za méně tvrdých podmínek vstřikování.

Další napětí jsou zaváděna do těchto tub když jsou naplněny výrobkem a potom zahnuty a spojeny - nejčastěji slepováním teplem nebo ultrazvukovým svařováním. U tohoto způsobu se přehne „otevřený“ konec tuby zpět na sebe sama v úhlu až 180° tak, aby vznikl přehyb na okraji spoje. Tento přehyb je ve směru toku polymeru, přičemž tento směr je, jak bylo ukázáno, ve

směru maximálního zeslabení vstřikovaného výrobku. Tato „přehnutá a slepená“ oblast, kde se vyžaduje, aby byla tuba deformovaná, aby se docílilo slepení, je oblast vstřikované tuby, která je obzvláště náchylná k praskání působením napětí a ohybu.

- 5 Následující příklady znázorňují speciální problémy spojené s vstřikováním takových tub. Tuby byly vstřikovány za použití polymeru DuPont 2020T, který firma DuPont označuje jako „obzvláště vhodný k vstřikování uzávěrů a vytlačovaných trubic tam, kde je požadována pruž-
- 10 nost a maximální odolnost vůči korozi za napětí“. Tyto tuby byly vstřikovány jen velice obtížně, bylo zapotřebí použít velmi vysoké tlaky při vstřikování a vysoké teploty k tomu, aby se přinutil polymer 2020T k vyplnění formy. V každém výlisku docházelo ve významné míře k posunutí/ohybu jádra, bezpochyby v důsledku požadovaných extrémně vysokých tlaků při vstřikování. Navíc bylo zjištěno, že tyto tuby neměly takřka žádnou odolnost vůči ohýbání ve směru toku materiálu, takže se vyvolalo významné praskání již po méně než po pěti stlačeních tuby rukou. U těchto tub byly provedeny testy koroze za napětí a přes tvrzení o „maximální odolnosti“ vůči
- 15 korozi za napětí bylo zjištěno, že je tento materiál zcela nevhodný pro vstřikování tenkostěnných tub způsobem vstřikování.

- Další ilustrací obtíží vstřikování tub je brožura „Dow Dowlex LLDPE“, podle které má lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) mnohem lepší vlastnosti z hlediska odolnosti vůči korozi za
- 20 napětí (ČSN 64 0001, str. 8; Environmental Stress Cracking Resistance, zkráceně ESCR, tj. vznik trhlin v polymeru, vyvolaných současným působením napětí a prostředí) než ekvivalentní vysokotlaký nízkohustotní polyethylen (LDPE). V brožuře je tento rozdíl znázorněn na tom, že v jednom srovnávacím testu má Dowlex LLDPE s vysokými tokovými vlastnostmi odolnost vůči korozi za napětí v důsledku působení prostředí, kterým je olej, 80x lepší (5700 h ve srovnání s
- 25 70 h) než jak je tomu v případě vysokotlakého polyethylenu o nízké hustotě s podobnou hustotou a s podobným indexem toku taveniny. V brožuře je dále uvedeno, že při ponoření do 10% roztoku Teric při teplotě 50 °C má lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) přibližně 10x lepší odolnost vůči korozi za napětí než nízkohustotní polyethylen (LDPE) (225 h oproti 26 h). Navzdory těmto pozorováním bylo zjištěno, že když byly tyto polymery vstřikovány ve formě
- 30 tenkostěnných tub a následně byla testována odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) s použitím speciálně navržené zkušební metody k posouzení ESCR u tuby, jak Doxlex LLDPE 2517 firmy Dow, tak LD 8153 firmy Kemcor (vysokotlaký nízkohustotní polyethylen (LDPE) s podobným indexem toku taveniny a hustotou) se chovaly špatně v 10% roztoku látky Teric N9 při teplotě 50 °C a oba materiály selhaly zhruba za 20 minut, čímž se jasně ukázala jejich nevhodnost
- 35 k výrobě tub vstřikováním. Zároveň je tímto špatným výsledkem ilustrována vysoce neobvyklá a obtížná povaha výroby vstřikovaných komerčně přijatelných tenkostěnných tub.

- US 5 589 128 popisuje použití směsí ethylenových polymerů s vysokým tokem na výrobu tepelně tvářených výrobků, jako jsou tenkostěnná víčka, misky a zásobníky. V jednom příkladu je
- 40 vstřikován polymer mající index toku taveniny (I_2) 0,66 g/10 min. Výsledný vstřikovaný výrobek měl odolnost vůči korozi za napětí 10 hodin, když se měření provádělo podle ASTM D-1693.

- AU-A-19446/92 popisuje směsi z polyolefinové pryskyřice, vhodné pro použití při výrobě výrobků z plastické hmoty, jako jsou listy, tuby a lahve, kde jsou žádoucí dobré vlastnosti z
- 45 hlediska odolnosti vůči korozi za napětí. Směsi mají index toku taveniny v rozsahu 0,1 až 10.

Podstata vynálezu

- 50 Nyní bylo zjištěno, že je možné provádět způsob pružných tenkostěnných výrobků podle vynálezu tak, že se

a) zvolí směs polymerů mající dále definovanou odolnost vůči korozi za napětí větší než 10 hodin, přičemž odolnost vůči korozi za napětí se testuje tak, že se

- I) nejprve vystříkaje směs polymerů za působení vysokého stříhu a při podmínkách zkoušky tečení, které jsou podobné nebo stejné, jako ty, které mají být použity při výrobě ohebného tenkostěnného výrobku, přičemž se vytvaruje skupina proužků, která se dále zpracuje všemi úpravami následujícími po vstřikování, až do konečného výrobku, o tloušťce 0,65 mm a šířce 10 mm,
- II) proužky se přehnou zpět na sebe a připevní se svorkou 3 mm od ohybu,
- III) přehnuté proužky se ponoří do roztoku činidla způsobujícího korozi za napětí, jakým je ethoxylovaný nonylfenol, s výhodou do 10% roztoku Teric N9, což je nonylfenol ethoxylovaný 9 moly ethylenoxidu, a udržuje se při teplotě 50 °C,
- IV) pozorují se projevy z hlediska známek trhlin a
- V) dobou do porušení je doba kdy 50 % proužků vykazuje známky trhlin,

b) směs polymerů se roztaví,

c) roztavená směs polymerů se pěchuje do formy mající dutinu, která vytváří tenkostěnný výrobek mající tenkostěnnou část s tloušťkou stěny 1 mm nebo menší a v níž je tenkostěnná část v podstatě souvislá v úseku delším než 50 mm ve směru toku roztavené směsi polymerů ve formě, a

d) z formy se vyjímá tenkostěnný výrobek vytvořený ze směsi polymerů.

Všechny odkazy na odolnost vůči korozi za napětí (environmental stress cracking resistance, zkráceně ESCR) v dalším popisu a v nárocích, které následují, pokud není uvedeno konkrétně něco jiného, znamenají odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) stanovenou s použitím výše uvedené zkušební metody I až V.

Termínem „kontinuální“ budou odborníci v oboru rozumět to, že se tloušťka tenkostěnné části obecně udržuje na 1 mm nebo méně, ale jsou povoleny určité odchylky od tohoto rozměru, které vedou ke zvýšení tloušťky, například když se tento výrobek opatruje konečnou úpravou povrchu spočívající ve vytlačování, tvarovém upravování povrchu nebo vytváření reliéfu v tomto výrobku. Tloušťkou se rozumí tloušťka výše popsané vrstvy směsi polymerů, a nepatří do ní žádné dodatečně přidané vrstvy, které mohou tvořit součást multilaminátu. U aplikací, kde se směs vypěňuje, se uvádí jmenovitá tloušťka nevypěněného materiálu, která může být snadno stanovena z hustoty směsi polymerů.

Rozumí se, že termín „směs polymerů“ bude v popisu a nárocích, které následují, znamenat směs obsahující přinejmenším jeden polymer a popřípadě obsahující další složky tak, jak jsou zde popsány.

Rozumí se, že termín „kopolymer“ bude v popisu a nárocích, které následují, znamenat polymery, které v sobě obsahují dvě nebo více monomerní jednotky.

Směsi polymerů zvolené pro výrobu ohebných tenkostěnných výrobků podle vynálezu mají odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) větší než 10 hodin. S výhodou je odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) větší než 100 hodin, ještě lépe větší než 200 hodin a nejvýhodněji větší než 360 hodin. V případech, kde je ohebný tenkostěnný výrobek v podobě tuby anebo jiného zásobníku určeného pro obal směsi, jako je hydratační krém nebo šampón, které mohou být značně agresivní pro tenkostěnný výrobek a vést v průběhu času k znehodnocení jeho vlastností, je žádoucí vybrat směs polymerů mající odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) dostatečně vysokou tak, aby

byl tenkostěnný výrobek vytvořený z této směsi schopen odolávat náročnosti nepříznivým vlivům při použití přes degradační vlastnosti, vyplývající z agresivní povahy materiálů obsažených v tenkostěnném výrobku. Nižší vlastnost z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR) lze tolerovat tam, kde bude tenkostěnný výrobek používán pro balení relativně inertního materiálu.

5

Test odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR) tak, jak je definován výše, se může provádět s použitím celé řady činidel vyvolávajících trhliny za napětí. Výhodným činidlem vyvolávajícím trhliny za napětí je Teric N9 (nonylphenol ethoxylovaný 9 moly ethylenoxidu od firmy Orica Australia Pty Ltd). Je ale možné úspěšně použít i další ethoxyláty nonylfenolu. Jiná činidla vyvolávající trhliny za napětí mohou být vybrána s ohledem na požadované konečné použití výrobku. Mohou to být minerální oleje, kationtová povrchově aktivní činidla, rozpouštědla a další činidla, která budou zřejmá odborníkům v oboru.

Výše popsaný test odolnost vůči korozi za napětí (ESCR), popsaný výše, se provádí za podmínek vstřikování, které se podobají těm podmínkám vstřikování, které budou použity při výrobě tenkostěnných výrobků. Je-li například záměrem vyrábět tenkostěnný výrobek za použití vstřikování s použitím technik oscilace toku taveniny, je výhodné provádět testy vlastností z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR) na destičkách vyrobených s využitím technik oscilace toku taveniny.

20

Výše popsaný test odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) umožnil nalézt řadu polymerních směsí, které lze použít k vstřikování při výrobě tenkostěnných výrobků. Druhým aspektem tohoto vynálezu je, že se poskytuje způsob vstřikování tenkostěnného výrobku, který obsahuje kroky:

1) že se taví směs polymerů, která má hodnotu odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR) větší než 10 hodin, přičemž směs polymerů obsahuje nejméně jeden polymer a nejméně jedno kompatibilní činidlo a/nebo nejméně jedno nukleační činidlo,

2) že se vtláče roztavená směs polymerů do formy mající dutinu, která vytváří tenkostěnný výrobek mající tenkostěnnou část s tloušťkou menší než 1 mm, přičemž tenkostěnná část je souvislá v úseku delším než 50 mm ve směru toku roztavené směsi polymerů ve formě, a

3) že se z formy vyjímá tenkostěnný výrobek, vytvarovaný z směsi polymerů.

Za základ směsi, která splňuje výše uvedený test odolnost vůči korozi za napětí (ESCR) anebo která může mít funkci přinejmenším jednoho polymeru ve druhém aspektu tohoto vynálezu, je možné použít celou řadu polymerů. K těmto polymerům patří olefinové homopolymery a kopolymery, s výhodou ethylenové nebo polypropylenové homopolymery a kopolymery s alfa nebo beta olefiny s řetězcem C_3 až C_{20} a/nebo polyeny, s výhodou alfa anebo beta olefiny s řetězcem C_3 až C_8 , přičemž tyto polymery budou mít hustoty v rozmezí od velmi nízké až po vysokou hustotu (tj. hustotu v rozsahu mezi 0,85 až 0,97 g/cm³). Pro účely tohoto vynálezu jsou vhodné i kopolymery ethylenu, propylenu a butenu s koncovými vinylovými skupinami a kopolymery ethylenu, propylenu a butenu, které obsahují více než 50 % ethylenu, propylenu nebo butenu, které jsou kopolymerovány s komonomery, jako jsou methylakryláty, ethylakryláty, kyselina akrylová a kyselina methakrylová, ionomery a ABA kopolymery styrenuethylenu/butenu-styrenu. Tyto polymery lze vyrobit celou řadou způsobů, včetně vysokotlakých a nízkotlakých způsobů, s použitím celé řady katalyzátorů, jako jsou Ziegler-Nattovy katalyzátory a metaloceny, a mají molekulární struktury od lineárních až po vysoce rozvětvené, tzn. včetně nízkohustotního, středněhustotního a vysokohustotního polyethylenu. Obzvláště vhodné jsou pro účely tohoto vynálezu plastomery, „v podstatě lineární“ a rozvětvené polyethyleny nebo polypropyleny, kopolymery propylenu a ethylenu anebo jednoho či více alfa-olefinů, terpolymery ethylenu, propylenu a jednoho či více alfa-olefinů (jejichž příkladem jsou polymery Catalloy firmy Montel) a polymery a kopolymery propylenu vyrobené s použitím metalocenových katalyzátorů. Dalšími polymery, vhodnými pro použití u předmětného vynálezu, jsou polymery kyseliny polymléčné.

Bylo zjištěno, že pro účely tohoto vynálezu, tj. pro výrobu tenkostěnných výrobků a obzvláště pro výrobu ohebných tub, jsou výhodné plastomery, „v podstatě lineární polyethyleny“, metalocenové rozvětvené polyethylenové kopolymery, interpolymery propyleny a alfa-olefinu a metalocenové propylenové polymery a interpolymery. Klíčovým parametrem plastomerů, „v podstatě lineárních polyethylenů“, metalocenových rozvětvených polyethylenových kopolymerů, interpolymů propyleny a alfaolefinu a metalocenových propylenových polymerů a interpolymů je distribuce směsi, tj. rovnoměrnost distribuce komonomeru v molekulách a kolem molekul polymeru. Plastomery, „v podstatě lineární polyethyleny“, metalocenové rozvětvené polyethylenové kopolymery, interpolymery propyleny a alfa-olefinu a metalocenové propylenové polymery a interpolymery jsou obecně vyráběny s použitím metalocenových katalyzátorů, u nichž je známo, že zabudovávají komonomer velmi rovnoměrně mezi molekuly polymeru a podél molekul polymeru, které vytváří. Většina molekul konkrétního plastomeru, „v podstatě lineárních polyethylenů“, metalocenových rozvětvených polyethylenových kopolymerů, interpolymů propyleny a alfa-olefinu a metalocenových propylenových polymerů a interpolymů bude mít zhruba stejný obsah komonomeru, a v každé molekule bude komonomer distribuován statisticky mimořádně náhodně. Ziegler-Nattovy katalyzátory obecně poskytují kopolymery mající značně širší distribuci složení - konkrétně se bude distribuce komonomeru v polymerech takto vyrobených měnit v širokých mezích od molekuly k molekule a bude také méně náhodně rozdělena v dané molekule.

