



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248249
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 27/06

(22) Prihlášené 07 11 85
(21) [PV 8.09-85]

(40) Zverejnené 12 06 86

(45) Vydané 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

KOTLEBA JOZEF ing., ZEMIAŇSKÉ KOSTOLANY,
GENDIAR JOZEF, PRIEVIDZA

(54) PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov

1

2

PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov, najmä pre tesniace vložky korunkových uzáverov fliaš s pivom, limonádami, sirupmi a minerálnymi vodami, vyrábané technológiou vytlačania a následného tvarovania raznicami.

Účelom riešenia je zlepšenie spracovateľských a funkčných vlastností PVC kompozície zamerané na možnosť spracovania pri znížených teplotách a nižších tlakoch taveniny znamenajúce úspory elektrickej energie a nákladov na údržbu stroja, zlepšenie tepelnej stability a zlepšenie tesniacich schopností pri tlakoch vyšších o 0,6 MPa.

Podstata riešenia spočíva v tom, že sa použijú iba také PVC kompozície, v ktorých je pomer PVC a/alebo kopolymérov VC ku zmäkčovadlám a ku plnidlám rovný 1:0,6:0,1 až 1:1:0,8, pričom sú definované K-hodnoty polymérov a obsah komonomérov. Z použitých plnidiel tvorí 3 až 20 hmot. % uhličitan vápenatý a 0,5 až 8 hmot. % kyslíčnik titaničitý, počítane na hmotnosť PVC kompozície. Definovaná je aj nutná distribúcia častíc týchto dvoch plnidiel.

Vynález možno účelne využiť aj v zdravotníckej technike na výrobu častí protéz končatín, na športové a rehabilitačné pomôcky, hračky pre kojencov a pod.

Vynález sa týka PVC kompozície určenej pre zhotovovanie tesnení uzáverov potravinárskych obalov, ktorá má zlepšené spracovateľské a funkčné vlastnosti v porovnaní s doteraz používanými PVC materiálmi.

Tesnenia korunkových uzáverov fliaš na pivo, minerálne vody, sirupy, limonády, atď., prešli dosť dlhým vývojom. V prvej etape sa používali tesniace vložky z prírodného korku, vysekávané z narezaných cca 2 mm hrubých plátok. Pritom sa museli vyradovať vložky majúce trhliny a iné vady, takže odpad bol veľký a ďalej už nezužiteľný.

V snahe využiť aj tento odpad začali ho drviť na drobné kúsky cca 1 až 2 mm veľké, a po pridaní spojidiel, najčastejšie fenolformaldehydových živíc, sa za tepla lisovali tenké dosky vhodné na vysekávanie vložiek mnohonásobnými raznicami. Táto technológia, doplnená prípadne o nalepenú polyetylénovú alebo hliníkovú fóliu, sa na mnohých miestach používa dodnes.

Podstatným krokom vpred bolo použitie PVC pasty, t. j. disperzie PVC prášku vo vhodných zmäkčovadlách s prísadou nadúvadla. Pasta sa zvláštnym strojným zariadením nastrekovala v presne odmeranej dávke (0,3 g) do rotujúcich kovových korúnok, ktoré potom prechádzali cez želatínachý tunel, pričom došlo k želatinácii pasty a súčasnému napneniu želatinátu, čím sa vytvorila mäkká, elastická tesniaca vložka s tesniacimi schopnosťami do tlaku 0,6 MPa.

Nevýhodou tohoto procesu je však častá poruchovosť zariadenia, spôsobovaná najmä upchávaním vstrekovacích trysiek aj celkom malými nečistotami pochádzajúcimi z pasty alebo z korózie zariadenia, pričom sa stroj musí odstaviť a poruchové miesto vyčistiť organickými rozpúšťadlami. Pritom dochádza k silnému znečisteniu rúk pracovníkov vykonávajúcich obsluhu linky pastou i styku pokožky s organickými rozpúšťadlami, čo v konečnom dôsledku vedie u citlivých osôb k vzniku alergických dermatóz a nutnosti zmeny pracoviska.

Ďalším závažným nedostatkom je výrazný vzostup viskozity pasty s časom skladovania, čo obmedzuje skladovateľnosť a použiteľnosť pasty iba na dobu 3 až 6 mesiacov. Vzostup viskozity je zvlášť markantný v letných mesiacoch, pri jej uskladnení v netemperovaných skladoch, čo vedie až k úplnej strate tekutosti a teda aj upotrebitelnosti.

Veľkým prínosom v technológii výroby tesniacich vložiek korunkových uzáverov bolo vynájdenie zariadenia na ich výrobu z granulovaného materiálu — plastu, a to tým spôsobom, že na závitkovom extrúderi sa z granulátu vytláča plný kruhový profil, z ktorého sa rotujúcim nožom za hubicou extrúdera odsekávajú kúsky o hmotnosti asi 0,3 g a padajú do prisunovaných korúnok, kde sa potom v karuselovom za-

riadení so sústavou razníc vyformuje požadovaný tvar tesniacej vložky.

