PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 59

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 K 3/00
C 08 K 5/00
C 08 K 9/04
C 08 L 23/16

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.07.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.07.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/678014**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/12440**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/01503**

//(C 08 K 3/00, C 08 K 3:04, C 08 K 3:22, C 08 K 5/00, C 08 K 5:06, C 08 K 5:10, C 08 K 5:16, C 08 K 5:36, C 08 K 5:49)

(71) Přihlašovatel:
CABOT CORPORATION, Boston, MA, US;

(72) Původce:
Whitehouse Robert S., Lexington, MA, US;
Longuet Michel, Neuilly, FR;
Al Theo, Koudekerk aan den Rijn, NL;
Smith Michael, Kuala Lumpur, MY;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kompozice a výrobky vyrobené z této kompozice

(57) Anotace:

Kompozice polymer obsahující ethylen; 50 až 250 hmotnostních dílů plnivového materiálu na 100 hmotnostních dílů polymeru; a 0;05 až 50 hmotnostních dílů chemické sloučeniny na 100 hmotnostních dílů polymeru, přičemž tato chemická sloučenina má strukturu A-B-$[(C)_y]_x$-D, ve které: A znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu; B znamená můstkovou vazbu A a C, která obsahuje alespoň jeden ether, kyselinu karboxylovou, kyselinu 1,2-dikarboxylovou odvozenou z anhydridu, amin, amid, sulfát, sulfonát, fosfát nebo ester karoxylové kyseliny a vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 karboxylových skupin; C znamená ethylenoxidovou jednotku; D znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, alkalický kov nebo kov vzácné zeminy; y znamená číslo od 0 do 200 a x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5.

CZ 1999 - 59 A3

Kompozice a výrobky vyrobené z této kompozice

Oblast techniky

Vynález se týká kompozice obsahující plnivový materiál, chemickou sloučeninu a polymer. Výhodnými plnivovými materiály jsou saze a výhodnými polymery jsou polymery obsahující ethylen, například kopolymer ethylenu a propylenu nebo terpolymery ethylenu a propylenu. Vynález se rovněž týká výrobků vyrobených z těchto kompozic.

Dosavadní stav techniky

Polymerní kompozice se používají při různých aplikacích včetně tzv. „průmyslových pryžových aplikací". Průmyslové pryžové aplikace zahrnují hadice, pásy, izolace elektrických kabelů, průmyslová a automobilová těsnění, profily, tvářené díly apod. Mnoho výrobků určených pro průmyslovou aplikaci pryže se vyrábí extrudačními technikami, tj. polymerní kompozice se extruduje pomocí speciální hlavy a následně ochladí nebo chemicky vytvrdí.

Do polymerních kompozic se často přidávají plniva, která těmto polymerním kompozicím udílí požadované vlastnosti, například vyztužení, pigmentaci a/nebo vodivost. Při výrobě polymerních kompozic byly často jako plniva a vyztužující pigmenty používány saze. Saze jsou zpravidla charakterizovány na základě jedné nebo několika vlastností, mezi než patří například jejich povrchová plocha, chemické vlastnosti povrchu, velikost agregátů a velikost částic. Vlastnosti sazí se zpravidla určují

analyticky pomocí v daném oboru známých testů, mezi které patří například určování jodového čísla (I_2No) a dibutylftalátové adsorpce (DBP).

Pro použití plniva v polymerních kompozicích jsou relevantní dispergační vlastnosti (dispergovatelnost). Výhodná jsou zpravidla plniva, která v polymerních kompozicích dobře a snadno dispergují.

Mnoho typů polymerních kompozic se vytvrzuje za použití způsobu UHF mikrovlnného vytvrzování. UHF mikrovlnné vytvrzování se stále více prosazuje díky své vysoké vytvrzovací účinnosti a dalším požadovaným atributům. V tomto oboru je známo, že UHF mikrovlnné vytvrzování využívá vysokofrekvenční vlny (přibližně 300 až 3 000 MHz (megacyklů za sekundu). Polymerní kompozice, které jsou přístupnější UHF mikrovlnnému vytvrzování, se rychleji ohřívají a jsou tedy výhodné pro zpracování materiálu.

Polymerní kompozice, ve kterých jsou zabudovány saze s velkou povrchovou plochou, jsou zpravidla přístupnější pro UHF mikrovlnné vytvrzování. Častou nevýhodou sazí s velkou povrchovou plochou je to, že v polymerní kompozici obtížně dispergují. Bylo by tedy výhodné, pokud by sazné kompozice snadno dispergovaly v polymerních kompozicích a/nebo pokud by těmto polymerním kompozicím udílely zvýšenou přístupnost k UHF vytvrzování.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje kompozice a výrobky vyrobené z těchto kompozic, které disponují mimo jiné výše popsanými výhodami.

