

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 12.12.2001

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 15.12.2000

(31) Číslo prioritní přihlášky: 2000/2087

(33) Země priority: AT

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 15.10.2003
(Věstník č. 10/2003)

(86) PCT číslo: PCT/EP01/14583

(87) PCT číslo zveřejnění: WO02/048248

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1649

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 3/00

C 08 K 9/04

C 08 K 13/04

(71) Přihlašovatel:

AGROLINZ MELAMIN GMBH, Linz, AT;

(72) Původce:

Rätzsch Manfred, Wilhering/Thalheim, AT;

Dicke René, Linz, AT;

Machherndl Markus, Leonding, AT;

Granner Gerd, Pasching, AT;

(74) Zástupce:

Toningerová Daniela, Kamenická 3, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Modifikované anorganické částice

(57) Anotace:

Modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou se středním průměrem částice od 5 do 20000 nm, obsahující vnější plášť pozůstávající z aminoplastů, které obsahují v mezivrstvě multifunkční C₁.C₃₀-aminosloučeniny tapu melamin, deriváty melaminu, močovinu, deriváty močoviny, guanidin, deriváty guanidinu, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamid a/nebo anilin. Řešení se také vztahuje na výrobu uvedených modifikovaných anorganických částic a na jejich používání v termoplastech a duroplastech.

CZ 2003 - 1649 A3

Modifikované anorganické částice

Oblast techniky

Vynález se týká modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou, postupu jejich výroby a jejich využití.

Dosavadní stav techniky

Anorganické částice s vrstevnatou strukturou jako jílovité minerály a jejich modifikace barvivy, polyalkoholy a alkylamoniovými ionty jsou známy (Lagaly, G., Clay Minerals 1981, 16, 1-21). Je rovněž známo používání anorganických částic s vrstevnatou strukturou jako plastových aditiv v elastomerech podle EP 0 484 245 a v termoplastech (Mülhaupt, R., Kunststoffe 87(1997)4, 482-486). Nevýhodou je vysoká aglomerace vrstevnatých jílovitých materiálů, takže se nedaří vrstevnaté minerály jemně dispergovat v termoplastových taveninách.

Známými řešeními pro dispergování vrstevnatých jílovitých minerálů s velikostmi částic 1 až 500 nm v plastových taveninách jsou přídavek oniumkomplexů substituovaných aminy podle 93 WO 04 117 nebo dispergování fyllosilikátů odvodňováním a komplexováním s roztoky ve vodě nerozpustných polymerů podle EP 0 822 163. Tyto postupy jsou však velmi nákladné, nízkomolekulární sloučeniny ve směsích způsobují pokles pevnosti směsí.

Úkolem tohoto vynálezu je vytvořit anorganické částice s vrstevnatou strukturou, vyznačující se dobrou dispergovatelností v plastech a umožňující zlepšení spektra vlastností termoplastických a duroplastických hmot, zejména polyolefinů.

Podstata vynálezu

Úkol byl vyřešen modifikovanými anorganickými částicemi o vrstevnaté struktuře podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že modifikované anorganické částice mají střední průměr částice 5 nm až 20000 nm a vnější obalovou vrstvu z 0,1 až 20 hmotn. % - vztaženo na bezvodé anorganické částice - aminoplastů a obsahují interlamelárně 20 až 5000 hmotn. %, vztaženo na bezvodé anorganické částice, 50 - 98 % směsi v podstatě vícefunkčních C₁-C₃₀-aminosloučenin typu melamin, deriváty melaminu, močovina, deriváty močoviny, guanidin, deriváty guanidinu, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamidy a/nebo anilin a jejich soli a 2 až 50 hmotn. % vody.

Anorganickými částicemi s vrstevnatou strukturou jsou například silikáty, fosfáty, arsenáty, titanáty, vanadáty, niobáty, molybdáty a/nebo manganáty, zejména vrstevnaté silikáty typu montmorillonit, bentonit, kaolinit, muskovit, hectorit, fluorhectorit, kanemit, revdit, grumantit, ilerit, saponit, beidelit, nontronit, stevensit, laponit, taneolit, vermikulit, volkonskoit, magadit, rektorit, halloysit, kenyaite, sauconit, borfluorlogopit a/nebo syntetické vrstevnaté silikáty, přičemž mezi vrstevnatými silikáty jsou zvlášť upřednostňovány vrstevnaté silikáty s vyměnitelnými kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin, hliníku, železa a/nebo manganu.

Příkladem vhodných fosfátů s vrstevnatou strukturou jsou sloučeniny vzorců $H_2(M^{IV}(PO_4)_2) \cdot x H_2O$ ($M^{IV} = Zr, Ti, Ge, Sn, Pb$) a $CaPO_4R \cdot H_2O$ ($R = CH_3, C_2H_5$).

Příkladem vhodných arseničnanů o vrstevnaté struktuře jsou sloučeniny vzorců $H_2(M^{IV}(AsO_4)_2) \cdot x H_2O$ a $H(Mn(AsO_4)_2) \cdot x H_2O$. Příkladem vhodných titaničitanů o vrstevnaté struktuře jsou sloučeniny vzorců $Na_4Ti_9O_{20} \cdot xH_2O$ a $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot xH_2O$.

Syntetické vrstevnaté silikáty se například získávají reagováním přirozených vrstevnatých silikátů s hexafluorosilikátem sodným.

Přednost se dává zejména takovým vrstevnatým silikátům, jejichž vrstvy mají vzdálenost vrstev asi 0,4 nm až 1,5 nm.

Aminoplasty ve vnějším obalu modifikovaných anorganických částic podle vynálezu s vrstevnatou strukturou jsou přednostně melaminové pryskyřice, močovinnové pryskyřice, kyanamidové pryskyřice, dikyandiamidové pryskyřice, guanaminové pryskyřice, sulfonamidové pryskyřice a/nebo anilinové pryskyřice.

Jako melaminové pryskyřice jsou upřednostňovány polykondenzáty z melaminu resp. derivátů melaminu a C_1 - C_{10} -aldehydů při molovém poměru melaminu resp. derivátu melaminu k C_1 - C_{10} -aldehydům 1:1 až 1:6 jakož i jejich dílčí éterifikační produkty s C_1 - C_{10} -alkoholy, přičemž melaminovými deriváty jsou přednostně melaminy, diaminmethyltriaziny a/nebo diaminfenyltriaziny substituované hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylovými skupinami, skupinami hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_{1-5}$ a/nebo amino- C_1 - C_{12} -alkylovými skupinami, zejména přednostně 2-(2-hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazinem, 2-(5-hydroxy-3-oxypentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazinem a/nebo 2-4-6-tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazinem, ammelinem, ammelidem, melemem, melonem, melamem, benzoguan-amidem acetoguanaminem, tetramethoxymethyl-benzoguanaminem, kaprinoguan-aminem a/nebo butyroguanaminem, a C_1 - C_{10} -aldehydy jsou přednostně formaldehyd, acetaldehyd, trimethylacetaldehyd, akrolein, furfural, glyoxal a/nebo glutaraldehyd, zejména přednostně formaldehyd.

Melaminové pryskyřice ve vnějším obalu modifikovaných anorganických částicích s vrstevnatou strukturou podle vynálezu mohou také obsahovat 0,1 až 10 hmotn. % - vztaženo na součet melaminu a melaminových derivátů - vnesených fenolů a/nebo močoviny. Jako fenolové složky jsou přitom vhodné fenol, C_1 - C_9 -alkylfenoly, hydroxyfenoly a/nebo bifenoly.

Příklady dílčích produktů éterifikace melaminových pryskyřic s C_1 - C_{10} -alkoholy jsou metylované nebo butylované melaminové pryskyřice.

Příklady močovinnových pryskyřic případně obsažených jako aminoplasty ve vnějším plášti modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle vynálezu jsou kromě močovino-formaldehydových pryskyřic rovněž směsné kondenzáty s fenoly, kyselými amidy nebo amidy kyseliny sulfonové.

