

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 422

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-187
(22) Přihlášeno: 15.04.2021
(40) Zveřejněno: 02.11.2022
(Věstník č. 44/2022)
(47) Uděleno: 24.04.2025
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 04.06.2025
(Věstník č. 23/2025)

(56) Relevantní dokumenty:
MIČUŠÍK, Matej, et al. Mechanical and electrical properties of composites based on thermoplastic matrices and conductive cellulose fibers. Journal of applied polymer science, 2006, 101.1: 133-142; ISSN: 0021-8995.
WO 2019164311 A1; KR 20210097313 A; WO 2013131499 A1; WO 2015138667 A1.

(73) Majitel patentu:
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Rybitví, CZ
Ing. František Josefík, Uherský Brod, CZ
RNDr. Eva Domincová Bergerová, Ph.D.,
Bohuslavice u Zlína, CZ
prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D., Zlín, CZ

(74) Zástupce:
artpatent, advokátní kancelář s.r.o., Dukelských
hrdinů 976/12, 170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy termoplastu s
disipativními či antistatickými vlastnostmi
modifikovaného vodivými polymery**

(57) Anotace:
Způsob přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery, se provede tak, že se nejprve v kroku a) připraví vodivé aditivum na bázi celulózy modifikované polypyrrolem, poté se v kroku b) připraví hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ze směsi obsahující 50 až 70 % hmotn. vodivého aditiva z kroku a) a 30 až 50 % hmotn. polymeru na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu, a následně se v kroku c) připraví termoplast tak, že se připravený hydrofilní vodivý polymerní koncentrát zapracuje do hydrofobní nosné polymerní matrice formou ko-kontinuální fáze tak, že se připraví reakční směs termoplastu obsahující 5 až 45 % hmotn. hydrofobní nosné polymerní matrice, 30 až 50 % hmotn. hydrofilního vodivého polymerního koncentráту připraveného v kroku b) a 15 až 45 % hmotn. polymeru za vzniku ko-kontinuální fáze na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu.

Způsob přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery

5 Oblast techniky

Vynález se týká oblasti termoplastů, konkrétně způsobu přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery a termoplastu připraveného tímto způsobem.

10

Dosavadní stav techniky

Výroba plastových výrobků na bázi polyolefinů, polyvinylchloridu neboli PVC, kyseliny polymléčné neboli PLA či jiných termoplastů schopných odvádět náboj se provádí přidavkem vodivých aditiv nejčastěji na bázi uhlíku. Průmyslově nejčastějším postupem řešení je použití vodivých sazí, ale je zkoumána a používána celá řada dalších uhlíkových materiálů včetně nanotrubek, nanografitu a různých forem vodivých grafitů. Zvolení správného typu uhlíkového materiálu je závislé na typu aplikace a typu polymeru.

20

V souvislosti s rozvojem využití plastů v širokém spektru průmyslových aplikací včetně automobilového průmyslu se rozšiřují požadavky na vodivostní charakteristiky těchto materiálů. Mimo disipace náboje se objevují požadavky i na možnost elektrického propojení např. senzoru a vyhodnocovacího zařízení, zdroje energie a nízkonapětového zdroje světla, případně zdroje a vyhřívacího prvku. Tyto požadavky souvisí mimo jiné se zvyšující se poptávkou po elektromobilech a potřebou minimalizovat jejich hmotnost, výrobní náklady a celkové spotřeby energie. Právě zapracování prvků tzv. organické elektroniky do výrobků z plastů přináší nové možnosti řešení i v oblasti odvodu náboje z povrchu plastových výrobků. Mezi organické vodivé materiály, které jsou průmyslově široce využívány, se řadí především vnitřně dopované vodivé polymery. Jedná se především o poly(3,4-ethyldioxothiofen) dopovaný polystyren sulfonátem neboli PEDOT/PSS, polypyrrol neboli PPy dopovaný chloridy, sírany nebo 4-methyl-benzen-1-sulfonovou kyselinou nebo různé typy polyanilinů. Vodivé polymery se vyrábí buď ve formě vodných disperzí, které jsou následně aplikovány na povrch zvoleného výrobku nebo přímo formou tzv. *in situ* polymerace, kdy se polymerní film vytváří v důsledku řízené polymerace zvoleného monomeru. Tento typ aplikace umožní připravit relativně vodivý film schopný nejen odvádět náboj, ale fungovat i jako elektrodová vrstva tištěného elektronického zařízení nebo senzoru. Nevýhodou bývá slabá adheze především u hydrofobních pokladů. Zapracování vodivých polymerů do polymerní matrice termoplastů je z hlediska jejich způsobu výroby nerealizovatelné.

