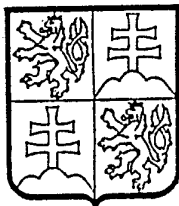


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 129

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 5422-88.P
(22) Přihlášeno : 03 08 88
(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 13 12 90
(47) Uděleno : 21 02 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 08 K 3/04

(73) Majitel patentu : CHZ ČSSP s.p. VO MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE, BRNO

(72) Původce vynálezu :
PETRÚJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
SVĚRAK TOMÁŠ ing. CSc.,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.,
VLK JIŘÍ ing., BRNO,
FORAL JIŘÍ ing., ZASTAVKA U BRNA,
POLOUČEK EDUARD prom.chem.,
KUČERA JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO

(54) Název vynálezu : Elektricky vodivé plnivo

(57) Anotace :

Elektricky vodivé saze o specifickém povrchu 300 až 1 300 m²/g jsou obaleny 50 až 95 % hmot. anorganické příměsí s průměrnou velikostí částic o rozsahu 0,5 až 15 μm, impregnovaných 0,05 až 2 hmot. díly spojovacích prostředků jako jsou vyšší mastné kyseliny, jejich soli a estery, organosilany a organotitanáty, vztaženo na 100 hmot. dílů anorganické příměsí. Na 100 hmot. dílů vzniklého plniva lze přidat až 0,1 až 20 hmot. zpracovatelských přísad. Používá se jako součást elektricky vodivých plastů s vysokou tepelnou vodivostí, vhodných na výrobu desek s přímým elektrickým ohřevem.

Vynález se týká kombinovaných plniv pro výrobu termoplastických kompozitů se sníženým elektrickým odporem, včetně plastů polovodivých a vodivých.

Samostatnou skupinou plniv, používaných k výrobě termoplastických kompozitů se sníženými elektrickými odpory jsou elektricky vodivé saze. Tyto saze se obvykle vyrábějí oxidací ropných frakcí v přítomnosti kyslíkoparní směsi, mívají vysokou chemickou čistotu, specifické povrchy řádově ve stovkách m^2/g a jemnou tzv. řetězkovou strukturu, která zaručuje vodivost materiálu i při vysokých hodnotách porozity. Ovšem obtíže, s kterými je nutno se potýkat při zpracování tohoto druhu sazí do plastu jsou značné: potíže se špatnými sypnými vlastnostmi sazí, které stěžují veškerou manipulaci a dávkování, nerovnoměrné zapracování sazí do taveniny plastu, nesnadné dispergace, úlet prachových podílů sazí, černění manipulačních cest materiálového proudu sazí, které nutí zpracovatele využívat kompaundační linku pouze pro zpracování sazových barevně velmi tmavých typů kompozitů, protože vyčištění linky je prakticky nemožné, potenciální nebezpečí výbuchu vzdušné suspenze sazí atd.

Všechny uvedené nevýhody dosud používaných typů sazí řeší elektricky vodivé plnivo podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je elektricky vodivé plnivo na bázi elektricky vodivých sazí, které obsahuje 5 až 50 % hmot. elektricky vodivých sazí o specifickém povrchu 300 až 1 300 m^2/g obalených 50 až 95 % hmot. anorganické příměsí s průměrnou velikostí částic v rozsahu 0,5 až 15 μm impregnovaných 0,05 až 2 % hmot. díly spojovacích prostředků jako jsou vyšší mastné kyseliny, jejich soli a estery, organosilany a organotitanáty, vztaženo na hmotnostní díly anorganické příměsí.

Dále je předmětem vynálezu toto elektricky vodivé plnivo obsahující na 100 hmot. dílů 0,1 až 20 hmot. dílů zpracovatelských přísad, jako jsou stabilizátory, optická zjasňovadla, antistatické přísady, mazadla a ztužující plniva.