Vynález poskytuje kompozici, která obsahuje:

polymer obsahující ethylen;

50 až 250 hmotnostních dílů plnivového materiálu na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen; a

0,05 až 50 hmotnostních dílů chemické sloučeniny na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen, přičemž tato chemická sloučenina má strukturu $A-B-[(C)_y]_x-D$, ve které:

A znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu;

B znamená můstkovou vazbu mezi A a C, která obsahuje alespoň jeden ether, kyselinu karboxylovou, kyselinu 1,2-dikarboxylovou odvozenou z anhydridu, amin, amid, sulfát, sulfonát, fosfát nebo ester karboxylové kyseliny a vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin;

C znamená ethylenoxidovou opakující se jednotku;

D znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, alkalický kov nebo kov vzácné zeminy;

y znamená číslo od 0 do 200 a

x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5.

Kompozice může dále obsahovat 0 až 200 hmotnostních dílů oleje na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen.

Vynález rovněž zahrnuje výrobek vyrobený za použití kompozice podle vynálezu. Tímto výrobkem může být vytlačovaný výrobek včetně profilu, trubice, pásu nebo fólie; hadice; pásek; nebo tvářený výrobek.

Podle jednoho aspektu kompozice podle vynálezu je kompozice přístupná UHF mikrovlnému vytvrzování.

Podle dalšího aspektu kompozice podle vynálezu se může plnivový materiál snadno dispergovat do kompozice během její přípravy.

Výrobky podle vynálezu jsou výhodné z podobných důvodů jako kompozice podle vynálezu.

Další detaily a výhody vynálezu budou podrobněji popsány v následujícím podrobném popisu vynálezu.

Jak již bylo uvedeno, kompozice podle vynálezu obsahuje:

polymer obsahující ethylen;

50 až 250 hmotnostních dílů plnivového materiálu na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen; a

0,05 až 50 hmotnostních dílů chemické sloučeniny na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen, přičemž tato chemická sloučenina má strukturu $A-B-[(C)_y]_x-D$, ve které:

A znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu s 8 až 65 atomy uhlíku;

B znamená můstkovou vazbu mezi A a C, která obsahuje alespoň jeden ether, kyselinu karboxylovou, kyselinu 1,2-dikarboxylovou odvozenou z anhydridu, amin, amid, sulfát,

sulfonát, fosfát nebo ester karboxylové kyseliny a vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin;

C znamená ethylenoxidovou opakující se jednotku;

D znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, alkalický kov nebo kov vzácné zeminy; výhodně atom vodíku nebo pokud znamená alkylovou skupinu, tak výhodně methylovou skupinu, nebo pokud znamená alkalický kov nebo kov alkalické zeminy, potom výhodně znamená sodík nebo draslík;

y znamená číslo od 0 do 200, výhodně 5 až 40 a

x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5, výhodně

pokud B znamená ether, karboxylovou kyselinu, sulfát nebo sulfonát, potom x znamená 1;

pokud B znamená amin, amid nebo fosfát, potom x znamená 2;

pokud B znamená kyselinu 1,2-dikarboxylovou, potom x znamená 1 nebo 2;

pokud B znamená ester vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin, potom x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5.

Kompozice může dále obsahovat 0 až 200 hmotnostních dílů oleje na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen.

Výhodnými chemickými sloučeninami jsou například ethoxyláty mastných alkoholů, ethoxyláty mastných kyselin, ethoxyláty mastných aminů, ethoxyláty mastných amidů, glycerol a sorbitanesterethoxyláty.

Mezi polymery obsahující ethylen, které jsou vhodné pro použití do kompozice podle vynálezu, lze zařadit například homopolymery, kopolymery nebo terpolymery a

roubované polymery ethylenu, přičemž komonomer se u těchto polymerů zvolí ze skupiny zahrnující buten, hexen, propen, okten, vinylacetát, kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou, estery kyseliny akrylové, estery kyseliny methakrylové, anhydrid kyseliny maleinové, poloviční ester anhydridu kyseliny maleinové a oxid uhelnatý. Mezi výhodné polymery obsahující ethylen lze zařadit kopolymer ethylenu a propylenu nebo terpolymer ethylenu a propylenu. Výhodnějším polymerem obsahujícím ethylen je polymer obsahující ethylenpropylendienový monomer (EPDM).

Vhodnými plnivovými materiály pro použití v kompozici podle vynálezu jsou například karbonátové plnivové materiály jako saze a grafit, kompozity obsahující saze a oxid kovu (například silika) a směsi zahrnující tyto karbonátové plnivové materiály.

Vhodnými oleji jsou například aromatické oleje, naftenové oleje, hydrogenované naftenové oleje, parafinové oleje a rostlinné oleje.

Kompozice podle vynálezu může zahrnovat další běžná aditiva, například koagulační činidla, další plnivové materiály, pomocné zpracovatelské prostředky, uhlovodíkové oleje, stabilizátory, urychlovače, antioxidanty, vytvrzovací činidla, vinylsilan apod.