Příklady sulfonamidových pryskyřic případně obsažených jako aminoplasty ve vnějším plášti modifikovaných anorganických částic podle vynálezu jsou sulfonamidové pryskyřice z p-toluensulfonamidu a formaldehydu.

Příklady guanaminových pryskyřic případně obsažených jako aminoplasty ve vnějším plášti modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle vynálezu jsou

pryskyřice, které jako guanaminovou složku obsahují benzoguanamin, acetoguanamin, tetrametoxymetyl-benzoguanamin, kaprinoguanamin a/nebo butyroguanamin.

Příklady anilinových pryskyřic případně obsažených jako aminoplasty ve vnějším plášti modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle vynálezu jsou anilinové pryskyřice, které kromě anilinu mohou také obsahovat toluidin a/nebo xylydiny jako aromatické diaminy.

Melaminové deriváty, případně obsažené mezivrstevně v modifikovaných anorganických částicích podle vynálezu, jsou přednostně melaminy, diaminometyltriaziny a/nebo diaminofenyltriaziny substituované hydroxy- C_1 - C_{10} alkyl - skupinami, hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_{1-5}$ -skupinami a nebo amino- C_1 - C_{12} -alkyl - skupinami, se zvláštním upřednostněním 2-(2-hydroxyetyl-amino)-4-6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-4-6-tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin a/nebo 2,4,6-(di-5-hydroxy-3-oxa-pentylamin)-6-metyl-1,3,5-triazin, dále ammelinu, ammelidu, melemu, melonu a/nebo melamu.

Močovinné deriváty, případně obsažené v mezivrstevném prostoru v modifikovaných anorganických částicích s vrstevnatou strukturou podle vynálezu, jsou thiomčovina a dále močovina a thiomčovina, substituované C_1 - C_{10} -alkylovými skupinami, C_6 - C_{14} -arylovými skupinami, hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylovými skupinami, skupinami hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_{1-5}$ a/nebo amino- C_1 - C_{12} -alkylovými skupinami.

Soli melaminu, derivátů melaminu, močoviny, derivátů močoviny, guanidinu, derivátů guanidinu, kyanamidu, dikyandiamidu, sulfonamidů nebo anilinu, případně obsažené mezivrstevně v modifikovaných anorganických částicích s vrstevnatou strukturou dle vynálezu, jsou přednostně soli s anorganickými nebo organickými anionty, zejména fluoridy, chloridy, bromidy, jodidy, sírany, fosfáty, boritany, silikáty, kyanuráty, tosyláty, formiáty, octany, propionáty, butyráty a/nebo maleináty.

Modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou se podle vynálezu vyrábějí způsobem, při němž se v míchaném reaktoru homogenizují suspenze anorganických částic s vrstevnatou strukturou ve vodě resp. ve směsích s 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 % C_1 - C_8 -alkoholů s obsahem pevných částic 2 až 35 hmotn. % při 20 až 100 °C a po dobu 10 až 180 minut s roztoky nebo suspenzemi vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin typu melamin, deriváty melaminu, močovina, deriváty močoviny, guanidin, deriváty guanidinu, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamidy a/nebo anilin jakož i jejich solí ve vodě resp. směsích 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_8 -alkoholů při obsahu pevných částic 5 až 90 hmotn. % , přičemž hmotnostní podíl vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin - vztaženo na bezvodé anorganické částice - činí 20 až 5000 hmotn. % , načež se k disperzi nasycených anorganických částic, případně po odloučení kapalně fáze, doplní prepolymer aminoplastů typu melaminové pryskyřice, močovinné pryskyřice, kyanamidové pryskyřice, dikyandiamidové pryskyřice, sulfonamidové pryskyřice, guanaminové pryskyřice a/nebo anilinové pryskyřice se středním číslem molové hmotnosti 150 až 1000 jako roztok ve vodě a/nebo v organických rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel s podílem pryskyřice 30 až 98 hmotn. % a dále případně 0,1 až 2,0 hmotn. % - vztaženo na prepolymer aminoplastů - kyselých katalyzátorů při 90 °C a zreaguje se, přičemž podíl aminoplastů v disperzi, vztažený na bezvodé anorganické částice činí 0,5 až 35 hmotn. % a doba kontaktu je 10 až 45 minut, načež se modifikované anorganické částice za odlučování kapalně fáze suší při teplotě 20 až 180 °C a po dobu 0,1 až 8 h.

Další způsob výroby modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou spočívá v tom, že se do míchaného reaktoru dodá suspenze z anorganických částic s vrstevnatou strukturou ve vodě resp. směsích sestávajících z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_8 -alkoholů s podílem pevných částic od 2 do 35 hmotn. % při 20 až 100 °C a homogenizuje se při 20 až 100 °C po dobu 10 až 180 min s roztoky nebo suspenzemi vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin typu melamin, deriváty melaminu, močovina, deriváty močoviny, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamidy, guanidin, deriváty guanidinu a/nebo anilinu jakož i jejich solí ve vodě resp. ve směsích z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_8 -alkoholů s obsahem pevných částic 5 až 90 hmotn. % , přičemž hmotnostní podíl vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin, vztaženo na bezvodé anorganické částice, činí 20 až 5000 hmotn. % , pak se k disperzi nasycených anorganických částic, případně po částečném odloučení kapalně fáze, přidává 0,1 až 10 hmotn. % - vztaženo na bezvodé anorganické částice - C_1 - C_{10} -aldehydů ve formě 5 až 50% roztoku ve vodě resp. ve směsích z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_8 -alkoholů, které případně obsahují 0,05 až 1,0 hmotn. % - vztaženo na C_1 - C_{10} -aldehydy - kyselých katalyzátorů v průběhu 10 až 90 min při 50 až 90 °C, a pak se modifikované anorganické částice za odlučování kapalně fáze při 20 až 180 °C suší po dobu 0,1 až 8 h.

Při postupu výroby modifikovaných anorganických částic se jako C_1 - C_{10} -aldehydů přednostně používá formaldehyd, acetaldehyd, trimetylacetaldehyd, akrolein, benzaldehyd, furfural, glyoxal, glutaraldehyd, ftalaldehyd a/nebo tereftalaldehyd, zvláště pak formaldehyd.

Příkladem vhodných kyselých katalyzátorů při postupu výroby modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle vynálezu jsou anorganické kyseliny, jako kyselina chlorovodíková, sírová a/nebo organické kyseliny jako mravenčí, octová, šťavelová, p-toluensulfonová nebo mléčná. Přednostně se používají kyseliny s funkcí pufru jako kyselina citronová, octová a/nebo fosforečná nebo kyselé soli s účinkem účinkem pufru jako kyselý fosforečnan sodný resp. draselný.

Modifikované anorganické částice jsou přednostně vhodné pro protipožární ošetření plastů, zejména v kombinaci s anorganickými a/nebo organickými solemi s kationty amonnými, alkylamonnými, arylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo fostátovými, fosfidovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boritanovými anionty a/nebo s vyššími alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/nebo hexit, jakož i jako aditivum pro zvýšení odolnosti proti otěru, UV paprskům a zlepšení bariérových vlastností plastů a plastových laminátů i tvářených hmot jako katalyzátory nebo nosiče katalyzátorů.

Při použití modifikovaných anorganických částic jako aditiv do plastů je výhodné přidávat k modifikovaným anorganickým částicím od 0,1 do 5 hmotn. % - na bázi modifikované anorganické částice - vodorozpustných, ve vodě dispergovatelných a/nebo ve vodě emulgovatelných polymerů, přednostně polyvinylalkohol, polyvinylacetát, kopolymery anhydridu kyseliny jablečné a/nebo nasycené nebo nenasyčené polyestery.