Princip vynálezu spočívá především ve využití vysoké aktivity povrchu elektricky vodivých sazí, který je schopen vytvoření velmi pevné vazby s asymetrickými molekulami povrchově aktivních látek zakotvených na acidobazických centrech anorganické příměsí. Tímto způsobem dochází k velmi těsnému obalení jednotlivých částic shluků sazí částicemi anorganické příměsí, při kterém se uplatní především mikronové a submikronové frakce anorganické příměsí, které sekundárně působí na shluky sazí bublinovým efektem - dostředivé síly brání obaleným shlukům sazí se roztrhnout do menších celků, než odpovídá rovnováze sil se silami inerciálními. Kombinace specifického povrchu aktivních sazí, distribuce velikosti částic a množství anorganické příměsí a kvalita jejího povrchového nánosu společně s hmotnostními poměry elektricky vodivého plniva jsou oblastí, kde výše uvedená silová rovnováha nabývá hodnot v praxi využitelných.

Podmínka přebytku anorganické příměsí vůči sazím v hmot. poměru 50 až 95 % ku 5 až 50 % je dána nutností dosažení vysokého stupně dispergace sazí v kompozitním materiálu, které elektricky vodivý materiál musí mít, aby splňoval podmínky homogenní isotropní elektrické vodivosti. Tohoto vysokého stupně dispergace není možno bez přítomnosti výše uvedeného relativně vysokého množství anorganické příměsí vůči sazím za běžných podmínek zpracování vůbec dosáhnout. Další podmínkou použitelnosti sazí pro elektricky vodivé plnivo je maximální specifický povrch elektricky vodivých sazí, omezující mechanické vlastnosti kompozitu obsahující toto plnivo.

Aditivace elektricky vodivého plniva zpracovatelskými přísadami neovlivňuje přímo kvalitu elektrických vlastností, ale může velmi podstatně zjednodušit přípravu kompletního masterbatche pro výroby kompozitů plastů s nižším elektrickým odporem tím, že je možné vynechat v technologii další mixer.

Vazba mezi sazemi a plnivem je totiž natolik silná, že výhodné manipulační a zpracovatelské vlastnosti elektricky vodivého plniva se nezmění ani naředěním až 20 % hmot. jiných látek jako jsou stabilizátory, mazadla a další. Plnivo zůstává stále stejně sypké. Této skutečnosti lze s výhodou využít při zjednodušení technologie kompaundování.

Elektricky vodivé plnivo podle vynálezu se vyrábí mícháním složek plniva v pomaluběžném míšiči s relativní obvodovou rychlostí aktivní části v mezích 0,15 až 2,5 m/s s dobou pobytu 2 až 120 minut.

Způsob výroby specifikuje citlivé promíchání směsi pro vodivé plnivo, které omezuje půso-

bení inerciálních sil míchání pouze na míru nutnou k vytvoření homogenní směsi komponent bez výrazného ovlivnění velikosti plnivy obalených shluků sazí. Vytvoření pevných obalů z částic plniva kolem shluků sazí má pro manipulaci s elektricky vodivým plnivem velmi příznivý dopad především na zvýšení sypné hmotnosti koncentráту zhutněním shluků sazí přítomností materiálu o vyšší specifické hmotnosti než mají saze, dále ve zlepšení sypných vlastností tohoto elektricky vodivého plniva, které má svůj původ ve vysoké pohybové autonomii jednotlivých navzájem se odpuzujících kulovitých shluků plnivy obalených sazí a konečně veškerá manipulace s těmito vodivými plnivými je prováděna pouze velmi malými prachovými podíly anorganického plniva a ne prachovými podíly sazí, takže manipulace s pigmentem velmi málo černí dopravní cesty je bezpečná. Zamíchávání sazového koncentráту do taveniny plastu při kompaundování je snazší, než u samotných sazí, podmínky dispergace sazí v tavenině jsou v přítomnosti částic anorganické příměsi příznivější, protože se zvyšují lokální gradienty smykového napětí v tavenině.

Tím je způsobeno velmi výhodné snížení prahové koncentrace obsahu elektricky vodivých sazí v polymerní matrici vodivých kompozitů při použití elektricky vodivého plniva podle vynálezu oproti kompozitům přímo plněným elektricky vodivými sazemi.