V jednom provedení vynálezu je kompozice vytvrditelná.

Kompozice podle vynálezu lze vyrobit fyzikálním směšováním polymeru, plniva a chemické sloučeniny libovolným, v daném oboru pro tyto účely známým způsobem. Výhodným způsobem přípravy kompozic podle vynálezu je slučování pomocí vsádkového nebo kontinuálního směšovače,

jakým je například směšovač Banbury, dvoušnekový extrudér nebo hnětač Buss. Kompozice podle vynálezu lze vytvrzovat v daném oboru běžným způsobem.

Kompozice podle vynálezu lze rovněž připravit předem provedeným ošetřením plnivového materiálu chemickou sloučeninou a následným fyzikálním smísením ošetřeného plnivového materiálu a polymeru. Ošetřeným plnivovým materiálem, jak je zde použit, se rozumí materiál obsahující plnivový materiál a chemickou sloučeninu.

Jak již bylo řečeno výše, vhodným plnivovým materiálem pro použití v rámci vynálezu je karbonátový materiál. Výhodným karbonátovým materiálem jsou saze, termické saze, acetylenové saze a saze vyráběné zplynovacím procesem. Přestože v kompozici podle vynálezu lze použít libovolné saze, výhodně má sazná složka ošetřeného plnivového materiálu jodové číslo (I_2No.) 10 až 70 mg/g, výhodně 10 až 40 mg/g, a dibutylftalátovou absorpční hodnotu (DBP) 30 až 150 cm^3/100 g, výhodně 80 až 130 cm^3/100 g.

Výhodným ošetřeným plnivovým materiálem jsou saze ošetřené 0,1 až 50 % hmotn., výhodně 0,1 až 20 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti ošetřeného plnivového materiálu, chemické sloučeniny, přičemž chemická sloučenina má strukturu A-B-$[(C)_y]_x$-D, ve které:

A znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu s 8 až 65 atomy uhlíku; nebo jejich směsi;

B znamená můstkovou vazbu mezi A a C, která obsahuje alespoň jeden ether, kyselinu karboxylovou, kyselinu 1,2-dikarboxylovou odvozenou z anhydridu, amin, amid, sulfát, sulfonát, fosfát nebo ester karboxylové kyseliny a

vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin;

C znamená ethylenoxidovou opakující se jednotku;

D znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, alkalický kov nebo kov vzácné zeminy; výhodně atom vodíku nebo pokud znamená alkylovou skupinu tak výhodně methylovou skupinu, nebo pokud znamená alkalický kov nebo kov alkalické zeminy, potom výhodně znamená sodík nebo draslík;

y znamená číslo od 0 do 200, výhodně 5 až 40 a

x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5, výhodně

pokud B znamená ether, karboxylovou kyselinu, sulfát nebo sulfonát, potom x znamená 1;

pokud B znamená amin, amid nebo fosfát, potom x znamená 2;

pokud B znamená kyselinu 1,2-dikarboxylovou, potom x znamená 1 nebo 2;

pokud B znamená ester vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin, potom x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5.

Kompozice může dále obsahovat 0 až 50 % hmotn. oleje. Vhodnými oleji jsou například běžný peletizační olej a aromatické oleje, naftenové oleje, hydrogenované naftenové oleje, parafinové oleje, rostlinné oleje a/nebo jejich směsi.

Ošetřený plnivový materiál, který by byl vhodný pro použití do kompozic podle vynálezu může být produkován libovolným, v daném oboru známým způsobem, například fyzikálním směšováním složek, tavným směšováním složek nebo směšováním složek a současnou peletizací plniva. Ošetřený plnivový materiál lze produkovat v suché formě konvenčním peletizačním procesem. Ošetřený plnivový materiál,

použitelný v kompozicích podle vynálezu, lze například vyrobit kontaktováním plniva, například prachových sazí s disperzí obsahující chemickou sloučeninu v kolíkovém peletizátoru za vzniku mokrých pelet a následným ohříváním mokrých pelet za regulované teploty po určitou časovou periodu, které má pelety zbavit všech těkavých složek bez toho, že by došlo k podstatnějšímu rozkladu chemické sloučeniny.

Kolíkové peletizátory, které lze použít pro výrobu ošetřeného plnivového materiálu použitelného v kompozicích podle vynálezu, jsou v daném oboru známé a patří mezi ně například kolíkový peletizátor popsaná v patentu US 3,528,785. Tento patent rovněž popisuje konvenční peletizační proces, který lze použít při výrobě ošetřeného plnivového materiálu použitelného v kompozicích podle vynálezu.

Vynález rovněž zahrnuje výrobek, k jehož výrobě se používá kompozice podle vynálezu. Tento výrobek může zahrnovat extrudovaný výrobek, například profil, trubici, pásek nebo fólii. Výrobkem podle vynálezu může být rovněž hadice, pás nebo tvářený výrobek. Výrobky podle vynálezu lze vyrobit za použití konvenčních technik používaných v tomto oboru.