40

Zapracování vodivého polymeru do polymerní matrice popisuje užitný vzor CZ 27683. Tento užitný vzor chrání konstrukci disipativního podlahového systému, ve kterém je spodní vodivá vrstva tvořená polyesterovou pryskyřicí, která je mísitelná s vodou. Polymerní matrice je před vytvrzením ředěná vodnou disperzí vodivého polymeru PEDOT/PSS a aditivovaná uhlíkovým nebo jiným vodivým materiálem, pak je smísená s tvrdící složkou B tak, aby po vytvrzení byl povrchový odpor vrstvy max. v jednotkách kOhm.

45

Nový způsob zapracování vodivých polymerů na pevný nosný substrát je popsán v patentu CZ 306264, který popisuje způsob polymerace na dopant fixovaný přímo ve struktuře celulóзовého především bavlněného nosiče. Podobně způsob fixace polypyrrolu na textilní nosič řeší užité vzory CZ 30848, CZ 32882 nebo CZ 33415. Zařízení a způsob fixace vodivých polymerů na celulóзовé materiály určené k výrobě papíru je popsáno v užitém vzoru CZ 33389. Způsob *in situ* polymerace polypyrrolu na papírový substrát popisuje také Mičušík a spol. v J. Appl. Pol. Sci. 101, 133-142, 2006. Postup fixace vodivého polymeru, polypyrrolu, spočívá v tom, že se polymer ve stavu zrodu pocházející z rozpustného monomeru pevně fixuje na

55

porézní nejlépe savý nosič. Mičušík a spol. v J. Appl. Pol. Sci. 101, 133-142, 2006 dále řeší způsob zapracování takto modifikovaného celulózového materiálu do hydrofobní matrice. Ukázalo se však, což bylo následně experimentálně ověřeno, že zapracovat silně hydrofilní materiál do hydrofobní matrice je obtížné a nelze jednoduše připravit polymerní materiál, termoplast, který by vykazoval disipativní nebo elektricky vodivé vlastnosti.

Pro snazší zabudování vodivého polymeru do nosné polymerní matrice lze využít tzv. „ko-kontinuální fáze“ v daném materiálu, jak je popsáno v přihlášce WO 2013/131499, které se tvoří v důsledku fázové separace při mísení nekompatibilních polymerů při určitém koncentračním poměru, který závisí na strukturálních vlastnostech mísených polymerních matric. Při mísení tedy vznikají dvě spojitě fáze, z nichž v jedné je zvýšené množství vodivého plniva, čímž je dosaženo požadovaných vlastností polymerní směsi. Jako vodivé plnivo mohou být použity metalické částice a částice na bázi uhlíku jako jsou saze, uhlíkové nanotrubky, částice grafenu a uhlíková vlákna, jak je popsáno v přihlášce WO 2015/138667. Polymerní směs se využívá především pro zajištění vysokého stupně dispergace, kdy v dispergované fázi je přednostně přítomné vodivé plnivo. Na základě větší afinity k hydrofilnějšímu dispergovanému polymeru, ko-kontinuální fáze pak zajistí přenos náboje přes matrici polymeru, využití tento princip nachází především v biomateriálech a polymerních materiálech (Sarazin, P., Roy, X. a Favis, B. D. Controlled preparation and properties of porous poly (Lactide) obtained from a co-continuous blend of two biodegradable polymers. Biomaterials, 25, 2004, 5965-5978; Willemse, R. C. Co- continuous morphologies in polymer blends:stability. Polymer, 40. 1999, 2175-2178; Willemse, R. C, Posthuma de Boer, A., van Dam, J. a Goits, A. D. Co-continuous morphologies in polymer blends:a new model. Polymer papers, 39. 1997, 5879-5887. PII: S0032-3861(97)10200-2 nebo Kucharczyk, P., Otgonzu, O., Kitano, T., Gregorova, A., Kreuh, D., Cvelbar, U., Sedlarik, V. and Saha, P. Correlation of Morphology and Viscoelastic Properties of Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Polyamide 6 and Polylactide Copolyester. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 51: 1432-1442, 2012. ISSN: 0360-2559 print=1525-6111 online. DOI: 10.1080/03602559.2012.70929. Využití tohoto principu pro zabudování vodivých aditiv do hydrofobní polymerní matrice však dosud nikde popsáno nebylo.

