



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 202

(B 1)

(11)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 11 79
(21) PV 8267-79

(51) Int. Cl. C 08 K 3/34

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 31 06 82

(75)

Autor vynálezu MACHÁČEK ZDENĚK doc.dr.ing.CSc., BRNO
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., BRNO
NEJEDLÝ EMIL ing., BRNO
SMRŽ JIŘÍ ing., KARLOVY VARY

DARMOVZAL OLDŘICH ing., BRNO
NĚMEČEK JAROSLAV ing., ROUSÍNOV
BABŮREK JIŘÍ RNDr., KARLOVY VARY
PĚNIČKA JAROSLAV ing., CHLUMČANY
U PŘEŠTIC

(54) Anorganická prášková plniva

Anorganická prášková plniva pro plasty na bázi přírodních nebo syntetických aluminosilikátů. Kyselá centra aluminosilikátů jsou neutralizována kalcinací s 1 až 300 hmotnostními díly nerozpustných solí nebo kyslíčnicků kovů na 100 hmotnostních dílů aluminosilikátů při teplotě 350 až 850 °C. Částice plniva o průměrné velikosti do 50 μm se potom impregnují titanátovými nebo polymerními spojovacími prostředky nebo mýdly mastných kyselin.

Vynález se týká anorganických práškových plniv pro polymerní kompozity.

Anorganická prášková plniva přidávaná do plastů za účelem modifikování jejich mechanických, chemických a popřípadě cenových vlastností, zahrnují celou škálu jak přírodních, tak i syntetických, anorganických materiálů, například silikáty, alumosilikáty, karbonáty, sulfáty, kysličníky a podobně, s širokou distribucí velikostí a tvarů elementárních částic. Avšak i přes tuto velkou možnost volby a výběru plniv nenašlo se dosud takové, které by svými vlastnostmi vyhovovalo alespoň hlavním požadavkům, kladeným na přípravu, zpracování a vlastnosti polymerních kompozitů, to znamená, které by mělo dokonalou mísitelnost s organickou polymerní matricí, umožňovalo tvorbu spojovací mezivrstvy plnivo - matrice, zlepšovalo mechanické a chemické vlastnosti použité polymerní matrice a podobně.

Jednou z nejčastějších úprav částicových plniv je modifikace jejich povrchu, která vede k získání požadovaných vlastností plniva. Každý z takovýchto zásahů však vyžaduje technologicky více či méně náročnou operaci, což se potom projeví v konečné bilanci. Typickým příkladem takové modifikace je pasivace povrchových kyselých center přírodních alumosilikátů podle čs. AO č. 199 141 působením solí kovů poskytujících vyměnitelné popřípadě do povrchu krystalické mřížky vstupující kationty. Přebytek kationtů je obvykle nutno z kaolínu odstranit vypíráním, aby se dosáhlo účinné pasivace kyselých povrchových center, která působí při teplotách zpracování kompozitů jako katalyzátory nežádoucích rozkladných reakcí, snižujících pevnost a stabilitu kompozitu.

Výhodou kompozitů plněných kaolinem je jejich vysoká pevnost, které se nedosáhne při plnění polyolefinů levnějšími plnivy jako je například mletý vápenec.

Nyní se ukázalo, že kalcinací alumosilikátů, prováděnou za přítomnosti jiného druhu plniv, ve vodě nebo v organických rozpouštědlech prakticky nerozpustných, s výhodou takových, jejichž částice mohou vyměnitelný kation nebo povrch pasivující složku poskytnout a jejichž samotné použití nevede vždy k maximálnímu dosažení mechanicko-chemických vlastností kompozitu jako s alumosilikátem samotným, lze dosáhnout toho, že výsledná směs poskytuje kvalitativně nový druh plniva, vhodného pro organické polymerní matrice, citlivé na kysele katalyzované degradace, vyvolané zvýšenou teplotou při přípravě, zpracování anebo použití polymerního kompozitu,

že při vhodně voleném poměru směsí je povrchová kyselost natolik pasivována, že ještě ani do teplot 300 °C nevyvolává nežádoucí kysele katalyzované reakce,

že přebytek nesilikátového plniva, potřebný k urychlení vzájemné interakce, nemusí být ze směsi odstraňován,

že výsledná směs umožňuje aplikaci takových spojovacích prostředků, které na jednotlivých plnivech nesilikátového typu nejsou pro nepřítomnost anebo nedostatek potřebných funkčních skupin účelně použitelné,

že vhodně volenou zrnitostí přítomných plniv a teplotou kalcinace lze dosáhnout požadovaného zastoupení střední velikosti částic ve směsi, bez nutnosti dalšího mletí a třídění, že relativně dražší obvykle alumosilikátové plnivo lze nahrazovat lacinějším

a že nepříznivý katalytický vliv stopových nečistot, obvykle přítomných ve formě více-mocných kationtů, lze volbou teploty a doby kalcinace, probíhající za přítomnosti aluminosilikátu, snížit, popřípadě značně omezit.