Při použití modifikovaných anorganických částic jako aditiv pro zvýšení ohnivzdornosti plastů se dává zejména přednost kombinacím, obsahujícím polyfosfát amonný a pentaerytrit.

Předmětem vynálezu jsou dále polyolefiny s obsahem 1 až 60 % - vztaženo na použité polyolefiny - modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou popřípadě

dalších přísad, jako anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících látek, polymerních dispergátorů, pomocných hmot a/nebo vyšších alkoholů, přičemž anorganickými resp. organickými solemi mohou být soli s amonnými, alkylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, alkalickými kovy a/nebo kovy alkalických zemin a/nebo soli s fosfidovými, fosfátovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boritanovými anionty, jichž může být obsaženo v polyolefinu až do 25 %, přičemž plnivy a/nebo zpevňujícími hmotami mohou být anorganická resp. organická plniva resp. vlákna, kterých může být v polyolefinu až 40 %, přičemž polymerními dispergátory mohou být ve vodě rozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, jichž může být v polyolefinu obsaženo až do 3 hmotn. %, a přičemž vyššími alkoholy mohou být vyšší alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/nebo hexit, jichž může být v polyolefinu obsaženo až 15 hmotn. %.

Přednost se dává podílu modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou 3 až 30 hmotn. % vztaženo na polyolefiny.

Polyolefiny dle vynálezu, obsahující modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou, jakož i případně i další přísady, mají vylepšené spektrum vlastností z hlediska nehořlavosti, tuhosti, odolnosti proti poškrábání, proti UV záření, i bariérových vlastností.

Přednost se dává polyolefinům podle vynálezu, obsahujícím modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou jakož i případně další přísady jako poly- C_2 - C_5 -alfa-olefiny resp. kopolymery C_2 - C_5 -alfa-olefinů a C_2 - C_{18} -alfa-olefinů, typu lineárních a/nebo rozvětvených polyetylen-homo- a/nebo -kopolymery, cykloolefin-etylen-kopolymery, polypropylen-homopolymery, statistické propylen-kopolymery, propylen-blokp polymery, statistické propylen-blokp polymery, izotaktický polybuten-1 a/nebo 4-metylpenten-1-homo- a/nebo -kopolymery.

Jako plniva mohou být v polyolefinech podle vynálezu s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou obsaženy případně i jiné přísady Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, síran barnatý, uhličitan vápenatý, skleněné kuličky, křemelina, slída, křemenná moučka, břidličná moučka, duté mikrokuličky, saze, mastek, kamenná moučka, dřevná moučka a/nebo buničinový prášek.

Příklady pro zpevňující složky v polyolefinech podle vynálezu, obsahujících modifikované anorganické částice vrstevnaté struktury a případně další přídavné látky, jsou dřevitá vlákna, buničinová vlákna, len, juta a kenaf.

S výhodou jsou zpevňujícími složkami, které mohou být obsaženy v polyolefinech s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případných dalších látek, anorganická vlákna, zejména skelné vlákno a/nebo uhlíkové vlákno, přírodní vlákna, zejména buničinová vlákna a/nebo plastová vlákna, zejména vlákna z polyakrylnitrilu, polyvinylalkoholu, polyvinylacetátu, polypropylenu, polyesterů a/nebo polyamidů.

V polyolefinech dle vynálezu s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případně i dalších přídavných složek mohou být jako polymerní dispergátory obsaženy ve vodě rozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery.

Příklady ve vodě rozpustných polymerů, které mohou být obsaženy v polyolefinech dle vynálezu s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případně dalších přidaných látek, jsou polyvinylalkohol, polyakrylamid, polyvinylpyrolidon, polyetylenoxid, methylcelulóza, etylcelulóza, hydroxyetylcelulóza a/nebo karboxymethylcelulóza.

V polyolefinech obsahujících modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou a případně další přídavné látky, jsou ve vodě obsažené, ve vodě dispergovatelné resp. ve vodě emulgovatelné polymery termoplasty, elastomery a/nebo vosky.

Příklady vhodných termoplastů jsou ester celulózy, éter celulózy, polyvinylacetát, polyvinylpropionát, polyakrylát, nenasycené resp. nasycené polyestery, kopolymery anhydridu kyseliny jablečné, propylenoxid a/nebo kopolymery etylenvinylacetátu. Jako kopolymery anhydridu kyseliny jablečné jsou upřednostňovány kopolymery, u kterých jsou anhydridové skupiny modifikovány amidací a/nebo imidací hydrofobními substituenty uhlovodíků nebo esterifikací hydrofilními substituenty polyalkylenoxidu.

Příkladem ve vodě dispergovatelných resp. ve vodě emulgovatelných elastů jsou styren-butadienové kaučuky, akrylátové kaučuky, polyuretany a/nebo fluorelastomery.

Příkladem vhodných vosků jsou polyolefinoxidátové vosky jako polyetylenvoskové oxidáty nebo vosky na bázi etylen-vinylacetátových kopolymerů.

Zvláště upřednostňovanými polymerními dispergátory, které jsou případně obsaženy v polyolefinech dle vynálezu s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případně dalšími přídavnými složkami jsou polyvinylalkohol, polyvinylacetát, kopolymery anhydridu kyseliny jablečné a/nebo nenasycené či nasycené polyestery.

Polyolefiny podle vynálezu obsahující modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou jakož i s případnými dalšími přídavnými složkami, lze vyrábět dle postupu, při němž jsou směsi z polyolefinů, modifikovaných anorganických částic a případně dalších příměsových látek i anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících složek, polymerních dispergátorů ve formě roztoků, disperzí nebo emulzí, pomocných látek a/nebo vyšších alkoholů v kontinuálních hnětačích natavovány, nebo při němž jsou polyolefiny v kontinuálních hnětačích natavovány a dochází k dávkování modifikovaných anorganických částic a případně anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících složek, polymerních dispergátorů v podobě roztoků, disperzí nebo emulzí a/nebo vyšších alkoholů do polymerové taveniny, kde se směsi homogenizují při teplotě 30 až 100 K nad bodem tání resp. změkčení teplotou polyolefinů homogenizují, případně vakuově odplyňují, vytlačují a granulují, nebo se přímo z taveniny tvarují na polotovary nebo tvářecí hmoty, přičemž obsah modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případně jako další přísadové látky dodávaných anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících složek, polymerních dispergátorů, pomocných látek a/nebo vyšších alkoholů v polyolefinu činí 1 až 60 hmotnostních procent vztaženo na vsádku polyolefinů.

Jako kontinuální hnětač se při výrobě polyolefinů dle vynálezu obsahujících modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou jakož i případně další přídavné látky upřednostňuje dvoušnekový extrudér s poměrem L/D 30 až 48 nebo jednošnekový extrudér s plunžerovým šnekem.

Při výrobě je možno dále jako pomocné látky přidávat 0,01 až 2,5 hmotn. % stabilizátoru, 0,1 až 1 hmotn. % antistatické složky a/nebo 0,01 až 5 hmotn. % zpracovatelské pomocné látky, vše vztaženo na vsádku polyolefinů.

Za vhodné stabilizátory lze považovat přednostně směsi z 0,01 až 0,6 hmotn. % fenolického antioxidantu, 0,01 až 0,6 hmotn. % 3-arylbenzo-furanonů, 0,01 až 0,6 hmotn. % zpracovatelských stabilizátorů na bázi fosfidů, 0,01 až 0,6 hmotn. % vysokoteplotních stabilizátorů na bázi disulfidů a thioéterů a/nebo 0,01 až 0,8 hmotn. % stericky blokových aminů (HALS).

Jako zpracovatelské pomocné přísady je možno při výrobě polyolefinů dle vynálezu s obsahem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a s případnými dalšími přísadami přidávat stearat vápenný, stearat hořečnatý a/nebo vosky.

