

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2008-847**
(22) Přihlášeno: **29.12.2008**
(40) Zveřejněno: **07.07.2010**
(Věstník č. 27/2010)
(47) Uděleno: **11.07.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **22.08.2012**
(Věstník č. 34/2012)

(11) Číslo dokumentu:

303 376

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/42 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 4 111 893 A.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
Maláč Jiří Doc. Ing. CSc., Zlín, CZ
Bětík Martin Ing., Zlín - Louky, CZ
Frýželka Vlastimil Ing., Újezd, CZ

(54) Název vynálezu:
**Plnivo modifikované pro polymerní systémy s
odlišnou polaritou polymerní složky a způsob
jeho přípravy**

(57) Anotace:
Předmětem vynálezu je plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky, které jako modifikační přísadu obsahuje 0,1 až 50 % hmotn. chemické sloučeniny se sulfonylovou funkční skupinou náležející do skupiny látek zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon. Způsob přípravy plniva podle vynálezu spočívá v tom, že modifikační přísada - chemická sloučenina se sulfonylovou funkční skupinou - se nanese na povrch plniva, s výhodou při teplotě nad 100 °C.

CZ 303376 B6

Plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky a způsob jeho přípravy

5 Oblast techniky

Vynález se týká plniva, zejména pak plniva minerálního, pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky (jako je polární minerální plnivo modifikované pro nepolární polymerní matrice), způsobu přípravy tohoto plniva a polymerních systémů toto plnivo obsahujících.

10

Dosavadní stav techniky

15 Polymerní systémy obsahují polymerní molekuly různého chemického složení, s různou strukturou a různým prostorovým uspořádáním. Podle typu závislosti základních vlastností polymerů na teplotě jsou polymerní systémy v aplikacích používány jako elastomery, termoplasty nebo jako reaktoplasty.

20 Jednotlivé složky polymerních systémů mají často různou polaritu. Příkladem takového polymerního systému je nepolární polymerní matrice s obsahem minerálního plniva, nebo polymerní systém složený z polymerů o různé polaritě. Aplikační vlastnosti polymerních systémů s obsahem složek s rozdílnou polaritou do značné míry závisí na interakci (tj. vzájemném působení) mezi jednotlivými složkami. Kupříkladu plniva s vyšší hodnotou interakce plnivo-polymer obvykle zajišťují polymerním systémům zlepšení některých vlastností.

25

Minerální plniva, jako je například kaolin, mastek, slída, uhličitán vápenatý, oxid křemičitý, kalcium silikát a aluminium trihydrát, jsou materiály získané různými postupy. Často se jedná o přírodní materiály, které jsou jen těženy, mlety a tříděny na požadovanou velikost částic. Jsou ale známa také srážená minerální plniva, vyráběná strážením roztoků.

30

Pro polární polymery je interakce mezi polárním povrchem minerálního plniva a polární polymerní matricí často dostatečně vysoká i bez povrchové úpravy minerálního plniva.

35 Nepolární polymery jsou ale často organické materiály hydrofobní povahy, zatímco minerální plniva mají povrch hydrofilní. Interakce mezi nepolárními polymery a polárními minerálními plnivy je proto nízká. Tato nízká interakce má pak za následek špatné vlastnosti polymerních systémů. Polymerní systémy se špatnými vlastnostmi nejsou použitelné pro náročné aplikace.

40 Zlepšení vlastností řady nepolárních polymerních systémů zajišťují minerální plniva povrchově upravená organosilany, jako je například bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, γ -merkaptopropyltrimetoxysilan, γ -thiokyanatopropyltriethoxysilan, vinyltrialkoxysilan, nebo γ -chlorpropyltriethoxysilan.

45 Organosilany zlepšují kupříkladu vlastnosti nepolárních polymerních systémů se silikou, kaolínem, slídou, mastkem a kalcium silikátem. Úprava povrchu plniva se provádí buď před mícháním (tj. při přípravě polymerního systému se použije povrchově upravené minerální plnivo), nebo v průběhu přípravy polymerního systému (tj. při přípravě polymerního systému se dávákuje zvlášť silan a zvlášť neupravené minerální plnivo).

50 Pro správnou funkci silanů na rozhraní plnivo/polymerní matrice je nutno, aby reakce mezi povrchem plniva a silanem (tzv. silanizační reakce) dosáhla potřebného stupně konverze, což je někdy obtížné.

Hlavní nevýhodou použití silanů v nepolárních polymerních systémech s minerálními plnivy je tedy závislost vlastností těchto polymerních systémů na složité kinetice chemických reakcí mezi silanem a povrchem minerálních plniv. Vlastnosti nepolárních polymerních systémů s minerálními plnivy a silanem tak závisí nejen na jejich složení, ale i na dosaženém stupni konverze chemických reakcí, což je nežádoucí.

Podstata vynálezu

K odstranění výše uvedených nedostatků dosavadních řešení přispívá plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že jako modifikační přísadu plnivo obsahuje 0,1 až 50 % hmotn., s výhodou pak 0,25 až 25 % hmotn., chemické sloučeniny se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon.