Zo začiatku sa toto zariadenie používalo iba na spracovanie polyetylénu a neskôr aj EVA-kopolyméru. Obidva plasty však majú značný nedostatok vo vysokej priepustnosti pre CO₂ a vodné pary a preto ich použitie bolo obmedzené prakticky iba do korunkových uzáverov pre jedlé oleje a sirupy.

Ďalší výskum a hľadanie vhodnejších materiálov, najmä pre uzávery na pivo, šumivé nápoje, limonády a uhličitú minerálnu vodu, priniesol granulát z mäkkého PVC o tvrdosti Shore A cca 80 °Sh. Tesniace vložky z tohoto materiálu dávali zhodné alebo mierne lepšie tesniace vlastnosti (do 0,8 MPa) ako vložky z PVC pasty. Prednosťou bol dobre regulovateľný a vysoký výkon zariadenia (500 až 1500 kusov tesnení za minútu) pri malých priestorových nárokoch a čistej nenáročnej obsluhu.

V porovnaní s predtým spracovávaným polyetylénom, alebo EVA-kopolymérom, prejavila sa u PVC viacnásobne vyššia viskozita taveniny, majúca za následok podstatne vyššie mechanické namáhanie vytlačacieho stroja (extrúdera) s časťou poruchovosťou ložísiel závitovky a hnacej sústavy. Taktiež veľmi nízka tepelná stabilita PVC kompozície znamenala aj pri krátkom prerušení (odstávka) výroby vložiek rozklad PVC v extrúderi, spojený so znehodnotením (spálením) spracovávaného materiálu a silnou koróziou závitovky vznikajúcim chlór vodíkom, čo znamenalo nutnosť každoročnej výmeny závitovky za novú. Napriek týmto vyšším energetickým nárokom a nákladom na údržbu, cenila sa u PVC granulátu čistá práca v porovnaní s PVC pastou, lepšie tesniace schopnosti a dlhodobá skladovateľnosť bez ujmy na kvalite.

Teraz sme zistili, že je možné aj uvedené nedostatky PVC kompozície odstrániť a dosiahnuť spracovateľské vlastnosti na úrovni polyetylénu pri zlepšení aj funkčných vlastností, ak sa PVC kompozícia zostaví a vyrobí podľa tu popísaného vynálezu, čím sa súčasne získa:

- zníženie viskozity taveniny o 30 až 50 % a tým aj výrazne menšie mechanické zaťaženie extrúdera, s úsporou na náhradných dieloch,

- možnosť spracovania PVC kompozície pri podstatne nižších teplotách (o 20 až 30 °C), dokonca nižších ako u polyetylénu, čo znamená úsporu elektrickej energie vo výške 10 až 30 %,

- zlepšenie tepelnej stability na dvoj- až trojnásobok doteraz známych PVC kompozícií pre korunkové uzávery, čo predstavuje značné materiálové úspory, najmä pri rôznych technologicky nutných krátkodobých

odstávkach (napr. pri výpade elektrického prúdu, závade na prísune korúnok ku karuselu extrúdera a pod.) bez nebezpečia nahorenia taveniny a nutnosti rozobratia extrúdera, vyčistenia od nahorenín a nového nábehu,

— zlepšenie odsekovania odrezkov rotujúcim nožom, bez lepenia na nôž a bez vyťahovania nitkovitých prúdov taveniny,

— zlepšenie tesniacich schopností vyrobených tesniacich vložiek z 0,6 MPa na 1,2 MPa, čo umožňuje bezproblémové použitie aj v prípadoch keď je nutná pasterizácia a dlhodobé skladovanie nápojov s vysokým obsahom CO₂.

Princíp vynálezu spočíva v tom, že v PVC kompozícii pozostávajúcej z PVC a/alebo kopolymérov VC, zmäkčovadiel, plnidiel a pomocných látok, sa zvolí pomer PVC a/alebo kopolymérov VC ku zmäkčovadlám a ku plnidlám v rozmedzí 1 : 0,6 : 0,1 až 1 : 1 : 0,8 čím sa zaručí dostatočne nízka viskozita taveniny aj v najnáročnejších prípadoch a umožní sa spracovanie pri relatívne nízkych teplotách. Pritom podiel PVC a/alebo kopolymérov VC tvorí s výhodou 35 až 55 hmot. percent, podiel zmäkčovadiel 31 až 35 hmot. percent a podiel plnidiel 6 až 25 hmot. % počítané z hmotnosti PVC kompozície.

Z hľadiska dosiahnutia optimálnych vlastností PVC kompozície sa volí ako PVC suspenzný homopolymér vinylchloridu o K-hodnote 55 až 65 a/alebo kopolymér VC-propylén o K-hodnote 55 až 65 s obsahom 2 až 7 % propylénu a/alebo kopolymér VC-etylén-vinylacetát o K-hodnote 60 až 70 s obsahom 3 až 9 % etylénu a 2 až 7 % vinylacetátu, a/alebo kopolymér VC-alkylakrylát o K-hodnote 60 až 70, s obsahom 4 až 10 % alkylakrylátu, pričom ako alkylakrylát môže byť použitý homolog z radu metyl-, etyl-, atď., až dodecylakrylát, s výhodou 2-etylhexylakrylát.