Polyolefiny nebo kopolymery olefinů, používané při výrobě polyolefinů podle vynálezu, obsahujících modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou jakož i případně další přídavné látky, obsahují přednostně 0,05 až 2 hmotn. % - vztaženo na násadové polyolefiny - olefinových kopolymerů nebo olefinových očkovacích kopolymerů s obsahem skupiny kyselin, anhydridů kyselin a/nebo epoxidů, přednostně jde o terpolymery etylén-butylakrylát-kyselina akrylová s obsahem kyseliny akrylové 0,1 až 2 hmotn. % nebo o anhydridem kyseliny jablečné očkovaný polypropylen s obsahem anhydridu jablečné kyseliny 0,05 až 0,5 hmotn. %, jako kompatibilizátoru pro modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou a anorganické resp. organické soli a/nebo vyšší alkoholy. Olefinové očkované kopolymery je možno vyrábět podle běžných postupů reakcí polyolefinu s nenasyčeným monomerem za přítomnosti tepelně se rozpadajících radikálotvorných složek v pevné fázi nebo v tavenině.

Polyolefiny podle vynálezu, obsahující modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou a případně další přísadové složky, mají zlepšené spektrum vlastností, zejména dobrou ohnivzdornost. Používá se jich zejména v podobě folií, vláken, desek, trubek, povrchových povlaků, dutých těles, lisostříkaných výrobků a pěněných hmot. Zvláštní výhodou těchto polotovarů a tvářených hmot jsou ohnivzdornost, tuhost, odolnost proti poškrábání, proti UV záření a zlepšené bariérové vlastnosti.

Podle tohoto vynálezu existují dále i duroplastové hmoty s obsahem 2 až 80 hmotn. % - vztaženo na násadu duroplastů - modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou jakož i případně dalších přísadových složek anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících vložek, polymerních dispergátorů, pomocných látek a/nebo vyšších alkoholů,

příčemž anorganickými resp. organickými solemi jsou soli s amonnými, alkylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, kationty alkalických kovů a/nebo kovy alkalických zemin a/nebo soli s fosfidovými, fosfátovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boritanovými anionty, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 60 hmotn. %,

příčemž plnivy a/nebo zpevňujícími vložkami jsou anorganická resp. organická plniva a/nebo vlákna, kterých může být v duroplastech obsaženo až 70 hmotn. %,

příčemž polymerními dispergátory jsou vodorozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 5 hmotn. %,

příčemž polyalkoholy jsou vyšší alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/nebo hexit, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 30 hmotn. %.

Přednostně obsahují duroplastové hmoty 5 až 50 % modifikovaných anorganických částic - vztaženo na duroplastové hmoty.

Příkladem duroplastových hmot jsou melaminové pryskyřice, močovinnové pryskyřice, guanaminové pryskyřice, kyanamidové pryskyřice, dikyandiamidové pryskyřice, sulfonamidové pryskyřice nebo anilinové pryskyřice.

Duroplastové hmoty mohou sestávat z aminoplastů téhož složení, které tvoří součást vnějšího obalu modifikovaných anorganických částic.

Dalšími přísadovými složkami, případně obsaženými v duroplastových hmotách obsahujících modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře, mohou být doplňkové přísadové složky, které mohou být obsaženy rovněž v polyolefinech obsahujících modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře a případně i další přísadové složky.

Duroplastové hmoty podle vynálezu, obsahující modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře jakož i případně další přísadové složky, se vyrábějí postupem, při němž se směsí duroplastových předkondenzátů, modifikovaných anorganických částic ve vrstevnaté struktuře a případně jako další přísadové složky anorganických resp. organických solí, plniva, zpevňující vložky, polymerních dispergátorů v podobě roztoků, disperzí nebo emulzí, pomocných látek a/nebo polyalkoholů, vytvarují a vytvrzují obvyklými postupy na polotovary nebo tvářecí hmoty, přičemž obsah modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou jakož i případně dalších přísad anorganických solí, plniv, zpevňujících složek, polymerních dispergátorů, pomocných látek a/nebo polyalkoholů ve směsích činí 1 až 80 hmotn. % vztaženo na použité duroplastové hmoty,

příčemž anorganickými resp. organickými solemi jsou soli s amonnými, alkylamonnými fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, kationty alkalických kovů a/nebo kovy alkalických zemin a/nebo soli s fosfidovými, fosfátovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boritanovými anionty, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 45 hmotn. %,

příčemž plniva a/nebo zpevňujícími složkami jsou anorganická resp. organická plniva a/nebo vlákna, kterých může být v duroplastech obsaženo až 60 hmotn. %,

příčemž polymerními dispergátory jsou vodorozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 5 hmotn. %,

a přičemž těžkými alkoholy jsou vyšší alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/nebo hexit, jichž může být v duroplastových hmotách obsaženo až 15 hmotn. %.

Přednostní varianta výroby duroplastových hmot podle vynálezu, obsahujících modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře jakož i případně další přísadové složky, pozůstává v tom, že předkondenzáty duroplastů se získávají polykondenzací monomerů, které jsou výchozími složkami duroplastových předkondenzátů za přítomnosti modifikovaných anorganických částic ve vrstevnaté struktuře a případně i jako dalších přísadových složek anorganických resp. organických solí, plniv, zpevňujících vložek, pomocných látek, polymerních dispergátorů a/nebo polyalkoholů.

Vodorozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, případně obsažené v duroplastových hmotách podle vynálezu, obsahující modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře, jakož i případně další přísady, jako polymerní dispergátory, se mohou v průběhu výroby duroplastových hmot vytvářet též in situ - přímo na místě - a to tím, že ke směsím z aminoplastových předkondenzátů ve formě vodných disperzí resp. emulzí, a modifikovaných anorganických částic ve vrstevnaté struktuře se místo polymerních dispergátorů přidávají směsi z etylenicky nenasyčených monomerů a tepelně se rozpadajících iniciátorů radikálů, z nichž se pak tvoří ony vodorozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery. Příkladem vhodných etylenicky nenasyčených monomerů jsou akrylamid, vinylpyrolidon, ester C_4 - C_{18} -(met)akrylové kyseliny a/nebo vinylacetát.

Přednostními polotovary a tvářecími hmotami z polyolefinů resp. duroplastů s obsahem modifikovaných anorganických částic ve vrstevnaté struktuře, jakož i případně dalších přísadových složek, jsou folie, prepregy, vlákna, desky, trubky, povrchové povlaky, dutá tělesa, lisostříkané výrobky a pěnové hmoty.

Polotovary a tvářecí hmoty z polyolefinů podle vynálezu, obsahující polymerem modifikované anorganické částice ve vrstevnaté struktuře, jakož i případně další přísadové složky, je možno vyrábět podle běžných termoplastických zpracovatelských postupů, přičemž poly- C_2 - C_5 -alfaolefiny resp. kopolymery z C_2 - C_5 -alfaolefinů a C_2 - C_{18} -alfa-olefinů obsahující modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou a případně jako další přísadové složky též anorganické resp. organické soli, plniva, zpevňující vložky, polymerní dispergátory, pomocné látky a/nebo poly alkoholy se natahují, homogenizují v kontinuálních hnětačích, přednostně v extrudérech s poměrem L/D 30 až 48 při teplotách od 30 do 120 K nad teplotou tání resp. změkčovací teplotou polyolefinů, a

