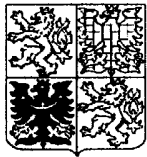


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 265

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1994 - 1051

(22) Přihlášeno: 29.04.1994

(30) Právo přednosti:
30.04.1993 DE 1993/4314214

(40) Zveřejněno: 16.11.1994
(Věstník č. 11/1994)

(47) Uděleno: 21.03.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.05.2001
(Věstník č. 5/2001)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

B 32 B 27/08

B 32 B 27/32

B 32 B 27/34

C 08 J 11/06

(73) Majitel patentu:

Wolff Walsrode AG, Walsrode, DE;

(72) Původce vynálezu:

Gasse Andreas S. dr. dipl. ing., Walsrode, DE;

Klein Rudi, Walsrode, DE;

Reiners Ulrich dr. dipl. ing., Neuenkirchen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr. advokát, Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

**Teplem pojitelná, vícevrstvá fólie na bázi
polyamidu a polyolefinů s vysokým podílem
recyklátu a její použití**

(57) Anotace:

Vícevrstvá, teplem pojitelná recyklovaná fólie sestává nejméně z jedné vrstvy odpadového materiálu a jedné vrstvy pojitelné za tepla, přičemž fólie je hlubokotažná, vrstva odpadového materiálu sestává z polyamid/polyolefinového recyklátu a prostředku pro zlepšení přilnavosti, přičemž recyklovaný podíl vrstvy z odpadového materiálu činí 60 až 98 % hmotn., podíl polyamidu v recyklátu je od 3 do 45 % hmotn. a vrstva pojitelná teplem má jedno- nebo vícevrstvou stavbu a sestává z polyolefinického polymeru nebo kopolymeru, přičemž vrstvy mohou být stejné nebo rozdílné.

CZ 288265 B6

Teplem pojitelná, vícevrstvá fólie na bázi polyamidu a polyolefinů s vysokým podílem recyklátu a její použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká recyklované fólie na bázi polyamidových a polyolefinových odpadních fólií, které vznikají příkladně při výrobě kombinovaných fólií. Vynález je nutno posuzovat v rámci
 10 látkového zhodnocení odpadů z výroby a proto má významnou ekologickou a ekonomickou hodnotu. Jako hlubokotažná fólie je použitelná pro moderní hlubokotažné automaty k balení zdravotně technických přístrojů, polotovarů a hotových dílů a k balení potravin. Fólie vyrobená podle vynálezu umožňuje plnou recyklaci.

15 Dosavadní stav techniky

Podle současného stavu techniky jsou známy různé skladby fólií, které obsahují odpadový materiál na bázi polyamidů a polyolefinů. Termín odpadový materiál (Scrapmaterial) zde zname-
 20 ná odpad fólií, jak vzniká příkladně při výrobě vrstvených fólií. To mohou být odstřížky krajů, najížděcí role, odstřižený odpad a podobně, který se pak může aglomerovat a případně znovu granulovat. Převážná část fólií, které jsou zhotoveny z odpadového materiálu, jsou jednovrstvé fólie (příkladně JP 04-119809, JP 03-237143), které zde nebudou dále blíže zkoumány.

V oblasti vícevrstevných fólií se začal zpracovávat odpadový materiál z toho důvodu, aby bylo
 25 možno opět vrátit do výrobního procesu okrajové odstřížky, které nutně vznikají při výrobním procesu. Hovoří se zde o recyklaci okrajových odstřížků. Hlavní myšlenkou je při tom zapracovat odpadový materiál takovým způsobem, aby vlastnosti fólie (mechanické, optické vlastnosti, propustnost atd.) zůstaly pokud možno neovlivněny. To má za následek, že je možno tímto způsobem zapracovat jen nepatrná množství odpadového materiálu. Odpadový materiál se buďto
 30 přidává v malých množstvích do jedné vrstvy umístěné vždy uvnitř fólie nebo se vkládá jako jednotlivá vrstva mezi stávající vrstvy. Vrstvy z odpadového materiálu z polyamidu a polyolefinů jsou morfologicky nehomogenní a podle současného stavu techniky nejsou samy o sobě hlubokotažné. Na základě inkompatibility tvořících se fází vznikají již ve stavu bez napětí mikrotrhliny. Při zatížení tahem zde nutně dojde ke vzniku předčasného přetrhu (Braun, D.: Chemische
 35 Prozesse bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymerblends; v Aufbereiten von Polymerblends, VDI Verlag, Düsseldorf (1989), str. 129).