Předmětem vynálezu jsou anorganická prášková plniva na bázi přírodních nebo syntetických aluminosilikátů, jejichž kyselé centra jsou neutralizována kalcinací se solemi nebo kysličníky kovů při teplotě 350 až 850 °C s průměrnou velikostí částic do 50 μm, impregnovaných silanovými, titanátovými nebo polymerními spojovacími prostředky nebo mýdly mastných kyselin, které obsahují 1 až 300 hmotnostních dílů nerozpustných solí nebo kysličníků kovů na 100 hmotnostních dílů aluminosilikátů.

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby těchto anorganických práškových plniv, při kterém se aluminosilikáty a nerozpustné soli nebo kysličníky kovů o průměrné velikosti částic do 50 μm smíchají a kalcinují při teplotě 350 až 850 °C po dobu 10 až 300 minut a potom impregnují silanovými, titanátovými nebo polymerními spojovacími prostředky nebo mýdly mastných kyselin.

Typickým znakem částicového plniva podle vynálezu je jeho směsný charakter. Základní podíl tvoří aluminosilikát doplňující složky pak karbonáty, oxidy, hydroxidy, silikáty, popřípadě sulfáty nebo fosfáty, ve vodě jen velmi málo anebo prakticky nerozpustné, netěkavé a relativně stálé v rozsahu kalcinačních teplot, to je do 850 až 900 °C. Tím je tento požadavek limitujícím činitelem při volbě příslušného kationtu doplňujícího nesilikátového plniva, které se hlavní měrou podílí na pasivaci povrchových kyselé center aluminosilikátů. Obecně lze jako doplňující částicové plnivo použít každou anorganickou sůl, která má vyhovující granulometrii, je schopna v rozsahu kalcinačních teplot poskytnout částice anebo kationty, účinně blokující aluminosilikátová protonická anebo Lewisova kyselé centra při zachování dostačujícího stupně povrchové reaktivity aluminosilikátů pro interakci s běžně používanými spojovacími prostředky, což umožňuje zakotvení částicového směsného plniva v polymerní matici a dosažení ztuzujícího účinku. Dalším z požadavků je chemická inertnost doplňující složky vůči polymerní matici v rozsahu zpracovatelských teplot.

Rozsah pasivace je závislý na chemickém složení použitého doplňujícího plniva, na typu, ionizovatelnosti, popřípadě disociovatelnosti jeho kationtu, na velikosti částic a granulometrii, na stupni vzájemného promíchání a poměru zastoupení jednotlivých složek a konečně na teplotě a době kalcinace. Ukázalo se, že z dostupných a ekonomicky atraktivních doplňujících plniv, vyhovujících shora uvedeným požadavkům, jsou nejvýznamnější karbonáty, oxidy a popřípadě silikáty dvojmocných kationtů kovů žíravých zemín, zvláště hořčíku, vápníku, bária, zinku.

Při výrobě tohoto plniva, odlišující jej od dříve již popsaného způsobu pasivace kaolinu podle čs. A.O. č. 199141, není potřeba žádných operací, nezbytných pro eliminaci přebytků činidel, která poskytují pasivující částice, což jsou v tomto případě přidávaná plniva.

Nosnou fází přípravy nového směsného plniva je kalcinace, které předchází intenzivní smíchání a promíchávání příslušných složek, vytržiděných již na požadovanou granulometrii s cílem dosažení těsného spojení jednotlivých částic přítomných složek ještě před zahříváním, vedeným tak, aby v zastoupení povrchových a degradaci polymerní matrice vyvolávajících alumosilikátových center byla pasivována hlavně ta, jejichž frakce jsou katalyticky aktivní při tepelné excitaci do 300 °C, což je nejčastější oblast tepelného namáhání kompozitů při jejich přípravě a zpracování. Lze předpokládat, že rozhodující úlohu při interakci povrchů částicových plniv hraje voda uvolněná tepelnou dehydroxylací alumosilikátových hydroxylových skupin, což je podmínkou vzniku ionizačních, popřípadě disociačních rovnováh povrchových, anebo i hlouběji do krystalické struktury zasahujících výměnných reakcí.