- A) vytlačují se přes kruhovou trysku, při vtlačování vzduchu vytahují jako foukaná folie a navíjí se, nebo
- B) přes spárovou trysku na šířku se vytlačují, nanášejí se na ochlazovací-válcovou stolic a jako krycí folie se odtahují a navíjí nebo v případě stolic Chill-Roll s větším počtem spárových štěrbin na šířku se táhnou a navíjejí,
- C) jako tavenina se vedou na směšovací válcovou stolic a pak na kalandr a odtahují se a navíjejí jako hlubokotažná folie nebo se na plošných drahách z kovových folií, plastových folií, papírových pásech nebo tkaninových pásech přitavují a pak jako vícevrstvá foliová kompozice odtahují a navíjejí, nebo
- D) jako tavenina se navádějí na hladicí stolic a jako hlubokotažná folie odtahují a navíjejí, pomocí dopravníku se táhnou jako desky a stříhají, nebo se přitavují na ploché dráhy z kovových folií, plastových folií, papírových pásů nebo tkaninových pásů, nebo
- E) vytlačují se přes profilovou trysku a táhnou jako profil, stříhají se a upravují konfekčními postupy, nebo
- F) vytlačují se kruhovou tryskou, za vtlačování vzduchu se odtahují a navíjejí jako hadice nebo se táhnou jako trubky, stříhají a konfekčně upravují, nebo
- G) po nadávkování nadouvadel se vytlačují přes tryskovou spáru našíř nebo se za vtlačování vzduchu vytlačují přes kruhovou trysku a jako pěněné folie táhnou a navíjejí, nebo se vytlačují přes kruhovou trysku, táhnou jako pramen a stříhají na kousky pěněného plastu, nebo
- H) vytlačují se přes spárovou plochou trysku zařízení pro povlakování trubek a při tavné teplotě se ukládají na rotující trubku, nebo
- I) se vytlačují přes kruhovou trysku s předchozím vkládáním holých vodičů nebo svazkovaných jednotlivých kabelů a jako jediný kabel nebo jako kabelovým pláštěm opatřený kabelový svazek odtahují a navíjejí, nebo

- K) protlačují mezikruhovými tryskami jako hadicový polotovár, vyfukováním v temperované dělené vyfukovačce nádob se přetvarují na duté těleso a případně v dalším vyfukovacím stroji se dále prodlužují průtahovým razníkem a pomocí vyfukovacího vzduchu se podrobují dalšímu rozpínání, nebo
- L) v temperovaném lisostřikovém nástroji pro výrobu předtvarovaných polotovarů se vstřikují a po odebrání, případně přednostně samostatném temperování předtvarovaného polotovaru se v úpravovém nástroji přenesou do vyfukovacího nástroje a vyfouknutím se vytvarují na nádobu, nebo
- M) v lisostřikových strojích, přednostně s třípásmovým šnekem o délkovém poměru šneku 18 až 24 D, při vysokých rychlostech lisostřiku a při teplotách nástroje 5 až 70 °C se zpracovávají na lisostřikané tvarovky, nebo
- N) v lince na plastová vlákna sestávající z plastifikačního extrudéru, čerpadla taveniny, rozdělovače taveniny, kapilárních nástrojů, vzduchové proudové šachty a následných ústrojí se natavují a čerpadlem taveniny se protlačují přes kapilárový nástroj do vzduchové proudové šachty a táhnou se jako vlákno na další zpracování v návazných stanicích.

Vhodné postupy výroby polotovarů a tvářecích materiálů ze směsí předkondenzátů duroplastů, modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou a případně dalších přísadových složek pro získání polotovarů a tvářecích hmot jsou:

- Sestavení receptury pro tvářecí hmoty a pro tepelné zpracování na lisované dílce, lisostřikané dílce, vlákna nebo profily lisováním, lisostřikem, zvlákňováním taveniny nebo extruzí, nebo
- zpracování roztoků předkondenzátů duroplastů, obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou, na duroplastová vlákna odstředivým předěním, tažením vlákna, extruzí nebo fibrilačními procesy, případně s následujícím průvlakovým zpevněním a vytvrzením, nebo
- zpracování roztoků předkondenzátů duroplastů obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou, na mikrokapsle tím, že se do emulgátoruprosté vodné disperze vnesou pevné nebo kapalné iniciátory tvorby jader kapslí s následujícím vytvrzením a rozprašovacím usušením, nebo
- zpracování roztoků duroplastových předkondenzátů obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou na pěněnou hmotu s uzavřenými póry tím, že se do emulgátoruprosté vodné disperze zavedou těkavé uhlovodíky, inertní plyny a/nebo anorganické uhličitany a pórézní částice se odvádějí buď ve formách s vytvrzováním na pěnové hmoty s uzavřenými póry nebo pomocí formového nástroje s vytvrzováním na pěnoplastové profily s uzavřenými póry, nebo
- zpracování roztoků duroplastových předkondenzátů obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou na pěněné hmoty s otevřenými póry tím, že do vodné emulze nadouvadla zavedeme těkavé uhlovodíky, inertní plyny a/nebo anorganické uhličitany, zahřátím na teplotu varu nebo rozkladu nadouvadlové složky s výstupem buď přes tvarovací nástroj a vytvrzením na pěněné profily s otevřenými póry, nebo
- výroba lakových povrchových vrstev zpracováním roztoků duroplastových před-kondenzátů obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou na roztoky lakových pryskyřic případně disperze lakových pryskyřic s následujícím nanášením roztoků lakové pryskyřice resp. disperzí lakových pryskyřic na plošné podkladové materiály, pak sušením a vytvrzením, nebo
- výroba vrstevnatých lisovaných hmot - t.j. laminátů - zpracováním roztoků duroplastových předkondenzátů, obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou na roztoky impregnačních pryskyřic resp. disperze impregnačních pryskyřic s následující impregnací plošných podkladové materiály, laminováním a vytvrzováním, nebo

- zpracování duroplastových předkondenzátů obsahujících v disperzi modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou dle technologie licích pryskyřic na polotovary, tvářecí hmoty nebo povrchové povlaky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ve 20litrovém míchaném reaktoru s výpustním kohoutem na dně se směs, sestávající ze 600 g melaminu, 600 g natriummontmorillonitu (Südchemie AG, Moosburg, SRN) a 12 litrů vody ohřeje na 80 °C a po dobu 2 h míchá, v průběhu čehož natriummontmorillonit bobtná. Pomocí 115 g HCl se hodnota pH suspenze nastaví na pH=5,0 a po jedné hodině míchání při 80 °C se po dobu 30 min přidává 360 ml 30% formalinu. Po dvou hodinách míchání při 80 °C se modifikované anorganické částice odfiltrují v komůrkovém filtru, vymyjí se chloridy a při 75 °C po dobu 8 h se vakuově suší. Výtěžek je 1200 g modifikovaného natriummontmorillonitu.

Primární částice modifikovaného natriummontmorillonitu mají průměr částice, zjištěný transmisním elektronovým mikroskopem 150 nm.

Zkoumání modifikovaných anorganických částic provedené u ATR prokázalo povrchový povlak částic melamin-formaldehydovou pryskyřicí.

Za účelem zjištění obsahu volného interkalertovaného melaminu v silikátových mezivrstvách bylo 12 g modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou extrahováno vodou po dobu 48 h. Po odpaření extraktu a vakuovém vysušení se získalo 5,2 g bílého prášku. Rozpuštění ve vodě a frakcionace pomocí HPLC (Waters HPLC 2690, UV-detekce při 220 nm, sloupec Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, eluce pomocí 0,05M NaH₂PO₄/acetonitril (gradient rozpouštědla) ukázalo následující složení vztažené na množství eduktu melaminu: 68 hmotn. % melamin, 32 hmotn. % hydroxymetylmelamin a vysokomolekulární oligomery.

Příklad 2

Ve 20litrovém míchaném reaktoru s výpustním kohoutem na dně se směs 500 g melaminu, 50 g močoviny, 50 g thiomočoviny, 600 g kalciummontmorillonitu (Süd-chemie AG, Moosburg, SRN) a 12 litrů vody ohřeje na 80 °C a míchá 2 h, během nichž montmorillonit bobtná. Pomocí 115 g HCl se hodnota pH suspenze nastaví asi na pH=5,0 a po 1 h míchání při 80 °C se v průběhu 30 minut přidává 450 ml směsi z 30% formaldehydu a 50% glutaraldehydu, molový poměr 4:1. Po 2 h míchání při 80 °C se modifikované anorganické částice odfiltrují komůrkovým filtrem, vyperou se chloridy a při 75 °C po dobu 8 h vakuově suší. Výtěžek modifikovaného kalciummontmorillonitu je 1150 g.