V AU 88-26-473-A se popisuje laminát, který může v jedné vrstvě obsahovat odpadový materiál, pocházející ze stejné fólie (příkladně okrajový odstřížek). Tvarovatelnost takové
 40 kompozice za tepla je zřejmě možné dosáhnout jenom tím, že nehomogenní vrstva odpadového materiálu se sklonem k trhání se oboustranně chrání. Technologické možnosti překrytí vrstev z odpadového materiálu se popisují v GB 2075-914.

V US 4 668 571 se popisuje trojvrstvá struktura, která může obsahovat odpadový materiál z vlastní fólie v uvnitř situovaných vrstvách. K dosažení požadovaných vlastností je nutno
 45 v tomto případě do vrstvy z odpadového materiálu přimísit čistý materiál sousedních vrstev.

US 4 647 509 popisuje vícevrstvou strukturu obsahující polystyren, která je v první a druhé vrstvě uspořádána tak, že odpadový materiál, pocházející jako recyklát z obou vrstev může být
 50 znovu zpracován do druhé vrstvy.

Všechny tyto fólie mají nevýhodu, že je možné do fólie znovu zapracovat jen odpadový materiál, pocházející ze stejné fólie a nelze jako odpadový materiál použít žádný cizí materiál. Dosud se nepodařilo vyrobit kombinovanou fólii, s vrstvou z odpadového materiálu, která by obsahovala

jen jednu přiléhající podpůrnou vrstvu a podíl recyklátu více jak 50 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fólie a která by byla hlubokotažná.

Úkolem je proto připravit vícevrstvou fólii, která je hlubokotažená a teplem pojitelná a obsahuje velká množství recyklátu na bázi polyamidu a polyolefinů.

Recyklát může k tomu účelu obsahovat všechny netříděné odpady polyamid/polyolefinových fólií, jak vznikají příkladně při výrobě polyamid/polyolefinových fólií. Struktura fólie, kterou je třeba připravit, musí být tedy vedle jejích vlastností sama plně recyklovatelná, aby bylo možno do vrstvy odpadového materiálu zapracovat zbytky fólií jiných polyamid/polyolefinových fóliových struktur.

Fólie musí být hlubokotažná a teplem pojitelná a tedy použitelná na moderních hlubokotažných automatech stejně jako krycí fólie a fólie pro maloobjemové prodejní balení pro obalové účely. Fólie musí mít proto také dobré kluzné vlastnosti.

Fólie musí mít jak ve stavu po hlubokém tažení tak v nevytvarovaném stavu opticky homogenní vzhled.

20

Podstata vynálezu

Překvapivě splňuje tyto požadavky teplem pojitelná, vícevrstvá recyklovaná fólie sestávající z nejméně jedné vrstvy odpadového materiálu a vrstvy pojitelné za tepla, vyznačující se tím, že

25

- fólie je hlubokotažná,
- vrstva odpadového materiálu sestává z polyamid/polyolefinového recyklátu a prostředky pro zlepšení přilnavosti, přičemž recyklovaný podíl vrstvy z odpadového materiálu činí 60 až 98 % hmotn. a podíl prostředku pro zlepšení přilnavosti činí 2 až 40 % hmotn.
- podíl polyamidu v recyklátu je od 3 do 45 % hmotn.
- vrstva pojitelná teplem má jedno- nebo vícevrstvou stavbu a sestává z polyolefinického polymeru nebo kopolymeru, přičemž vrstvy mohou být stejné nebo rozdílné,

35

Polyamid/polyolefinový recyklát může být regenerát (granulovaný po přetavení s přísadami), regranulát (granulovaný po přetavení bez přísad) nebo aglomerát (bez přísad), který se vyrobí z odpadů fólií. Podíl polyamidu v recyklátu obnáší 3 až 45 % hmotn. Polyamid je buďto alifatický polyamid jako PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 6.66, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.11, PA 6.12, nebo kopolymer z monomerních jednotek v něm obsažených nebo směs uvedených alifatických polyamidů. Polyolefinický podíl se skládá z polymerů jako je vysokohustotní, středněhustotní, nízkohustotní a lineární nízkohustotní polyetylen, polypropylen a kopolymery polypropylenu, kopolymery etylen/vinylacetát, kopolymery etylen/vinylalkohol, kopolymery etylen/akrylacetát, kopolymery etylen/metylakrylát, ionomery a zbytky pojiv z kaširovaných sestav fólií.