Účinnost a výhody různých aspektů a provedení vynálezu budou dále ilustrovány na následujících příkladech, ve kterých byly použity následující analyzační metody.

Příklady provedení vynálezu

Ke stanovení a zhodnocení analytických vlastností sazí použitých v následujících příkladech se použily následující testovací postupy. DBP (hodnota dibutylftalátové adsorpce) sazí použitých v příkladech, vyjádřená v kubických centimetrech DBP na 100 g sazí (cm^3/100 g) se stanovila pomocí ASTM testovacího postupu D2414. Jodové číslo (I_2No.) sazí použitých v příkladech, vyjádřené v miligramech na gram (mg/g), se stanovilo pomocí ASTM testovacího postupu D1510.

U polymerních kompozic, popsaných v následujících příkladech, se hodnotila rychlost ohřevu, která se vypočetla z doby potřebné pro ohřátí kompozice na 180°C a která se stanovila následujícím postupem. Vzorek polymerní kompozice, dlouhý 40 mm s průměrem 6 mm, se vystavil působení 60W mikrovlného zdroje. Teplotní změna u testovaného vzorku se měřila pomocí teplotní sondy určené pro tyto účely a doba expozice se měřila pomocí stopek. Změřila se doba expozice, za kterou jednotlivé vzorky dosáhly teploty 180°C a z té se následně vypočetla rychlost ohřevu, která se vyjádřila v °C/s.

HLB hodnota, která je použita při definici chemických sloučenin použitých v příkladech, označuje hydrofilně-lipofilní rovnovážnou hodnotu, kterou lze stanovit způsobem popsaným v Non-Ionic Surfactants, svazek 23, vydaném Martinem Schickem (Marcel Dekker Inc. (New York) 1987; ISBN 0-8247-7530-9), str. 440. V této publikaci jsou uvedeny rovnice, které vyjadřují závislost molekuly povrchově aktivního činidla na HLB hodnotě. HLB hodnota je rovněž diskutována v následujících článcích: Griffin W. C., *J.*

Soc. Cosmetic Chemist, sv. 1, str. 311 a následující (1949) a sv. 5, str. 249 a následující (1954). Při znalosti dat týkajících se hmotnostní koncentrace ethylenoxidu v molekule, saponizačního čísla esterové vazby a hodnoty kyselosti „mastné" kyseliny lze HLB hodnotu vypočítat přímo, pomocí jedné z následujících rovnic:

pro estery vícesytných mastných kyselin:

HLB = 20(1-S/A), ve které S = saponizační číslo esteru a

A = číslo kyselosti kyseliny; a

pro ethoxylované vícesytné alkoholy:

HLB = (E+P)/5, ve které E = % hmotn. ethylenoxidu a

P = hmotnost pigmentu vícesytného alkoholu.

Příklad 1

Příklad 1 ukazuje výhody kompozic podle vynálezu z pohledu přístupnosti k UHF mikrovlnému vytvrzování.

Za použití základní formulace, jejíž složení uvádí tabulka 1, se připravilo patnáct kompozic 1 až 15.

Tabulka 1 - Složení kompozice

Složka	Hmotnostní díly
VISTALON 7500 EPDM	100
Oxid zinečnatý	7,5
Sunpar 2280 olej	75
Síra	1,0
Saze, CB-1	115
Kezandol GR	5
Přidaná chemická sloučenina	Polymerní slouč. 1 (kontrolní) = 0 hmotn. dílů
	Polymerní slouč. 2 až 15 = 3 hmotn. díly

VISTALON 7500 je EPDM vyrobený a distribuovaný společností EXXON Corporation, Wilmington, Delaware

Sunpar 2280 olej je olej vyrobený a distribuovaný společností Sun Oil Company

Kezandol GR je potažený oxid vápenatý (zachycovač vlhkosti) vyrobený a distribuovaný společností Kettlitz, GmbH

Saze CB-1 jsou saze, které mají $I_2No.$ 43 mg/g a DBP 125 $cm^3/100$ g. Kompozice 1 je kontrolní kompozice vyrobená bez přidání chemické sloučeniny. Kompozice 2 je rovněž kontrolní kompozice ovšem vyrobená s chemickou sloučeninou, která nespadá do rozsahu vynálezu. Kompozice 3 až 15 jsou příklady kompozic podle vynálezu.

Výčet chemických sloučenin použitých v kompozicích 2 až 15 je uveden v Tabulce 2.