US 5 451 450 popisuje plastomery, jako jsou kopolymery ethyleny a alfa-olefinu (včetně kopolymerů ethyleny, alfa-olefinu a polyenu) s distribucí molekulových hmotností v poměru M_w/M_n v rozsahu 1,5 až 30, přednostně v rozsahu 1,8 až 10 a ještě výhodněji v rozsahu 2 až 4. Plastomerové polymery obsahují obecně ethylenové homopolymery a ethylenové interpolymery, nejvýhodněji s nejméně jedním alfa-olefinovým kopolymerem s počtem atomů uhlíku v řetězci C_3 až C_{20} . Pojmem „interpolymer“ se v této souvislosti používá k označování kopolymeru nebo terpolymeru apod. To znamená, že je přinejmenším jeden další komonomer kopolymerován s ethylenem na interpolymer. Alfaolefiny vhodné ke kopolymeraci s ethylenem k vytvoření plastomerů obecně obsahují 2 až 20 atomů uhlíku, s výhodou 3 až 16 atomů uhlíku, nejvýhodněji 3 až 8 atomů uhlíku. Ilustrativními, nevymezujícími příklady takových alfa-olefinů jsou propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten, 1-dodecen a podobné. Polyenové komonomery vhodné ke kopolymeraci s ethylenem k vytvoření plastomerů, vhodné pro účely tohoto vynálezu, mají 3 až 20 atomů uhlíku, s výhodou 4 až 20 atomů uhlíku a nejvýhodněji 4 až 15 atomů uhlíku. V jednom provedení je polyenem dien s 3 až 20 atomy uhlíku a může to být uhlovodíkový dien s nerozvětveným, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem. Přednostně je dienem nekonjugovaný dien. K nevymezujícím příkladům ethylen/alfa-olefinových plastomerů, vhodných pro účely podle tohoto vynálezu, patří kopolymery ethylen/buten-1, ethylen/hexen-1, ethylen/okten-1 a ethylen/propylen. K nevymezujícím příkladům terpolymerových plastomerů, vhodných pro účely podle tohoto vynálezu, patří ethylen/propylen/1, 4-hexadien a ethylen/okten-1/1, 4-hexadien.

Plastomery a „v podstatě lineární polyethyleny“ se vyrábějí hlavně s použitím metalocenových katalyzátorů. US 5 281 679 popisuje způsob výroby metalocenových homopolymerů a kopolymerů se širokou distribucí molekulových hmotností, obecně v rozmezí 3 až 30, které mají lepší pevnost v tahu a rázovou houževnatost než polymery katalyzované katalyzátory Zieglerova typu. Vyznačují se také tím, že mají v podstatě užší distribuce větvení krátkých řetězců a nižší extrakt v hexanu. Takové polymery jsou vhodné pro použití u tohoto vynálezu.

Z hlediska hustot jsou plastomery výhodné pro použití ve způsobu podle tohoto vynálezu srovnatelné s polyethyleny (VLDPE nebo ULDPE) o velmi nízké nebo ultra nízké hustotě, které jsou také kopolymery ethyleny s alfa-olefiny, jako je buten, hexen nebo okten. Obecně jsou definovány jako kopolymery ethyleny a alfaolefinu s hustotami mezi 0,86 a 0,915. Způsob výroby polyethylenů s velmi nízkou hustotou je obecně popsán v evropské patentové přihlášce EP

120 503. Plastomery, a to dokonce takové, které se vyznačují stejnou hustotou jako polyethyleny s velmi nízkou hustotou, mají vzhledem k odlišnému způsobu výroby (hlavně v důsledku použití metalocenových katalyzátorů) značně odlišné fyzikální vlastnosti. Polyethylen o velmi nízké hustotě má obecně ve srovnání s plastomerem s podobnou hustotou výrazně vyšší teplotu tání a teplotu měknutí, distribuci molekulových hmotností / velikostí vyšší než 3 a vyšší stupeň krystalinity.

Ohebné, v podstatě lineární olefinové polymery jsou popsány v řadě patentů, včetně US 5 272 236, US 5 278 272, US 5 380 810, US 5 525 695 a US 5 665 800. Za příklad lze uvést ohebný, v podstatě lineární olefinový polymer, popsáný v US 5 578 272, který má kritickou smykovou míru na začátku povrchového tvného lámání nejméně o 50 % vyšší, než je tatáž hodnota u olefinového polymeru se stejnými hodnotami I_2 a M_w/M_n . Tyto polymery také mají index zpracovatelnosti (PI) menší nebo stejný jako srovnatelný lineární olefinový polymer při stejném I_2 a M_w/M_n . Obzvláště výhodné jsou pružné, v podstatě lineární polymery obsahující ethylenové homopolymery a interpolymery ethylenu s nejméně jedním alfa-olefinovým kopolymerem s řetězcem C_3 až C_{20} . Pojmem „interpolymer“ se v této souvislosti používá k označování kopolymeru nebo terpolymeru nebo pod. To znamená, že přinejmenším jeden další komonomer je kopolymerován s ethylenem do podoby interpolymeru.

Termín „v podstatě lineární“ polymery znamená, že hlavní řetězec polymeru je substituován 0,01 až 3 větvemi s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku, nejvýhodněji 0,03 až 1 větví s dlouhým řetězcem na 1000 atomů uhlíku. Termín „lineární olefinový polymer“ znamená, že polymer nemá větve s dlouhými řetězci, jako například tradiční lineární polyethylen o nízké hustotě anebo lineární polyethylenové polymery o vysoké hustotě, vyrobené Zieglerovou polymerizací (např. US 4 076 698 a US 3 645 992).

Index distribuce rozvětvení s krátkými řetězci (Short Chain Branch Distribution Index, zkráceně SCBDI) je definován jako hmotnostní procento molekul s obsahem komonomeru uvnitř 15 % mediánu celkového molárního obsahu komonomeru. Index distribuce rozvětvení s krátkými řetězci (SCBDI) v podstatě lineárních polymerů, vhodných pro účely tohoto vynálezu, je s výhodou větší než 30 % a ještě lépe větší než 50 %.

Unikátní vlastností v podstatě lineárních polymerů podle tohoto vynálezu jsou zcela neočekávané tokové vlastnosti, kde je hodnota I_{10}/I_2 , v podstatě nezávislá na indexu polydispersity, tj. (M_w/M_n) . S tím kontrastují konvenční polyethylenové pryskyřice, které mají takové rheologické vlastnosti, že se index polydispersity zvyšuje se zvyšující se hodnotou I_{10}/I_2 . Hustota ethylenových anebo ethylen/alfa-olefinových v podstatě lineárních olefinových polymerů podle tohoto vynálezu se obecně pohybuje v rozmezí od 0,85 g/cm³ do 0,97 g/cm³, s výhodou od 0,85 do 0,92 g/cm³.

V podstatě lineární polymery, výhodné pro použití u způsobu podle tohoto vynálezu, mají zpracovatelnost v podstatě obdobnou jako vysokotlaké nízkohustotní polyethyleny (LDPE), přičemž mají podobnou pevnost a další fyzikální vlastnosti podobné jako běžné lineární nízkohustotní polyethyleny (LLDPE), ovšem bez výhody speciálních přísad zlepšujících přilnavost (např. zpracovatelské přísady jako jsou fluoroelastomery Viton od firmy DuPont).

V americkém patentu US 5 525 695 se popisuje způsob výroby „v podstatě lineárních polyethylenů“, které se vyznačují tím, že mají:

A) hustotu od zhruba 0,85 g/cm³ do zhruba 0,97 g/cm³,

B) tavný index (MI) od 0,01 g/10 min do 1000 g/10 min.

C) poměr toku taveniny I_{10}/I_2 od zhruba 7 do 20, a

D) distribuci molekulových hmotností M_w/M_n s výhodou menší než 5, zejména menší než 3,5 a nejvýhodněji od zhruba 1,5 do 2,5.

5 Pružné, v podstatě lineární olefinové polymery se mohou vyrábět s širšími distribucemi molekulových hmotností pomocí vhodného výběru katalyzátorů pro způsob polymerizace tak, jak je to popsáno v US 5 278 272. Materiál s širší distribucí molekulových hmotností vykazuje vyšší závislost na míře smyku nebo napětí ve smyku. Jinými slovy, obecně čím širší je distribuce molekulových hmotností, tím vyšší je efektivní index toku taveniny při vysokém smyku, a tudíž tím lepší jsou zpracovatelské parametry. „V podstatě lineární olefinové polymery“, plastomery a 10 metalocenové rozvětvené polyethyleny s širokou distribucí molekulových hmotností jsou obzvláště vhodné pro výrobu tub způsobem podle tohoto vynálezu.

Dále bylo zjištěno, že některé směsi polymerů obsahující nejméně jeden polymer, který je s výhodou nenasycený polymer, jako je polyvinylchlorid a polystyren, výhodněji polyolefin, ještě 15 výhodněji plastomer, „v podstatě lineární polyethylen“, metalocenový rozvětvený polyethylen nebo kopolymery polypropylenu a nejvýhodněji plastomer nebo „v podstatě lineární polyethylenový“ polymer nebo kopolymer polypropylenu mající hustotu mezi 0,87 a 0,92, přičemž polymery mají indexy toku taveniny nad 10, s výhodou nad 20 a nejvýhodněji nad 30, mohou být s přídavkem jenom nukleárních činidel jako prostředku k zlepšení odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR) použity pro výrobu tub vhodných k balení některých méně agresivních látek. Přídavek 20 kompatibilních polymerů, jako je polypropylen a polypropylenové kopolymery k nejméně jednomu polymeru, buď samotný, nebo navíc k nukleárním činidlům však obecně vede k celkově lepší odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR), a je proto výhodný.

25 Bylo zjištěno, že polymery, a obzvláště plastomery a v podstatě lineární olefiny s nadprůměrnými hodnotami I_{10}/I_2 , které jsou v podstatě nezávislé na indexu polydispersity (tj. M_w/M_n), a metalocenové homopolymery a kopolymery polypropylenu jsou obzvláště vhodné k výrobě vstřikovaných tub a jiných tenkostěnných výrobků s dobrou odolností vůči korozi za napětí (ESCR) a jiných fyzikálně chemických vlastností. Jak se o tom pojednává v US 5 281 679, 30 rozšiřování distribuce molekulových hmotností polymeru, a obzvláště polyethyleny a jeho kopolymerů, zvyšuje pevnost v tahu a rázovou houževnatost výrobků z něho zhotovených. Hlavním důvodem vysoké hodnoty I_{10}/I_2 v polymeru je přítomnost jak molekul s vysokou molekulovou hmotností, tak i molekul s nízkou molekulovou hmotností v polymeru. Má se za to, že část molekul s vysokou molekulovou hmotností významně přispívá k zlepšení odolnosti vůči korozi 35 za napětí (ESCR), zatímco část molekul s nízkou molekulovou hmotností přispívá k zlepšení zpracovatelnosti polymeru zvýšením citlivosti polymeru na smyk, čímž se umožňuje, aby byl polymer vstřikován do tvaru tub, přestože má zjevně nízký index toku taveniny polymeru (obvykle měřený jako I_2).

40 Polymery s vysokou hodnotou I_{10}/I_2 , vhodné pro předmětný vynález, se dají vyrábět řadou způsobů, k nimž patří :

- 1) že se důkladně promíchají dva nebo více polymerů o odlišných molekulových hmotnostech ve vhodném směšovací zařízení;
- 2) že se vyrobí bimodální nebo multimodální polymery s vysokou hodnotou I_{10}/I_2 pomocí „tandemových“ reaktorů; a
- 45 3) že se vyrobí bimodální nebo multimodální polymery s vysokou hodnotou I_{10}/I_2 v jediném reaktoru s použitím odpovídajících katalyzátorů.

Katalyzátory použité k výrobě bimodálních nebo multimodálních polymerů s vysokou hodnotou 50 I_{10}/I_2 mohou být vybrány k výrobě:

- 1) polymerů s širokou distribucí molekulových hmotností (např. s distribucí molekulových hmotností v rozmezí 3 až 30 tak, jak je to popsáno v patentu US 5 281 679 nebo

2) ve skutečnosti dvou nebo více polymerů, z nichž každý má buď úzkou, nebo širokou distribuci molekulových hmotností tak, jak je to žádoucí. US 5 539 076 popisuje způsob výroby bimodálních anebo multimodálních polyethylenových polymerů s hustotami mezi 0,89 a 0,97 v jediném reaktoru.

5

Dalšími polymery vhodnými k výrobě tub vstřikováním jsou silanem roubované nebo kopolymerované polymery. Tyto polymery mohou být zesíťovány po zpracování tak, že dávají vstřikovatelné/zpracovatelné, zesíťované směsi polymerů, které jsou snadno zpracovatelné a poskytují konstrukční/způsobovou pružnost relativně nízkoviskózních polymerů, zatímco se dosahuje

10

15

Dalším aspektem tohoto vynálezu je směs, jejíž všechny složky se dají smíchat v jediném kroku v extrudéru bezprostředně před vstřikováním. Směs se skládá z jednoho nebo více typů polymerů, jako jsou akryláty nebo rozvětvené, metalocenem katalyzované ethylen-alfa-olefinové plastomery, který se nechá reagovat s organosilanovou sloučeninou, jako je vinyltrimethoxysilan, v přítomnosti peroxidu, jako je dikumylperoxid, čímž se vyrábí silanem roubovaný polymer, přičemž se toto reaktivní zpracování odehrává ve válci stroje na vstřikování. Poté se právě před vstřikováním silanem roubovaného polymeru do formy přivádí do silanem roubovaného polymeru ve válci stroje na vstřikování katalyzátor, jako je dibutylidilaurát ciničitý, a mísí se s ním, aby se zajistilo důkladné promíchání katalyzátoru a roubovaného polymeru. Katalyzátor usnadňuje zesíťování silanových složek po vstřikování na hlavní řetězec polymeru v přítomnosti vlhkosti pomocí kondenzování hydrolyzovatelných silanových skupin na různých hlavních řetězcích polymeru, čímž se vyrábí nový polymer, který má vlastnosti, které jsou kombinací vlastností jednotlivých polymerů, z nichž byly silanem roubované polymery vyrobeny, jakož i vlastnosti dodávané molekulami polymeru s vyšší molekulovou hmotností, vzniklými při výše uvedeném zesíťování. Konečné vlastnosti nového polymeru lze měnit změnou poměru různých polymerů, změnou povahy jednoho anebo obou polymerů (např. použitím polymerů s dodatečnými funkčními skupinami, jako je vinylacetát, a/nebo změnou vlastností silan obsahujícího polymeru, např. změnou typu polyethylenu a/nebo typu silanu, chemicky vázaného k polymeru). Konečné vlastnosti lze dále měnit přidáváním dalších složek/přísad, jako jsou plnidla, plastifikátory a

20

25

30

35

Alternativním způsobem výroby silanem roubovaných polymerů, vhodných pro použití u tohoto vynálezu, je roubovat silan na polymer za přítomnosti peroxidu nebo jiného generátoru volných radikálů, ve vhodném reaktoru, jakým může být extrudér, a to v samostatném kroku, a zabalit

40

45

Polymer obsahující silan zpravidla obsahuje mezi 0,1 % a 15 % hydrolyzovatelného silanu. Nejběžnějšími hydrolyzovatelnými silany, používanými při výrobě silan obsahujících polymerů, jsou vinyltrimethoxysilan a vinyltriethoxysilan, ale může to být jakýkoli hydrolyzovatelný silan, který je možné zabudovat do dalšího polymeru tak, aby vznikl silan obsahující polymer.