Následující modifikace směsného plniva spojovacími prostředky ať již silánového, titanátového anebo jiného, například stearátového typu, nevyžaduje zvláštního postupu a provádí se stejným způsobem jako u jednotlivých typů plniv samotných.

Výhody takto připraveného směsného plniva spočívají v možnostech spojování předností jednotlivých dílčích plniv s tím, že pasivaci alumosilikátů lze provádět řízeně bez dalšího zásahu do kalcinací získané směsi s následující modifikací spojovacími prostředky, což má za následek zachování pevnostních charakteristik kompozitu. V důsledku omezení kyselosti lze dosáhnout výrazného snížení výskytu nežádoucích protonicky katalyzovaných degradačních reakcí, vyvolaných zvýšenou teplotou při přípravě nebo zpracování kompozitů a projevujících se například pěněním při tváření vytlačováním. Další výhodou je možnost zásahu do granulometrie a zastoupení jednotlivých složek, a tím i do cenové bilance konečného produktu.

Následující příklady osvětlují podstatu vynálezu a možnosti jeho využití. Díly v příkladech uváděné jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

200 g nekalcinovaného kaolinu vytržiděného na směs do 50 μm s hlavní frakcí části 10 až 12 μm bylo smícháno se 100 g velmi jemně mletého mikrokrytalického vápence (obsah CaCO_3 95 %, Fe_2O_3 0,3 %) vytržiděného na směs do 60 μm , s max. frakcí 15 až 18 μm a 30 minut intenzivně třepáno. Potom byla směs vypálena 1 hodinu při 800 °C, ochlazená, míchána 2 hodiny s 500 ml destilovaného etanolu obsahujícího 3 g aminopropyltriethoxysilanu (A 1100) a vysušena při 110 °C do konstantní hmotnosti. S takto impregnovaným vzorkem byla provedena tepelně řízená deaminace, postupem popsáným v popise vynálezu k autorskému osvědčení č. (PV 6594-78). Stejným způsobem byl impregnován a deaminován vzorek samotného kaolinu kalcinovaného jako shora popsaná směs a samotného vápence. Povrchová reaktivita vzorků, vyjádřená teplotou, při které dochází k nástupu vývinu čpavku uvolněného katalytickým účinkem povrchu částic, dala tyto údaje:

vzorek plniva	teplota nástupu deaminace °C
kaolin kalcinovaný	220
vápenec	265
kalcinovaná směs kaolin /vápenec	305

Příklad 2

100 g kaolinu vytříděného na směs s maximální velikostí částic 30 μm a hlavní frakci v rozmezí 8 až 10 μm bylo smícháno s 10 g jemně sraženého CaCO_3 s hlavní frakcí 1 až 2 μm . Po 20 minutách třepání byla směs vypálena 2 hodiny při 680 °C a po vychladnutí impregnována aminosilanem jako v příkladu 1. Stejným způsobem byl kalcinován a silanem impregnován samotný kaolin. Zkušební tělíska byla lisována ze směsí 60 dílů lineární polyetylen DGH 5220 a 40 dílů plniva po 30 min. hnětení v laboratorním Brabenderově hnětiči při 200 °C. Vrubová houževnatost měřená metodou CHARPY dala tyto údaje:

vzorek kompozitu s PE	Vrubová houževnatost CHARPY kJ m^{-2}
PE/kalcinovaný kaolin 60/40	25,2
PE/kalcinovaná směs (kaolin-vápenec) 60/40	23,3
PE/vápenec 60/40	16,1

Příklad 3

100 g kaolinu vytříděného jako v příkladu 1 bylo smícháno s 25 g mastku s distribucí částic do 60 μm a po 20 minutách třepení byla směs vypálena 40 minut při 700 °C. Porovnání povrchové reaktivity směsi a jednotlivých složek směsi, provedené deaminací aminosilanového nánosu, nanášeného na plniva a tepelně namáhaného jako v příkladu 1, poskytlo tyto informace:

vzorek plniva	teplota nástupu deaminace °C
kalcinovaný kaolin	225
mastek	235
kalcinovaná směs kaolin/mastek	302

Příklad 4

100 g kaolinu jako v příkladu 2 bylo 20 minut třepáno s 15 g jemného pigmentovaného kysličníku zinečnatého a dále upraveno jako v příkladu 3. Stanovením řízené deaminace podle příkladu 1 byly nalezeny tyto hodnoty:

vzorek plniva	teplota nástupu deaminace °C
kalcinovaný kaolin	230
kalcinovaná směs kaolin/ZnO	300