Úkolem tohoto vynálezu je proto vytvoření způsobu přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery, kterým by bylo možné zapracovat hydrofilní polymerní materiál do hydrofobní polymerní matrice, čímž by vznikl termoplast, který by vykazoval disipativní nebo elektricky vodivé vlastnosti.

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen způsobem přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery, při kterém se připraví hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ze směsi obsahující polymer a vodivé aditivum s vodivými částicemi. Tento hydrofilní vodivý polymerní koncentrát se zapracuje metodou ko-kontinuální fáze do hydrofobní nosné polymerní matrice podle tohoto vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že nejprve se v kroku a) připraví vodivé aditivum na bázi celulózy modifikované polypyrrolem neboli PPy,

poté se v kroku b) připraví hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ze směsi obsahující 50 až 70 % hmotn. vodivého aditiva a 30 až 50 % hmotn. polymeru na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu,

a následně se v kroku c) se připraví termoplast z reakční směsi termoplastu obsahující 5 až 45 % hmotn. hydrofobní nosné polymerní matrice, 30 až 50 % hmotn. hydrofilního vodivého polymerního koncentráta a 15 až 45 % hmotn. polymeru pro vznik ko-kontinuální fáze na bázi polyethylenvinylacetátu neboli EVA nebo polykaprolaktonu neboli PCL. Hydrofobní nosná

polymerní matrice se použije na bázi vysokohustotního polyethylenu, polypropylenu, kyseliny polymléčné nebo polyvinylchloridu za vzniku termoplastu modifikovaného vodivými polymery.

Způsob přípravy termoplastu je postaven na kombinaci dvou již známých technologických postupů, modifikace celulózy vodivými polymery a zapracování hydrofilního polymeru do hydrofobní matrice formou tzv. ko-kontinuální fáze. Zcela nový originální přístup však představuje využití principu ko-kontinuální fáze pro zapracování hydrofilnějšího polymeru na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu jako nosiče vodivého aditiva na bázi celulózy modifikovaného polypyrrolem za vzniku hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu do hydrofobnější nosné polymerní matrice. V takto navrženém systému se využívá především skutečnosti, že k účinnému přenosu náboje dochází přes ko-kontinuální fázi tvořenou hydrofilnějším polymerem aditivovaným vodivým materiálem a skutečnosti, že celulóza modifikovaná vodivým polymerem představuje vlákenné vodivé aditivum, které zvyšuje efekt přenosu náboje. Samotný vodivý polymer polypyrrol by takto jako vodivé aditivum nebylo možno použít, protože není dostatečně vláknotvorný, průmyslově je vyráběn ve formě vodné disperze a pokud je izolován je jej jen velmi obtížně možno dispergovat do hydrofobní nosné polymerní matrice. Využití vláknotvorného nosiče, celulózy, navíc umožňuje výrazně snížit celkový obsah vodivého polymeru, polypyrrolu, a např. ve srovnání se známými řešeními možnost zcela vyloučit další vodivá aditiva včetně uhlíkových materiálů.

