



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 549

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 07 82
(21) PV 5106-82

(51) Int. Cl.³

B 32 B 27/32,
C 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE,
MARTINEC MIROSLAV ing., ŠUMPERK,
KOTOUČEK JAN ing., SVITAVY

(54)

Vrstvená fólie

Přihláška vynálezu se týká výroby stabilizovaných vrstvených fólií vyráběných z vysokohustotního a nízkohustotního polyetyleny.

Výrobky z nízkohustotního a vysokohustotního polyetyleny, které jsou vystaveny účinkům slunečního záření, vykazují poměrně omezenou životnost. Ztrácejí postupně své dobré mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu a tažnost a křehnou, a to tím rychleji, čím jsou finální výrobky tenčí.

Tento nežádoucí jev lze částečně zpomalit aditivací těchto polyolefinických typů polymerů fenolickými antioxidanty, estery kyseliny thiodipropionové, fosfity, případně dialkylsulfidy, které ochrání polymery proti oxidační degradaci jednak při zpracování a nepřímo při aplikaci finálních výrobků.

Podstatného zvýšení atmosférické stability těchto produktů lze však dosáhnout pouze aditivací látkami, které jsou schopny absorbovat ultrafialové záření sluneční a převádět je na neaktivní záření o větších vlnových délkách, případně látkami, které jsou schopny zhaset excitované stavy určitých funkčních skupin na polymerním řetězci. Typickými představiteli těchto stabilizačních přísad jsou fenylestery kyseliny salicylové, deriváty benzotriazolu, benzofenonu, nikelnaté komplexy, deriváty piperidinu a piperazinu.

Vedle stabilizační účinnosti těchto látek je stejně významná i homogenita jejich rozptýlení.

Stabilizace polymerních směsí je prováděna buď přímo u výrobce granulátu, a to dávkováním čistých komponent, nebo u zpracovatelů polymerních materiálů a to dávkováním převážně granu-

lovaných stabilizačních koncentrátů.

227 549

Při aplikaci granulovaných stabilizačních koncentrátů je jedním z nejzávažnějších problémů vhodný výběr polymerního nosiče, který musí splňovat řadu aplikačních požadavků: nosič musí být nízkomolekulární, jeho molekulová hmotnost nesmí však klesnout pod určitou hranici, zvláště pak se nesmí koncentrace určitých nízkomolekulárních frakcí pohybovat nad předepsanou hranicí. Nepoužije-li se jako nosiče takového polymeru, který splňuje z technického hlediska požadavek na obsah a distribuci nízkomolekulárních frakcí, dochází snadno k vytlačování a kumulování nízkomolekulárních frakcí na zpracovatelském zařízení (na hubicích, válcích, na dlouhých linkách), což si vynucuje přerušování výroby a čištění celých provozních linek. Polymerní nosič musí být kromě toho strukturně podobný, není-li tomu tak, dochází snadno k vytěsňování nosiče ze stabilizovaného materiálu, což se projevuje usazováním polymerních práškovitých substancí na celé výrobní lince.

Při výrobě vrstvených fólií zhotovovaných v kombinaci vysokohustotní polyetylen - nízkohustotní polyetylen se používají koncentráty, připravované na nízkohustotních polyolefinech případně polypropylenech a vysokohustotních polyetylenech o vysokém indexu toku. Při použití koncentrátů na polypropylenovém nosiči velmi často dochází k vytěsňování vysokomolekulárních částic z finálních výrobků v podobě prášku a při výrobě vrstvených fólií se velmi často objevují problémy zvýšené lepivosti a hromadění nízkomolekulárních součástí na zpracovatelských válcích. Zmíněné potíže zhoršují hygienu pracovního prostředí, nepříznivě ovlivňují následné textilní zpracování a snižují celkovou efektivnost výroby. Vedle těchto potíží komplikuje výrobu používání dvou typů koncentrátů a to jedním speciálním typem pro vrstvu polyetylenu z vysokohustotního polymeru a dalším typem pro kaširovací vrstvu z nízkohustotního polyetylenu.