40

45

Prostředek pro zvýšení přilnavosti je polyolefin modifikovaný anhydridem nebo kopolymer etylen/vinylacetát z modifikovaný anhydridem. S výhodou je to polyolefin na bázi etylenu, propylenu nebo etylen/vinylacetátu, modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové.

50

Jako materiál pojitelný teplem se používá obvyklá teplem pojitelná surovina. Může to být polyetylen, polypropylen a kopolymer polypropylenu, kopolymer etylen/vinylacetát, kopolymer etylen/kyselina akrylová, kopolymer etylen/metylenakrylová kyselina nebo ionomer nebo směs jmenovaných polymerů.

55

Fólie podle vynálezu může případně obsahovat mezivrstvu sestávající z polyamidu nebo polyolefinu nebo má skladbu polyamid/EVOH/polyamid nebo sestává ze směsi polyamidu a polyolefiny obohacené prostředkem ke zlepšení přilnavosti. Rovněž existuje možnost umístění krycí vrstvy na straně opačné, než je vrstva pojitelná teplem. V úvahu zde připadají stejné materiály jako pro mezivrstvu. V obou případech je možné vyrobít fólii kaširováním s lepením a/nebo koextruzí.

Obě vrstvy zde nejsou nutné pro hlubokotažnost fólie, mezivrstva a podpůrná vrstva nabízí možnost měnit souhrn vlastností fólie (příkladně optických, bariérových vlastností atd.). Obzvláště se může použít polyamid (k dosažení brilantního optického vzhledu, vynikající mechanické pevnosti), polyolefin (k dosažení vynikající neprostupnosti pro vodní páry), směs polyamid a polyolefinu obohacená prostředkem pro zvýšení přilnavosti (variabilně nastavitelný soubor vlastností) nebo struktura se stavbou polyamid/EVOH/polyamid (vynikající bariéra pro kyslík).

Překvapivě se nyní podařilo sestavou fólie podle vynálezu splnit zvláštní požadavky na hlubokotažnost a pojitelnost teplem. Nebylo možné očekávat, že se směs ze vzájemně nemísitelných polymerů, zpracovaná do jedné vrstvy za přídavku nepatrného množství prostředku pro zlepšení přilnavosti, s přiléhající podpůrnou vrstvou, nechá hluboce táhnout ve vícevrstvé kompozici. Dále je udivující, že vrstva z odpadového materiálu může obsahovat recyklát na bázi polyamidu a polyolefinů, který nemusí pocházet ze stejné fólie. Překvapivě vytváří fólie v původním stavu i ve stavu po hlubokém tažení, srovnatelný opticky homogenní dojem.

Výroba nárokové fólie se účelně provádí koextruzí. Je-li možnost koextruze vyloučena, pak se jednotlivé vrstvy vyrobí jako jednovrstvé fólie a následně se spojí kaširováním s použitím lepidla. Možná je také kombinace procesních způsobů. Použijí se známá, stavu techniky odpovídající zařízení.

K posouzení vynálezu byla jako významné hledisko použita schopnost hlubokotažnosti. Ke zjištění hlubokotažnosti se předem připravené vzorky fólie testovaly na moderních hlubokotažných automatech, které se používají v obalovém průmyslu (příkladně Tiromat, Multivac). K tomu účelu se výřezy pásu fólie napnuté ve stroji zahřály nad topnou deskou. Ohřev se může dít buď ze strany pojitelné teplem nebo také ze strany fólie opačné ke straně pojitelné teplem. Fólie předehřáté při teplotě topné desky 100–110 °C se následně s použitím vakua vtáhly do tvarovací formy o rozměrech 185 x 115 mm. Hloubka formy se měnila mezi 20 a 70 mm.