Ve výhodném provedení se k přípravě vodivého aditiva v kroku a) využívá standardní celulóza pro výrobu papíru o délce vlákna až 5 mm nebo mikrocelulóza o délce vlákna od 5 do 250 μm . Tato celulóza se rozmíchá ve vodě společně s monomerem, pyrrolem, a oxidačním činidlem za vzniku reakční směsi, u které probíhá in situ polymerace. Jako oxidační činidlo může být použit roztok železité soli, např. chlorid železitý nebo síran železitý nebo tosylát železitý. Reakční směs se míchá po definované dobu 10 až 30 hodin při teplotě 3 až 30 $^{\circ}\text{C}$, pak se odfiltruje, promyje a usuší za vzniku vodivého aditiva. Takto připravené vodivé aditivum, resp. celulózová vlákna pak obsahují 25 až 50 % polypyrrolu z hmotnosti celulózových vláken a povrchový odpor slisované tablety dosahuje hodnot 10^0 až 10^3 Ohm v závislosti na koncentraci polypyrrolu ve hmotě celulózových vláken.

Hydrofilní vodivý polymerní koncentrát, ve kterém je v kroku b) rozdispergováno vodivé aditivum, tedy celulózový nosič o obsahu 25 až 50 % hmotn. polypyrrolu, lze připravit na libovolném hnětači, který je možno vyhřát na teplotu 140 až 200 $^{\circ}\text{C}$. Pro přípravu hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu se s výhodou využívá polyethylenvinylacetát neboli EVA nebo polykaprolakton neboli PCL. Vodivé aditivum, tedy celulóza modifikovaná vodivým polymerem, polypyrrolem, se smísí s vybraným polymerem, PCL nebo EVA za vzniku reakční směsi, a hněte při teplotě 140 až 180 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 až 30 minut. Reakční směs obsahuje 50 až 70 % vodivého aditiva, tedy celulózy modifikované vodivým polymerem v závislosti na požadavcích na finální vodivost termoplastu. Vzniklá tavenina se pak vytlačí v podobě struny nebo po zamíchání se hnětač otevře a zamíchaná tavenina se z míchacího prostoru vyjme a poté se nadrtí na granule o délce 5 až 10 mm a průměru 2 až 3 mm. Takto připravený hydrofilní vodivý polymerní koncentrát lze použít přímo pro přípravu polymerní destičky, která má při tloušťce 1 mm plošný odpor 10^3 až 10^5 Ohm/ cm^2 .

Hydrofilní vodivý polymerní koncentrát připravený podle výše uvedeného postupu je pak zapracován do hydrofobní nosné polymerní matrice. Pro tyto účely je možno využít standardní průmyslově vyráběné hydrofobní nosné polymerní matrice jako jsou vysokohustotní polyethylen neboli HDPE, polypropylen neboli PP, kyselina polymléčná neboli PLA nebo polyvinylchlorid neboli PVC. Připraví se reakční směs obsahující 5 až 45 % hmotn. hydrofobní nosné polymerní matrice, 30 až 50 % hmotn. hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu obsahujícího 50 až 70 % hmotn. vodivého aditiva, tedy celulózy modifikované vodivým polymerem a 15 až 45 % hmotn. polymeru zajišťujícího vznik ko-kontinuální fáze na bázi polyethylenvinylacetátu neboli EVA nebo polykaprolaktonu neboli PCL. Reakční směs se hněte při teplotě 140 až 180 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 až 20 minut, čímž vznikne finální tavenina. Finální tavenina je pak určena k přípravě