Podstatu vynálezu objasní následující příklady. Uvedená procenta a poměry složek jsou hmotnostní, hodnoty měrného vnitřního odporu ζ_v jsou stanoveny postupem specifikovaným ISO 3915.

Příklad 1 (srovnávací)

V dvojšnekovém extruderu WP 53 byl kompaundován kompozit elektricky vodivých sazí Chezacarb EC o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$ v polypropylenové matrici Mosten CHEZA 55212 s 10 % běžných stabilizátorů a mazadel. Výroba musela probíhat pod ochrannou atmosférou s obsahem O_2 menším než 10 %, struny taveniny bylo dost obtížné udržovat, trhaly se, dávkování bylo provázáno mostováním v násypce a celá manipulace byla provázána znečišťováním jak zařízení, tak pracoviště i vдуchotechniky prachovými podíly sazí. Dosažený měrný vnitřní odpor elektricky vodivého kompozitu byl $18 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 2

Na fluidním mixeru Henschel 10 HL bylo připraveno elektricky vodivé plnivo podle vynálezu tak, že elektricky vodivé saze Chezacarb EC o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$ byly obaleny anorganickou příměsí uhlíčitánu vápenatého o průměrné velikosti částic $d_{50} = 6,5 \mu\text{m}$ s úpravou kyselinou stearovou na úrovni 0,3 % v poměru sazí k anorganické příměsí 1:1. Takto obalené saze anorganickou příměsí byly následně homogenizovány se směsí obvyklých stabilizátorů, mazadel a karbonátového plniva P20 U v poměru 80 % ku 20 % na elektricky vodivé plnivo, které bylo použito pro výrobu elektricky vodivého kompozitu na bázi polypropylenu Mosten 55 212. Kompozit obsahující 30 % výše uvedeného elektrického plniva bylo možno na dvojšnekovém extruderu WP 53 bez problémů připravit, nebylo nutno použít krycí atmosféru, struny se netrhaly, elektricky vodivé plnivo se velmi dobře dávkovalo, nevytvářelo v zásobníku klenby, shluky sazí se aglomerovaly předmícháním s plnivem na bělošedé mikrokuličky o průměru desetin milimetru, které nešpinily zařízení a neměly tendence se rozpadávat na menší částice ani separovat jednotlivé složky.

Elektricky vodivý kompozit vykázal měrný vnitřní odpor $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

Příklad 3

Elektricky vodivé plnivo na bázi sazí Chezacarb EC se specifickým povrchem $600 \text{ m}^2/\text{g}$ a anorganické příměsí mastku EK-I přetříděného na granulometrii $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ s úpravou silá-nem Y 9771 Union Carbide v množství 1,5 % byl připraven na V mísiči o objemu 20 l s obvodovou rychlostí aktivní části 1,5 m/s promícháváním směsi obsahující 60 % mastku a 30 % sazí po dobu 20 minut. Vzniklé mikroschluky elektricky vodivého plniva měly z hlediska manipulace i kompaundování v PE Liten BB 29 matrici v 7% koncentraci stejně výborné vlastnosti jako tomu bylo v příkladu 2. Dosažená hodnota měrného vnitřního odporu $\zeta_v = 3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ kompozitu byla ve srovnání s $\zeta_v = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ kompozitu stejného typu se stejným obsahem stejného typu sazí, ovšem aditivovaných do kompozitu přímo, a na prostřednictvím elektricky vodivého plniva podle vynálezu, podstatně nižší. Je tedy zřejmé, že pro daný typ elektricky vodivého kompozitu

je možno při použití plniva podle vynálezu, aditivovat menším množstvím elektricky vodivých sazí, než při obvyklé výrobě.

Příklad 4

Dolomitická mikrojemná anorganická přísada podle čs. autorského osvědčení č. 259 935 o $d = 3,5 \mu\text{m}$ s úpravou 0,7 % směsí glycerinmonostearátu a kyseliny stearové v poměru 6 : 1 byla obalena na saze Chezacarb EC o specifickém povrchu $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ v poměru 75 % : 25 % na $1,5 \text{ m}^3$ mixeru Nauta s obvodovou rychlostí 0,3 m/s. Vzniklé elektricky vodivé plnivo mělo při zpracování v PVC matrici Neralit a 652 na polovodivý kompozit, obsahující 4 % sazí stejně výborné vlastnosti jaké jsou popsány v příkladu 2.