Výber zmäkčovadiel je obmedzený v prvom rade hygienickými a zdravotníckymi smernicami pre plasty prichádzajúce do styku s požívatinami. Ich obsah určuje smernica rigorózne na sumu 35 hmot. % a kontroluje sa etyléterovým extraktom. V súvisi s požadovanými mechanickými vlastnosťami PVC kompozície možno použiť:

di-2-etylhexylftalát,
di-2-etylhexyladipát,

dibutylsebakát,
dioctylsebakát,
acetyltributylcitrát,
butylester kyselín sójového oleja,
epoxidovaný sójový olej a pod.

Vo zvláštnych prípadoch možno použiť aj reaktívne zmäkčovadlá, napr. tetraetylenglykoldimetakrylát alebo trimetylolpropántrimetakrylát na zlepšenie odolnosti voči trvalej deformácii, za predpokladu, že sa dosiahne počas želatinácie, alebo iným vhodným spôsobom ich úplné vzájomné zreagovanie, v podobe rovinnej, alebo priestorovej siete, takže sa nebudú nachádzať v etyléterovom extrakte.

Veľmi dôležitú úlohu podľa tohoto vynálezu majú plnidlá, ktoré musia byť použité vo zvlášť jemnozrnej forme. Do takejto PVC kompozície sú ako plnidlá vhodné prírodné alebo syntetické uhličitany vápenaté, kysličník titaničitý, kysličník hlinitý, žiháný kaolín, mastenec, síran barnatý v čistote ČSL 2 a pod.

Podmienkou pri výbere druhu a množstva plnidiel v zmysle predmetu vynálezu je, aby z celkovej hmotnosti PVC kompozície tvoril uhličitán vápenatý 3 až 20 hmot. % a kysličník titaničitý 0,5 až 8 hmot. %. Uvedený obsah uhličitánu vápenatého v súčinnosti so zmäkčovadlom spôsobuje tixotropný charakter taveniny PVC kompozície, tým aj jej veľmi dobrú tvarovateľnosť, a má tiež podstatný podiel na zlepšení tepelnej stability.

U kompozícií obsahujúcich nadúvadlo, slúži súčasne uhličitán vápenatý ako nukleačné činidlo, vytvárajúce zárodky bubliniek jemnoporéznej štruktúry. Kysličník titaničitý zase významne zlepšuje tokové vlastnosti a upravuje farbu tesniacej vložky.

Uvedené vlastnosti sa však v dostatočnej miere prejavujú len v určitom rozmedzí veľkostí častíc týchto plnidiel. Preto podľa tohoto vynálezu musí mať použitý uhličitán vápenatý najmenej 90 hmot. % častíc menších ako 0,025 mm, avšak podiel častíc menších ako 0,001 mm nesmie prekročiť 25 hmot. %. Kysličník titaničitý zase musí mať najmenej 95 hmot. % častíc menších ako 0,015 mm, obsah častíc menších ako 0,001 mm aspoň 40 hmot. %, ale podiel častíc o veľkosti pod 0,0002 mm nesmie tvoriť viac ako 10 hmot. %.

Typické distribúcie častíc vhodných komerčných plnidiel sú v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Plnidlo	1	2	3	4	5	6
% častíc nad 0,025 mm	0	0	0	0	0	0
% častíc 0,016 až 0,025 mm	0,1	0	0	0	0	0
% častíc 0,010 až 0,016 mm	13,0	7,9	0	0	0	0,6
% častíc 0,004 až 0,010 mm	49,4	32,9	18,3	3,3	5,3	6,4
% častíc 0,001 až 0,004 mm	35,8	54,7	73,2	81,4	72,0	29,2
% častíc 0,0002 až 0,001 mm	1,7	4,5	8,5	15,3	22,7	61,9
% častíc pod 0,0002 mm	0	0	0	0	0	1,9

Legenda:

1 je Kredafil 150 Extra S
2 je mikromletý vápenec
3 je Omya BSH

4 je Omyalite S
5 je Omyalite 95 T
6 je TiO₂ Pretiox AV-01

Pri voľbe plnidiel sa musí prihliadať k distribúcii častíc z toho dôvodu, aby bol zachovaný celkový povrch častíc primeraný účelu, ktorý má plnidlo v PVC kompozícii spĺňať. Prekročenie týchto hodnôt, pokiaľ ide o hornú hranicu, t. j. vyšší obsah hrubých podielov má za následok nedostatočný účinok na tixotropiu, zatiaľ čo zvýšenie jemných podielov nad udané hranice vedie k zvýšenému absorbovaniu zmäkčovadiel na povrchu častíc plnidiel a tým nastáva nežiadúca zmena mechanických vlastností, najmä zvýšenie tvrdosti a pokles pevnosti a ťažnosti pod únosnú mieru. Preto je aj podstatne jemnejší kysličník titaničitý obmedzený na 8 hmot. % PVC kompozície, zatiaľ čo uhličitan vápenatý s menším celkovým povrchom častíc môže byť dávkový až do 20 % hmotnosti PVC kompozície.