50

Přinejmenším jedním kompatibilním činidlem je s výhodou polymer, a když je smíchán s přinejmenším jedním dalším polymerem, dává směsi mající vlastnosti, které když se směs používá k vstřikování tenkostěnných výrobků, jako jsou pružné vstřikované tuby, jsou lepší než vlastnosti původních složek nebo čistých polymerů. Přinejmenším jedno kompatibilní činidlo může být vybráno ze skupiny obsahující ethylenvinylacetát, ethylenvinylalkohol, plastifikovaný polyvinyl-

acetát a polyvinylalkohol, polyolefiny substituované alkylkarboxylem, kopolymery anhydridů organických kyselin, kopolymery obsahující epoxidovou skupinu, chlorovaný polyethylen, kopolymery ethylenpropylen-butylenu atd., polyethylen o ultra nízké hustotě, velmi nízké hustotě, nízké hustotě, střední hustotě a vysoké hustotě, polypropylen, polybutylen a jeho kopolymery, ethery polyesteru, polyetherestery (jako je řada Hytrel firmy DuPont), kopolymery akrylonitrilu a methakrylátu, blokové kopolymery se styrenovými koncovými bloky, poloestery, polyethyleny roubované aminosilanem a alkoxyasilanem, vinylové adiční polymery, styren-butadienové blokové kopolymery, polyolefiny roubované kyselinou, polyolefiny roubované vinylpyrrolidinem, blokové kopolymery dvojsytných monomerů, propylen roubovaný nenasycenými estery, modifikované polyolefiny obsahující amidové, epoxidové, hydroxylové anebo C₂ až C₆ acyloxy funkční skupiny a další polymerní kompatibilizátory vhodné pro použití s polyolefiny, částice pokryté kteroukoli z výše uvedených látek a směsi těchto látek. U výše uvedených kompatibilních činidel jsou funkční skupiny obecně včleněny do modifikovaného polyolefinu jako část nenasyceného monomeru, který je buď kopolymerován s olefinovým monomerem, anebo naroubován na polyolefin do podoby modifikovaného polyolefinu.

K polyolefinům substituovaným alkylkarboxylem mohou patřit substituované polyolefiny s karboxylovými skupinami odvozenými od kyselin, esterů, anhydridů anebo jejich solí. Ke karboxylovým solím patří neutralizované karboxylové kyseliny a tato skupina je často označována jako ionomery (např. Surlyn). K obvyklým kyselinám, anhydridům a esterům patří kyselina methakrylová, kyselina akrylová, kyselina ethakrylová, glycidylmaleát, 2-hydroxyakrylát, diethylmaleát, maleinanhydrid, kyselina maleinová, estery dikarboxylových kyselin atd. K výhodným látkám patří kopolymery ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny, jako jsou polyethylenmethakrylová kyselina, polyethylenakrylová kyselina a jejich soli.

Ke kopolymerům anhydridů organických kyselin patří kopolymery maleinanhydridu a stejně tak kopolymery cyklických anhydridů.

Jako kompatibilní činidla jsou též vhodné sloučeniny poly-2-oxazolinu a fluoroelastomery. Výhodné je včlenění 1 až 40 % a nejlépe 2 až 20 % poly-2-oxazolinových sloučenin. Tato kompatibilní činidla zlepší přilnavost polyethylenové směsi k různým látkám, což může být vhodné např. při vytváření potisku nebo lepení štítků. Kompatibilizační činidlo obsahuje alfaolefinový kopolymerový substrát, roubovaný množstvím monovinylidenového aromatického polymeru. Alfa-olefinový kopolymerový substrát je s výhodou terpolymer ethyleny, propyleny a nekonjugovaného diolefinu. V postupu podle tohoto vynálezu patří k vhodným kompatibilním činidlům také mnoho kopolymerů ethyleny. Jako kompatibilní činidla se dají u předmětného vynálezu například použít jednomístně katalyzované polymery, jako je polyethylen katalyzovaný metalocenem.

K polypropylenům vhodným za kompatibilní činidla pro potřeby tohoto vynálezu může patřit izotaktický, syndiotaktický a ataktický polypropylen a syndiotaktický polypropylen o různých indexech toku taveniny, hustotách a krystalinitách, které budou mít vliv na požadované vlastnosti výrobků, u výrobků získaných způsobem podle tohoto vynálezu. Obzvláště při smíchání s nízkomolekulárními plastomery bude celá řada polypropylenových polymerů o velmi širokém rozsahu indexů toku taveniny (1 až více než 200), hustotách a krystalinitách dávat směsi vhodné pro použití u způsobu podle tohoto vynálezu.

K polyethylenům vhodným jako kompatibilní činidla pro použití u způsobu podle tohoto vynálezu mohou patřit polyethyleny o různých hodnotách indexu toku taveniny, hustotách a krystalinitách, které budou dávat požadované vlastnosti u výrobků, získaných způsobem vstřikování podle tohoto vynálezu. Patří sem polyethylen s velmi nízkou, nízkou, střední a vysokou hustotou, a to obzvláště při smíchání s plastomery s nízkou molekulovou hmotností, v podstatě lineární polyethyleny a metalocenové, rozvětvené polyethylenové polymery. Ke vzniku směsí vhodných pro

použití u způsobu podle tohoto vynálezu je vhodná celá rada polyethylenových polymerů o velmi širokém rozsahu hodnot indexu toku taveniny (1 až více než 200), hustotách a krystalinitách.

5 K vytvoření kopolymerů propylenu lze použít mnoho monomerů na kopolymerování s propylenem. Mnoho z těchto kopolymerů lze použít jako kompatibilní činidla vhodná pro potřeby tohoto vynálezu. K příkladům těchto kopolymerů ethylenu s propylenem patří produkty SMD6100P a XMA6170P od firmy Montell. K dalším příkladům polypropylenových kopolymerů patří produkty Catalloy KS-084P a KS-357P od téže firmy - tyto výrobky jsou zřejmě terpolymery propylenu, ethylenu a butenu. Stejně tak lze použít i další podobné kopolymery anebo terpo-
10 lymery.

Obzvláště výhodnými kompatibilními činidly se jeví být ionomery, a to při kombinování s plastomery, v podstatě lineárním polyethylenem a rozvětvenými polyethyleny. Ionomery jsou obvykle kopolymery ethylenu a akrylové anebo methakrylové kyseliny, které byly neutralizovány
15 kovovými ionty, jako je sodík, lithium anebo zinek. Jedna skupina ethylenových kopolymerů, nazývaná ionomery, je reprezentována produktem Surlyn, vyráběným firmou DuPont. Ionomery mají tendenci chovat se při obvyklé teplotě podobně jako zesíťované polymery, přičemž jsou tuhé a pevné, presto je však lze zpracovávat při zvýšených teplotách. obzvláště výhodná je směs plastomeru a ionomeru. Takové směsi dávají polymery se zvýšenými bariérovými vlastnostmi.

20 K blokovým kopolymerům dvojsytných monomerů mohou patřit blokové kopolymery dvojsytných fenolových monomerů, karbamátový prekurzor a polypropylenoxidová pryskyřice.

Kompatibilní činidlo se používá při nejmenším v takovém množství, aby zlepšilo vlastnosti
25 směsi polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi trhlin za napětí. Běžné testy odolnosti vůči korozi za napětí mají malou cenu při odhadu chování konkrétních polymerních směsí při výrobě tenkostěnných výrobků, jakými jsou tuby. Bez návaznosti na nějakou teorii se má za to, že vstřikování tenkostěnných výrobků, jakými jsou tuby, zavádí do výlisků a zmrazuje ve výliscích zvláštní napětí. Stupeň a orientace napětí ve výrobcích, jako jsou vstřikované tuby, vede k tomu,
30 že jsou citlivé z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí. Aby bylo možno demonstrovat zvýšení odolnosti vůči korozi za napětí v důsledku způsobu podle tohoto vynálezu, byla vyvinuta výše uvedená testovací metoda.

Při určitých složeních směsi stačí použít kompatibilní činidlo v množství 2 % anebo menším
35 k tomu, aby došlo ke zvýšení odolnosti vůči korozi za napětí u směsi polymerů vůči odolnosti vůči korozi za napětí u plastomeru.

Kompatibilní činidlo je též možné použít v dávce vyšší, než je dávka požadovaná ke kompatibilizaci směsi polymerů k zlepšení jejích viskozitních parametrů k optimalizování vstřikovacích parametrů směsi polymerů a/nebo obecných vlastností výlisku, jako je jeho měkkost a ohebnost. Kompatibilní činidlo se obvykle používá v množství od zhruba 2 do zhruba 98 hmotn.
40 % směsi polymerů, ačkoli v některých směsích polymerů je možné použít dávky menší. Optimální množství použité v konkrétní směsi bude záviset na požadovaných vlastnostech a může být určeno experimentálním postupem. Dále bylo zjištěno, že použití množství kompatibilního činidla většího, než je nezbytné, pro zvýšení odolnosti směsi polymerů vůči korozi za napětí často umožní zlepšení takových vlastností směsi, jako je pevnost v roztržení, rázová houževnatost, bariérové vlastnosti, chemická odolnost, zpracovatelnost a omak výrobku. Například použití procentního množství polypropylenu většího, než je nezbytně nutné pro zvýšení odolnosti vůči
45 korozi za napětí na požadovanou hodnotu, může zlepšit chemickou odolnost a snížit poměr vodní páry a poměr propustnosti pro vodu u směsi polymerů ve srovnání s obdobnými směsmi polymerů, obsahujícími pouze nezbytně nutné množství polypropylenu pro zvýšení odolnosti vůči korozi za napětí. Dále bylo zjištěno, že použití většího než nezbytně nutného množství kompatibilního činidla může umožnit zabudování větších procentních objemů jiných polymerů, než jak by to jinak odpovídalo tomuto vynálezu. Použití kompatibilního činidla v těchto větších množ-

stvích může takto umožnit použití většího než obvykle možného množství takových prospěšných látek, jako jsou jinak zásadně nekompatibilní nylony a ethylenvinylalkohol s následným zlepšením takových vlastností, jako je pevnost v roztržení a rázová houževnatost, bariérové vlastnosti, chemická odolnost a omak výrobku.

5

Do polymerních směsí podle tohoto vynálezu mohou být včleněny bariérové pryskyřice. Mezi bariérové pryskyřice, které je možné kompatibilizovat s přinejmenším jedním polymerem, patří: kondenzační polymery, jako jsou polyamidy a polykarbonáty a různé estery, jako je polyethylen-tereftalát (PET), polybutylentereftalát (PBT), polyethylen-naftalát (PEN), polyvinylchlorid (PVC), polyvinylidenchlorid (PVDC), ethylenvinylalkohol (EVOH), polyvinylalkohol (PVOH), ethylenvinylacetát (EVA), EMA, EMAA, EEA, ionomery, monovinylidenové aromatické polymery a kopolymery, kopolymery ethylenu, propylenu a butylenu, chlór-sulfátovaný polyethylen, polyisopren a polychloropren, polyalkalen-fenylester a ester etheru, fenylformaldehyd, polyakrylát, ethery polyesteru; kopolymery akrylonitrilmethakrylátu, polyakrylonitril, polyurethan a polyacetyly. Bude výhodné, že některé bariérové polymery budou více nebo méně kompatibilní s nejméně jedním polymerem, než s ostatními. například ethylenvinylalkohol s dostatečně vysokým obsahem ethylenu bude kompatibilní s přinejmenším jedním polymerem, a to obzvláště tehdy, bude-li tento polymer kopolymerem ethylenu v podobě plastomeru, zatímco ethylenvinylalkohol s relativně nízkým obsahem ethylenu bude v podstatě nekompatibilní. Bariérové vlastnosti polymerních směsí podle tohoto vynálezu se mohou dále zvýšit přidáním přísad, schopných reagovat se škodlivými chemickými látkami nebo absorbovat škodlivé chemické látky, jako je kyslík a jiné plyny.

Do směsi polymerů může být včleněna řada dalších přísad. Mezi příklady dodatečných přísad patří další polymery, pigmenty, barviva, plnidla, antioxidanty, plastifikátory, látky chránící před vlivem ultrafialových paprsků, činidla upravující viskozitu, činidla schopná reagovat se škodlivými látkami nebo absorbovat škodlivé látky, jako je kyslík a jiné, mezi nimi látky k usnadnění vyjímání výlisků z forem a modifikátory pevnosti taveniny. Tyto přísady lze přidat do jedné složky nebo do více složek směsi polymerů jako celek před vstřikováním s cílem upravit vlastnosti směsi polymerů podle specifických aplikací nebo k docílení specifických účinků v koncovém výrobku.

Aby bylo možné získat požadované bariérové vlastnosti při použití v zásadě nekompatibilního polymeru a bez předběžné orientace polymerů před vstřikováním, dává se přednost tomu, aby byl index toku taveniny disperzní fáze poněkud vyšší než index toku taveniny kontinuální fáze za téže míry smykového napětí. Konkrétně bariérová pryskyřice (obvykle disperzní fáze) má s výhodou index toku taveniny 1,1 x až 3,5 x větší než je index toku taveniny kontinuální fáze. Má se za to, že pro dosažení optimálních bariérových vlastností by se měly kapičky disperzní fáze při vystavení napětím souvisejícím se způsobem vstřikování zdeformovat do podoby plátek (lamelových struktur). Je-li však index toku taveniny disperzní fáze výrazně nižší než index toku taveniny souvislé fáze, kapičky disperzní fáze budou mít tendenci vzdorovat zdeformování a nevytvářejí lamelové struktury, požadované pro optimální bariérové vlastnosti. Na druhé straně, je-li index toku taveniny disperzní fáze větší než index toku taveniny souvislé fáze, bude mít disperzní fáze větší tendenci rozptýlit se za napětí ve střihu při míchání, což povede k jemnější disperzi a vytváření menších plátek bariérového materiálu, čímž se zhorší funkčnost z hlediska bariérových vlastností. Je též výhodnější, aby nebyla směs polymerů, včetně bariérového polymeru, vystavována před samotným vstřikováním většímu míchání, než jak je to nezbytné k dosažení stavu rovnoměrného promíchání. Nadměrné napětí ve střihu může vést k snížení bariérových vlastností. Odborník v oboru dokáže stanovit požadovanou míru míchání, nutnou k získání optimální rovnováhy vlastností. Další výhodou vytváření těchto lamelových struktur v polymerních směsích podle tohoto vynálezu je schopnost zkonstruovat formu tak, aby se usnadnil tok roztaveného polymeru napříč formou i přímo dolů do jádra. Má se za to, že taková konstrukce formy usnadňuje biaxiální napínání bariérových materiálů tak, aby se vytvářely lamelové struktury, což dále zlepšuje bariérové vlastnosti vstřikovaných výrobků.