Dosažená hodnota měrného vnitřního odporu PVC $\rho_v = 10^8 \cdot \Omega \text{ cm}$ je v porovnání s elektricky vodivými sazemi o 4 řády nižší.

Příklad 5

Komerční $\text{Mg}(\text{OH})_2$ plnivo Kisauma o $d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$ obsahující 3,0 % směsí mastných kyselin bylo použito jako anorganická přísada pro vytvoření elektricky vodivého plniva obalením sazí Chezacarb EC o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$ a následnou homogenizací se směsí běžných stabilizátorů, mazadel a ztužujících plniv v poměru 45:40:15 na mísiči Papenmeier KM 300 s obvodem rychlostí míchadla 1,2 m/s po dobu 4 minut. Takto vzniklé elektricky vodivé plnivo, které mělo stejně výborné manipulační vlastnosti i zpracovatelské vlastnosti jako plnivo příkladu 2, bylo použito při výrobě polovodivého polystyrenu na bázi matrice Krosten 562. Kompaundací 15 % tohoto plniva s polystyrenem byl vyroben kompozit o měrném vnitřním odporu $\rho = 10^4 \cdot \Omega \text{ cm}$, což je o 3 řády nižší vnitřní odpor, než u stejného typu kompozitu, který však byl aditivován sazemi přímo, bez použití elektricky vodivého plniva podle vynálezu.

Příklad 6

Plnivo na bázi hydroxidu hlinitého fy Solem, Micral 932 o $d_{50} = 0,9 \mu\text{m}$ bylo dopraveno 0,6 % povrchového činidla, na bázi kyseliny stearové. Tato anorganická přísada obalená za podmínek příkladu 5 na saze Chezacarb EC o spec. povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$ a následně homogenizována se směsí stabilizátorů a mazadel v poměru 89 % : 8 % : 3 %. Takto vzniklé elektricky vodivé plnivo, jehož manipulační vlastnosti odpovídaly svou kvalitou příkladu 2, bylo použito na výrobu polovodivého nehořlavého kompozitu kompaundováním 75 % tohoto plniva s 25 % polyetylenem LLDPE Union Carbide na hnětiči Buss. Dosažená hodnota měrného vnitřního odporu $\rho_v = 3 \cdot 10^4 \cdot \Omega \text{ cm}$. Kompaundace stejného typu polovodivého kompozitu aditivovaného sazemi přímo bez použití elektricky vodivého plniva podle vynálezu na námi použitém stroji není technicky možná.

Příklad 7

Příklad 7 shodný s příkladem 5 pouze procento aditivní směsi stabilizátorů mazadel a ztužujících plniv bylo zvýšeno na 30 %, tedy poměr sazí anorganické přísady a aditiv byl 35 : 35 : 30. Elektricky vodivé plnivo svými vlastnostmi nevyhovělo, mostovalo v násepce, černilo manipulační cesty a podstatně hůře se zpracovávalo na kompozit.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektricky vodivé plnivo na bázi elektricky vodivých sazí, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 50 % hmot. elektricky vodivých sazí o specifickém povrchu 300 až $1\,300 \text{ m}^2/\text{g}$ obalovaných 50 až 95 % hmot. anorganické příměsí s průměrnou velikostí částic v rozsahu $0,5$ až $15 \mu\text{m}$, impregnovaných 0,05 až 2 hmot. díly spojovacích prostředků, jako jsou vyšší mastné kyseliny, jejich soli a estery, organosilany a organotitanáty, vztaženo na 100 hmot. dílů anorganické příměsí.

2. Elektricky vodivé plnivo podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 100 hmot. dílů obsahuje 0,1 až 20 hmot. dílů zpracovatelských přísad jako jsou stabilizátory, optická zjasňovadla, antistatické přísady, mazadla a ztužující plniva.