Byly proto hledány další nosiče, které by vykazovaly všechny základní dobré vlastnosti, nutné pro dispergaci koncentrátu, to je možnost přípravy homogenní směsi stabilizátorů ve finálním výrobku, dobrou snášenlivost nosiče s nestabilizovanými lineárními i rozvětvenými polyetyleny a

nálním výrobku (fólii) a které snižují rychlost migrace stabilizačních přísad zvláště v tenkých výrobcích. Pohybuje-li se koncentrace chromu pod hodnotou 0,5 ppm, neproběhne síťování v požadované míře, je-li koncentrace chromu nad 5 ppm, uplatňuje se nepříznivě katalytické působení chromu, což má za následek sníženou stabilitu finálního výrobku.

Dosavadní způsoby stabilizace vrstvených fólií si vynucovaly použití 2 typů stabilizačních koncentrátů, které i přes snahu o optimalizaci výroby neustále způsobovaly již zmíněné provozní potíže. Způsob stabilizace dle vynálezu vylučuje použití dispergátorů a navíc umožňuje univerzální použití ve vrstvených fóliích jak ve vysokohustotní vrstvě tak i v nízkohustotní vrstvě polyetyleny včetně polypropylenu. Tím se v těchto provezech zjednodušuje i systém skladového hospodářství.

Vynález osvětluje následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Jako stabilizační přísady byly použity tyto látky:

- I. 2-2'-hydroxy-3'-tercbutyl-5'-metylfenyl 5-chlorbenzotriazol
- II. 2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenon
- III. poly 2,2', 6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-N-etyl diester kyseliny jantarové
- IV. bis 2,2, 6,6-tetrametyl-4-piperidinyl sebakát
- V. stearylester 2,2, 6,6-tetrametylpiperidinolu
- VI. 2,2-thiobis(4-diterc-oktylphenolát) nikelnatý
- VII. tetrakis-(metylen-3-(3,5'-ditercbutyl-4-hydroxy-fenyl propionát)
- VIII. diterc.butyl p kresol

Jako polymerní nosiče pro přípravu koncentrátů byly použity vysokohustotní polyetyleny vyráběné polymerací ve fluidním loži, a to:

Typ A o indexu toku 0,1 g/10 min, který byl definován pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) těmito parametry: průměrná molekulová hmotnost $MZ = 920\ 000$, váhový střed molekulové hmotnosti $MW = 191\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 31\ 000$. Obsah chromu 1,5 ppm (dílů na milion). Obsah frakce, kde $MW \cdot 10^6$ je 4,1 hmotnostní %.

Typ B o indexu toku 5 až 7 g/10 min, definován pomocí GPC těmito parametry:

malý vliv polymerního nosiče na základní mechanické vlastnosti finálního produktu.

Předmětem vynálezu je vrstvená fólie, složená ze tří i více polymerních vrstev, obsahující 96 až 99,5 hmotnostních % polyetylenu vysokohustotního nebo nízkohustotního, případně polypropylenu a 0,5 až 4 hmotnostní % stabilizačního koncentrátu, který je složen z 5 až 25 hmotnostních % stabilizačních přísad jako jsou benzotriazoly, benzofenony, sulfidy, deriváty piperidinu a piperazinu, fenoly, fosfity, estery kyseliny thiodipropionové, přičemž nosičem ve stabilizačním koncentrátu je vysokohustotní polyetylen o indexu toku 2 až 17 g/10 min. (při 190 °C), který obsahuje 1 až 2,5 hmotnostních % frakce o molekulové hmotnosti do 10^3 a do 0,5 hmotnostních % frakce s molekulovou hmotností vyšší než 10^6 a obsah chemicky vázaného chromu v nosičovém polymeru je 0,5 až 5 hmotnostních dílů na 10^6 hmotnostních dílů koncentrátu. Při zkoumání různých druhů vysokohustotních polyetylenů bylo zjištěno, že nosný polymer obsažený v koncentrátu musí vykazovat zcela specifické vlastnosti, které v další fázi použití koncentrátu umožňují jeho dokonalou dispergaci. Pokud nosný polymer vykazuje více než 0,5 hmotnostních % vysokomolekulárních frakcí o molekulové hmotnosti $MW = 10^6$ a vyšší, dochází k špatné homogenizaci stabilizační přísady s tímto polymerním nosičem, což má za následek i špatnou homogenitu stabilizační přísady ve fóliích, obsahuje-li polymerní nosič v koncentrátu více než 2,5 hmotnostních % nízkomolekulárních frakcí o MW nižší než 10^3 , dochází sice k dobré homogenitě stabilizační přísady v koncentrátu, podíl nízkomolekulární frakce nepříznivě ovlivňuje základní mechanické vlastnosti stabilizované fólie, avšak hlavně při kaširování způsobuje lepivost fólií a částečné ukládání těchto komponent na válcích a celém výrobním zařízení. Vykazuje-li však nosný polymer méně než 1 hmotnostní % nízkomolekulárních frakcí, dochází k špatné dispergaci stabilizátoru ve vyráběných fóliích a tím i k snížené jejich stabilitě. Nepostradatelnou součástí polymerního nosiče stabilizačních přísad je i přísně definovaný obsah chromu, který se musí pohybovat v koncentračním rozmezí 0,5 až 5 hmotnostních dílů na 10^6 hmotnostních dílů (ppm) koncentrátu. Tyto koncentrace chromu příznivě ovlivňují nepatrné síťovací procesy, které probíhají ve fi-