Dalším způsobem, kterým lze zlepšit lamelovou/vícevrstvou strukturu polymerů pro použití podle tohoto vynálezu, je předběžným uspořádáním polymerů směsi do složeného proudu a vstřikováním tohoto proudu do formy k vytváření výrobků skládajících se z samostatných, obecně rovinných a rovnoběžných vrstev. Toho může být dosaženo řadou způsobů, včetně současného vytlačování složeného proudu samostatných, obecně rovinných a rovnoběžných vrstev různých polymerních složek směsi podle tohoto vynálezu, je-li to nutné nasměrováním tohoto složeného proudu k vytvoření druhého složeného proudu, majícího zvýšený počet vrstev o v podstatě jednotné tloušťce a potom přímým vstřikováním konečného proudu tak, aby se vytvořil vícevrstvý plastový výrobek.

V zvláště výhodného provedení tohoto vynálezu obsahuje směs polymerů nejméně jeden plastomer a nejméně jeden ionomer. Do těchto polymerních směsí může být výhodně zabudován další polymer, který propůjčuje směsi bariérové vlastnosti. Například včleněním nylonu do podobné směsi a volbou vhodných směšovací a vstřikovací podmínek lze podstatně snížit propustnost plastomeru pro plyn a uhlovodík. Má se za to, že vysoký stupeň směrové orientace, způsobený způsobem vstřikování, přispívá k získání velmi žádoucích bariérových vlastností, které se dají dodat přidáním nylonu a dalších v podstatě nekompatibilních polymerů. Nylon sám musí být natažen a zorientován tak, aby vytvořil lamelové struktury, aby se optimalizovaly bariérové vlastnosti. Tím, že se zabuduje nylon do směsi plastomeru a ionomeru může být tato směs vstřikována tak, že se vytvářejí komponenty s bariérovými vlastnostmi, o nichž se má za to, že byly odvozeny od nylonu se současným zachováním odolnosti vůči korozi za napětí.

Bez snahy o spojení s nějakou teorií bylo zjištěno, že přinejmenším jeden polymer má zřejmě schopnost interakce s přinejmenším jedním kompatibilním činidlem, čímž jsou vlastnosti tohoto nejméně jednoho polymeru a tohoto nejméně jednoho kompatibilního činidla výrazně a neočekávaně změněny tak, aby umožňovaly, aby byla takto vyrobená směs polymerů vhodná pro výrobu tenkostěnných výrobků.

Má se za to, že touto interakcí mezi přinejmenším jedním polymerem a přinejmenším jedním kompatibilním činidlem vznikají uvnitř vstřikovaných výrobků oblasti, které lze považovat za „spoje“. Tyto „spoje“ zřejmě absorbují anebo rozptylují napětí ve výrobcích zhotovených z této směsi polymerů. Přítomnost těchto „spojů“, rozptýlených uvnitř výrobků, má zřejmě za následek absorbování anebo rozptýlení napětí, které by jinak vedlo k zhoršení fyzikálních vlastností. Má se za to, že tyto tak zvané „spoje“ jsou výsledkem působení jednoho anebo více z následujících mechanismů:

(I) výsledkem interakce polymeru a kompatibilního činidla je zvýšení počtu amorfních oblastí uvnitř polymeru,

(II) výsledkem interakce polymeru a kompatibilního činidla je výrazné místní snížení krystalinity, tj. relativně amorfních oblastí, na rozhraní mezi polymerem a kompatibilním činidlem, a

(III) výsledkem interakce polymeru a kompatibilního činidla sice není snížena krystalinita a tudíž více amorfních oblastí, nicméně na rozhraní mezi polymerem a kompatibilním činidlem vzniká oblast s větší schopností absorbovat nebo rozptylovat napětí.

Konkrétně bylo zjištěno, že je-li přinejmenším jedním polymerem homopolymer anebo kopolymer ethylenu a plastomerem s výhodou nebo v podstatě lineární polyethylen, je uvedený polymer schopný interakce s propylenem a mnoha jeho kopolymery, přičemž dochází ke snížení krystalinity tohoto polymeru. Má se za to, že polymery propylenu působí jako krystalizační činidla přinejmenším pro jeden polymer a tím zvyšují počet amorfních oblastí uvnitř tohoto přinejmenším jednoho polymeru. DSC analýza ukazuje, že také působí tak, že značně snižují celkovou krystalinitu polymeru ethylenu a obzvláště plastomerů a v podstatě lineárních polymerů polyethylenu. Má se dále za to, že tyto amorfní oblasti, spolu s účinky rozhraní mezi přinejmen-

ším jedním polymerem a polymerem propylenu, způsobují snižování nebo dispergování napětí, vznikajících při vstřikování ve výlisku, čímž zvyšují jeho odolnost vůči korozi za napětí. Zároveň je v důsledku interakce přinejmenším jednoho polymeru a přinejmenším jednoho plastomeru anebo v podstatě lineárního polyethylenu výrazně snižována krystalinita přinejmenším jednoho plastomeru.

Má se za to, že mnoho polymerních směsí vytváří souvislou lamelovou strukturu a že rozhraní mezi přinejmenším jedním polymerem a přinejmenším jedním kompatibilním činidlem je charakterizováno důkladným promícháním přinejmenším jednoho polymeru a přinejmenším jednoho kompatibilního činidla na mikroskopické úrovni. Jinými slovy řečeno, má se za to, že přinejmenším jedno kompatibilní činidlo působí jako interakční plnidlo. Má se za to, že důsledkem tohoto důkladného promíchání mezi přinejmenším jedním polymerem a přinejmenším jedním kompatibilním činidlem je zkvalitnění celkových vlastností směsi polymerů. Obzvláště jsou-li tímto přinejmenším jedním polymerem plastomery o nízké molekulové hmotnosti a v podstatě lineární polyethyleny, tak jiné polymery, které byly dříve považovány za v podstatě nekompatibilní s polyethylenem, mohou být nyní kompatibilizovány, přičemž jejich směsi mají řadu vlastností, které umožňují komerčně přijatelnou výrobu dosud takto komerčně nedostupných výrobků.

Bylo zjištěno, že mnohé sloučeniny známé schopností vytvářet krystalizační jádra polymerů, obzvláště olefinových polymerů a kopolymerů a speciálně polymerů a kopolymerů ethylenu, zlepšují vlastnosti polymerů vhodných pro účely tohoto vynálezu z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí.

Podle povahy individuálního polymeru nebo polymerů, nukleační činidla samotná (tj. bez přidání kompatibilních činidel) jsou schopná zvýšit vlastnosti polymeru nebo polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí na úroveň, která umožňuje použitelnost tohoto polymeru nebo polymerů pro výrobu vstřikovaných tub. Má se za to, že nukleační činidla zvyšují vlastnosti polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí při výrobě tub tím, že umožňují vytváření většího počtu malých krystalů, než jak by tomu bylo bez nich. Přítomnost těchto větších množství malých krystalů má za následek zvýšení počtu amorfních oblastí uvnitř polymeru, které jsou schopné absorbovat anebo rozptylovat napětí vzniklá ve výstřicích tub při vstřikování - a tím zvýšit vlastnosti z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí a odolnost proti ohýbání produktu. K nukleačním činidlům vhodným pro použití při výrobě tub patří anorganické látky, jako je mastek, slída, sloučeniny různých kovů, jako jsou oxidy a silikáty, jakož i různé organické látky, včetně různých barviv a pigmentů. Nejlepších výsledků se však při vstřikování tub dosahuje když se nukleační činidla použijí v součinnosti s kompatibilními polymery.

Bylo zjištěno, že sloučeniny známé schopností snižovat teplotu skelného přechodu (T_g) přinejmenším jednoho polymeru podle tohoto vynálezu, obzvláště polymerů a kopolymerů olefinu a speciálně polymerů a kopolymerů ethylenu, zvyšují vlastnosti polymerů pro použití u předmětného vynálezu z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí. Podle povahy individuálního polymeru nebo polymerů jsou samotná činidla snižující teplotu (T_g) skelného přechodu (tj. bez přidání kompatibilních činidel, nukleačních činidel nebo „činidel vysoké tepelné hustoty“) schopna zvýšit vlastnosti polymeru nebo polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí na úroveň, která umožňuje polymeru nebo polymerům, aby byly použitelné pro výrobu vstřikovaných tub. Má se za to, že činidla snižující teplotu (T_g) skelného přechodu zvyšují vlastnosti polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí u polymerů při výrobě tub tím, že účinně zvyšují dobu, kterou polymer potřebuje k zchlazení do krystalického stavu, čímž se prodlužuje doba která je k dispozici k přerovnávání molekul polymeru tak, aby se snížilo napětí ve výliscích. Výlisek tedy není vystaven takovým vnitřním napětím, jak by tomu bylo, kdyby nebyla snížena jeho teplota (T_g) skelného přechodu, a výsledkem je vylisovaný produkt mající lepší vlastnosti z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí. Vhodným činidlem snižujícím teplotu (T_g) skelného přechodu je polypropylen. Nejlepších výsledků se však při vstřikování tub dosahuje výhodným použitím

čínidel na snižování teploty (T_g) skelného přechodu v součinnosti s kompatibilními činidly, pokud není kompatibilním činidlem samo činidlo pro snížení teploty (T_g) skelného přechodu.

5 Poly-2-oxazolinové sloučeniny a fluoroelastomery jsou také vhodné k použití jako kompatibilní polymery. Zabudování 1 až 40 %, nejvýhodněji 2 až 20 % poly-2-oxazolinových sloučenin zlepšuje vlastnosti polymerů z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí (viz patent US 4 474 928). Tyto kompatibilní polymery také zvyšují adhezi polyethylenové směsi k různým substrátům, čímž může být zvýšena jejich použitelnost při přípravě polyethylenu k potíštění nebo opatření štítky.

10

Ačkoli zlepšené vlastnosti z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí u aditiv, jako jsou nukleační činidla a činidla snižující teplotu (T_g) skelného přechodu, nemusí být nijak výrazné u „normálních“ výlisků, má se za to, že u výlisků jako jsou tenkostěnné tuby, ve kterých je polymer vystaven rychlému ochlazování, vysokým rychlostem vstřikování a vysokým tlakům při vstřikování, 15 dlouhým, úzkým drahám toku a poloměrům (a výsledným vysokým úrovním vyvolaných napětí) mohou být tyto účinky výrazné i při nízkých úrovních přidávání přísad. Bylo zjištěno, že tyto přísady mohou zvyšovat vlastnosti z hlediska odolnosti vůči korozi za napětí u určitých polymerů v tom rozsahu, že nejméně jeden polymer a dostatečné množství aditiv samotné může být vhodné pro výrobu vstřikovaných výrobků.

20

Podle dalšího provedení tohoto vynálezu může být do přinejmenším jednoho polymeru zabudováno přinejmenším jedno kompatibilní činidlo. například polymer mající monomery zabudovávající skupiny kompatibilizátoru mohou být kopolymerovány s jinými monomery k vytvoření kompatibilizovaného polymeru. Například monomer obsahující skupinu methakrylové kyseliny 25 může být přidán do polymerační směsi přinejmenším jednoho polymeru k vytvoření kompatibilizovaného plastomeru. Obdobně může být kompatibilizační skupina naroubována na polymer. Polymer, na který se kompatibilizační činidlo naroubovává, je plastomer nebo v podstatě lineární polyethylen.

30

Směs polymerů může být připravena vytlačováním některých nebo všech složek směsi polymerů a výsledným přerušovaným vytlačováním použitým u způsobu vstřikování podle tohoto vynálezu. Obdobně může být směs polymerů dodávána v podobě samostatných složek a promíchávána před a během tavení směsi polymerů v postupu podle tohoto vynálezu.

35

Směs polymerů může být tavena jakýmkoli vhodným způsobem. Je obzvláště vhodné, aby byla směs polymerů tavena v běžném stroji na vstřikování, kde šnek otáčející se ve vyhřívaném plášti jak taví směs polymerů, tak pěchuje roztavenou směs polymerů do formy. Výrobky vytvarované ze směsi polymerů se dají snadno vyjmát z formy běžnými prostředky.

40

Způsob vstřikování podle tohoto vynálezu umožňuje vyrábět vstřikované výrobky s překvapivě tenkostěnnými částmi za zachování mechanických vlastností směsi polymerů. Bylo zjištěno, že se dají vstřikovat výrobky s příčnými průřezy i tak tenké, jako je 0,3 až 0,7 mm. Takové tenkostěnné výrobky mohou mít tenké stěny po délce větší než 50 mm. Tyto výrobky lze snadno vyrábět, aniž by docházelo k podstatnému zhoršení mechanických vlastností plastické hmoty.

45

Směsi polymerů podle tohoto vynálezu, které umožňují vstřikování výrobků majících tenkostěnné části, poskytují řadu výhod, které byly dosud nedosažitelné z důvodu technických omezení. Tato technická omezení jsou nejlépe patrná při výrobě tenkostěnných tub. Tyto tuby, které jsou komerčně velmi důležité, jsou vytlačovány a tím se vylučuje použití řízení a změny tloušťky 50 stěn, aby se umožnila výroba tub majících řízenou a proměnlivou tloušťku stěn. Tento vynález umožňuje výrobu tenkostěnných výrobků, kde mohou mít tenkostěnné části řízenou a proměnlivou tloušťku. Například v jednom provedení vstřikované tuby se může tloušťka stěn tuby měnit podél její délky. Tloušťka stěny může být větší u hrdla tuby, čímž se zvyšuje ohebnost směrem k opačnému konci. Předmětný vynález rovněž umožňuje vytvoření vytlačeného vzoru na tenkých

stěnách tuby. Vytlačený vzor může mít podobu loga firmy, ochranných známek, různého textu, jakož i tvarově upraveného povrchu nebo konečné úpravy povrchu, jako je zrnitost kůže nebo zvlnění.

5 Další výhodou tohoto vynálezu, která dosud nebyla z technických důvodů uskutečnitelná, je použití opatřování štítkem „uvnitř formy” pro dekorování tenkostěnných tub. Vytlačené tuby nemohou být zdobeny opatřováním štítky uvnitř formy, což tedy vyžaduje, aby se opatřování štítky u takových tub provádělo jako oddělená a nákladná operace. Tuby vyráběné podle před-
10 mětného vynálezu mohou být opatřeny štítkem uvnitř formy během vstřikovacího procesu v jedné operaci, čímž se lze vyhnout oddělené a nákladné další výrobní operaci. Umístění štítků do dutiny se dá dosáhnout řadou prostředků, včetně umístění štítku na jádro když je forma otevřená, forma se uzavře a poté se štítek přemístí z jádra do dutiny řadou prostředků těsně před vstřikováním polymeru, aby se vytvořila tuba opatřená štítkem ve formě.