Způsob přípravy plniva podle vynálezu spočívá v tom, že modifikační přísada chemická sloučenina se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon, se na povrch plniva nanese při teplotě nad 100 °C.

Hlavní výhodou řešení podle vynálezu je možnost dosáhnout zlepšených vlastností polymerních systémů bez použití silanů a tedy i bez ovlivnění vlastností polymerního systému stupněm konverze silanizační reakce.

Výhodou tohoto vynálezu je také skutečnost, že použité chemické sloučeniny se sulfonylovou funkční skupinou jsou často prakticky netoxické a nepředstavují proto zátěž pro životní prostředí.

Příklad provedení vynálezu

Byly odzkoušeny dva postupy přípravy modifikovaného plniva podle vynálezu:

A. Modifikace sušeného plniva

- Plnivo bylo nejprve sušeno 2 hodiny při teplotě 200 °C, aby se odstranila voda adsorbovaná na jeho povrchu.
- Do vysušeného plniva bylo za teploty nad 100 °C vmícháno modifikační činidlo.
- Zamíchaná směs plnivo + modifikační činidlo byla temperována 1 hodinu při 150 °C, aby se zajistilo rovnoměrné smočení povrchu plniva modifikační přísadou.
- Takto připravené plnivo modifikované pro polymerní systémy podle vynálezu bylo následně zchlazeno na teplotu místnosti.

B. Modifikace nesusušeného plniva

- Za teploty místnosti byla připravena směs plnivo + modifikační činidlo.
- Zamíchaná směs plnivo + modifikační činidlo byla sušena 1 hodinu při 150 °C, aby se odstranila voda absorbovaná na povrchu plniva a zajistilo se rovnoměrné smočení povrchu plniva modifikační přísadou.
- Takto připravené plnivo modifikované pro polymerní systémy podle vynálezu bylo následně zchlazeno na teplotu místnosti.

Jako plnivo byl v příkladu použit kalcinovaný kaolin a silika. Jako modifikační činidlo byl použit dimethylsulfon v několika koncentracích (vztaheno na plnivo).

5 K odzkoušení účinku modifikovaných plniv byly na dvouválci připraveny kaučukové směsi o složení (dsk = díly přísady na 100 dílů kaučuku):

Kaučuk SBR 1500	100 dsk
Plnivo	30 dsk
Oxid zinečnatý	5 dsk
Směs urychlovačů	2,4 dsk
10 Síra	2 dsk
Stearin	1 dsk

15 Z připravených kaučukových směsí byly vylisovány vulkanizované destičky pro stanovení pevnostního chování a získány pevnosti v tahu pro směsi s typy nemodifikovaného a modifikovaného plniva:

Plnivo	Postup	Pevnost v tahu
Nemodifikovaný kalcinovaný kaolin		4,03 MPa
Kalcinovaný kaolin se 7 % hmot. dimethyl sulfonu	A	4,15 MPa
20 Kalcinovaný kaolin s 10 % hmot. dimethyl sulfonu	B	4,82 MPa
Nemodifikovaná srážená silika		12,81 MPa
Srážená silika s 10 % hmot. dimethyl sulfonu	A	13,13 MPa
Srážená silika s 10 % hmot. dimethyl sulfonu	B	17,85 MPa
Srážená silika s 20 % hmot. dimethyl sulfonu	A	15,11 MPa

25 Výsledky uvedené v příkladu provedení ukazují, že plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky podle tohoto vynálezu dává polymerním systémům vyšší pevnost a že hodnoty pevnosti je možno ovlivnit i volbou způsobu přípravy modifikovaného plniva.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35

1. Plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky, jako je polární minerální plnivo modifikované pro nepolární polymerní matrice, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako modifikační přísadu obsahuje 0,1 až 50 % hmotn. alespoň jedné chemické sloučeniny se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny látek zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon.

40

2. Plnivo podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako modifikační přísadu obsahuje 0,25 až 25 % hmotn. alespoň jedné chemické sloučeniny se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny látek zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon.

45

3. Plnivo podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že modifikační přísada vytváří povrchovou vrstvu na částicích plniva.

50

4. Způsob přípravy plniva podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že modifikační přísada - chemická sloučenina se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny látek zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon - se nanese na povrch plniva.

5. Způsob přípravy plniva podle nároku 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že modifikační přísada - chemická sloučenina se sulfonylovou funkční skupinou, náležející do skupiny látek zahrnující dimethyl sulfon, methylethyl sulfon, diethyl sulfon, methylpropyl sulfon a tetramethylen sulfon - se na povrch plniva nanese při teplotě nad 100 °C.

6. Polymerní systém složený z alespoň jedné polymerní složky a alespoň jednoho plniva, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že alespoň jedním plnivem je plnivo modifikované pro polymerní systémy s odlišnou polaritou polymerní složky, jako je polární minerální plnivo modifikované pro nepolární polymerní matrice, podle nároku 1.

Konec dokumentu