Primární částice modifikovaného kalciummontmorillonitu mají transmisní elektronovou mikroskopií určený průměr částice 650 nm.

Zkoumání modifikovaných anorganických částic provedené u ATR prokázalo povrchový povlak částic aminoplastem.

Pro zjištění obsahu volných interkalertovaných vícefunkčních aminosloučenin v mezivrstvách silikátu bylo 12 g modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou extrahováno

48 h vodou. Po odpaření extraktu a vakuovém vysušení se získalo 5,0 g bílého prášku. Rozpuštění ve vodě a frakcionace pomocí HPLC (Waters HPLC 2690, UV-detekce při 220 nm, sloupec Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, eluce pomocí 0,05M NaH_2PO_4 /acetonitril (gradient rozpouštědla) ukázalo následující složení vztažené na množství eduktu vícefunkčních aminosloučenin: 60 hmotn. % melaminu, 6 hmotn. % močoviny, 6 hmotn. % thiomočoviny, 28 hmotn. % metylované vícefunkční aminosloučeniny a vysokomolekulární oligomery.

Příklad 3

V 10litrovém míchaném reaktoru se nasadí 5 kg vodného roztoku formalinu a 1,74 kg melaminu a kondenzuje se za stálého míchání při 80 °C po dobu 120 minut.

V druhém 200litrovém míchaném reaktoru s turbomíchadlem se směs sestávající ze 6 kg melaminu, 6 kg natriummontmorillonitu (Südchemie AG, Moosburg, SRN) a 120 litrů vody zahřeje na 80 °C a míchá po dobu 2 h, během čehož natriummontmorillonit bobtná. Pomocí 1,15 kg HCl se hodnota pH suspenze nastaví na pH=5,0 a po dobu 1 h se míchá při 80 °C. Po zchlazení na teplotu místnosti se k míchané disperzi přidává výše zmíněný roztok předkondenzátu aminoplastu v průběhu 30 min za vysoké intenzity míchání (40 m/s). Po dobu reakce 60 min se disperze vyprázdní, modifikované anorganické částice se odloučí v komůrkovém filtru, vymyjí se chloridy a vysouší při 75 °C 8 h za vakua. Výtěžek modifikovaného natriummontmorillonitu byl 13,4 kg.

Primární částice modifikovaného natriummontmorillonitu mají transmisní elektronovou mikroskopií naměřený průměr částice 950 nm.

Zkoumání modifikovaných anorganických částic provedené u ATR prokázalo povrchový povlak částic melaminovou pryskyřicí.

Pro zjištění obsahu volného intercalertovaného melaminu v mezivrstvách silikátu bylo 12 g modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou extrahováno 48 h vodou. Po odpaření extraktu a vakuovém vysušení se získalo 5,6 g bílého prášku. Rozpuštění ve vodě a frakcionace pomocí HPLC (Waters HPLC 2690, UV-detekce při 220 nm, sloupec Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, eluce pomocí 0,05M NaH_2PO_4 /acetonitril (gradient rozpouštědla) ukázalo následující složení vztažené na množství eduktu melaminu: 71 hmotn. % melaminu, 29 hmotn. % hydroxymetylolmelamin a vysokomolekulární oligomery.

Příklad 4

Do 20litrového míchaného reaktoru se nasadí 5,4 kg vodného roztoku formalinu, 1,3 kg vody a 4,0 kg melaminu a kondenzuje se za stálého míchání při 80 °C po dobu 120 minut.

V druhém, 200litrovém míchaném reaktoru s turbomíchadlem se směs sestávající ze 6 kg melaminu, 6 kg natriummontmorillonitu (Südchemie AG, Moosburg, SRN) a 120 litrů vody zahřeje na 80 °C a míchá po dobu 2 h, během čehož natriummontmorillonit bobtná. Pomocí 1,15 kg HCl se hodnota pH suspenze nastaví na pH=5,0 a míchá se po dobu 1 h. Po zchlazení na teplotu místnosti se k míchané disperzi přidává výše zmíněný roztok předkondenzátu aminoplastu v průběhu 30 min za vysoké intenzity míchání (40 m/s). Po trvání reakce 60 min se disperze vyprázdní, modifikované anorganické částice se odloučí v komůrkovém filtru, vymyjí se chloridy a vysouší při 75 °C 8 h za vakua.

Výtěžek modifikovaného natriummontmorillonitu byl 17,1 kg.

Primární částice modifikovaného natriummontmorillonitu mají transmisí elektronovou mikroskopií naměřený průměr částice 650 nm.

Zkoumání modifikovaných anorganických částic provedené u ATR prokázalo povrchový povlak částic melaminovou pryskyřicí.

Pro zjištění obsahu volných interkalertovaných vícefunkčních aminosloučenin v mezivrstvách silikátu bylo 12 g modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou extrahováno 48 h vodou. Po odpaření extraktu a vakuovém vysušení se získalo 5,6 g bílého prášku. Rozpuštění ve vodě a frakcionace pomocí HPLC (Waters HPLC 2690, UV-detekce při 220 nm, sloupec Develosil RP Aquaeus 5mm 250*2mm, eluce pomocí 0,05M NaH_2PO_4 /acetonitril (gradient rozpouštědla) ukázalo následující složení vztažené na množství eduktu melaminu: 69 hmotn. % melaminu, 31 hmotn. % hydroxymetylolmelamin a vysokomolekulární oligomery.

Příklad 5

Do extrudéru Leistritz ZSK 27, poměr $L/D = 44$ s bočním průtočným dávkováním pro prášková média a s dekompresním pásmem pro vakuové odplyňování, s teplotním profilem $20/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$ se dávkuje směs kopolymeru propylenu (tavný index $16,0 \text{ g}/10 \text{ minut}$ při 230°C , $2,16 \text{ kg}$, obsah etylenu $4,8 \text{ hmotn. \%}$) s $20 \text{ hmotn. \%}$ amonného polyfosfátu, $5 \text{ hmotn. \%}$ pentaerytritu, $0,15 \text{ hmotn. \%}$ 2-terc.butyl-4,6-diisopropylfenolu, $0,10 \text{ hmotn. \%}$ bis-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylsebazátu a $0,3 \text{ hmotn. \%}$ - ve všech případech vztaženo na propylenový kopolymer - stearátu vápna při $14,25 \text{ kg/h}$, natavuje se a homogenizuje. Potom se do polyolefinové taveniny prostřednictvím dávkovače práškových médií do pásma 4 dávkuje $0,75 \text{ kg/h}$ modifikovaný montmorillonit dle příkladu 3. Po intenzivní homogenizaci se směs odplyňuje ve vakuovém dekompresním pásmu, vytlačí se a granuluje.

Zkušební vzorky připravené z výsledného produktu mají vrubovou houževnatost 10 kJ/m^2 , modul pružnosti 2250 MPa . Zkouška odolnosti proti hoření dle UL 94 ($1,6 \text{ mm}$) umožnila začlenění do třídy V-0.