15 Další výhodou předmětného vynálezu je možnost nanesení bariérové vrstvy na celé nebo na část jádra formy předtvarováním bariérové vrstvy, která se přenáší na vytvarovaný výrobek během tvářecího procesu, aby se tuby vyráběné podle předmětného vynálezu opatřily zlepšenou bariérou nebo jinými výhodnými vlastnostmi. Další výhodou tohoto vynálezu je možnost nanesení povlaku buď na jádro, nebo dutinu formy nebo na obojí před tvářením, přičemž povlak se během
20 tvářecího procesu následně přenesení na příslušný povrch výlisku. Tímto způsobem je možné nanášet povlaky na vnější nebo vnitřní povrch tub, vyráběných způsobem podle tohoto vynálezu. Tyto povlaky mohou mít řadu funkcí, včetně funkce dekorativní anebo bariérové.

Výroba tenkostěnných výrobků způsobem vstřikování podle tohoto vynálezu dále umožňuje
25 použití nejrozličnějších tvarů a uspořádání výrobků, které byly dosud neproveditelné z důvodů technických obtíží při výrobě tenkostěnných výrobků. Opět s odkazem na příklad tenkostěnné tuby lze do konstrukce zabudovat různé druhy uzávěrů, háčků anebo víček. Zabudování takových přídatných dílů by vyžadovalo vyrobít oddělené díly a následně je přivařovat nebo jinak připojovat k tubám, což by podstatně zvyšovalo celkové náklady na tubu. Podle předmětného
30 vynálezu dovoluje použití vhodných konstrukcí nástrojů a/nebo zařízení na dvojité vstřikování výrobu tub v jednom kroku. Integrální součástí tub jsou přitom uzávěry, háčky, klapky nebo jiné přídatky, vytvořené ze stejného nebo z odlišného polymeru.

Standardní nástroje na výrobu tub mohou být doplněny o řadu úprav, které usnadňují výrobu
35 spojených výlisků tuby a přídatků, zejména spojení tuby s uzávěrem. Takové spojené výlisky tuby s uzávěrem mohou mít, pokud je to žádoucí, širokou škálu současně vytvarovaných závěsů (včetně živých závěsů), dávkovacích výpustí a jiných výhodných prvků, které jsou současně vytvářeny během tvářecího procesu. V případech, kde je polymer používán k výrobě skupiny tuba/uzávěr nedostatečně tuhý k tomu, aby umožnil vytvarovat z něj i konvenční závěs se
40 „samouzavíráním” nebo k uzavření zaklapnutím, může být závěs samotný zkonstruován s poloměrem. Pokud má polymer dostatečnou elasticitu, poloměr spolu s elasticitou polymeru by měl umožnit uzavření víčka zaklapnutím.

Doplňkovou výhodou způsobu podle tohoto vynálezu je, že s umožněním výroby tub se
45 speciálními obrysy, uzpůsobenými k nasazení doplňků, se umožňuje relativně laciné a snadné připevnění dalších prvků příslušenství, jako jsou samotěsnicí ventily. Obvyklé provedení tuby se samotěsnicím uzávěrem se skládá z nejméně čtyř a často pěti samostatných částí dvoudílné tuby (těleso tuby a hlavice/čelo), tělesa uzávěru, samotěsnicího ventilu, prostředku k upevnění ventilu k tělesu a často z protektoru pro ventil, který brání úniku obsahu zvláště při balení a přepravě do
50 maloobchodní sítě. Přinejmenším třídílný samotěsnicí uzávěr je sestavován odděleně a poté se připevní k tubě. Způsob podle tohoto vynálezu umožňuje výrobu jednotky tuba/přijímací část pro ventil/překlápěcí protektor, k němuž lze snadno připevnit ventil a prostředek k zachycení. Tím se snižuje počet dílů, které je potřeba vyrobít, jakož i složitost a počet kroků montážního procesu. To výrazně snižuje náklad na jednotku tuba/uzávěry.

- V dalším provedení umožňuje použití přinejmenším jednoho kompatibilního polymeru podle tohoto vynálezu výrobu výrobků jako jsou tuby, které mohou být vybaveny ochrannými nebo bariérovými povlaky, nanášenými přímo na vnitřní a/nebo vnější tenkostěnné části, a to bez potřeby předběžného ošetření, jako je koronovým výbojem nebo úpravou plamenem. Například včleněním polyoxazolinových sloučenin lze zvýšit adhezi laků až do takové míry, že se eliminuje potřeba takového předběžného ošetření. To může být obzvláště výhodné v případě kontejnerů na přechovávání potravin anebo látek, které pro své uložení potřebují speciální povlaky.
- Obdobně mohou být vhodné bariérové a jiné povlaky nanášeny běžnými způsoby, jako namáčením, nastříkáním, potiskem, parním anebo vakuovým naparováním, přičemž vakuové naparování je obzvláště vhodné k nanášení vysoce bariérových materiálů, jako jsou kovové anebo nekovové oxidy/nitridy (např. oxid křemíku) anebo fluor, stejně jako uhlík a/nebo organické radikály s užitečnými vlastnostmi. Navíc některé povlaky, jako povlaky vytvořené reakcí polymeru tuby s fluorem, mohou dále reagovat s monomery obsahujícími různé prospěšné funkční skupiny a tak dále zvýšit své vlastnosti. Například monomery obsahující hydroxyl mohou reagovat s fluoridovaným polyethylenovým povlakem s následným vznikem povlaku, obsahujícího hydroxyl.
- Tuby se již svou povahou vyznačují tenkými, měkkými a ohebnými stěnami. Nedostatečná tuhost těchto výlisků znesnadňuje jejich vyjmutí z jádra formy normálními mechanickými prostředky běžnými při vstřikování a tváření lisováním a procesech jako jsou snímání desky anebo hroty injektoru, aniž by se způsobilo potenciální poškození výlisků. Další nevýhodou je pomalé vyjímání výlisků, které je často nutné k minimalizaci pravděpodobnosti poškození tub při vyjímání.
- Bylo zjištěno, že použitím stlačeného plynu, pomáhajícího při vyjímání výlisků, se snižuje možnost poškození tub při vyjímání a zároveň se tím vyjímání urychluje. Když se vytvořila tuba v dutině formy a ztuhla natolik, aby se dala vyjmout z dutiny formy, samčí a samičí část formy se oddělí tím, že samčí jádrová část sklouzne teleskopicky ze samičí části. Současně nebo následně se může výlisek tuby oddělit vpuštěním stlačeného plynu z vnitřní části samčí jádrové části, přičemž stlačený plyn se nechá působit na vnitřní povrch koncové části vylišované tuby, nejlépe tak, že se nadzvedne hrot jádra mimo hlavní část jádra právě před vpuštěním vzduchu, aby se porušilo těsné přilehnutí výlisku tuby na jádro formy, aby se usnadnilo vyjmutí vylišované tuby. Pozvednutím hrotu a vyvoláním tlaku pod koncovou částí výlisku se umožní oddělení výlisku tuby od samčí jádrové části relativním kluzným pohybem výlisku tuby přes samčí jádrové části. Pro usnadnění tohoto oddělení může mít samčí jádrová část velmi mírně pozměněný vnější povrch, takže je průměr samčí jádrové části větší na tom konci tuby, který je vzdálený od koncové části.
- Vnější povrch samčí jádrové části může být vytvořen nebo upraven tak, aby měl mírný stupeň hrubosti povrchu, postačující zabránit vytváření vakuového přilehnutí mezi vylišovanou částí a samčí jádrovou částí během vpouštění stlačeného vzduchu. To znamená, že stupeň hrubosti povrchu umožní stlačenému vzduchu, aby protékal podél vnějšího povrchu samčí jádrové části a nafoukl mírně výlisek tuby, aby se tuba oddělila od jádra.
- Vyjímání výlisku z dutiny formy může být dále zdokonaleno vpuštěním stlačeného vzduchu do formy těsně před nebo během oddělování jádra od dutiny formy tak, že plyn proudí mezi vnějším povrchem výlisku a vnitřním povrchem dutiny formy, čímž napomáhá oddělení výlisku od dutiny a jeho následnému vyjmutí z dutiny, zatímco je na jádru formy.
- Snadnějšímu proudění polymeru do dutiny formy při výrobě tenkostěnného výrobku během vstřikování lze napomoci použitím vakua v dutině těsně před anebo během vstřikování polymeru. Plnění formy lze dále napomoci vyvážením toku polymeru ve formě vyříznutím podélných

a/nebo příčných drážek buď na povrchu jádra anebo na povrchu dutiny formy nebo v obou tak, aby došlo k nasměrování a/nebo urychlení toku polymeru do vybraných míst ve formě.

- 5 Tento vynález také umožňuje použití jader, která lze zvětšit ve formě, což usnadňuje uvolnění tenkostěnného výrobku z formy a dále umožňuje výrobu tenkostěnných zásobníků majících široké části v oblasti u hlavice a čela způsobem, který nebyl dosud možný.

Předmětný vynález bude dále popsán pomocí následujících nevymezujících příkladů a výkresů.

10

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu.

- 15 Na obr. 2 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu.

Na obr. 3 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu.

- 20 Na obr. 4 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu.

Na obr. 5 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu s háčkem vyliisovaným vcelku se zásobníkem. Háček může být účelově nahrazen roztíračem nebo jiným žádoucím vhodným nástrojem.

- 25 Na obr. 6 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu, vybavený lemem s otvorem k zavěšení zásobníku na hák nebo závěs v místě kde se prodává.

Na obr. 7 je znázorněn tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu, vybavený háčkem k zavěšení zásobníku na hák nebo závěs v místě kde se prodává.

- 30 Na obr. 8 je v částečném řezu pohled na tenkostěnný zásobník vyrobený ze směsi polymerů podle tohoto vynálezu s bariérovou vrstvou na vnitřním povrchu zásobníku.

Na obr. 9 je znázorněn soubor tuby s uzávěrem.

Na obr. 10(a) a 10(b) jsou znázorněny tuby s bočním váčkem k vložení předmětů, jako jsou např. vzorky výrobku, zubní kartáčky nebo hřebeny.

- 35 Na obr. 11 až 14 jsou znázorněny detaily některých opěrných mechanismů pro soubory tuba/příslušenství a obzvláště soubory tuba/uzávěry.

Příklady provedení vynálezu

- 40 Některé z modifikací konstrukce formy, které se dají využít k tváření souborů výlisků tuba/příslušenství jsou znázorněny na obr. 11 až 14. U těchto konstrukcí znamenají jednotlivé vztahové značky následující :

- 1 přívod roztaveného polymeru
2 uzávěr v podobě zaklapávacího víčka na cepu
45 3 kloboučkový ventil
4 jádro formy
5 nožka kloboučku ventilu 3
6 boční stěna tuby

- 7 živý závěs
 8 kanálky/drážky pro zvýšení průtoku polymeru k bočním stěnám tuby
 9 drážka pro zvýšení průtoku polymeru v podélném směru boční stěny tuby
 10a opora znázorněná v zatažené poloze
 5 10b opora umístěná na kloboučkovém ventilu 3
 11 místa opory na kloboučkovém ventilu 3
 12a opory umístěné jak na jádru 4, tak i na kloboučkovém ventilu 3
 12b opora umístěná na boku jádra
 13 opora zvětšitelného jádra znázorněná ve zvětšené podobě
 10 14 opěrné místo na samici části formy
 15 opora zvětšitelného jádra znázorněná v nezvětšené podobě.

V případech souborů tuba/příslušenství, kde nebude docházet k prohnutí jádra anebo k příčnému pohybu jádra, pokud nebude jádro podepřeno (např. v případě tub s velkým průměrem, vyrobených z hmot s vysokým indexem toku taveniny), obr. 11(a) znázorňuje podélný průřez formou s jádrem bez opory, které lze použít k výrobě souboru tuba/uzávěr. Na obr. 11(b) je znázorněn řez podél roviny X-X z obr. 11(a) a obr. 11c je alternativa X-X k řezu Y-Y z obr. 11a. V dalším vylepšení základní konstrukce nástroje může mít nástroj mezeru podél roviny X-X₁ (nebo X-X₂), takže část nástroje definovaná X-X₁ (nebo X-X₂) a Y-Y může být oddělena od části nástroje definované X-X až Z-Z. Může být nahrazena alternativní částí nástroje s odlišným uzávěrem, vymezenou X-X₁ (nebo X-X₂) a Y-Y (viz obr. 11c) s odlišným typem anebo konstrukcí uzávěru, která umožňuje výrobu tuby s odlišným uzávěrem. Stejný princip lze použít i pro další typy příslušenství. Možnost snadné modifikace této obecné podoby formy pomocí „vyměnitelných dílů“ pro tváření tub s řadou různých příslušenství zároveň umožňuje v případě potřeby s pomocí příslušného „vyměnitelného dílu“ také výrobu tub bez příslušenství, tzn. „standardních“ tub pouze s hlavicí a čelem tuby.

V případě souboru tuba/příslušenství, kde je v případě jádra bez opory pravděpodobnost prohnutí jádra, je možné stabilizovat jádro proti možnosti příčného pohybu (a tudíž proměnlivé tloušťce stěn) řadou úprav, které nicméně umožňují vylišování souboru tuba/příslušenství.

Na obr. 12 je znázorněna konstrukce nástroje s jádrem stabilizovaným proti prohnutí pomocí jedné anebo více opor, které vystupují ven z vršku samice poloviny formy a tlačí během vstřikování polymeru na pružinový ventil na jádru samice formy a tak se vytváří výrobek. Jakmile byl polymer vstříknut do formy a vyplnil ji, ale před uzavřením válcového ventilu, se opory zvednou, čímž se umožní, aby polymer pronikl do mezer po oporách, čímž se zajistí vytvoření kompletního výlisku. Na obr. 10b je znázorněna opora umístěná na pružinovém ventilu jádra a na výkresu 10a je znázorněna tato opora zvednutá tak, aby bylo umožněno proniknutí polymeru do mezer vzniklých zvednutím opory. Opora může být v případě potřeby umístěna do „prostoru umístění opory“ (obr. 11). Obr. 12b je řezem podél roviny X-X, znázorňujícím řadu prostor pro umístění opor na pružinovém ventilu.

Na obr. 13 je znázorněna konstrukce nástroje, u kterého je jádro stabilizováno proti prohnutí pomocí jedné anebo více opor 12(a) a 12(b), které vystupují ven z dutiny formy a podpírají jádro z boku při vstřikování polymeru k vytvoření výrobku. Výhodou opory 12(b) je to, že tlačí také kloboučkový ventil 3 pevně na jádro 4 a tím minimalizuje možnost jeho zvednutí pod vstřikovacím tlakem. Po vstříknutí polymeru a naplnění formy před uzavřením válcového ventilu se opěry zatáhnou zpět, aby se polymeru umožnilo natéci do otvorů ponechaných po opěrách, čímž se zabezpečí vytvoření úplného výlisku.