fólií, či plastových lisovaných výrobků, které vykazují povrchový odpor 10^4 až 10^9 Ohm/čt. v závislosti na koncentraci vodivých polymerních složek. Finální tavenina se nechá zchladnout na teplotu místnosti, nadrtí se granule o délce 5 až 10 mm a průměru 2 až 3 mm, granule se vloží do formy a při teplotě 170 až 180 °C a po dobu 5 až 10 min se prohřívají a následně se lisují při teplotě 170 až 180 °C, při tlaku 250 kN po dobu 5 až 10 min. Hydrofilnější složka, tedy hydrofilní vodivý polymerní koncentrát, oproti nepolární hydrofobní nosné polymerní matici napomáhá vzniku komplexu vedoucí ke vzniku tzv. ko-kontinuální fáze s vysokým stupněm dispergace, kdy v dispergované fázi je přednostně přítomné vodivé aditivum, díky své větší afinitě k dispergovanému hydrofilnějšímu vodivému polymernímu koncentrátu je zajištěn přenos náboje přes hydrofobní nosnou polymerní matici. Hodnoty vodivých vlastností daného termoplastu pak vykazují polovodivé až antistatické vlastnosti v hodnotách 10^5 až 10^9 Ohm/čt.

Předmětem vynálezu je rovněž termoplast s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery připravený výše uvedeným způsobem. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že termoplast obsahuje 5 až 45 % hmotn. hydrofobní nosné polymerní matrice, 30 až 50 % hmotn. hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu obsahujícího vodivé aditivum na bázi celulózy modifikované polypyrrolem a 15 až 45 % hmotn. polymeru pro vznik ko-kontinuální fáze. Vodivé aditivum na bázi celulózy modifikované polypyrrolem obsahuje 25 až 50 % hmotn. polypyrrolu a ve formě slisované tablety má povrchový odpor 10^0 až 10^3 Ohm. Hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ve formě destičky má plošný odpor 10^3 až 10^5 Ohm/čt. Finální tavenina má plošný odpor 10^4 až 10^9 Ohm/čt. a termoplast má plošný odpor 10^5 až 10^9 Ohm/čt.

Výhody způsobu přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery podle tohoto vynálezu spočívají zejména v tom, že je možné zpracovat hydrofilní polymerní materiál do hydrofobní polymerní matrice, čímž vznikne termoplast, který vykazuje disipativní nebo elektricky vodivé vlastnosti.

30 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1 Modifikace celulózy PPy

Do 500 ml baňky opatřené chladičem, teploměrem a mechanickým míchadlem bylo předloženo 350 ml demi vody, 5 g celulózy s délkou vlákna 1 až 5 mm a průměrem vlákna 20 až 80 μ m a 50 g hexahydrátu chloridu železitého. Za intenzivního míchání bylo do reakční směsi přidáno 5 g pyrrolu. Reakční směs byla míchána 25 h do druhého dne, kde probíhala in situ polymerace za vzniku vodivého aditiva na bázi celulózy modifikovaného polypyrrolem. Poté byla celulóza modifikovaná polypyrrolem odfiltrována, promyta 500 ml demi vody a 500 ml ethanolu. Vodivé aditivum bylo sušeno v sušárně při 80 °C.

Příklad 2 Modifikace mikrocelulózy PPy

Do 500 ml baňky opatřené chladičem, teploměrem a mechanickým míchadlem bylo předloženo 350 ml demi vody, 5 g mikrocelulózy Green Cel W1190HT s délkou vlákna 20 až 250 μ m a průměrem vlákna 10 až 20 μ m a 90 g tosylátu železitého. Za intenzivního míchání bylo do reakční směsi přidáno 5 g pyrrolu. Reakční směs byla míchána 15 h do druhého dne, kde probíhala in situ polymerace za vzniku vodivého aditiva na bázi celulózy modifikovaného polypyrrolem. Poté byla celulóza modifikovaná polypyrrolem odfiltrována, promyta 500 ml demi vody a 500 ml ethanolu. Vodivé aditivum bylo sušeno v sušárně při 80 °C.