Tabulka 2 - Přidaná chemická sloučenina

Kompozice	Přidaná chemická sloučenina/použité množství	Popis
1	Žádná	N.A.
2	Sunpar 2280 olej = 3 hmd	Sunpar 2208 olej je olej vyrobený a distribuovaný společností Sun Oil Company
3	A1 = 3 hmd	Kokosový diethanolamid HLB 10,2
4	A2 = 3 hmd	Sorbitanmonolaurát + 20 molů ethylenoxidu HLB 16,7
5	A3 = 3 hmd	Sorbitanmonooleát + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,0
6	A4 = 3 hmd	Glycerolricinoleát + 30 molů ethylenoxidu HLB 12
7	A5 = 3 hmd	Kyselina stearová + 20 molů ethylenoxidu HLB 15
8	A6 = 3 hmd	Cetylakohol + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,7
9	A7 = 3 hmd	Oktylfenol + 10 molů ethylenoxidu HLB 13,6
10	A8 = 3 hmd	PEG 40 Hydrogenovaný ricinový olej HLB 13
11	A1 = 1,5 hmd A3 = 1,5 hmd	Viz výše Viz výše
12	A1 = 1,5 hmd A9 = 1,5 hmd	Viz výše Viz výše

hmd = hmotnostní díl (viz Tabulka 1)

Tabulka 2 - Přidaná chemická sloučenina - pokračování

Kompozice	Přidaná chemická sloučenina/použité množství	Popis
13	A1 = 1,5 hmd A4 = 1,5 hmd	Viz výše Viz výše
14	A1 = 1,5 hmd A8 = 1,5 hmd	Viz výše Viz výše
15	A1 = 1,5 hmd A10 = 1,5 hmd	Viz výše Amin kyseliny lojové + 15 molů ethylenoxidu HLB 19,2

hmd = hmotnostní díl (viz Tabulka 1)

Přísady přidávané do kompozice, které jsou jmenovány ve výše uvedených Tabulkách 1 a 2, se sloučily pomocí směšovače Banbury s teplotou chladící vody nastavenou na 40°C, při rychlosti rotoru 50 ot./min a tlaku pístu 0,1 MPa. Směšovací cyklus trval 4 minuty. Po jeho uplynutí se sloučenina přemístila na rotační chladící dvouválec (chladící voda měla teplotu nastavenu na 40°C).

Potom, co se na jednom z rotačních válců vytvořil kontinuálním pás kompozice, se do kompozice přidala v množství 1,07 hmotn. dílu, vztaženo ke hmotnosti kompozice, vytvrzovací činidla MBT (merkaptobenzylthioazol) a TMTD (tetramethylthiuramdisulfid), obě 75% aktivní. Potom, co se během osmi minut vytvrzovací činidla důkladně zapracovala do kompozice, se tato kompozice sejmula ve formě fólie z dvouválce a nechala ochladit.

Fólie se nařezala na malé kousky o rozměrech přibližně 50 mm x 50 mm a zavedla do jednošnekového extrudéru pracujícího při rychlosti šneku 50 ot./min a teplotě pláště

80°C. Na konec vytlačovacího válce extrudéru se nainstalovala hlava, která poskytovala pramen s průměrem 5 mm. Části vytlačeného pramene s průměrem 6 mm a délkou 40 mm se vystavily působení 60W mikrovlnného zdroje a již popsaným způsobem se zaznamenávala teplotní změna ve vzorku. Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 3.

Tabulka 3

Kompozice	Rychlost ohřevu (°C/s)	Doba, za kterou dosáhla 180°C (s)
1	7,8	28
2	7,5	28
3	8,1	23
4	10,8	18
5	10,4	17
6	10,7	18
7	10,7	17
8	10,6	17
9	10,3	18
10	10,0	18
11	10,3	19
12	10,4	18
13	9,5	19
14	10,4	19
15	11	18

Tyto výsledky ukazují, že kompozice 3 až 15 podle vynálezu se ohřívaly rychleji než kontrolní kompozice 1 až 2. Kompozice 3 až 15 podle vynálezu mají tedy větší citlivost na UHF mikrovlné vytvrzování než kontrolní kompozice 1 a 2.

Kompozice popsané v Tabulkách 1 a 2 vykazují zvýšení UHF citlivosti sloučenin. To umožňuje rychlejší ohřev a zkrácení vytvrzovacích cyklů. Zkrácení doby vytvrzování může podstatným způsobem přispět ke zvýšení efektivnosti výroby.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje výhody kompozic podle vynálezu z pohledu přístupnosti k UHF mikrovlnému vytvrzování.

Za použití základní formulace, jejíž složení uvádí tabulka 4, se připravilo dvacet devět kompozic 16 až 44.