Z pomocných látok vo funkcii stabilizátorov možno použiť vápenaté a zinočnaté soli vyšších mastných kyselín, napr.:

stearan vápenatý,
oleát vápenatý,
stearan zinočnatý,
oktoát zinočnatý,

ďalej vhodné sú estery kyseliny beta-amínokrotónovej, alebo komplexná draselno-zinočnatá soľ kyseliny olejovej, ktorá súčasne môže slúžiť ako veľmi účinný aktivátor rozkladu nadúvadla, ak je toto použité za účelom zníženia mernej hmotnosti tesniacej vložky.

Na zamedzenie lepenia taveniny PVC kompozície na tvarovacie nástroje (hubice, rotačné nože, raznice) je potrebné použiť v PVC kompozícii mazadlá. Najčastejšie sa volí viaczožľokový systém, zložený z reduktora frikčného tepla (znižovača viskozity taveniny), separátora a regulátora rýchlosti želatinácie, napríklad pentaerytritoldioleát s pevným parafínom a stearanom vápenatým, alebo glycerínmonostearát s medicínalnym vazelínovým olejom a polypropoxamérom trimetylolpropánu. Aj tieto pomocné látky musia byť starostlivo vybraté nielen

po funkčnej stránke, ale čo do druhu i množstva musia byť v súlade s hygienickými smernicami.

Hlavné aplikačné možnosti a praktické prednosti tohoto vynálezu budú v ďalšom osvetlené na viacerých príkladoch, pričom príklad č. 1 slúži ako porovnávací, uvádzajúci typickú doteraz používanú PVC kompozíciu pre korunkové uzávery s tesniacou vložkou zhotovenou vytlačacou technológiou a príklady č. 2 až 7 uvádzajú PVC kompozície podľa tohoto vynálezu, s výrazne zlepšenými spracovateľskými a funkčnými vlastnosťami, čo je dokumentované v príkladoch uvedenými hodnotami sledovaných vlastností.

Jednotlivé vlastnosti boli stanovené týmito metódami:

hustota podľa ČSN 64 0111 pyknometricky,

pevnosť v ťahu a ťažnosť podľa ČSN 64 0605, s použitím skúšobných teliesok č. I o hrúbke 2 mm a rýchlosti 100 mm/min, tvrdosť Shore A podľa ČSN 62 1431, index toku podľa ČSN 64 0861 pri 190 °C a sile na piest 3 kg,

tepelná stabilita na kongočerveň pri 180 stupňoch C podľa DIN 53381/1.

Skúška spracovateľnosti sa vykonala na závitovkovom kapilárnom viskozimetri Göttert, Ø 22, pri teplote taveniny 187 °C (teploty zón 160, 170, 180 °C) a 100 ot/min, za použitia trysky Ø2 mm/3 mm a závitovky s kompresným pomerom 1:3. Empirický faktor spracovateľnosti sa vypočítal ako podiel výtlačného výkonu G (g/h) pripadajúci na jednotku tlaku taveniny (MPa) a jednotku točivého momentu (N.m).

Tlakové skúšky tesniacej schopnosti korunkových uzáverov s vyrobenými tesniacimi vložkami sa vykonávali na zariadení so 6 kovovými modelmi pivových fliaš, ponorenými do temperovaného vodného kúpeľa a opatrenými príivodom kysličníka uhličitého z tlakovej fľaše cez redukčný ventil umožňujúci presné nastavenie tlaku v modelo-

vých fľašiach uzavretých skúšanými uzávermi.

Tlakové skúšky boli urobené pri temperovaní kúpeľa na 25 °C, v druhej sérii na 65 °C, kedy sa modelovali podmienky pasterizácie. Tlak v skúšobných fľašiach sa postupne zvyšoval každú minútu o 0,1 MPa až do 1,2 MPa. Tesniaca schopnosť pri danom tlaku sa považovala za vyhovujúcu ak nebol pozorovaný vo vodnom kúpeli únik bubliniek CO₂ z korunkového uzáveru.

Príklad 1

Tento príklad predstavuje doterajší stav techniky a slúži ako porovnávací.

Pre výrobu tesniacich vložiek korunkových uzáverov na fľaše s pivom sa pripraví PVC kompozícia o zložení:

- 61,8 hmot. % suspenzného PVC o K-hodnote 70,
- 2,0 hmot. % titánovej beloby,
- 33,6 hmot. % di-2-etylhexylftalátu,
- 1,2 hmot. % esteru kyseliny beta-amínokrotónovej,
- 0,3 hmot. % vápenato-zinočnatého karboxylátu,
- 0,1 hmot. % tris-nonylfenylfosfitu,
- 0,5 hmot. % vosku OP,
- 0,3 hmot. % stearylalkoholu a
- 0,2 hmot. % glycerínmonostearátu.

Táto kompozícia sa zamieša na fluidnej miešačke a potom sa zgranuluje na dvojzávitovkovom granulátore pri teplotách vyhrievacích zón 120, 135, 140, 150, 150, 140 a 145 °C.

PVC kompozícia vo forme granulátu má tieto vlastnosti:

hustotu 1,238 g/cm³,
pevnosť v ťahu 18,0 MPa,
ťažnosť 142 %,
tvrdosť 80 °Sh A,
index toku 16,2 g/10 min,
tepelnú stabilitu 105 minút.