Příklad 5

100 g kaolinu jako v příkladu 1 a 12 g velmi jemně mletého dolomitu (velikost částic do 80 μm , hlavní frakce 5 až 8 μm) bylo protřepáno a vypáleno jako v příkladu 1. Získaná směs byla impregnována aminosilanem (A 1100) a použita k přípravě zkušebních těles s polyetylenem podle příkladu 2. Zkoumané vzorky poskytly tyto hodnoty modulu pružnosti:

vzorek	modul pružnosti (G Pa)
Polyetylen DGH 5220	0,90
Kompozit PE/kalc. kaolin 60/40	2,60
Kompozit PE/dolomit 60/40	1,60
Kompozit PE/kalcinovaná směs kaolin-dolomit	2,45

Příklad 6

100 g nekalcinovaného kaolinu a 300 g uhlíčitanu vápenatého, charakterizovaných jako v příkladu 1, bylo 30 minut třepáno a potom vypáleno 2 hodiny při 700 °C. Získaná směs byla impregnována 0,3 % stearátu vápenatého, naneseného z chloroformového roztoku a vysušena do konstantní váhy. Získaný vzorek poskytl tyto hodnoty sypné hmotnosti:

Sypná hmotnost
 kgm^{-3} dle ČSN 640211-2151

Původní směs nekalcinovaná a neimpregnovaná	505
Po vypálení a úpravě stearátem	825

Příklad 7

100 g kaolinu jako v příkladu 1 bylo 20 minut intenzivně třepáno se 100 g jemně sráženého uhličitanu barnatého, (střední velikost částice $1 \sim 2 \mu\text{m}$) a potom 3 hodiny vypáleno při 650°C . Získaná směs byla smíchána s 250 ml etanolu obsahujícího 2 g triisostearyl-isopropyltitanátu a po 1 hod. míchání vysušena v horkovzdušné sušárně při 110°C do konstantní váhy. Zkušební tělíška s lineárním polyetylenem, připravená s touto směsí v poměru PE/směs 60 : 40 a postupem jako v příkladu 2 dala tyto hodnoty rázové houževnatosti v tahu:

Kompozit PE/směs v poměru 60:40	Rázová houževnatost v tahu (kJ m^{-2})
---------------------------------	--

Kalcinovaná s titanátem upravená směs	203
Nekalcinovaná a titanátem neupravená směs	112

Příklad 8

100 g kaolinu jako v příkladu 1 bylo 10 minut třepáno s 10 g jemného kysličníku hořečnatého o střední velikosti částic $1 \sim 2 \mu\text{m}$ a potom 3 hodiny kalcinováno při teplotě 650°C . 10 g takto získané směsi bylo mícháno v laboratorním rychlomísči při 5 000 ot/min a teplotě 110°C po dobu 30 minut a potom ochlazeno v proudu suchého dusíku (obsah vody 10 ppm). Po ochlazení na laboratorní teplotu byl obsah rychlomísče znovu rozmíchán 1000 otáč./min. a profukován suchým dusíkem, nasyceným za laboratorní teploty monomerním, čerstvě predestilovaným styrenem. Dusík přiváděný v množství 1 l/min, byl zaváděn po dobu 15 až 20 minut, kdy teplota uvnitř mísiče dosáhla hodnoty 80°C . Potom bylo sycení ukončeno a impregnovaná směs ochlazena pod proudem čistého suchého dusíku. U takto impregnované směsi byla stanovena hygroskopičnost podle ČSN 721080 a porovnávána s hygroskopičností směsi neupravené styrenem.

Vzorek směsi kaolin/kysličník hořečnatý 10/1	Hygroskopicitá v % hm podle ČSN 721080
Nekalcinovaný	0,58
Kalcinovaný	0,29
Kalcinovaný a impregnovaný styrenem	0,085

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Anorganická prášková plniva na bázi přírodních nebo syntetických alumosilikátů, jejichž kyselá centra jsou neutralizována kalcinací se solemi nebo kysličníky kovů při teplotě 350 až 850 °C s průměrnou velikostí částic do 50 μm, impregnovaných silanovými, titanátovými nebo polymerními spojovacími prostředky nebo mýdly mastných kyselin, vyznačená tím, že obsahují 1 až 300 hmotnostních dílů nerozpustných solí nebo kysličníků kovů na 100 hmotnostních dílů alumosilikátů.
2. Způsob výroby anorganických práškových plniv podle bodu 1, vyznačený tím, že alumosilikáty a nerozpustné soli nebo kysličníky kovů o průměrné velikosti částic do 50 μm se smíchají a kalcinují při teplotě 350 až 850 °C po dobu 10 až 300 minut a potom impregnují silanovými, titanátovými nebo polymerními spojovacími prostředky nebo mýdly mastných kyselin.