průměrná molekulová hmotnost $MZ = 288\ 000$, váhový střed molekulové hmotnosti $MW = 73\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 13\ 000$. Obsah frakce, kde $MW = 10^6$ je v nedetekovatelném množství, obsah frakce, kde $MW = 10^3$ je pod 2 %. Polymer obsahoval 2 ppm chromu.

Typ C o indexu toku 13 až 17 g/10 min definován pomocí GPC těmito parametry: průměrná molekulová hmotnost $MZ = 223\ 000$, váhový střed molekulové hmotnosti $MW = 44\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 7\ 000$, frakce vyšší než $MW = 10^6$ činila 0,3 %, obsah frakce s MW nižším než 10^3 je 1,6 %. Polymer obsahoval 3,5 ppm chromu.

Typ D o indexu toku 17 až 21 g/10 min definován pomocí GPC těmito parametry: průměrná molekulová hmotnost $MZ = 210\ 000$, váhový střed molekulové hmotnosti $MW = 41\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 6\ 500$. Polymer neobsahoval frakce o molekulové hmotnosti $MW = 10^6$ a vyšší, obsah frakce s MW nižším než 10^3 byl 4,8 %. Obsah chromu 7 ppm.

Typ E, nosný polymer je polypropylen, index toku 5 g/10 min definován pomocí GPC těmito parametry: váhový střed molekulové hmotnosti $MW = 390\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 64\ 000$, obsah frakce o $MW = 10^6$ je nad 10 %, polymer neobsahuje frakci o molekulové hmotnosti $MW = 10^3$.

Za použití uvedených stabilizačních přísad byly použity stabilizační koncentráty těchto složení:

Koncentrát č. 1

Nosný polymer A obsahující 10 % látky I a 0,2 % látky VII.

Koncentrát č. 2

Nosný polymer B obsahující 10 % látky III a 0,2 % látky VII.

Koncentrát č. 3

Nosný polymer B obsahující 20 % látky III a 0,2 % látky VIII.

Koncentrát č. 4

Nosný polymer C obsahující 10 % látky IV a 0,1 % látky VII.

Koncentrát č. 5

Nosný polymer B obsahující 10 % látky V a 0,2 % látky VIII.

Koncentrát č. 6

Nosný polymer B obsahující 20 % látky V a 0,1 % látky VIII.

Koncentrát č. 7

227 549

Nosný polymer B obsahující 10 % látky VI a 0,2 % látky VIII.

Koncentrát č. 8

Nosný polymer D obsahující 10 % látky IV a 0,2 % látky VIII.

Koncentrát č. 9

Nosný polymer E obsahující 10 % látky IV a 0,3 % látky VIII.

Příklad 1

Pro přípravu fólie byl použit vysokohustotní polyetylen, ke kterému bylo přidáváno 2 % hmotnostní stabilizačního koncentrá-
tu 1. Zpracování na fólii bylo provedeno na fóliové lince
Lenzing. Během výroby se objevovaly na vytlačovací hlavě úsa-
dy a výsledná fólie vykazovala nehomogenitu rozptýlení stabi-
lizačního systému. Měření dispergace UV absorbérem bylo prove-
dono spektrofotometricky.