Příklad 3 Modifikace mikrocelulózy PPy

Do 500 ml baňky opatřené chladičem, teploměrem a mechanickým míchadlem bylo předloženo 350 ml demi vody, 5 g mikrocelulózy Technocel FM8 s délkou vlákna 5 až 10 μ m a průměrem

vlákna 1 až 5 μm a 90 g tosylátu železitého. Za intenzivního míchání bylo do reakční směsi přidáno 5 g pyrrolu. Reakční směs byla míchána 15 h do druhého dne, kde probíhala in situ polymerace za vzniku vodivého aditiva na bázi celulózy modifikovaného polypyrrolem. Poté byla celulóza modifikovaná polypyrrolem odfiltrována, promyta 500 ml demi vody a 500 ml ethanolu. Vodivé aditivum bylo sušeno v sušárně při 80 °C.

Příklad 4 Příprava hydrofilního vodivého polymerního koncentráту v EVA

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 12 g EVA (Sigma Aldrich, Mn 80,000), a 28 g vodivého aditiva na bázi celulózy modifikované polypyrrolem neboli PPy/Cel, který byl připraven podle příkladu 2. Reakční směs byla hnětena při teplotě 140 °C a 100 ot/min po dobu 20 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí nožového mlýna nadržila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm za vzniku hydrofilního vodivého polymerního koncentráту. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 1 mm, a lisovány při teplotě 140 °C a tlaku 250 kN po dobu 5 minut. Takto připravená destička o rozměru 100 x 100 x 1 mm měla plošný odpor $1 \cdot 10^3 \text{ Ohm/}\text{}\text{cm}^2$.

Příklad 5 Příprava vodivého polymerního koncentráту v PCL

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 12 g PCL (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxepanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer), a 28 g PPy/Cel, který byl připraven podle příkladu 2. Reakční směs byla hnětena při teplotě 100 °C a 100 ot/min po dobu 20 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se směs pomocí nožového mlýna nadržila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm za vzniku hydrofilního vodivého polymerního koncentráту. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 1 mm, a lisovány při teplotě 100 °C a tlaku 250 kN po dobu 5 min. Takto připravená destička o rozměru 100 x 100 x 1 mm měla plošný odpor $1 \cdot 10^1 \text{ Ohm/}\text{}\text{cm}^2$.

Příklad 6 Příprava disipativní polymerní destičky na bázi HDPE

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 15,75 g HDPE (Sigma Aldrich), tedy hydrofobní nosné polymerní matrice, 6,75 g PCL (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxwpanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer) a 22,50 g hydrofilního vodivého polymerního koncentráту připraveného podle příkladu 5. Reakční směs byla hnětena při teplotě 160 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se směs pomocí nožového mlýna nadržila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 1 mm a lisovány při teplotě 160 °C a tlaku 250 kN po dobu 5 minut. Takto připravená destička z termoplastu o rozměru 100 x 100 x 1 mm měla plošný odpor $1 \cdot 10^6 \text{ Ohm/}\text{}\text{cm}^2$.

Příklad 7 Příprava disipativní polymerní destičky na bázi HDPE

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 15,75 g HDPE (Sigma Aldrich), 6,75 g EVA (Sigma Aldrich, Mn 80,000) a 22,50 g hydrofilního vodivého polymerního koncentráту připraveného podle příkladu 4. Reakční směs byla hnětena při teplotě 140 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí nožového mlýna nadržila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 1 mm a při teplotě 140 °C se nechaly prohřát po dobu 5 min, následně se forma uzavřela a granule byly lisovány při teplotě 140 °C a tlaku 250 kN po dobu 5 minut. Takto připravená destička z termoplastu o rozměru 100 x 100 x 1 mm měla plošný odpor $1 \cdot 10^7 \text{ Ohm/}\text{}\text{cm}^2$.