Na obr. 14 je znázorněna konstrukce nástroje, ve které jsou vytažitelné opory v jádru vytaženy a pevně umístěny do samičí části formy tak, že ukotví jádro proti příčnému pohybu jádra. Po vstříknutí polymeru k vyplnění formy, ale ještě před uzavřením válcového ventilu, je opora zatažena, aby polymeru umožnila natéci do mezer po zatažených oporách, čímž se zajistí

vytvoření kompletního výlisku. Obměnou tohoto mechanismu je zdvižení celého jádra nahoru, jeho uložení do samičí části formy, a po vstříknutí polymeru do formy, ale ještě před uzavřením válcového ventilu, se celé jádro odtáhne, aby mohl polymer protéci do dutiny vzniklé odtažením jádra, čímž se zajistí vytvoření hotového výlisku. Další výhodou tohoto uspořádání (tj. neumis-

5 tění jádra skrz střed uzávěru, který se má vytvořit) je to, že střed uzávěru není omezen prostředky umístění. To umožňuje vytváření poměrně složitých uzávěrů (např. s výpusťmi a membránami, které umožňují účinné oddělení obsahu tuby), jako je tomu u některých lahviček s léky. U další obměny může být forma zkonstruována tak, aby umožňovala vytvořit velmi tenký film přes hrot otvoru uzávěru, který je evidentním důkazem pro to, že nedošlo k falšování.

10 K hlavním výhodám stabilizačních mechanismů znázorněných na obr. 12 až 14 je to, že opory jádra jsou umístěny mimo střed, čímž je umožněno ničím nebráněné umístění vstřikovacího bodu uprostřed. To umožňuje vytváření „uprostřed umístěných“ příslušenství, jako jsou otvory a mechanismy pro řízení průtoku, které by jinak musely být umístěny mimo střed. Je-li umístění

15 otvorů a dalšího příslušenství „mimo střed“ přijatelné anebo požadované, je umístění opory ve středu proveditelné radou odborníků známých mechanismů.

Příklad 1

20 Ze směsi polymerů 50 % Exact 4038, 20 % Catalloy KSO59P a 30 % Montell 6100P byl způsobem vstřikování vyroben válcovitý zásobník, mající tvar souvislého válce o průměru 35 mm a délce 150 mm opatřeného hrdlem a čelem, přičemž hrdlo a čelo byly uzpůsobeny k našroubování víčka. Tloušťka stěny souvislého válce se měnila od 0,8 mm v oblasti hrdla a

25 čela do 0,5 mm na opačném konci válce. Tento válcovitý zásobník měl vlastnosti vhodné k použití např. v kosmetickém odvětví.

Příklad 2

30 Ze směsi polymerů 60 % Exact 4038 a 40 % Montell 6100P byl způsobem vstřikování vyroben válcovitý zásobník, mající tvar souvislého válce o průměru 35 mm a délce 150 mm, opatřeného hrdlem a čelem, přičemž hrdlo a čelo byly uzpůsobeny k našroubování víčka. Tloušťka stěny souvislého válce se měnila od 0,8 mm v oblasti hrdla a čela do 0,5 mm na opačném konci válce.

35 Tento válcovitý zásobník měl vlastnosti vhodné k použití např. v kosmetickém odvětví.

Příklad 3

40 Ze směsi polymerů 24 % Exact 4038, 56 % Affinity 1350 a 20 % Surlyn 9970 byl způsobem vstřikování vyroben válcovitý zásobník, mající tvar souvislého válce o průměru 35 mm a délce 150 mm opatřeného hrdlem a čelem, přičemž hrdlo a čelo byly uzpůsobeny k našroubování víčka. Tloušťka stěny souvislého válce se měnila od 0,8 mm v oblasti hrdla a čela do 0,5 mm na opačném konci válce. Tento válcovitý zásobník měl vlastnosti vhodné k použití např. v kosmetickém odvětví.

45 kém odvětví.

Příklad 4

50 Ze směsi polymerů 24 % WSM 168 (výrobce Orica Australia Pty Ltd), 56 % Affinity 1350 a 20 % Surlyn 9970 byl způsobem vstřikování vyroben válcovitý zásobník, mající tvar souvislého válce o průměru 35 mm a délce 150 mm opatřeného hrdlem a čelem, přičemž hrdlo a čelo byly uzpůsobeny k našroubování víčka. Tloušťka stěny souvislého válce se měnila od 0,8 mm v oblas-

ti hrdla a čela do 0,5 mm na opačném konci válce. Tento válcovitý zásobník měl vlastnosti vhodné k použití např. v kosmetickém odvětví.

Test odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR test) :

- 5 K stanovení odolnosti vůči korozi za napětí bylo použito šesti vstřikovaných tenkých nařezaných proužků ze směsi polymerů s tloušťkou 0,65 mm. Proužky byly 10 mm široké a byly nařezány napříč k hlavnímu směru toku směsi polymerů ve formě a byly poté vystaveny všem způsobům úpravy při následném zpracování. Každý nařezaný proužek byl přehnut zpět na sebe a zachycen sponkou ve vzdálenosti 3 mm od ohybu. Ohnuté nařezané proužky byly ponořeny při teplotě 10 50 °C do 10% roztoku látky Teric N9 (Teric je ochranná známka firmy Orica Australia Pty Ltd). Poté byly na proužcích v pravidelných časových intervalech kontrolovány známky vzniku trhlin. Jakákoli známka praskání se považuje za selhání. Doba, během níž došlo k poškození 50 %, tj. tří nařezaných proužků, je považována za časový interval do selhání směsi polymerů. Test byl ukončen po 360 hodinách, pokud dosud směs polymerů neselhala.

15

Srovnávací příklad A

Plastomer Dow Affinity s krystalinitou přibližně 34 % byl vstřikován a z vylisku bylo vyříznuto šest proužků a podrobeno testu odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR test). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1, uvedené níže.

20

Příklady 5 až 7

- 25 Plastomer Dow Affinity s krystalinitou 34 % byl smíšen s polypropylenem ADP 126 (Montell) v množství podle níže uvedené tabulky 1. Směsi byly vstřikovány a z každého vylisku bylo odříznuto šest proužků, se kterými byl proveden test odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR test). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Plastomer Dow Affinity	Polypropylen ADP 126	Test odolnosti vůči korozi za napětí [h]
Srovnávací A	100 %		7
5	97,5 %	2,5 %	30
6	95 %	5 %	60
7	60 %	40 %	360+

30

Příklady 8 - 10

- 35 Plastomer Dow Affinity s krystalinitou přibližně 34 % byl smíchán s polymerem Surlyn 9970 (DuPont) v množství uvedeném v tabulce 2 níže. Směsi byly vstřikovány a z vylisku bylo vyříznuto šest proužků, se kterými byl proveden test odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR test). Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	Plastomer Dow Affinity	Polypropylen ADP 126	Test odolnosti vůči korozi za napětí [h]
Srovnávací A	100 %		7
8	97,5 %	2,5 %	15
9	95 %	5 %	30
10	70 %	30 %	360+

5 Příklad 11

Byla namíchána směs polymerů z 80 % Dow Affinity (krystalinita 34 %), 19 % nylonu 83 (BASF) a 1,2 % Surlynu 9970. Směs polymerů byla vstřikována pak byl proveden test odolnosti vůči korozi na napětí (ESCR test). Výsledek testu směsi polymerů byl 360+ hodin.

10

Příklad 12

Byla namíchána směs polymerů 76 % Dow Affinity (krystalinita 24 %), 20 % nylonu 83 (BASF) a 4 % Surlynu. Směs byla vstřikována a byl vyroben tenkostěnný zásobník. Tenkostěnné zásobníky byly naplněny benzínem a uzavřeny. Směs polymerů obsahující 20 % nylonu 83 (BASF) a 4 % Surlynu vykazovala propustnost pro benzín přibližně 20x menší než směs polymerů obsahující jenom plastomer a Surlyn.

20

Příklad 13

Plastomer Dow Affinity mající přibližně 34 % krystalinitu byl smíšen s TiO_2 v množství uvedeném v tabulce 3, uvedené níže. Směsi byly vstřikovány a z výlisku bylo vyříznuto šest proužků a byl proveden test odolnosti vůči korozi za napětí (ESCR test). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 uvedené níže.

25

Tabulka 3

Příklad	Dow Affinity 1300	TiO_2	Test odolnosti vůči korozi za napětí [h]
A	100 %	0 %	7
13	96,5 %	3,5 %	22

30

Rozumí se, že předmětný vynález byl výše popsán čistě pro příklad, a lze provádět úpravy podrobností, které jsou v rozsahu vynálezu.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby pružných tenkostěnných výrobků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se
- a) zvolí směs polymerů mající dále definovanou odolnost vůči korozi za napětí, větší než 10 hodin, přičemž odolnost vůči korozi za napětí se testuje tak, že se
- 10 I) nejprve vystřikuje směs polymerů za působení vysokého stříhu a při podmínkách zkoušky tečení, které jsou podobné nebo stejné, jako ty, které mají být použity při výrobě ohebného tenkostěnného výrobku, přičemž se vytvaruje skupina proužků, která se dále zpracuje všemi úpravami následujícími po vstřikování, až do konečného výrobku, o tloušťce 0,65 mm a šířce 10 mm,
- II) proužky se přehnou zpět na sebe a připevní se svorkou 3 mm od ohybu,
- 15 III) přehnuté proužky se ponoří do roztoku činidla způsobujícího korozi za napětí, jakým je ethoxylovaný nonylfenol, s výhodou do 10% roztoku Teric N9, což je nonylfenol ethoxylovaný 9 moly ethylenoxidu, a udržuje se při teplotě 50°C,
- IV) pozorují se projevy z hlediska známek trhlin a
- V) dobou do porušení je doba kdy 50 % proužků vykazuje známky trhlin, přičemž nejméně jeden z polymerů ze směsi polymerů má index toku taveniny větší než 10,
- 20 b) směs polymerů se roztaví,
- c) roztavená směs polymerů se pěchuje do formy mající dutinu, která vytváří tenkostěnný výrobek mající tenkostěnnou část s tloušťkou stěny 1 mm nebo menší a v níž je tenkostěnná část v podstatě souvislá v úseku delším než 50 mm ve směru toku roztavené směsi polymerů ve formě a
- 25 d) z formy se vyjímá tenkostěnný výrobek vytvořený ze směsi polymerů.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs polymerů má odolnost vůči korozi za napětí větší než 100 hodin.
- 30 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs polymerů má odolnost vůči korozi za napětí větší než 200 hodin.
4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs polymerů má odolnost vůči korozi za napětí větší než 360 hodin.
- 35 5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že nejméně jeden polymer ze směsi polymerů má index toku taveniny větší než 15, s výhodou větší než 20, nejvýhodněji větší než 30.
- 40 6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs polymerů obsahuje nejméně jeden polymer a nejméně jedno kompatibilní činidlo a/nebo nejméně jedno nukleační činidlo.
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že nejméně jeden polymer se volí ze skupiny z polyethylenů, kopolymerů ethylenů a jednoho nebo více nenasyčených olefinů, plastomerů, převážně lineárních polyethylenů, rozvětvených polyethylenů, polymerů a kopolymerů ethylenů, vyrobených s použitím metalocenů nebo jiných katalyzátorů produkujících kopolymery se superstatistickou distribucí komonomerů v polymerních řetězcích, polypropylenů, kopolymerů propylenu a ethylenů a/nebo jednoho nebo více nenasyčených olefinů, polymerů a kopolymery propylenu, vyrobených s použitím metalocenů nebo jiných katalyzátorů produku-

jících kopolymery se superstatistickou distribucí komonomerů v polymerních řetězcích, z polymerů polymléčné kyseliny, polymerů silanů a jejich směsí.

5 8. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že nejméně jedno kompatibilní činidlo se volí ze skupiny z ethylenvinylacetátu, ethylenvinylalkoholu, plastifikovaného polyvinylacetátu a polyvinylalkoholu, polyolefinů substituovaných alkykarboxylem, kopolymerů anhydridů organických kyselin, kopolymerů obsahujících epoxidové skupiny, chlorovaného polyethylenu, kopolymerů ethylenu propylenu a butylenu, ultranízko-
10 hustotního, nízkohustotního, středně hustotního a vysokohustotního polyethylenu, polypropylenu, polybutylenu a jeho kopolymerů, polyesteretherů; polyetheresterů, kopolymerů akrylonitrilu s methakrylátem, blokových kopolymerů s koncovými styrenovými bloky, poloesterů, polyethylenů roubovaných aminosilanem a alkoxy-
15 silanem, vinylových adičních polymerů, blokových kopolymerů styrenu a butadienu, polyolefinů roubovaných kyselinou, polyolefinů roubovaných vinylpyrrolidinem, blokových kopolymerů dvojsytných monomerů, nenasycených esterů roubovaných propylenem, modifikovaných polyolefinů obsahujících amidové, epoxidové, hydroxylové anebo C₂ až C₆ acyloxylové funkční skupiny, polyoxazoliny, fluoroelastomery, jiné polymerní kompatibilizátory vhodné pro použití s polyolefiny, částice pokryté kteroukoli z výše uvedených látek a jejich směsí.

20 9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že nejméně jedno nukleační činidlo se volí ze skupiny z mastku, slídy, sloučenin kovů, s výhodou oxidů a silikátů, organických sloučenin včetně barviv a pigmentů.

25 10. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že nejméně jeden polymer je polyethylenový polymer nebo kopolymer a nejméně jedno kompatibilní činidlo je polymer na bázi propylenu.

30 11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že nejméně jeden polymer je lineární, převážně lineární nebo rozvětvený polyethylen nebo kopolymer mající superstatistickou distribuci komonomerů v polymerních řetězcích a nejméně jedno kompatibilizační činidlo je polymer na bázi polypropylenu.