Příklad 2

Pro přípravu fólie bylo použito vysokohustotního polyetyle-
nu, ke kterému bylo přidáváno 2 % hmotnostní stabilizačního kon-
centrátu č. 2. Zpracování na dlouženou fólii na lince Lenzing
proběhlo bez závad. Neobjevovaly se ani úsady na vytlačovací
hlavě, vizuelně nebyly zjištěny defekty fólie a nedocházelo
k vytěsňování práškových substancí při následném řezání fólií
na tryskovém stavu. Při aplikaci na kaširovací lince při použi-
tí nízkohustotního polyetyleny a 2 % stabilizačního koncentrá-
tu č. 2 probíhala výroba bez problému a nedocházelo k vytěsňo-
vání úsad na chladicích válcích, které bylo pozorováno při po-
užití některých jiných stabilizačních koncentrátů.

Příklad 3

Pro přípravu fólie bylo použito vysokohustotního polyety-
lenu Hostalen, ke kterému bylo přidáno 2 % stabilizačního kon-
centrátu 9. Výroba dloužené fólie probíhala na lince Lenzing
dobře, ovšem při následném textilním zpracování (řezání folie
na osnovní pásy) docházelo k vytěsňování prachových podílů,

které nepříznivým způsobem ovlivňovaly produktivitu práce (časté čištění).

Příklad 4

Směs nízkohustotního polyetylenu s 2 % stabilizačního koncentrátu 8 byla použita pro povrstvení polyetylenové tkaniny na kaširovací lince Lenzing. Při zpracování materiálu docházelo na chladicích válcích po určité době k vytěsňování nízkomolekulárních podílů, které nepříznivým způsobem ovlivňovaly kvalitu povrchu (matné skvrny), povrstvení páskové tkaniny a snižovaly produktivitu práce (nutnost častého čištění válců).

Příklad 5

Směs vysokohustotního polyetylenu s 2 % stabilizačního koncentrátu 9 byla použita pro výrobu pásků na lince simplex fy Lenzing. Při zpracování na pásky byla pozorována v místech styku pásků s kovovými součástkami tvorba práškových úsad, které nepříznivě zhoršovaly hygienu pracovního prostředí (vznik dermatóz).

Příklad 6

Způsobem uvedeným v příkladu 2 byla odzkoušena stabilizace fólie z vysokohustotního polyetylenu i kaširování přidáním 1 % koncentrátu 3. V obou případech probíhala výroba bez závad.

Příklad 7

Způsobem uvedeným v příkladu 2 byla odzkoušena stabilizace fólie z vysokohustotního polyetylenu i kaširování přidáním 2 % koncentrátu 4. V obou případech probíhala výroba bez závad.

Příklad 8

Způsobem uvedeným v příkladu 2 byla odzkoušena stabilizace fólie z vysokohustotního polyetylenu i kaširování přidáním 2 % koncentrátu 5. V obou případech probíhala výroba bez závad.

Příklad 9

227 549

Způsobem uvedeným v příkladu 2 byla odzkoušena stabilizace fólie z vysokohustotního polyetyleny i kaširování přidáním 1,5 % koncentrátu 6. V obou případech probíhala výroba bez závad.

Příklad 10

Způsobem uvedeným v příkladu 2 byla odzkoušena stabilizace fólie z vysokohustotního polyetyleny i kaširování přidáním 2 % koncentrátu 7. V obou případech probíhala výroba bez závad.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 549

Vrstvená fólie složená ze 3 i více polymerních vrstev obsahující 96 až 99,5 hmotnostních % polyetylenu vysokohustotního nebo nízkohustotního případně polypropylenu a 0,5 až 4 hmotnostní % stabilizačního koncentrátu, který je složen z 5 až 25 hmotnostních % stabilizačních přísad jako jsou benzo-triazoly, benzofenony, sulfidy, deriváty piperidinu a piperazinu, fenoly, fosfity, estery kyseliny thiodipropionové, vyznačená tím, že nosičem v stabilizačním koncentrátu je vysokohustotní polyetylen o indexu toku 2 až 17 g/10min. při 190 °C), který obsahuje 1 až 2,5 hmotnostních % frakce o molekulové hmotnosti do 10^3 a do 0,5 hmotnostních % frakce s molekulovou hmotností vyšší než 10^6 a obsah chemicky vázaného chromu v nosičovém polymeru je 0,5 až 5 hmotnostních dílů na 10^6 hmotnostních dílů koncentrátu.