Spracovateľská skúška na závitovkovom kapilárnom viskozimetri dala výkon 2 736 gramov/h pri tlaku 9,5 MPa a točivom momente 22,5 N.m, z čoho vyplýva faktor spracovateľnosti 12,8.

Granulát sa spracováva na jednozávitovkovom vytlačacom stroji. Vytlačá sa plný kruhový profil Ø 8 mm, z ktorého sa za hubicou rotujúcim nožom odsekovávajú odrezky hmotnosti cca 300 mg a padajú do plechových korúnok, kde sa ihneď tvarovacími raznicami vyformujú na požadovaný tvar tesniacej vložky.

Požadovaný výkon stroja a tvarovateľnosť PVC kompozície sa dosiahli za týchto podmienok: teploty zón 150, 160, 170, 160 °C, pri 110 otáčkach závitovky za minútu a odbere el. prúdu 35 A. Merná spotreba e-

lektrického prúdu je 0,739 kWh na 1 kg spracovaného granulátu.

Takto vyrobené tesniace vložky hmotnosti 295 až 310 mg boli podrobené tlakovým skúškam tesniacej schopnosti, pri ktorých sa dosiahli tieto výsledky:

zo 6 skúšobných uzáverov bol:

pri 25 °C pozorovaný únik bubliniek plynu,
pri 0,7 MPa u dvoch uzáverov,
pri 0,8 MPa u jedného uzáveru,
pri 0,9 MPa u dvoch uzáverov a
pri 1,0 MPa u jedného uzáveru.

Tlak nad 1,0 MPa nedokázal utesniť ani jeden zo skúšaných uzáverov. Pri 65 °C už pri 0,7 MPa netesnili 3 uzávery, pri 0,8 MPa ďalšie 2 uzávery a pri 0,9 MPa ukázal netesnosť aj posledný skúšobný uzáver. Z toho vyplýva, že pasterizácia sa môže pri použití korunkových uzáverov s týmito tesniacimi vložkami vykonávať len pri vnútorných tlakoch vo fľašiach do 0,6 MPa a teda tesniace schopnosti sú iba na úrovni hodnôt dosahovaných tesniacimi vložkami zhotovenými z PVC pasty.

Príklad 2

Pre výrobu tesniacich vložiek korunkových uzáverov na fľaše s pivom sa pripraví PVC kompozícia podľa tohoto vynálezu s pomerom PVC : zmäkčovadlu : plnidlu rovným 1 : 0,636 : 0,135 pozostávajúca z:

- 54,16 hmot. % suspenzného PVC o K-hodnote 62,
- 7,30 hmot. % plnidiel, z čoho je
- 3,30 hmot. % uhličitanu vápenatého v podobe povrchove upravenej plavenej kriedy majúcej
- 99,9 hmot. % častíc menších ako 0,025 milimetrov a
- 1,7 hmot. % častíc menších ako 0,001 milimetrov a
- 4,00 hmot. % kyslíčnika titaničitého majúceho
- 99,9 hmot. % častíc menších ako 0,015 milimetrov,
- 73,0 hmot. % častíc menších ako 0,001 milimetrov a
- 1,8 hmot. % častíc pod 0,0002 mm, ďalej
- 0,24 hmot. % nadúvadla — azobisformamidu,
- 0,24 hmot. % aktivátora — kyslíčnika zinočnatého,
- 0,30 hmot. % vápenato-zinočnatého karboxylátu,
- 1,00 hmot. % esteru kyseliny beta-amínokrotónovej,
- 0,48 hmot. % stearínu,
- 0,60 hmot. % stearanu vápenatého,
- 0,48 hmot. % pevného parafínu, b. t. 53 stupňov C,
- 0,20 hmot. % glycerínmonostearátu,

32,50 hmot. % di-2-etylhexylftalátu,
2,00 hmot. % epoxidovaného esteru sójového oleja,
0,20 hmot. % ricínového oleja,
0,02 hmot. % medicínálneho vazelinového oleja,
0,10 hmot. % tris-nonylfenylfosfitu a
0,02 hmot. % polypropoxaméru trimetylolpropánu mól. hmotnosti 3 000.

PVC kompozícia bola po zamiešaní zgranulovaná pri teplotách 90, 110, 115, 125, 130, 135, 130 °C.

Zgranulovaná PVC kompozícia má tieto vlastnosti:

hustotu 1,527 g/cm³,
pevnosť v ťahu 9,8 MPa,
ťažnosť 159 %,
tvrdosť 74 °Sh A,
index toku 59,1 g/10 min,
tepelnú stabilitu 149 minút.

Pri skúške spracovateľnosti bol nameraný výkon 2 970 g/h, pri tlaku 6,1 MPa a točivom momente 14,5 N.m, čo dáva faktor spracovateľnosti 33,6.

Tesniace vložky boli z tejto PVC kompozície zhotovené na rovnakom zariadení ako je uvedené v príklade 1, avšak postačovali nižšie teploty i otáčky závitovky na dosiahnutie rovnakého výkonu, a to 120, 135, 150 a 140 °C pri otáčkach 100/min a zaťaženie iba 30 A. Merná spotreba elektrického prúdu je 0,633 kWh/kg, čo je o 14,4 % menej ako v príklade 1.