Příklad 6

Do extrudéru Leistritz ZSK 27, poměr $L/D = 44$ s bočním průtočným dávkováním pro prášková média a s dekompresním pásmem pro vakuové odplyňování, s teplotním profilem $20/215/215/215/215/215/215/215/215/215^\circ\text{C}$ se dávkuje směs homopolymeru polypropylenu (tavný index $8,0 \text{ g}/10 \text{ minut}$ při 230°C , $2,16 \text{ kg}$), $20 \text{ hmotn. \%}$ amonného polyfosfátu, $5 \text{ hmotn. \%}$ pentaerytritu, $0,15 \text{ hmotn. \%}$ 2-terc.butyl-4,6-diisopropylfenolu, $0,10 \text{ hmotn. \%}$ bis-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylsebazátu a $0,3 \text{ hmotn. \%}$ - ve všech případech vztaženo na polypropylenový homopolymer - stearátu vápna při $6,8 \text{ kg/h}$, natavuje se a homogenizuje. Potom se do polyolefinové taveniny prostřednictvím dávkovače práškových médií do pásma 4 dávkuje $0,68 \text{ kg/h}$ anorganické částice dle příkladu 4. Po intenzivní homogenizaci se směs odplyňuje ve vakuovém dekompresním pásmu, vytlačí se a granuluje.

Zkušební vzorky připravené z výsledného produktu mají vrubovou houževnatost 8 kJ/m^2 , modul pružnosti 2450 MPa . Zkouška odolnosti proti hoření dle UL 94 (1,6 mm) umožnila začlenění do třídy V-0.

Příklad 7

Výroba roztoku laminovací pryskyřice

Do 150litrového míchaného reaktoru se zpětnoproudým chladičem a vysokorychlostním dispergátorem se nasadí 35 kg 30 % vodného aldehydového roztoku sestávajícího z formaldehyd/furfuralu 9:1, 8 kg melaminu, 2 kg anilinu a 2,5 kg 2-(2-hydroxyetyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazinu, louhem sodným se nastaví na pH 7,0 a při teplotě 80°C za stálého míchání po dobu 35 minut kondenzuje. Po ochlazení na pokojovou teplotu se k reakční směsi přidá 1,2 kg modifikovaných anorganických částic podle příkladu 1 a směs se míchá 45 min při teplotě 45°C .

Zpracování aminoplastového roztoku s dispergovanými modifikovanými anorganickými částicemi na lamináty.

Pro výrobu laminátů se roztokem laminovací pryskyřice, obsahujícím 0,2% kyselinu citronovou/kyselinu ftalovou 1:1 jako tvrdidlo, 5 hmot.% modifikovaných anorganických částic a po 1 hmotn. % smáčecího a oddělovacího přípravku, impregnuje dekorační papír (plošná hmotnost-gramáž 80 g/m^2) a natronový papír jako nosný papír (plošná hmotnost-gramáž 180 g/m^2) při 25°C . Po usušení v atmosférické peci při 140°C na zbytkovou vlhkost 7,2% má dekorační papír podíl plněné laminační pryskyřice 58 hmotn. % a nosný papír podíl plněné laminační pryskyřice 46 hmotn. % . Pak se dvě vrstvy impregnovaného dekoračního papíru s jednou vrstvou nosného papíru mezi nimi slisují k sobě v laminačním lisu tlakem 9 MPa při 155°C s výdrží 120 s.

Za účelem tuhosti byla zkoumána zbytková deformovatelnost výsledného laminátu. Při ohnutí laminátu kolem kovového trnu o průměru

2,5 mm zahřátého na 160°C se žádné trhliny na laminátu neobjevily.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou, *vyznačené tím, že* modifikované anorganické částice mají střední průměr částice od 5 nm až do 20000 nm a vnější obal-plášť z 0,1 až 20 hmotn. % - vztaženo na bezvodé anorganické částice - aminoplastů a mezi vrstvami (interlamelárně) 20 až 5000 hmotnostních procent - vztaženo na bezvodé anorganické částice - směsi z 50 až 98 hmotnostních procent v podstatě vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin typu melaminu, derivátů melaminu, močoviny, derivátů močoviny, guanidinu, derivátů guanidinu, kyanamidu, dikyandiamidu, sulfonamidu a/nebo anilinu jakož i jejich solí a obsahují 2 až 50 hmotn. % vody.
2. Modifikované anorganické částice podle nároku 1, *vyznačené tím, že* anorganickými částicemi s vrstevnatou strukturou jsou silikáty, fosfáty, arsenáty, titanáty, vanadáty, niobáty, molybdáty a/nebo manganáty, přednostně vrstevnaté silikáty typu montmorillonitu, bentonitu, kaolinitu, muskovitu, hektoritu, fluorhektoritu, kanemitu, revditu, grumantitu, ileritu, saponitu, beidelitu, nontronitu, stevensitu, laponitu, taneolitu, vermikulitu, volkonskoitu, magaditu, rektoritu, halloysitu, kenyaitu, saukonitu, borfluorlogopitů a/nebo syntetické vrstevnaté silikáty, a přičemž vrstevnatými silikáty jsou přednostně vrstevnaté silikáty a vyměnitelnými kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin, hliníku, železa a/nebo manganu.
3. Modifikované anorganické částice podle nároku 1 nebo 2, *vyznačené tím, že* uvedenými aminoplasty jsou melaminové pryskyřice, močovinné pryskyřice, kyanamidové pryskyřice, dikyandiamidové pryskyřice, sulfonamidové pryskyřice, guanaminové pryskyřice a/nebo anilinové pryskyřice.
4. Modifikované anorganické částice podle nároku 3, *vyznačené tím, že* melaminovými pryskyřicemi jsou polykondenzáty z melaminu resp. z derivátů melaminu a C_1 - C_{10} -aldehydů s molovým poměrem melaminu resp. derivátu melaminu k C_1 - C_{10} -aldehydům 1:1 až 1:6 jakož i jejich částečné eterifikační produkty s C_1 - C_{10} -alkoholy, přičemž uvedenými deriváty melaminu jsou přednostně melaminy, diaminometyltriaziny a/nebo diaminofenyltriaziny substituované hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylovými skupinami, hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_{1-5}$ - skupinami a/nebo amino- C_1 - C_{12} -alkylovými skupinami, zvláště přednostně jsou to 2-(2-hydroxyetylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin a/nebo 2,4,6-tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, ammelin, ammolid, melem, melon, melam, benzoguanamin, acetoguanamin, tetra-methoxymethylbenzoguanamin, kaprinoguanamin a/nebo butyroguanamin, a C_1 - C_{10} -aldehydy jsou přednostně formaldehyd, acetaldehyd, trimetylolacetaldehyd, akrolein, furfurol, glyoxal a/nebo glutaraldehyd, zvláště přednostně formaldehyd.
5. Modifikované anorganické částice podle nároku 1, *vyznačené tím, že* deriváty melaminu jsou melaminy, diaminometyltriaziny a/nebo diaminofenyltriaziny substituované hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylovými skupinami, hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl(oxa- C_2 - C_4 -alkyl) $_{1-5}$ skupinami a/nebo amino- C_1 - C_{12} -alkylovými skupinami, zvláště přednostně jsou to 2-(2-hydroxyetylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin a/nebo 2,4-(di-5-