Tabulka 4 - Složení kompozice

Složka	Hmotnostní díly
VISTALON 7500 EPDM	100
Oxid zinečnatý	7,5
Sunpar 2280 olej	75
Síra	1,0
Saze, CB-2	160
Kezandol GR	5
Přidaná chemická sloučenina	Polymerní slouč. 16 (kontrolní) = 0 hmotn. dílů Polymerní slouč. 17 až 44 = 5 hmotn. dílů

VISTALON 7500 je EPDM vyrobený a distribuovaný společností EXXON Corporation, Wilmington, Delaware

Sunpar 2280 olej je olej vyrobený a distribuovaný společností Sun Oil Company

Kezandol GR je potažený oxid vápenatý (zachycovač vlhkosti) vyrobený a distribuovaný společností Kettlitz, GmbH

Saze CB-2 jsou saze, které mají I_2No. 18 mg/g a DBP 123 cm^3/100 g. Kompozice 16 je kontrolní kompozice vyrobená bez přidání chemické sloučeniny. Kompozice 17 je rovněž kontrolní kompozice ovšem vyrobená s chemickou sloučeninou, která nespadá do rozsahu vynálezu. Kompozice 18 až 44 jsou příklady kompozic podle vynálezu.

Výčet chemických sloučenin použitých v kompozicích 17 až 44 je uveden v Tabulce 5.

Tabulka 5 - Přidaná chemická sloučenina

Kompozice	Přidaná chemická sloučenina/použité množství	Popis
16	Žádná (kontrolní)	N.A.
17	Sunpar 2280 olej = 5 hmd	Sunpar 2208 olej je olej vyrobený a distribuovaný společností Sun Oil Company
18	A11 = 5 hmd	Cetylalkohol + 2 moly ethylenoxidu HLB 5,3
19	A12 = 5 hmd	Nonylfenol + 10 molů ethylenoxidu HLB 13,2
20	A13 = 5 hmd	Nonylfenol + 4 moly ethylenoxidu HLB 8,9
21	A6 = 5 hmd	Cetylalkohol + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,7

hmd = hmotnostní díl (viz Tabulka 4)

Tabulka 5 - Přidaná chemická sloučenina - pokračování

Kompozice	Přidaná chemická sloučenina/použité množství	Popis
22	A14 = 5 hmd	Laurylalkohol + 2 moly ethylenoxidu HLB 7,1
23	A15 = 5 hmd	Laurylalkohol + 23 molů ethylenoxidu HLB 16,9
24	A16 = 5 hmd	Oleylalkohol + 21 molů ethylenoxidu HLB 15,3
25	A17 = 5 hmd	Stearylalkohol + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,3
26	A5 = 5 hmd	Kyselina stearová + 20 molů ethylenoxidu HLB 15
27	A4 = 5 hmd	Glycerolricinoleát + 30 molů ethylenoxidu HLB 12
28	A12 = 5 hmd	Viz výše
29	A21 = 5 hmd	Kyselina stearová + 8 molů ethylenoxidu HLB 11,1
30	A22 = 5 hmd	Kyselina stearová + 100 molů ethylenoxidu HLB 18,8
31	A23 = 5 hmd	Glycerolhydroxy-stearát + 25 molů ethylenoxidu HLB 11

hmd = hmotnostní díl (viz Tabulka 4)

Tabulka 5 - Přidaná chemická sloučenina - pokračování

Kompozice	Přidaná chemická sloučenina/použité množství	Popis
32	A2 = 5 hmd	Sorbitanmonolaurát + 20 molů ethylenoxidu HLB 16,7
33	A3 = 5 hmd	Sorbitanmonooleát + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,0
34	A24 = 5 hmd	Sorbitantrioleát + 20 molů ethylenoxidu HLB 11,0
35	A25 = 5 hmd	Sorbitanmonolaurát HLB 8,6
36	A26 = 5 hmd	Sorbitanmonooleát HLB 4,3
37	A27 = 5 hmd	Sorbitantrioleát HLB 1,8
38	A1 = 5 hmd	Kokosový diethanolamid HLB 10,2
39	A6 = 5 hmd	Cetylalkohol + 20 molů ethylenoxidu HLB 15,7
40	A5 = 5 hmd	Kyselina stearová + 20 molů ethylenoxidu HLB 15
41	A28 = 5 hmd	Glycerolhydroxystearát + 25 molů ethylenoxidu HLB 11
42	A11 = 5 hmd	Cetylalkohol + 2 moly ethylenoxidu HLB 5,3
43	A8 = 5 hmd	PEG 40 hydrogenovaný ricinový olej HLB 13
44	A7 = 5 hmd	Oktylfenol + 10 molů ethylenoxidu HLB 13,6
45	A29 = 5 hmd	Amin kyseliny lojové + 11 molů ethylenoxidu HLB 16,1

hmd = hmotnostní díl (viz tabulka 4)

Přísady přidávané do kompozice, které jsou jmenovány ve výše uvedené Tabulce 4 a 5, se sloučily pomocí směšovače Banbury s teplotou chladící vody nastavenou na 40°C, při rychlosti rotoru 50 ot./min a tlaku pístu 0,1 MPa. Směšovací cyklus trval 4 minuty. Po jeho uplynutí se sloučenina přemístila na rotační chladící dvouválec (chladící voda měla teplotu nastavenu na 40°C).