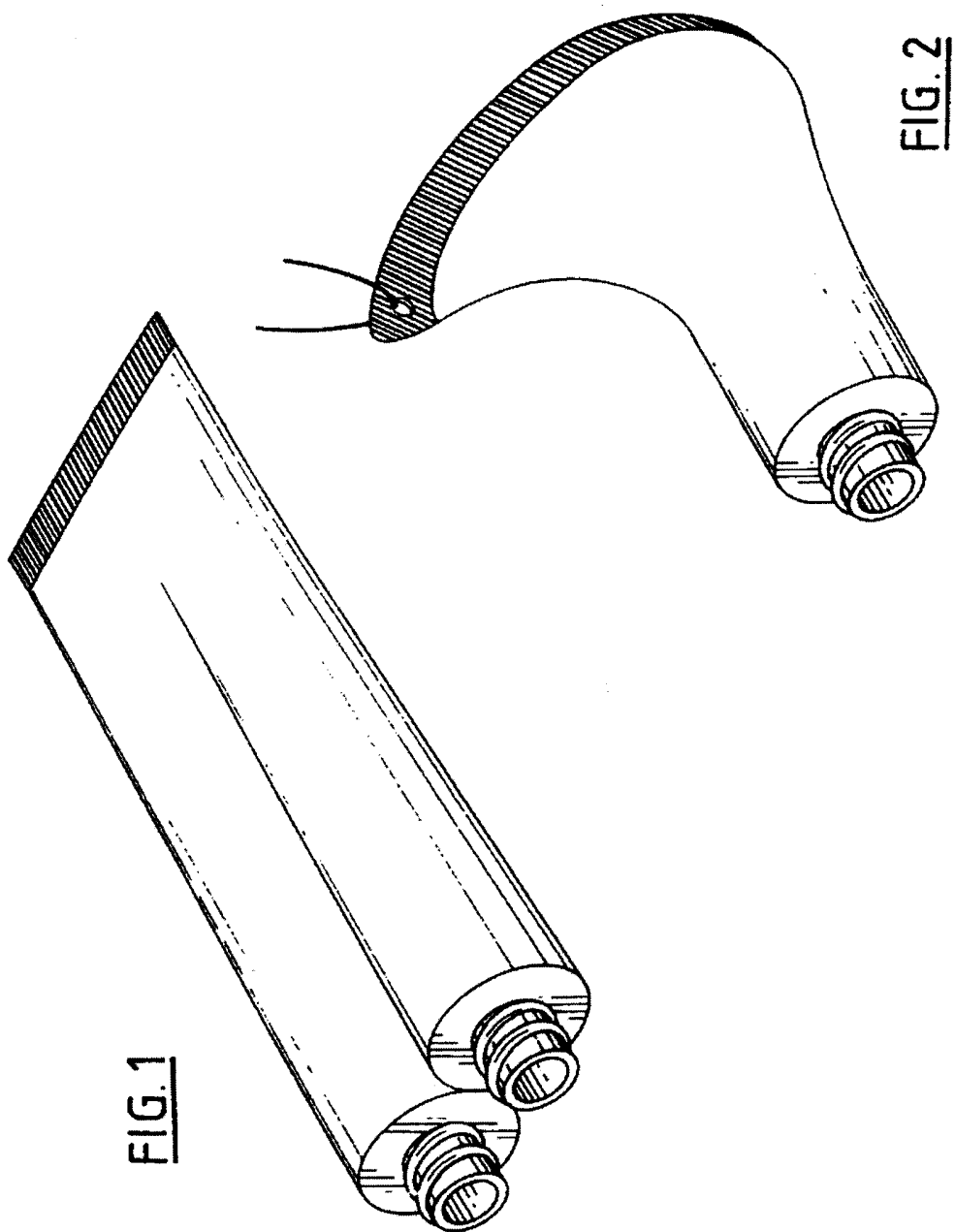
35 12. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tenkostěnným výrobkem je tuba z tenkostěnného zásobníku opatřeného uzávěrem.

13. Tenkostěnná tuba vyrobená způsobem podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že má jednoduché provedení zahrnující i uzávěr vytvarovaný ve formě.

40 14. Tenkostěnná tuba podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že má délku 50 až 150 mm.

12 výkresů

45



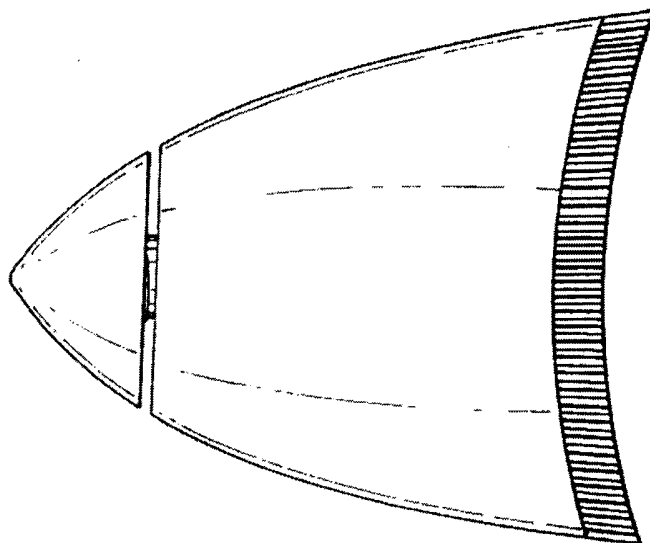


FIG. 4

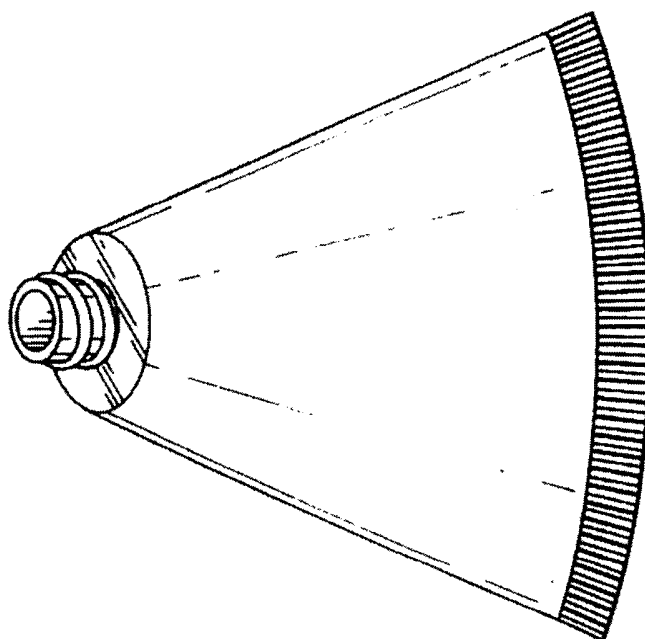


FIG. 3

FIG. 6

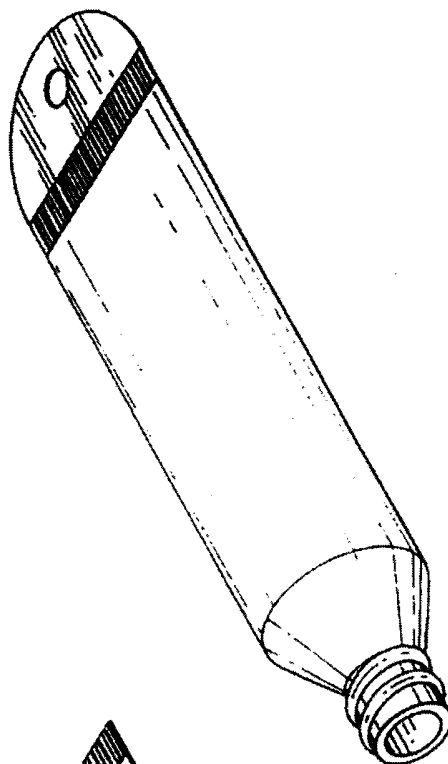
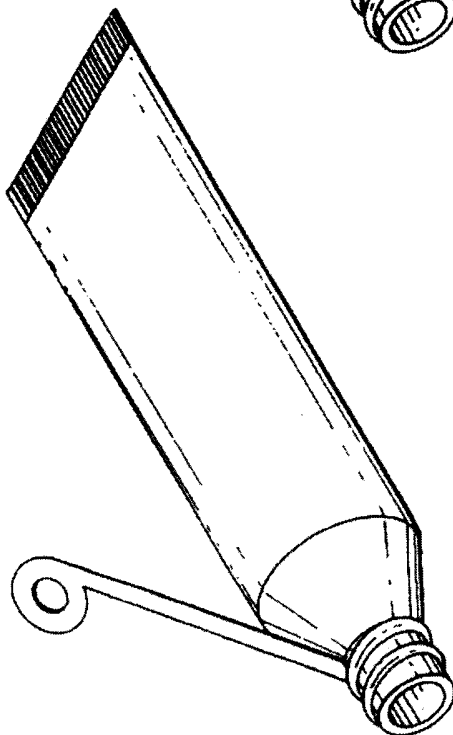
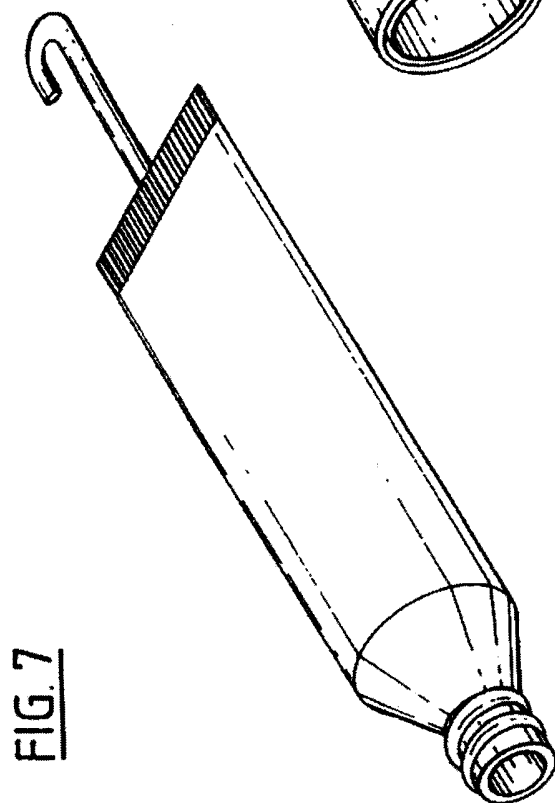
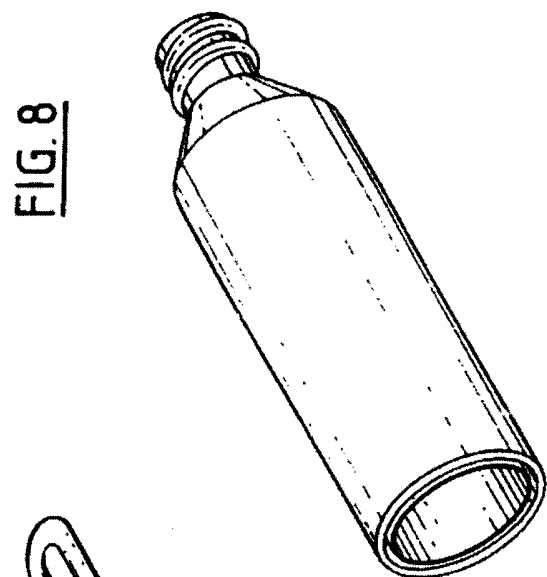


FIG. 5





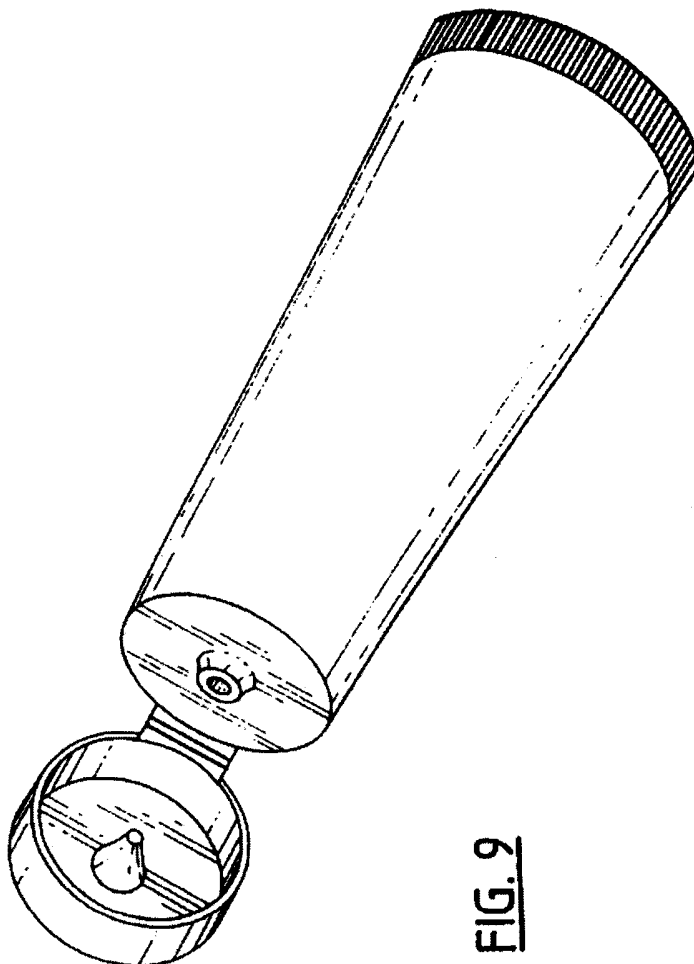


FIG. 9

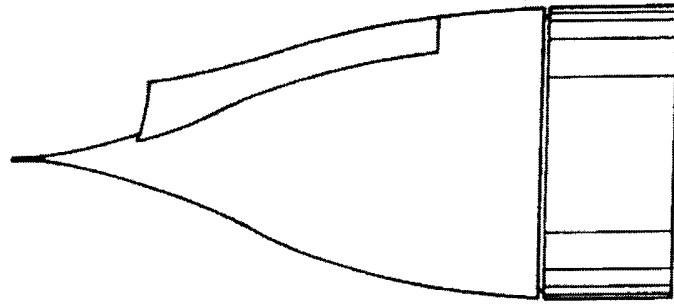


FIG. 10(b)

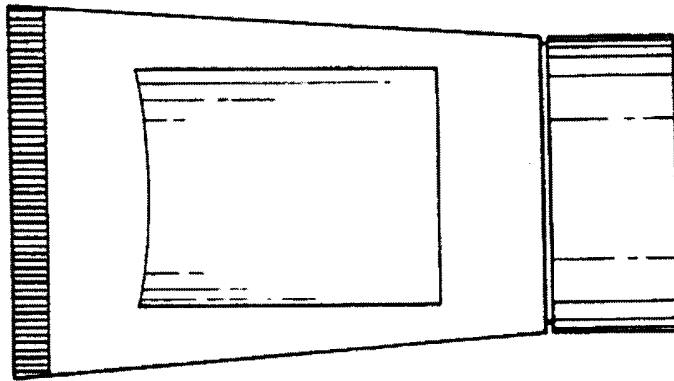


FIG. 10(a)