- hydroxy-3-oxa-pentylamin)-6-metyl-1,3,5-triazin, ammelin, ammelid, melem, melon a/nebo melam.
6. Modifikované anorganické částice podle nároku 1, *vyznačené tím, že* močovinnými deriváty jsou thiomočovina, a dále močovina nebo thiomočovina, substituované C₁-C₁₀-alkylovými skupinami, C₆-C₁₄-arylovými skupinami, hydroxy-C₁-C₁₀-alkylovými skupinami, hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-skupinami a/nebo amino-C₁-C₁₂-alkylovými skupinami.
 7. Modifikované anorganické částice podle nároků 1, 5 a 6, *vyznačené tím, že* soli melaminu, derivátů melaminu, močoviny, derivátů močoviny, guanidinu, derivátů guanidinu, kyanamidu, dikyandiamidu, sulfonamidů a/nebo anilinu jsou soli s anorganickými a/nebo organickými anionty, přednostně fluoridy, chloridy, bromidy, jodidy, sírany, fosfáty, boritany, silikáty, kyanuráty, tosyláty, mravenčany, octany, propionáty, butyráty a nebo maleináty.
 8. Modifikované anorganické částice podle nároku 4, *vyznačené tím, že* C₁-C₁₀-alde-hydy jsou formaldehyd, acetaldehyd, trimetylolacetaldehyd, akrolein, benzaldehyd, furfurool, glyoxal, glutaraldehyd, ftalaldehyd a/nebo tereftalaldehyd, přednostně formaldehyd.
 9. Postup výroby modifikovaných anorganických částic s vrstevnou strukturou podle nároku 1, *vyznačený tím, že* v míchacím reaktoru se homogenizují suspenze anorganických částic s vrstevnatou strukturou ve vodě resp. ve směsích sestávajících z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C₁-C₈ alkoholů s obsahem pevných látek 2 až 33 hmotn. % při 20 až 100 °C a to po dobu od 10 do 180 minut s roztoky nebo suspenzemi vícefunkčních C₁-C₃₀ aminosloučenin typu melamin, deriváty melaminu, močovina, deriváty močoviny, guanidin, deriváty guanidinu, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamidy a/nebo anilin jakož i jejich soli ve vodě nebo ve směsích z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C₁-C₈ alkoholů s obsahem pevných látek od 5 do 90 hmotn. % , přičemž hmotnostní podíl vícefunkčních C₁-C₃₀ aminosloučenin, vztaženo na bezvodé anorganické částice, činí 20 až 5000 hmotn. % , načež se k disperzi nasycených anorganických částic, případně po částečném oddělení kapalně fáze, přidají a zreagují aminoplastové prepolymery typu melaminové pryskyřice, močovinnové pryskyřice, kyanamidové pryskyřice, dikyandiamidové pryskyřice, sulfonamidové pryskyřice, guanaminové pryskyřice a/nebo anilinové pryskyřice s průměrným molovým hmotnostním číslem od 150 do 1000 ve formě roztoku ve vodě a/nebo v organických rozpouštědlech nebo jejich směsích s podílem pryskyřice 30 až 98 hmotn. % jakož i 0,1 až 2,0 hmotn. % - vztaženo na aminové prepolymery, kyselých katalyzátorů, při 20 až 90 °C, přičemž podíl aminoplastů v disperzi, vztažený na bezvodé anorganické částice, činí 0,1 až 20 hmotn. % , obsah pevných hmot anorganických částic v disperzi 0,5 až 35 hmotn. % po dobu 10 až 45 minut, a následně se modifikované anorganické částice za odlučování kapalně fáze při 20 až 180 °C a v průběhu 0,1 až 8 h suší.
 10. Postup výroby modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle nároku 1, *vyznačený tím, že* v míchaném reaktoru se suspenze anorganických částic s vrstevnatou strukturou homogenizují ve vodě resp. směsích, sestávajících z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C₁-C₈-alkoholů s obsahem pevných částic 2 až 35 hmotn. % při 20 až 100 °C po dobu 10 až 180 min s roztoky nebo suspenzemi vícefunkčních C₁-C₃₀-aminosloučenin typu melamin, deriváty melaminu, močovina, deriváty močoviny, guanidin, deriváty guanidinu, kyanamid, dikyandiamid, sulfonamidy

a/nebo anilin jakož i jejich solí ve vodě nebo ve směsích z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_8 -alkoholů s obsahem pevných látek od 5 do 90 hmotn.%, přičemž hmotnostní podíl vícefunkčních C_1 - C_{30} -aminosloučenin, vztaženo na bezvodé anorganické částice, činí 20 až 5000 hmotn. % , načež se k disperzi nasycených anorganických částic, případně po částečném oddělení kapalně fáze, přidává v průběhu 10 až 90 minut při teplotě 50 až 90 °C, 0,1 až 10 hmotn. % - vztaženo na bezvodé anorganické částice, C_1 - C_{10} -aldehydů v podobě 5 až 50% roztoků ve vodě resp. ve směsích sestávajících z 5 až 99 hmotn. % vody a 95 až 1 hmotn. % C_1 - C_{10} -alkoholů, které případně obsahují 0,05 až 1,0 hmotn. % - vztaženo na C_1 - C_{10} aldehydy - kyselých katalyzátorů, a potom se modifikované anorganické částice za odlučování kapalně fáze při teplotě 20 až 180 °C a po dobu 0,1 až 8 h suší.

11. Modifikované anorganické částice podle nároku 1, **vyznačené tím, že** se použijí jako aditiva ke zvýšení ohnivzdornosti plastů, především v kombinaci s anorganickými a/nebo organickými solemi s kationty amonnými, alkylamonnými, arylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, kationty alkalickými kovů, a/nebo kationty kovů alkalických zemin a/nebo fosfátovými, fosfidovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boranovými anionty a/nebo s polyalkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/nebo hexit, dále pak jako aditivum zvyšující odolnost proti otěru, odolnosti proti UV-záření a zlepšení bariérových vlastností plastů a plastových laminátů, a konečně jako tvářecí hmoty a jako katalyzátory nebo nosiče katalyzátorů.
12. Polyolefiny obsahující 1 až 60 hmotn. % - vztaženo na vsádku polyolefinů - polymerem modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle nároku 1, **vyznačené tím, že** případně mohou obsahovat jako další přísadové složky anorganické resp. organické soli, plniva, zpevňující složky, polymerní dispergátory, pomocné látky a/nebo poly alkoholy, přičemž tyto anorganické resp. organické soli jsou soli s amonnými, alkylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, alkalickými kationty a/nebo kationty alkalických zemin a/nebo soli s fosfidovými, fosfátovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boranovými anionty, kterých může být v polyolefinu obsaženo až do 25 hmotn. %, přičemž plniva a/nebo zpevňujícími složkami jsou anorganická resp. organická plniva a/nebo vlákna, jichž může být v polyolefinu obsaženo až do 40 hmotn. %, přičemž polymerními dispergátory jsou vodorozpuštěné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, jichž může být v polyolefinu až 3 hmotn. %, a přičemž poly lcoholy jsou vyšší alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/ nebo hexit, jichž může být v polyolefinu obsaženo do 15 hmotn. %.
13. Duroplastové hmoty obsahující 2 až 80 hmotn. % - vztaženo na vsádku duroplastových hmot - modifikovaných anorganických částic s vrstevnatou strukturou podle nároku 1, **vyznačené tím, že** mohou obsahovat jako další přísadové složky, anorganické resp. organické soli, plniva, zpevňující složky, polymerní dispergátory, pomocné látky a/nebo poly alkoholy, přičemž těmito anorganickými resp. organickými solemi jsou soli s amonnými, alkylamonnými, fosfoniovými, alkylfosfoniovými, arylfosfoniovými, alkalickými kationty a/nebo kationty alkalických zemin a/nebo soli s fosfidovými, fosfátovými, fosfonátovými, silikátovými a/nebo boranovými anionty, kterých může být v duroplastové hmotě obsaženo až do 60 hmotn. %, přičemž plniva a/nebo zpevňujícími složkami jsou anorganická resp. organická plniva a/nebo vlákna, jichž může být v duroplastu obsaženo až do 70 hmotn. %.

přičemž polymerními dispergátory jsou vodorozpustné, ve vodě dispergovatelné a/nebo ve vodě emulgovatelné polymery, jichž může být v duroplastu až 5 hmotn. %, a přičemž polyalkoholy jsou vyšší alkoholy typu erytrit, pentaerytrit, pentit a/ nebo hexit, jichž může být v duroplastu obsaženo do 30 hmotn. %.

14. Polotovary a tvářecí hmoty z polyolefinů resp. z duroplastů obsahujících modifikované anorganické částice s vrstevnatou strukturou jakož i další přísadové složky podle nároků 12 nebo 13 ve formě folií, prepregů, vláken, desek, trubek, povlaků, dutých těles, lisostříkaných výrobků a pěnových hmot.