Potom, co se na jednom z rotačních válců vytvořil kontinuálním pás kompozice, se do kompozice přidala v množství 1,07 hmotn. dílu, vztaženo ke hmotnosti kompozice, vytvrzovací činidla MBT (merkaptobenzylthioazol) a TMTD (tetramethylthiuramdisulfid), obě 75% aktivní. Potom, co se během osmi minut vytvrzovací činidla důkladně zapracovala do kompozice, se tato kompozice sejmula ve formě fólie z dvouválce a nechala ochladit.

Fólie se nařezala na malé kousky o rozměrech přibližně 50 mm x 50 mm a zavedla do jednošnekového extrudéru pracujícího při rychlosti šneku 50 ot./min a teplotě pláště 80°C. Na konec vytlačovacího válce extrudéru se nainstalovala hlava, která poskytovala pramen s průměrem 5 mm. Části vytlačeného pramene s průměrem 6 mm a délkou 40 mm se vystavily působení 60W mikrovlnného zdroje a již popsaným způsobem se zaznamenávala teplotní změna ve vzorku. Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 6.

Tabulka 6

Kompozice	Rychlost ohřevu (°C/s)	Doba, za kterou dosáhla 180°C (s)
16	1,4	118
17	1,1	119
18	3,0	47
19	3,0	44
20	1,7	73
21	3,6	38
22	2,2	53
23	3,4	36
24	3,7	35
25	3,5	36
26	3,3	40
27	3,5	39
28	3,1	41
29	3,4	38
30	2,2	67
31	3,3	38
32	3,0	43
33	3,2	41
34	2,8	46
35	1,9	64
36	1,7	65
37	1,6	69
38	2,1	60
39	3,6	38
40	3,3	40
41	3,3	38
42	3,0	44
43	3,0	44
44	2,7	47
45	3,2	43

Tyto výsledky ukazují, že kompozice 18 až 45 podle vynálezu se ohřívaly rychleji než kontrolní kompozice 16 a 17. Kompozice 18 až 45 podle vynálezu mají tedy větší citlivost na UHF mikrovlné vytvrzování než kontrolní kompozice 16 a 17.

Kompozice popsané v Tabulkách 4 a 5 vykazují zvýšení UHF citlivosti sloučenin. To umožňuje rychlejší ohřev a zkrácení vytvrzovacích cyklů. Zkrácení doby vytvrzování může podstatným způsobem přispět ke zvýšení efektivnosti výroby.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje výrobu kompozic podle vynálezu, u kterých se saze předem ošetřily chemickou sloučeninou, čímž se získal ošetřený plnivový materiál, který se sloučil s polymerem za vzniku kompozice podle vynálezu. Tento příklad rovněž dále ilustruje výhody kompozic podle vynálezu.

Saze CB-3, které mají $I_2No.$ 22 mg/g a DBP 95 $cm^3/100$ g, se smísily se dvěma různými množstvími chemické sloučeniny A3 (sorbitanmonooleát + 20 molů ethylenoxidu, HLB 15,0) za vzniku A3 ošetřené sazné kompozice obsahující 0,7 % hmotn. A3 a za vzniku A3 ošetřené sazné kompozice obsahující 1,5 % hmotn. A3. Ošetřené sazné kompozice se připravily smísením CB-3 sazí, chemické sloučeniny (A3) a vody v kolíkovém peletizátoru jehož typ je popsán v patentu US 3,528,785 za vzniku mokrých pelet. Mokré pelety se sušily v rotační bubnové

sušičce dokud obsah vlhkosti pelet neklesl pod 0,3 % hmotnosti.

K přípravě kontrolní kompozice 46, obsahující jako saznou složku neošetřené saze CB-3, a dvou kompozic 47 a 48 podle vynálezu, které obsahují ošetřené saze, se použilo složení uvedené v Tabulce 7. Kompozice 47 v sobě měla zabudovány jako saznou složku A3 ošetřené saze, které obsahovaly 0,7 % hmotn. A3, a kompozice 48 v sobě měla zabudovány jako saznou složku A3 ošetřené saze, které obsahovaly 1,5 % hmotn. A3.

Tabulka 7 - Složení kompozice

Složka	Hmotnostní díly
VISTALON 7500 EPDM	100
Oxid zinečnatý	7,5
Sunpar 2280 olej	80
Síra	1,0
Kezandol GR	5
Sazná složka	175

VISTALON 7500 je EPDM vyrobený a distribuovaný společností EXXON Corporation, Wilmington, Delaware

Sunpar 2280 olej je olej vyrobený a distribuovaný společností Sun Oil Company

Kezandol GR je potažený oxid vápenatý (zachycovač vlhkosti) vyrobený a distribuovaný společností Kettlitz, GmbH

Přísady přidávané do kompozice, které jsou jmenovány v Tabulce 7, se sloučily pomocí směšovače Banbury s teplotou chladící vody nastavenou na 40°C, při rychlosti rotoru 50 ot./min a tlaku pístu 0,1 MPa. Směšovací cyklus trval 4 minuty. Po jeho uplynutí se sloučenina přemístila na

rotační chladící dvouválec (chladící voda měla teplotu nastavenu na 40°C).