Schopnost hlubokotažnosti se posuzovala následovně:

1. Schopnost hlubokotažnosti je nedostatečná, každý pokus vytvarovat formu vedl k trhlinám ve fólii: Znak „-“,
2. Schopnost hlubokotažnosti je pochybená, nepřijatelný počet pokusů o vytvarování formy vedl k trhlinám ve fólii: Znak „-“,
3. Schopnost hlubokotažnosti je dobrá, nevytvářejí se trhliny a vytvarování formy je dobré: Znak „+“

Zároveň s posouzením hlubokotažnosti pomocí pokusného hlubokého tažení se zjišťovalo protažení do přetržení podle DIN 53 455. Protažením do přetržení se rozumí délková změna vzorku v mm při síle nutné k přetržení vztaheno na původní změřenou délku v mm (viz definice v DIN 53 455). K tomu se provedly trhací zkoušky podle jmenované normy DIN. Vyšetřovaly se 15 mm široké vzorky při teplotě 23 °C a 50 % relativní vlhkosti vzduchu. Zkušební rychlost činila 100 mm/min.

Předmět vynálezu bude vysvětlen s pomocí dále uvedených příkladů.

Příklady provedení vynálezu

5

A. Příklad 1

Dvouvrstvá fólie stavby

10

Scrap / EVA
120 / 50 μm

Fólie se vyrobí koextruzí. Vrstva z odpadového materiálu (Scrap) obsahuje podíl prostředku ke zvýšení přilnavosti 20 % hmotn. a podíl recyklátu 80 % hmotn. Jako prostředek ke zlepšení přilnavosti se použily polymer založený na LLDPE roubovaný anhydridem kyseliny maleinové. Podíl polyamidu v recyklátu činí 33 % hmotnostních. EVA je kopolymer etylen/vinylacetát s obsahem vinylacetátu 5 % hmotn.

15

20 B. Příklad 2

Dvouvrstvá fólie stavby

Scrap / PE
70 / 70 μm

25

Fólie se vyrobí kaširováním s použitím pojiva, přičemž vrstva z odpadového materiálu a vrstva z PE se nejdříve extruduje jako jednovrstvá fólie. Vrstva z odpadového materiálu (Scrap) obsahuje podíl prostředku ke zvýšení přilnavosti 15 % hmotn. a podíl recyklátu 85 % hmotn. Jako prostředek ke zlepšení přilnavosti se použije polymer založený na LLDPE roubovaný anhydridem kyseliny maleinové. Podíl polyamidu v recyklátu činí 33 % hmotn. PE je běžný obchodní nízkohustotní polyetylen.

30

C. Příklad 1a (srovnávací)

35

Jednovrstvá fólie stavby

Scrap
70 μm

Fólie se extruduje jako jednovrstvá fólie. Vrstva z odpadového materiálu (Scrap) obsahuje podíl prostředku ke zvýšení přilnavosti 15 % hmotn. a podíl recyklátu 85 % hmotn. Jako prostředek ke zlepšení přilnavosti se použije polymer na bázi LLDPE roubovaný anhydridem kyseliny maleinové. Podíl polyamidu v recyklátu činí 33 % hmotn.

40

45 D. Příklad 2a (srovnávací)

Jednovrstvá fólie stavby

Scrap
70 μm

50

Fólie se extruduje jako jednovrstvá fólie. Vrstva z odpadového materiálu (Scrap) obsahuje podíl prostředku ke zvýšení přilnavosti < 1 % hmotn. a podíl recyklátu < 99 % hmotn. Podíl polyamidu v recyklátu činí 33 % hmotn.

55

Pro popsané fólie A, B, C, a D se zjišťovala průtažnost do přetržení podle DIN 53 455 a posuzovalo se chování při hlubokém tažení, jak je výše popsáno. Výsledky uvádí tabulka 1.