Pri tlakovej skúške tesniacej schopnosti takto vyrobených korunkových uzáverov s hmotnosťou tesnenia 304 až 328 mg tesnilo pri 25 °C všetkých 6 skúšobných uzáverov ešte aj pri tlaku 1,1 MPa. Tlaková skúška pri 65 °C dala ten istý výsledok — všetky uzávery tesnili až do tlaku 1,1 MPa, čo je významne lepšie ako v príklade 1. Táto PVC kompozícia teda preukázala spracovateľnosť pri teplotách o 30 až 40 °C nižších, menšiu energetickú náročnosť a významne lepšie funkčné — tesniace vlastnosti.

Príklad 3

Pre výrobu tesniacich vložiek korunkových uzáverov na fľaše s pivom, sirupmi, limonádami a minerálnymi vodami sa pripraví PVC kompozícia podľa tohoto vynálezu s pomerom PVC ku zmäkčovadlu ku plnidlu rovným 1:0,63:0,179, v množstve 100 kg, pozostávajúca z 54,0 kg suspenzného PVC o K-hodnote 62, potom 8,7 kg plnidiel, z čoho je 6,7 kg uhličitanu vápenatého s povrchovou úpravou, majúceho 99,99 hmot. % častíc menších ako 0,025 mm a 12,2 hmot. % častíc menších ako 0,001 mm a 2,0 kg kyslíčnika titaničitého s distribúciou častíc rovnakou ako v príklade 2, ďalej 0,25 kg azobisformamidu, 0,30 kg stearanu vápenatého,

0,30 kg pevného parafínu s b. t. 52 °C, 1,50 kilogramov esteru kyseliny beta-aminokrotonovej, 32,00 kg di-2-etylhexylftalátu, 2,00 kilogramov epoxidovaného esteru sójového oleja, 0,25 kg draselného zinočnatého karboxylátu a 0,70 kg pentaerytritol-dioleátu.

Zamiešaná PVC kompozícia sa zgranuluje pri teplotách 80, 100, 115, 125, 130, 130, 130 stupňov C a jej vlastnosti sú tieto:

hustota 1,265 g/cm³,
pevnosť v ťahu 10,6 MPa,
ťažnosť 179 %,
tvrdosť 69,0 °Sh A,
index toku 87,5 g/10 min a
tepelná stabilita 252 minút.

Pri skúške spracovateľnosti bol stanovený výtláčny výkon 3 072 g/h, pri tlaku taveniny 4,2 MPa a točivom momente 12,9 N.m., čo dáva faktor spracovateľnosti 56,7, t. j. viac ako 4krát lepši v porovnaní s kompozíciou z príkladu 1.

Zgranulovaná PVC kompozícia sa použila na zhotovenie tesniacich vložiek korunkových uzáverov na zariadení popísanom v príklade 1, s tým rozdielom, že na požadovaný výkon a dobrú tvarovateľnosť postačujú teploty extrúdera 110, 125, 135, 130 °C, otáčky závitovky 78/min, a zaťaženie je iba 27 A, pri mernej spotrebe elektrického prúdu len 0,570 kWh/kg spracovanej PVC kompozície, t. j. až o 23 % menšej ako v príklade 1.

Vyrobené tesniace vložky o hmotnosti 275 až 284 mg pri tlakovej skúške tesnili vo všetkých prípadoch až do tlaku 1,2 MPa, ako pri 25 °C, tak aj pri 65 °C, čo je dvojnásobok použiteľného tlaku dosiahnutého u porovnávacej PVC kompozície z príkladu 1, a ukazuje veľmi dobré funkčné vlastnosti PVC kompozície podľa vynálezu aj pri teplotách pasterizácie.

Príklad 4

Pre výrobu tesniacich krúžkov tepelnoizolačných nápojových fliaš (termosiek) sa podľa tohoto vynálezu pripraví PVC kompozícia, majúca pomer PVC ku zmäkčovadlu ku plnidlu rovný 1:0,914:0,645 o tomto zložení:

37,2 hmot. % suspenzného PVC o K-hodnote 62,

24,7 hmot. % plnidiel tvorených 19,7 hmot. % povrchovo upraveného uhličitanu vápenatého rovnakej distribúcie častíc ako v príklade 3 a

5,0 hmot. % kyslíčnika titaničitého s distribúciou častíc rovnakou ako v príklade 2, ďalej

0,65 hmot. % azobisformamidu,
0,30 hmot. % stearanu vápenatého,
0,30 hmot. % pevného parafínu s b. t. 54 stupňov C,

1,50 hmot. % esteru kyseliny beta-amínokrotónovej,
 32,0 hmot. % di-2-etylhexylftalátu,
 2,0 hmot. % epoxidovaného esteru sójového oleja,
 0,65 hmot. % draselno-zinočnatého karboxylátu a
 0,70 hmot. % pentaerytritoldioleátu.

Zamiešaná PVC kompozícia sa zgranulovala pri teplotách 90, 100, 115, 120, 130, 130, 125 °C a boli u nej stanovené tieto vlastnosti:

hustota 1,347 g/cm³,
 pevnosť v ťahu 5,48 MPa,
 ťažnosť 126 %,
 tvrdosť 53,0 °Sh A,
 index toku 162,8 g/10 min,
 tepelná stabilita 172 minút.