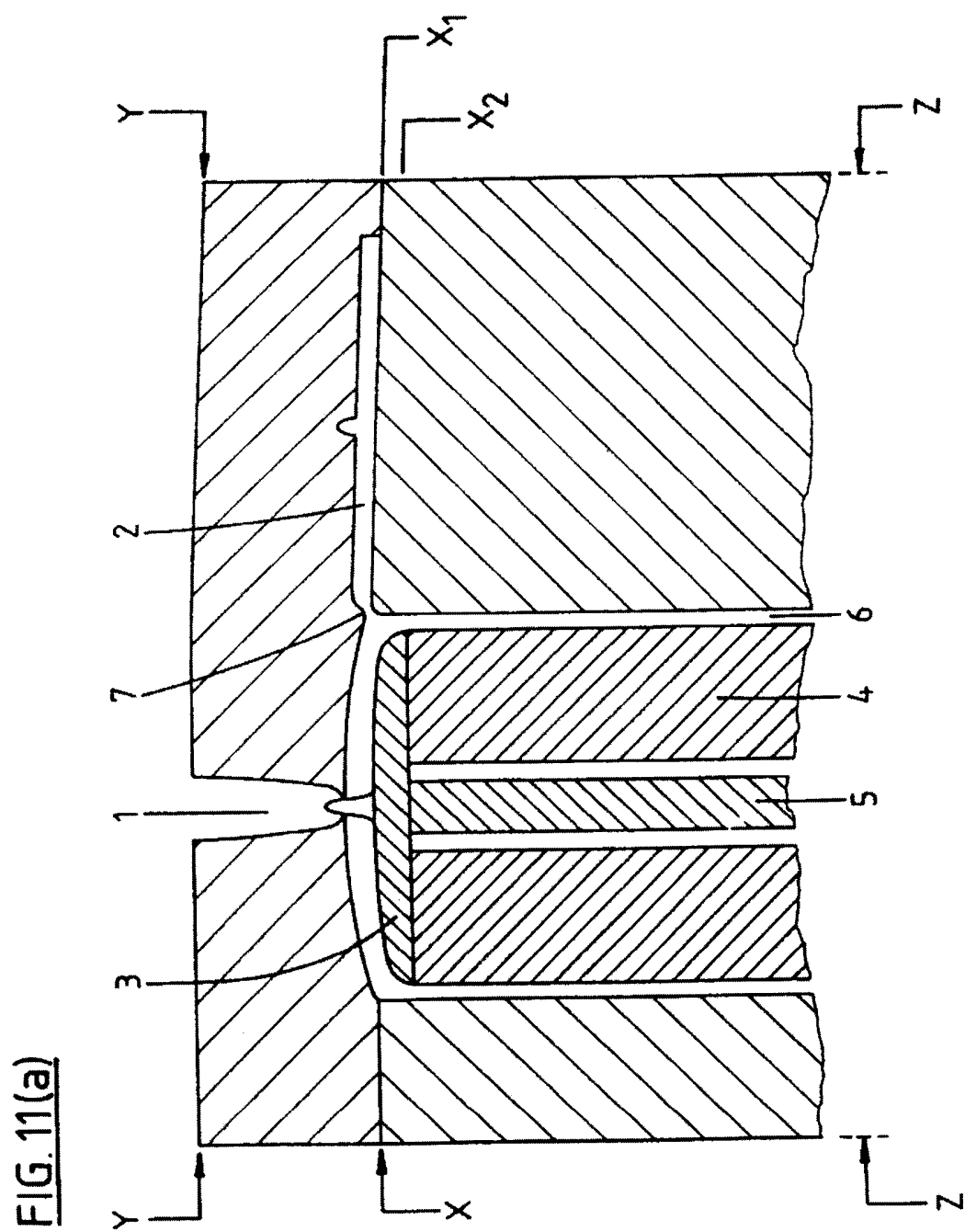


FIG. 11(c)

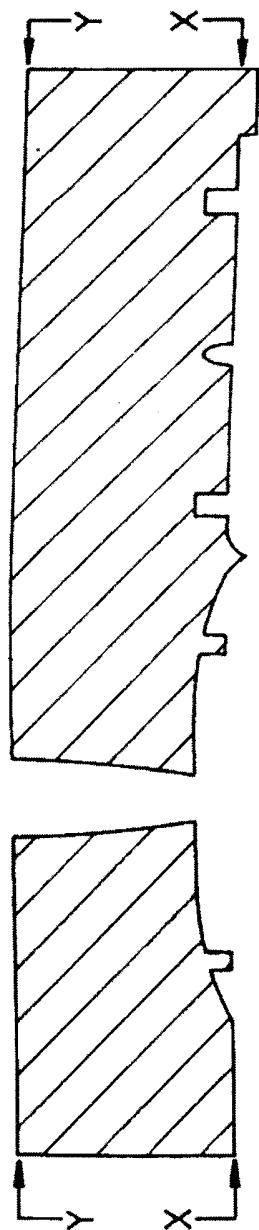


FIG. 11(b)

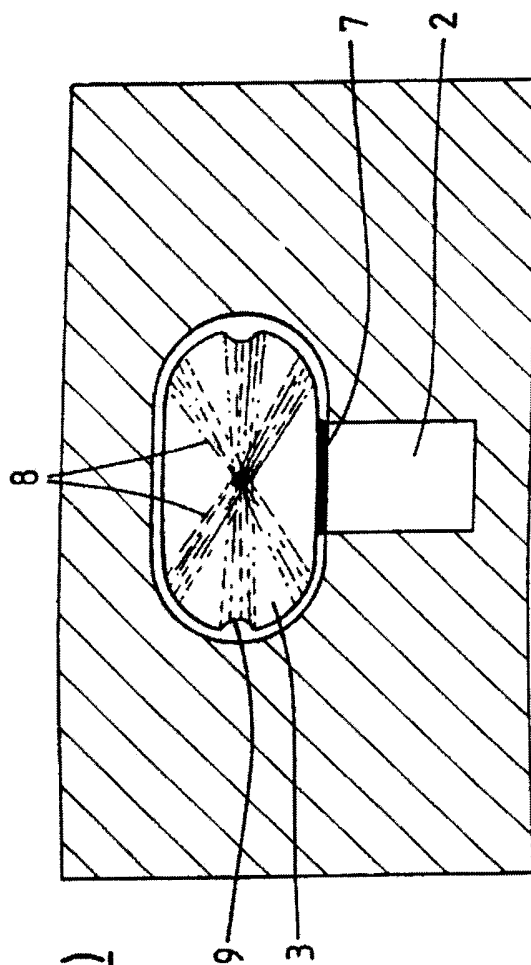
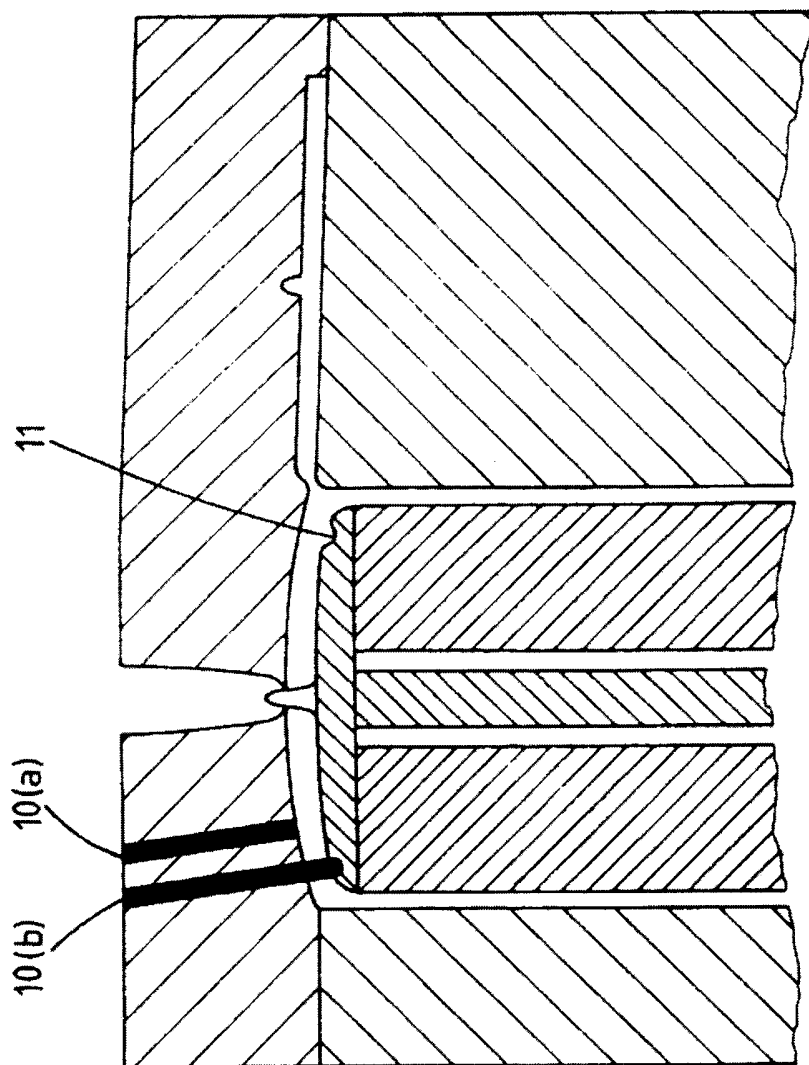


FIG. 12(a)



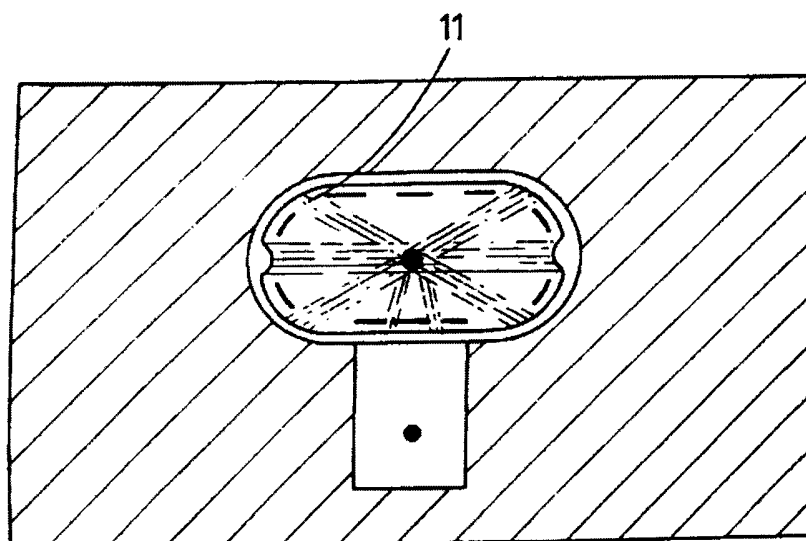


FIG. 12(b)

FIG. 13

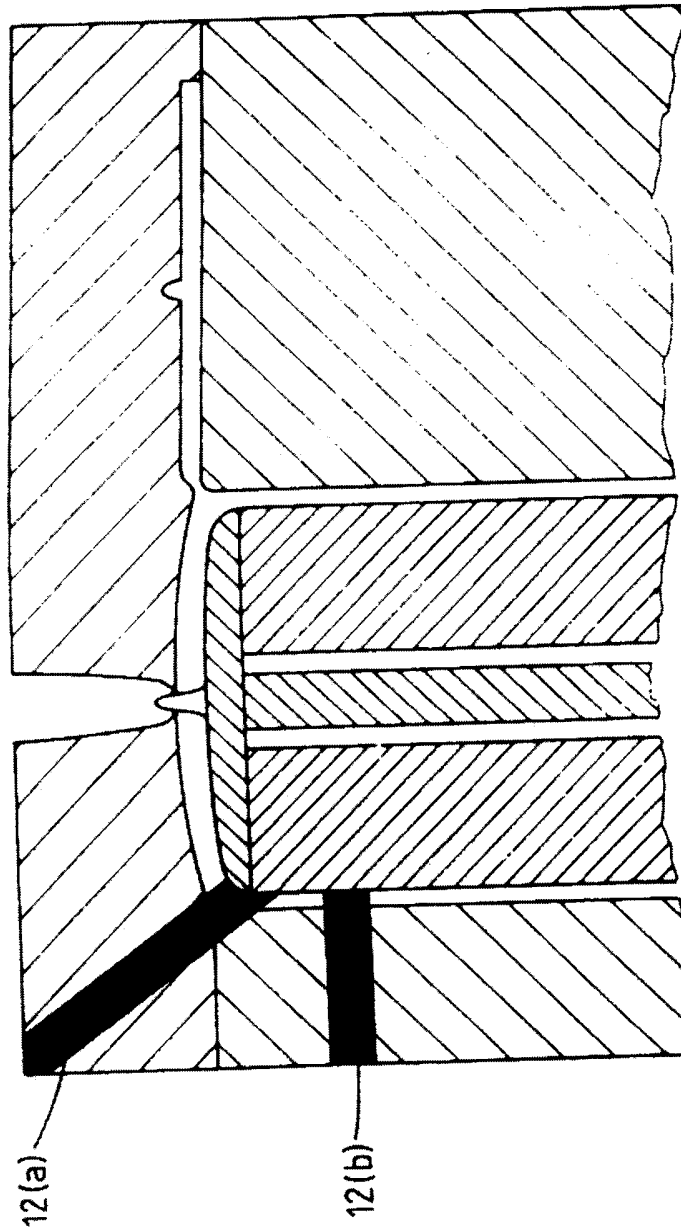
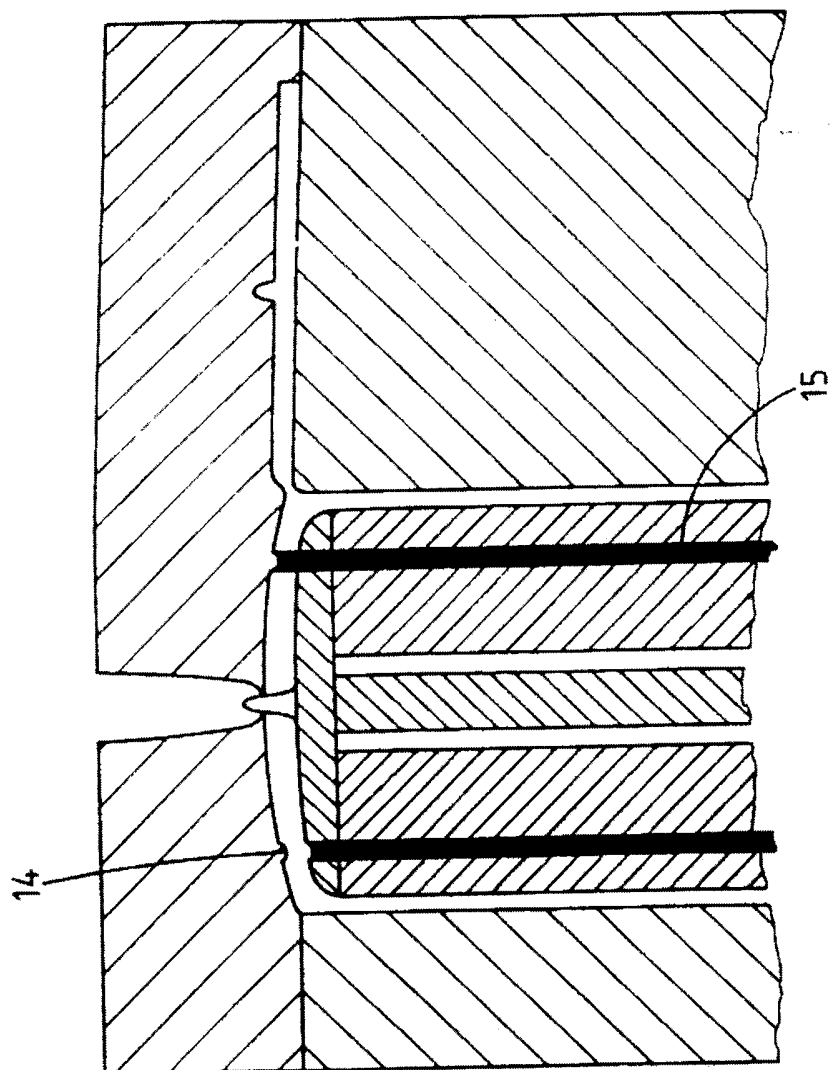


FIG. 14



Konec dokumentu