Příklad 8 Příprava disipativní fólie na bázi PLA

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 15,75 g PLA (Ingeo 2003D, NatureWorks),
 5 tedy hydrofobní nosné polymerní matrice, 6,75 g PCL (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxwpanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer) a 22,50 g hydrofilního vodivého
 polymerního koncentrátu připraveného podle příkladu 5. Reakční směs byla hnětena při teplotě
 180 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače
 10 vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí
 nožového mlýna nadrtila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly
 vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 0,1 mm a při teplotě 180 °C se nechaly prohřát po
 dobu 5 min, následně se forma uzavřela a granule se lisovaly při teplotě 180 °C a tlaku 250 kN po
 dobu 5 min. Takto byla připravena fólie z termoplastu měla rozměr 100 x 100 x 0,1 mm a plošný
 odpor $8 \cdot 10^6$ Ohm/čt.

15

Příklad 9 Příprava antistatické fólie na bázi PLA

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 20,25 g PLA (Ingeo 2003D), 6,75 g PCL
 (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxwpanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer) a 18 g
 20 hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu připraveného podle příkladu 5. Reakční směs
 byla hnětena při teplotě 180 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla
 reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti
 se reakční směs pomocí nožového mlýna nadrtila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto
 25 připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 0,1 mm a při teplotě 180 °C se
 nechaly prohřát po dobu 8 min, následně se forma uzavřela a granule se lisovaly při teplotě
 200 °C a tlaku 250 kN po dobu 6 min. Takto připravená fólie z termoplastu měla rozměr 100 x
 100 x 0,1 mm a plošný odpor $6,5 \cdot 10^8$ Ohm/čt.

Příklad 10 Příprava antistatické fólie na bázi PLA

30

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 20,25 g PLA (Ingeo 2003D), 6,75 g EVA
 (Sigma Aldrich, Mn 80 000) a 18 g hydrofilního vodivého polymerního koncentrátu
 připraveného podle příkladu 4. Reakční směs byla hnětena při teplotě 180 °C a 100 ot/min po
 dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně
 35 chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí nožového mlýna nadrtila na
 granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti
 100 x 100 x 0,1 mm a při teplotě 180 °C se nechaly prohřát po dobu 8 min, následně se forma
 uzavřela a granule se lisovaly při teplotě 180 °C a tlaku 250 kN po dobu 6 min. Takto připravená
 fólie z termoplastu měla rozměr 100 x 100 x 0,1 mm a plošný odpor $7,5 \cdot 10^9$ Ohm/čt.

40

Příklad 11 Příprava disipativní polymerní destičky na bázi PLA

Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 15,75 g PLA (Ingeo 2003D), 6,75 g PCL
 (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxwpanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer), 4,5 g
 45 plastifikátoru PEG (polyetylen glykol, Mn 20 000, Sigma Aldrich) a 18 g hydrofilního vodivého
 polymerního koncentrátu připraveného podle příkladu 5. Reakční směs byla hnětena při teplotě
 175 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače
 vyjmuta a ponechána volně chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí
 nožového mlýna nadrtila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly
 50 vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 0,1 mm a při teplotě 175 °C se nechaly prohřát po
 dobu 8 min, následně se forma uzavřela a granule se lisovaly při teplotě 180 °C a tlaku 250 kN po
 dobu 6 min. Takto připravená fólie z termoplastu měla rozměr 100 x 100 x 0,1 mm a plošný
 odpor $4 \cdot 10^8$ Ohm/čt.