Pri skúške spracovateľnosti sa nameral výtláčny výkon 3 048 g/h, pri tlaku taveniny 2,9 MPa a ťočivom momente 9,5 N.m., čo dáva faktor spracovateľnosti 110,6.

Zgranulovaná PVC kompozícia sa spracovávala na vstrekovacom stroji pri teplotách 140, 150, 160, 160 °C, vstrekováním do 6-násobnej formy, s cyklom 45 sekúnd. Hmotnosť tesniaceho krúžku bola priemerne 6,3 gramov. Pri skúške tesnosti na termoskách všetkých 10 namátkove vybraných výliskov tesnilo dokonale počas celej 24-hodinovej skúšobnej doby.

Príklad 5

Pre výrobu tesniacich vložiek korunkových uzáverov fliaš na nealkoholické nápoje s vysokým obsahom CO₂ sa podľa tohoto vynálezu pripraví PVC kompozícia s pomerom PVC a kopolymérov VC ku zmäkčovadlu ku plnidlu rovným 1 : 0,626 : 0,292 o tomto zložení:

10,6 hmot. % suspenzného PVC o K-hodnote 56,
 15,0 hmot. % kopolyméru VC-propylén o K-hodnote 59 s obsahom 3,5 % propylénu,
 25,0 hmot. % kopolyméru vinylchlorid-2-etylhexylakrylát o K-hodnote 66 s obsahom 8 % 2-etylhexylakrylátu,
 14,8 hmot. % plnidiel pozostávajúcich zo
 14,3 hmot. % mikromletého vápenca majúceho
 99,8 hmot. % častíc menších ako 0,025 milimetrov a
 4,5 hmot. % častíc menších ako 0,001 milimetrov, a
 0,5 hmot. % kysličníka titaničitého s distribúciou častíc uvedenou v príklade 2, ďalej
 0,7 hmot. % stearanu vápenatého,
 0,8 hmot. % esteru kyseliny beta-amínokrotónovej,
 20,0 hmot. % di-2-etylhexylftalátu,
 10,0 hmot. % di-2-etylhexyladipátu,

1,7 hmot. % epoxidovaného sójového oleja,
 0,30 hmot. % medicínálneho vazelinového oleja a
 0,9 hmot. % pentaerytritoldioleátu.

Zamiešaná a zgranulovaná PVC kompozícia má tieto vlastnosti:

hustota 1,306 g/cm³,
 pevnosť v ťahu 6,65 MPa,
 ťažnosť 124 %,
 tvrdosť 64,1 °Sh A,
 index toku 126,6 g/10 min,
 tepelná stabilita 210 minút.

Pri skúške spracovateľnosti sa nameral výtláčny výkon 2 988 g/h, pri tlaku taveniny 3,8 MPa a ťočivom momente 11,8 N.m., čo dáva faktor spracovateľnosti 66,6.

Spracovanie granulátu na tesniace vložky bolo za rovnakých podmienok ako v príklade 3. Pri tlakových skúškach všetky skúšobné uzávery tesnili do 1,2 MPa pri 25 °C i pri 65 °C. Tesniace vložky majú dobrú elasticitu i pri znížených teplotách okolo 0 °C.

Príklad 6

Pre výrobu tesniacich vložiek korunkových uzáverov na silne uhličitú minerálnu vodu sa pripraví PVC kompozícia podľa tohoto vynálezu s pomerom PVC ku zmäkčovadlu ku plnidlu rovným 1 : 0,68 : 0,24 tohto zloženia:

50,0 hmot. % suspenzného PVC o K-hodnote 60,
 12,5 hmot. % plnidiel pozostávajúcich z
 10,0 hmot. % mikromletého vápenca s distribúciou častíc uvedenou v príklade 5 a
 2,5 hmot. % kysličníka titaničitého s distribúciou častíc uvedenou v príklade 2,
 0,2 hmot. % pevného parafínu,
 0,3 hmot. % stearanu vápenatého,
 0,1 hmot. % stearínu,
 0,4 hmot. % glycerínmonostearátu,
 0,6 hmot. % azobisformamidu,
 22,0 hmot. % di-2-etylhexylftalátu,
 10,0 hmot. % tetraetylenglykoldimetakrylátu,
 0,1 hmot. % dikumylperoxidu,
 0,1 hmot. % medicínálneho vazelinového oleja,
 0,3 hmot. % pentaerytritoldioleátu,
 0,6 hmot. % draselno-zinočnatého karboxylátu a
 2,0 hmot. % epoxidovaného sójového oleja.

Zamiešaná PVC kompozícia sa zgranuluje pri teplotách neprekračujúcich 140 °C a má tieto vlastnosti:

hustota 1,279 g/cm³,

pevnosť v ťahu 23,5 MPa,
ťažnosť 180 %,
tvrdosť 71,9 °Sh A,
index toku 46,3 g/10 min,
tepelná stabilita 165 minút.

Spracovanie na tesniace vložky sa vykonalo za podmienok uvedených v príklade 2. Pri tlakových skúškach sa dosiahla tesniaca schopnosť až do tlaku 1,5 MPa pri 25 °C i pri 65 °C.