5 **Tabulka 1:** Srovnání sestav fólií A, B, C, a D

	Průtažnost do přetržení [%]	Posouzení hlubokotažnosti	Podíl prostředku pro zlepšení přilnavosti ve Scrap
A. Příklad 1	485 ± 19	+	20 % hmotn.
B. Příklad 2	436 ± 12	+	15 % hmotn.
C. Srovnání 1	336 ± 37	-	15 % hmotn.
D. Srovnání 2	36 ± 24	--	< 1 % hmotn.

10 Je zřejmé, že jednovrstvá fólie D, která je zhotovená prakticky bez prostředku ke zlepšení přilnavosti, není hlubokotažná. Fólie C dokumentuje, že přidavek prostředku ke zlepšení přilnavosti sám o sobě rovněž nezpůsobí dostatečnou hlubokotažnost. Fólie A a B, vyrobená podle vynálezu, vykazují udivující hlubokotažné vlastnosti. Měření průtažnosti do přetržení ještě podtrhuje zjištěný výsledek hlubokotažnosti. Hlubokotažné fólie A a B vykazují zřetelně vyšší hodnoty průtažnosti do přetržení, že fólie C a D, které nejsou hlubokotažné.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Teplem pojitelná vícevrstvá, fólie na bázi polyamidu a polyolefinů s vysokým podílem recyklátu sestávající z nejméně jedné vrstvy odpadového materiálu a vrstvy pojitelné za tepla, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že

25

– fólie je hlubokotažná,

– vrstva odpadového materiálu sestává z polyamid/polyolefinového recyklátu a prostředku pro zlepšení přilnavosti, přičemž recyklovaný podíl vrstvy z odpadového materiálu činí 60 až 98 % hmotn. a podíl prostředku pro zlepšení přilnavosti činí 2 až 40 % hmotn.

30

– podíl polyamidu v recyklátu je od 3 do 45 % hmotn.

– vrstva pojitelná teplem má jedno- nebo vícevrstvou stavbu a sestává z polyolefinického polymeru nebo kopolymeru, přičemž vrstvy mohou být stejné nebo rozdílné.

35

2. Fólie podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že fólie je vyrobena jako kaširovaná za použití pojiva, extrudovaná, koextrudovaná, extruzně kaširovaná a/nebo extruzně povrstvená, přičemž fólie obsahuje rovněž případně dodatečné mezivrstvy prostředků pro zlepšení přilnavosti.

40

3. Fólie podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polyolefinický polymer nebo kopolymer vrstvy pojitelné teplem je vybrán ze skupiny zahrnující polyetylen, polypropylen, kopolymer polypropylen, kopolymer etylen/vinylacetát, kopolymer etylen/kyselina akrylová, kopolymer etylen/metylenakrylová kyselina nebo ionomer nebo směs jmenovaných polymerů.

45

4. Fólie podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že recyklát je regenerát, regranulát nebo aglomerát na bázi odpadů polyamid/polyolefinových fólií nebo směs ze dvou případně ze tří jmenovaných modifikací recyklátů.
- 5 5. Fólie podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že polyamid sestává z alifatických polyamidů, vybraných ze skupiny zahrnující PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 6.66, PA 6.8, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.11, PA 6.12, kopolymeru z monomerních jednotek v něm obsažených nebo ze směsi uvedených alifatických polyamidů.
- 10 6. Fólie podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že prostředek ke zlepšení přilnavosti je polyolefin modifikovaný anhydridem nebo kopolymer etylen/vinylacetát modifikovaný anhydridem.
- 15 7. Fólie podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že vrstva odpadového materiálu činí 30 až 90 %, s výhodou 50 až 70 % vrstva pojitelná teplem 10 až 70 %, s výhodou 30 až 50 % tloušťky fólie z vrstvy odpadového materiálu a vrstvy pojitelné teplem.
- 20 8. Fólie podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že fólie má celkovou tloušťku od 0,050 do 0,500 mm, s výhodou od 0,080 do 0,400 mm.
9. Fólie podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že nejméně jedna vrstva je vybarvena a/nebo potištěna.
- 25 10. Použití fólie podle jednoho z nároků 1 až 9, k balení lékařských technických přístrojů, polotovarů a hotových dílů nebo k balení potravin.

30

Konec dokumentu