Příklad 12 Příprava disipativní podlahové krytiny na bázi PVC

- 5 Do hnětače Brabender W50 ETH PL bylo nasazeno 15,75 g PVC (K60, Spolana Neratovice), tedy hydrofobní nosné polymerní matrice, 6,75 g PCL (Sigma Aldrich, Mn 80 000, 2 – Oxwpanone homopolymer, 6 – Caprolactone polymer), 4,5 g plastifikátoru PEG (polyetylen glykol, Mn 20 000, Sigma Aldrich) a 18 g hydrofilního vodivého polymerního koncentráту připraveného podle příkladu 5. Reakční směs byla hnětena při teplotě 170 °C a 100 ot/min po dobu 10 min. Po uplynutí míchací doby byla reakční směs z hnětače vyjmuta a ponechána volně
- 10 chladnout. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs pomocí nožového mlýna nadržila na granule o velikosti 3 x 2 x 2 mm. Takto připravené granule byly vloženy do formy, o velikosti 100 x 100 x 0,1 mm a při teplotě 170 °C se nechaly prohřát po dobu 8 min, následně se forma uzavřela a granule se lisovaly při teplotě 175 °C a tlaku 250 kN po dobu 6 min. Takto připravená fólie z termoplastu měla rozměr 100 x 100 x 0,1 mm a plošný odpor $4,5 \cdot 10^8$ Ohm/čt.

15

Průmyslová využitelnost

- 20 Způsob přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery podle tohoto vynálezu lze využít zejména pro výrobu termoplastů, u nichž je kladen důraz na disipativní a antistatické vlastnosti, např. při výrobě fólií, podlahových krytin a plastových výrobků.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery, při kterém se připraví hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ze směsi obsahující polymer a vodivé aditivum s vodivými částicemi, a tento hydrofilní vodivý polymerní koncentrát se zapracuje metodou ko-kontinuální fáze do hydrofobní nosné polymerní matrice, **vyznačující se tím**, že se nejprve v kroku a) připraví vodivé aditivum na bázi celulózy modifikované polypyrrolem, poté se v kroku b) připraví hydrofilní vodivý polymerní koncentrát ze směsi obsahující 50 až 70 % hmotn. vodivého aditiva z kroku a) a 30 až 50 % hmotn. polymeru na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu, a následně se v kroku c) připraví termoplast z reakční směsi termoplastu obsahující 5 až 45 % hmotn. hydrofobní nosné polymerní matrice na bázi vysokohustotního polyethylenu nebo polypropyleny nebo kyseliny polymléčné nebo polyvinylchloridu, 30 až 50 % hmotn. hydrofilního vodivého polymerního koncentráty připraveného v kroku b) a 15 až 45 % hmotn. polymeru za vzniku ko-kontinuální fáze na bázi polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu.
2. Způsob přípravy termoplastu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vodivé aditivum se v kroku a) připraví z reakční směsi tak, že se celulóza nebo mikrocelulóza rozmíchá ve vodě a následně se smíchá s monomerem pyrrolem a oxidačním činidlem, přičemž reakční směs vodivého aditiva se míchá při teplotě 3 až 30 °C po dobu 10 až 30 h, poté se vzniklé vodivé aditivum odfiltruje, promyje a usuší.
3. Způsob přípravy termoplastu podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se v kroku a) použije celulóza s vlákny o délce do 5 mm nebo se použije mikrocelulóza s vlákny o délce 5 až 250 µm.
4. Způsob přípravy termoplastu podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že hydrofilní vodivý polymerní koncentrát se v kroku b) připraví z reakční směsi tak, že se smísí 50 až 70 % hmotn. vodivého aditiva z kroku a) a 30 až 50 % hmotn. polyethylenvinylacetátu nebo polykaprolaktonu a tato reakční směs hydrofilního vodivého polymerního koncentráty se hněte při teplotě 140 až 180 °C po dobu 10 až 30 min, čímž se připraví tavenina, která se nechá zchladnout a následně se nadrtí granule o délce 5 až 10 mm a průměru 2 až 3 mm.
5. Způsob přípravy termoplastu podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že termoplast se v kroku c) připraví tak, že reakční směs se hněte při teplotě 140 až 180 °C po dobu 10 až 20 min, čímž se připraví finální tavenina, která se nechá zchladnout na teplotu místnosti, nadrtí se granule o délce 5 až 10 mm a průměru 2 až 3 mm, granule se vloží do formy a při teplotě 170 až 180 °C a po dobu 5 až 10 min se prohřívají a následně se lisují při teplotě 170 až 180 °C, při tlaku 250 kN po dobu 5 až 10 min.