Príklad 7

Pre výrobu prepichovacích tesniacich membrán na fľaše s fyziologickými roztokmi sa pripraví PVC kompozícia podľa tohoto vynálezu s pomerom kopolymérov VC ku zmäkčovadlu ku plnidlu rovným 1 : 0,81 : 0,55 o tomto zložení:

20,0 hmot. % kopolyméru VC-propylén o K-hodnote 58 s obsahom 2,8 % propylénu,
22,0 hmot. % kopolyméru VC-etylén-vinylacetát o K-hodnote 68 s obsahom 3,9 % etylénu a 3,1 % vinylacetátu,
23,1 hmot. % plnidiel, z čoho je
15,0 hmot. % povrchove upraveného uhlíčanu vápenatého s distribúciou častíc uvedenou v príklade 3,
3,1 hmot. % kysličníka titaničitého s distribúciou častíc uvedenou v príklade 2 a
5,0 hmot. % žihaneho kaolínu, ďalej
0,8 hmot. % stearanu vápenatého,
1,3 hmot. % glycerínmonostearátu,
0,3 hmot. % pevného parafínu s b. t. 53 stupňov C,
20,0 hmot. % acetyltributylcitrátu,
10,0 hmot. % di-2-etylhexyladipátu,

2,0 hmot. % epoxidovaného sójového oleja a
0,5 hmot. % medicínálneho vazelinového oleja.

Zgranulovaná PVC kompozícia má tieto vlastnosti:

hustotu 1,340 g/cm³,
pevnosť v ťahu 6,1 MPa,
ťažnosť 137 %,
tvrdosť 59 °Sh A,
index toku 137,5 g/10 min,
tepelnú stabilitu 128 minút.

Pri skúške spracovateľnosti sa dosiahol výtláčny výkon 2 928 g/h, pri tlaku taveniny 3,4 MPa a točivom momente 10,7 N.m., čo zodpovedá faktoru spracovateľnosti 80,5. Granulát sa spracoval vstrekom na tesniace membrány za podmienok uvedených v príklade 4. Zhotovené membrány preukázali veľmi dobrú dlhodobú tesniacu schopnosť a neovplyvnili negatívne vlastnosti infúzných roztokov.

V príkladoch 2 až 7 uvedené aplikácie nevyčerpávajú ani nijako neobmedzujú možnosti využitia vynálezu v praxi. Ako ďalšie veľmi účelné aplikácie možno spomenúť: výrobu mäkkých hračiek pre malé deti, najmä kojencov, niektoré potreby pre domácnosť, športové a rehabilitačné pomôcky, niektoré časti protéz končatín a pod. PVC kompozície podľa tohoto vynálezu možno veľmi dobre spracovávať vytlačaním, vstrekom, kalandrovaním i lisovaním, čo tiež svedčí o širokom okruhu výhodných aplikácií.

PREDMET VYNÁLEZU

1. PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov, majúca zlepšené spracovateľské a funkčné vlastnosti, pozostávajúca z PVC a/alebo kopolymérov VC, zmäkčovadiel, plnidiel a pomocných látok, vyznačená tým, že obsah PVC a/alebo kopolymérov VC je voči obsahu zmäkčovadiel a voči obsahu plnidiel v hmotnostnom pomere 1 : 0,6 : 0,1 až 1 : 1 : 0,8, pričom podiel PVC a/alebo kopolymérov VC tvorí s výhodou 35 až 55 hmot. %, podiel zmäkčovadiel je s výhodou 31 až 35 hmot. % a podiel plnidiel je s výhodou 6 až 25 hmot. % z hmotnosti PVC kompozície.

2. PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov podľa bodu 1, vyznačená tým, že ako PVC a/alebo kopolymér VC sa použije suspenzný homopolymér vinylchloridu o K-hodnote 55 až 65 a/alebo kopolymér VC-propylén o K-hodnote 55 až 65 s obsahom 2 až 7 % propylénu a/alebo kopolymér VC-etylén-vinylacetát o K-hodnote 60

až 70 s obsahom 3 až 9 % etylénu a 2 až 7 % vinylacetátu a/alebo kopolymér VC-alkylakrylát o K-hodnote 60 až 70 s obsahom 4 až 10 % alkylakrylátu, s výhodou 2-etylhexylakrylátu.

3. PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov podľa bodu 1 a 2, vyznačená tým, že z použitých plnidiel tvorí uhlíčan vápenatý 3 až 20 hmot. % a kysličník titaničitý 0,5 až 8 hmot. % z hmotnosti PVC kompozície.

4. PVC kompozícia pre tesnenia potravinárskych obalov podľa bodov 1 až 3, vyznačená tým, že uhlíčan vápenatý má najmenej 90 hmot. % častíc o veľkosti menšej ako 0,025 mm a podiel častíc menších ako 0,001 mm neprekračuje 25 hmot. %, a kysličník titaničitý má najmenej 95 hmot. % častíc menších ako 0,015 mm, pri súčasnom podiele častíc menších ako 0,001 mm aspoň 40 hmot. % a častice menšie ako 0,0002 mm netvorí viac ako 10 hmot. %.