Potom, co se na jednom z rotačních válců vytvořil kontinuálním pás kompozice, se do kompozice přidala v množství 1,07 hmotn. dílu, vztaženo k hmotnosti kompozice, vytvrzovací činidla MBT (merkaptobenzylthioazol) a TMTD (tetramethylthiuramdisulfid), obě 75% aktivní. Potom, co se během osmi minut vytvrzovací činidla důkladně zapracovala do kompozice se tato kompozice sejmula ve formě fólie z dvouválce a nechala ochladit.

Fólie se nařezala na malé kousky o rozměrech přibližně 50 mm x 50 mm a zavedla do jednošnekového extrudéru pracujícího při rychlosti šneku 50 ot./min a teplotě pláště 80°C. Na konec vytlačovacího válce extrudéru se nainstalovala hlava, která poskytovala pramen s průměrem 5 mm. Části vytlačeného pramene s průměrem 6 mm a délkou 40 mm se vystavily působení 60W mikrovlnného zdroje a již popsaným způsobem se zaznamenávala teplotní změna ve vzorku. Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce 8.

Tabulka 8

Kompozice	Rychlost ohřevu (°C/s)	Doba, za kterou dosáhla 180°C (s)
46	2,8	63
47	5,0	34
48	5,2	35

Tyto výsledky ukazují, že kompozice 47 a 48 podle vynálezu se ohřívaly rychleji než kontrolní kompozice 46. Kompozice 47 a 48 podle vynálezu mají tedy větší citlivost

na UHF mikrovlné vytvrzování než kontrolní kompozice 46. Tyto výsledky tedy ukazují, že výhod kompozic podle vynálezu lze dosáhnout, pokud se chemická sloučenina, která má být přidána do kompozice, napřed sloučí se sazemi.

Výše uvedené příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozice, vyznačená tím, že obsahuje:

polymer obsahující ethylen;

50 až 250 hmotnostních dílů plnivového materiálu na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen ; a

0,05 až 50 hmotnostních dílů chemické sloučeniny na 100 hmotnostních dílů polymeru obsahujícího ethylen, přičemž tato chemická sloučenina má strukturu $A-B-[(C)_y]_x-D$, ve které:

A znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu;

B znamená můstkovou vazbu mezi A a C, která obsahuje alespoň jeden ether, kyselinu karboxylovou, kyselinu 1,2-dikarboxylovou odvozenou z anhydridu, amin, amid, sulfát, sulfonát, fosfát nebo ester karboxylové kyseliny a vícesytného alkoholu obsahujícího 2 až 6 hydroxylových skupin;

C znamená ethylenoxidovou opakující se jednotku;

D znamená alespoň jeden atom vodíku, alkylovou skupinu, alkalický kov nebo kov vzácné zeminy;

y znamená číslo od 0 do 200 a

x znamená 1, 2, 3, 4 nebo 5.

2. Kompozice podle nároku 1, vyznačená tím, že polymer obsahující ethylen zahrnuje kopolymer ethylenu a propylenu nebo terpolymer ethylenu a propylenu.

3. Kompozice podle nároku 2, v y z n a č e n á t í m , že polymerem obsahujícím ethylen je ethylenpropylendienový monomer (EPDM).

4. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že plnivový materiál zahrnuje saze, grafit nebo oxidy kovů.

5. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m , že plnivový materiál zahrnuje saze.

6. Kompozice podle nároku 5, v y z n a č e n á t í m , že chemická sloučenina zahrnuje ethoxyláty mastných alkoholů, ethoxyláty mastných kyselin, ethoxyláty mastných aminů, ethoxyláty mastných amidů, glycerol a sorbitanesterethoxyláty.

7. Kompozice podle nároku 5, v y z n a č e n á t í m , že saze mají $I_2No.$ 10 až 70 mg/g a DBP 30 až 150 $cm^3/100$ g.

8. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č e n á t í m , že dále obsahuje koagulační činidlo, pomocné zpracovatelské prostředky, uhlovodíkový olej, stabilizátor, urychlovač, antioxidant, vinylsilan, vytvrzovací činidlo nebo jejich směsi.

9. Výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že je vyroben z kompozice podle nároku 1.

10. Výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že je vyroben z kompozice podle nároku 3.

11. Výrobek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že má formu hadice.

12. Výrobek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že má formu vytlačovaného výrobku zahrnujícího profil, trubici, pás nebo fólii.

13. Výrobek podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že má formu tvářeného výrobku.

Zastupuje: