

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

## 2013-501

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

*C08L 23/06* (2006.01)  
*C08K 9/02* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01)  
*C04B 26/04* (2006.01)  
*C04B 14/10* (2006.01)  
*C04B 20/02* (2006.01)  
*C08L 23/12* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.06.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.08.2014**  
(Věstník č. 33/2014)

(71) Přihlašovatel:  
SPUR a.s., Zlín, CZ  
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:  
Ing. Dušan Kimmer, CSc., Zlín, CZ  
Ing. Ondřej Krátký, Zlín, CZ  
Ing. Jaroslav Chmelenský, Zlín, CZ  
Ing. Jan Fenyk, Slušovice, CZ  
Ing. Miroslav Hala, Vizovice, CZ  
Ing. Miroslava Kovářová, Ph.D., Zlín IV, CZ  
prof. Ing. Martin Zatloukal, Ph.D., Zlín, CZ

(74) Zástupce:  
UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig,  
Nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Polyolefinický kompozit se zlepšenými  
zpracovatelskými vlastnostmi**

(57) Anotace:  
Polyolefinický kompozit se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi obsahuje vedle základní polymerní složky tvořené polyolefinem přísadavek multifunkčního aluminosilikátového aditiva se synergickými účinky taveninu ztužujícího plniva a nukleačního činidla na bázi jílu upraveného vyluhováním v HCl, přičemž toto aditivum je v kompozitní směsi obsaženo v množství 0,5 až 10 % hmotnostních a velikost jeho částic nepřesahuje 50 µm. Je vhodný zejména pro výrobu lehčených polyolefinů se zjemněnou lehčenou strukturou a zlepšenými mechanickými vlastnostmi v energeticky úspornějším režimu.

CZ 2013 - 501 A3

Polyolefinický kompozit se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi

### Oblast techniky

Vynález se týká polyolefinického kompozitu se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, především pevností taveniny. Tento kompozit je vhodný zejména pro výrobu lehčených polyolefinů se zjemněnou lehčenou strukturou a zlepšenými mechanickými vlastnostmi v energeticky úspornějším režimu.

### Dosavadní stav techniky

Výroba lehčených polyolefinů s využitím fyzikálních nadouvadel vyžaduje pro přípravu pěn s požadovanou strukturou možnost ovlivňovat řadu procesních parametrů (např. tlak v hlavě), čehož lze v mnoha případech docílit použitím polymerů s vyšší pevností taveniny (HMS – high melt strength) nebo jejich kombinací s jinými polymery v polymerních směsích. Je žádoucí, aby aplikace dražších HMS polyolefinů, které navíc vyžadují i energeticky náročnější zpracovatelský proces, vedla i ke zlepšení post procesních, mechanických, případně i jiných užitných vlastností polyolefinických pěn. V každém případě ale použití HMS polyolefinů vede ke zvýšení ceny výsledných, byť z hlediska vlastností kvalitnějších produktů.

Proto jsou hledány i další možná řešení. Další možností zvýšení pevnosti taveniny polyolefinů je přidavek vrstevnatých aluminosilikátových plniv – jílu, upravených speciálním procesem – interkalací. Zvýšení pevnosti taveniny polyolefinových směsí přidavkem těchto aditiv je sice nesporné, na druhé straně je ale třeba uvést, že vzhledem k náročnosti procesu interkalace nepřináší toto řešení v porovnání s použitím HMS polyolefinů pořebný ekonomický efekt. Také požadavek pozitivního ovlivnění dalších, především výsledných mechanických vlastností produktu není splněn na dostatečné úrovni.

### Podstata vynálezu

K odstranění výše uvedených nedostatků přispívá do značné míry polyolefinický kompozit se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, podle vynálezu. Tento kompozit obsahuje obdobně jako výše uvedené známé směsi přidavek aluminosilikátového aditiva.

Podstata vynálezu spočívá ale v tom, že aluminosilikátovým aditivem je multifukční aditivum se synergickými účinky taveninu ztužujícího plniva a nukleačního činidla na bázi jílu, upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové, při čemž toto aditivum je v kompozitní směsi obsaženo v množství 0,5 až 10 % hmotnostních a velikost jeho částic nepřesahuje 50  $\mu\text{m}$ .

Obzvláště výhodné pak je pokud velikost částic aluminosilikátového aditiva upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové nepřesahuje 10  $\mu\text{m}$ .

Aluminosilikátovým aditivem upraveným vyluhováním v kyselině chlorovodíkové, resp. multifunkčním aditivem na bázi jílu při tom může být především aditivum na bázi vermikulitu, montmorillonitu, metabentonitu, illitu, halloysitu nebo kaolinu.

Hlavní přínos polyolefinického kompozitu s obsahem multifunkčního aditiva na bázi jílu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové podle vynálezu spočívá v synergických účincích tohoto aditiva jako taveninu ztužujícího plniva a nukleačního činidla.

Aplikací aditiv na bázi jílu upravených vyluhováním v kyselině chlorovodíkové v polyolefinických kompozitech dochází ke zlepšení zpracovatelských vlastností při procesu vytlačování se současným fyzikálním lehčením (pevnosti taveniny, vytváření nukleačních center), mechanických (tuhost, creep, pevnost v tahu a tlaku), post procesních (zvýšená objemová stabilita a rychlost odvětrávání) a užitných vlastností (odvětrávání pěn, možnost potlačení hořlavosti bez použití konvenčních retardérů hoření) připravených pěn.

Kvalitní polyolefinické pěny mají jemnou strukturu s co nejmenšími celami. Při jejich přípravě ale dochází ke zvýšení rychlosti expanze pěny po vytlačení, což se projevuje nežádoucím efektem deformace výtlačku, jako např. příčné zvlnění plošných výrobků, deformaci kruhových profilů do tvarů čtverce, trojúhelníku apod. Potlačení této deformace je možno provést zvýšením pevnosti taveniny. Aditivum, které je předmětem tohoto vynálezu umožňuje přípravu pěn s velice jemnou strukturou (pozitivní vliv na nukleaci) a zároveň pomocí tohoto aditiva se výrazně snižuje rychlost expanze pěny po vytlačení a tím se potlačuje vznik nežádoucí deformace po vytlačení (vlivem zvýšení pevnosti taveniny) – můžeme tedy hovořit o již uvedeném synergickém efektu.

Podstata vynálezu nejlépe charakterizují grafické závislosti (obr. 1 až 3) tahových charakteristik měřených při  $T = 150^\circ\text{C}$  a při elongačních rychlostech  $0,1 \text{ s}^{-1}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$  na rotačním reometru ARES 2000 a Sentamantově elongačním reometru SER-HV-A01. Ze

závislostí tahového napětí na Hencky deformacích (obr. 1 pro elongační rychlost  $0,1 \text{ s}^{-1}$  a obr. 2 pro elongační rychlost  $1 \text{ s}^{-1}$ ) a tahové viskozity jako funkce času (obr. 3) je zřejmé, že silně rozvětvený LD-PE vykazuje větší napětí v celé oblasti deformací, a tedy na jeho zpracování je zapotřebí více energie, než pro málo rozvětvený LD-PE Bralen FB 2-17. Chování Bralenu FB 2-17 aditovaného 6 % hm<sup>W</sup> vermikulitu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové, s velikostí částic do  $40 \mu\text{m}$  je v oblasti malých deformací podobné samotné PE matrici, ale v oblasti větších deformací nebo delších časových period jsou vlastnosti kompozitu podobné vlastnostem vysoce rozvětveného PE, s výhodou využitelné např. pro docílení požadovaných tlaků na hlavě vytlačovacího stroje.

Pozitivní vliv aditivace polyolefinů vrstevnatými aluminosilikáty na post procesní, mechanické a užité vlastnosti pěn je zdůrazněn v jednotlivých příkladech uskutečnění vynálezu.

#### Přehled obrázků na výkresech

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, kde představuje:

obr. 1 - Srovnání závislostí tahových napětí na tahové deformaci při rychlosti elongační deformace  $0,1 \text{ s}^{-1}$ :

silně větvený PE (PE Bralen FB 2-17) a kompozit PE (Bralen FB 2-17) s 6 hm<sup>W</sup> %  
plniva vermikulitu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové,

obr. 2 - Srovnání závislostí tahových napětí na tahové deformaci při rychlosti elongační deformace  $1 \text{ s}^{-1}$ :

silně větvený PE (PE Bralen FB 2-17) a kompozit PE (Bralen FB 2-17) s 6 hm<sup>W</sup> %  
plniva vermikulitu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové,

obr. 3 - Srovnání závislostí tahových viskozit na čase při dvou rychlostech elongační

deformace: silně větvený PE (Bralen FB 2-17) a kompozit PE (Bralen FB 2-17) s 6  
hm<sup>W</sup> % plniva vermikulitu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové,

obr. 4 - Pevnost taveniny se 3 % hm<sup>W</sup> různých jílových aditiv.

obr. 5 Závislosti pevnosti tavenin na obsahu vermikulitu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové a tryskově pomletého na střední hodnotu velikosti částic  $5 \mu\text{m}$  v PE matrici.

## Příklady provedení vynálezu

### Příklad 1

Na vytlačovací lince pro přípravu pěnových bloků z polyethylenu LMP ImpiantiRC 9 s akumulátorem taveniny Caspro byl zpracován polyolefinický kompozit podle vynálezu v příkladném složení podle receptury:

LD-PE Borealis FA 6220	97,8 % hmotn.
Antikolapsní činidlo	1,2 % hmotn.
Nukleant	-
Vermikulit upravený vyluhováním v kyselině chlorovodíkové (o velikosti částic < 40 μm)	1,0 % hmotn.

Pro srovnání byla rovněž zpracována směs podle srovnávací receptury:

LD-PE Borealis FA 6220	98,3 % hmotn.
Antikolapsní činidlo	1,2 % hmotn.
Nukleant	0,5 % hmotn.
Vermikulit upravený vyluhováním v kyselině chlorovodíkové (o velikosti částic < 40 μm)	-

Technologický režim zařízení byl následující:

Extrudér:

Procesní teploty na vytlačovacím zařízení	82 – 155 °C
Teplota taveniny	101 °C
Výkon extrudéru	65 kg/h
Dávkování butanu	4 kg/h
Otáčky šneku	32 rpm
Zatížení motoru	12,8 A

Akumulátor:

Procesní teploty na akumulátoru taveniny:	82 / 155 °C
Délka výstřiku	10,5 s
Tlak taveniny při výstřiku	31 bar

Používané multifunkční aditivum na bázi aluminosilikátu (jílu) bylo pro dokonalou dispergaci upravováno vyluhováním v kyselině chlorovodíkové, proséváním a mletím.

Směs jílu (o velikosti částic do 40 µm) a 1M HCl byla zahřívána za stálého míchání na 80°C po dobu 10 min. a následně promývána destilovanou vodou pro odstranění chloridových iontů.

(Poznámka: úprava aluminosilikátů vyluhováním v kyselině chlorovodíkové o různých koncentracích přispívá ke zvětšení povrchu plniva a objemu pórů. Koncentrace HCl, doba působení a následné mletí mohou ovlivňovat selektivitu úprav aluminosilikátů, v případě vermikulitu konkrétně stupeň eliminace MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.)

Z hlediska přínosů použití již 1% hm<sup>o</sup> vermikulitu umožnilo:

1. Úplnou náhradu běžně používaných nukleantů – talku.
2. Zvýšení pevnosti taveniny, která se projevila zvýšením tlaku taveniny při výstřiku z 26 na 31 bar, tedy o 14 % a zvýšením délky výstřiku o 3 % ve srovnání s recepturou bez jílového aditiva.
3. Zatížení motoru 12,8 A bylo o 11 % nižší než při extruzi polyolefinické směsi s 30 % hm<sup>o</sup> silně rozvětveného PE, které se používá pro přípravu pěn se stejnou rychlostí odvětrání, objemovou hmotností a pevností v tlaku.

Navíc zpracování polyolefinického kompozitu podle vynálezu probíhá v energeticky úspornějším režimu než zpracování výše zmíněných HMS polyethylenů samotných nebo jejich směsí s méně rozvětvenými polyethyleny.

### Příklad 2

Všechny podmínky byly stejné jako v příkladě č. 1, jen základní polymerní složka byl použit LD-PE (Bralen FB 2-17) a jako multifunkční aditivum byly v množství 3 % hm<sup>o</sup> postupně použity:

1. Nemodifikovaný vermikulit o velikosti částic do 40  $\mu\text{m}$  – VER 40
2. Tryskově mletý nemodifikovaný vermikulit s průměrnou velikostí částic 5  $\mu\text{m}$  – VER J5
3. Vermikulit upravený vyluhováním v HCl o velikosti částic do 40  $\mu\text{m}$  – VER HCl 40
4. Tryskově mletý nemodifikovaný vermikulit upravený vyluhováním v HCl s průměrnou velikostí částic 5  $\mu\text{m}$  – VER HCl J5.

Vliv na pevnost taveniny (viz obr. 4) se projevil především při vytlačovacím procesu, ale i na výsledných vlastnostech pěn.

U kompozitů s tryskově mletým vermikulitem upraveným vyluhováním v HCl (3 % hm<sup>v</sup>) došlo již i k výraznému zlepšení mechanických vlastností připravených pěn, např. napětí v tlaku při stlačení vzorku o 50 % dle ČSN EN ISO 3386-1 z hodnoty 0,123 MPa u vzorku, kde jako nukleant byl použit Talek Ds 3  $\mu\text{m}$  (0,5 % hm<sup>v</sup>) – srovnávací receptura z příkladu 1, na hodnotu 0,136 MPa, u vzorku ztuženého 3 % hm<sup>v</sup> Vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl, bez přítomnosti talku. Zkušební stroj TIRATEST 2710 (0,10 kN), digitální posuvka MITUTOYO CD-15CP (0-150/0,01 mm).

Při tahové zkoušce kompozitních pěn připravených bez plniva (srovnávací receptura z příkladu 1) a s obsahem 3 % hm<sup>v</sup> plniva upraveného vyluhováním v HCl o velikosti částic do 40  $\mu\text{m}$  a 3 % hm<sup>v</sup> tryskově mletého plniva s průměrnou velikostí částic 5  $\mu\text{m}$  došlo k postupnému zvýšení pevnosti při protržení u plněných vzorků o 9 a 13 %.

3 % hm<sup>v</sup> VER HCl 40 stejně jako VER HCl J5 v pěně zajistila snížení rychlosti hoření ze 196 mm/min. stanovené pro kompozit ze srovnávacího materiálu dle příkladu 1 na 62 respektive 50 mm/min., přičemž vzorky kompozitu při hoření již neodkapávaly. Měřeno dle ČSN ISO 3795.

### Příklad 3

Postup přípravy dle příkladu 1, ale kompozitní pěny obsahovaly 3, 6 a 9 % hm<sup>v</sup> vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl a tryskově pomletého na střední hodnotu velikosti částic 5  $\mu\text{m}$ . Obdobně jako při stanovení pevnosti taveniny u kompaktních kompozitů (obr. 5), obsah 9 % hm<sup>v</sup> aditiva již nezlepšil požadovanou reologii při fyzikálním lehčení PE. S rostoucím obsahem jílového aditiva v řadě 0, 3, 6 a 9 % hm<sup>v</sup> ale výrazně rostla rychlost odvětrání pěn, která byla sledována poklesem koeficientu tepelné vodivosti (z 36 mW/m.K na konečnou 48 mW/m.K), ke kterému dochází při postupné náhradě fyzikálního

nadouvadla za vzduch v uzavřené lehčené struktuře polyolefinu. Ve sledovaném intervalu 0, 3, 6 a 9 % hmotnosti vermikulitu došlo u ustálení koeficientu tepelné vodivosti po 48, 47, 41 a 35 dnech.

#### Příklad 4

Použitá receptura polyolefinického kompozitu stejná jako v příkladech 1 a 3, nebyl ale připravován blok lehčeného PE, ale trubkový profil 18/10, který při výrobě ze srovnávací receptury z příkladu 1 již podléhá kolapsu. Vyztužení 3 % hmotnosti vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl zajistilo dobrou rozměrovou stabilitu během vytlačovacího procesu i při odvětrávání.

#### Příklad 5

Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 4, ale místo LD-PE byl jako základní polymerní složka použit PP homopolymer (Daploy WB 130HMS 260).

#### Příklad 6

Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 4, ale místo LD-PE byl jako základní polymerní složka použit PP kopolymer (Daploy WB 260HMS).

#### Příklad 7

Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 6, ale místo vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl byl jako multifunkční aditivum na bázi jílu použit montmorillonit (Osage, Wyoming) upravený vyluhováním v HCl.

#### Příklad 8

Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 6, ale místo vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl byl jako multifunkční aditivum na bázi jílu použit metabentonit (High Bridge, Kentucky) upravený vyluhováním v HCl.

#### Příklad 9

Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 6, ale místo vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl byl jako multifunkční aditivum na bázi jílu použit illit (Fithian, Illinois) upravený vyluhováním v HCl.

#### Příklad 10

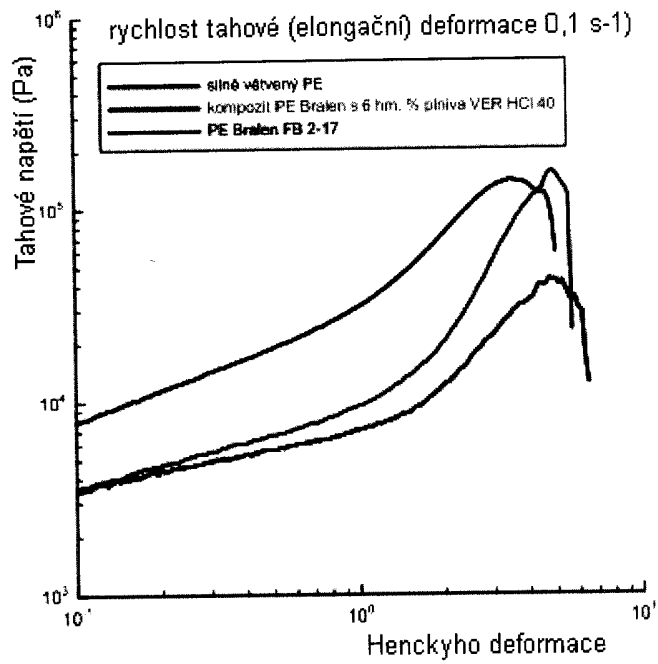
Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 6, ale místo vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl byl jako multifunkční aditivum na bázi jílu použit halloysit (Aldrich) upravený vyluhováním v HCl.

#### Příklad 11

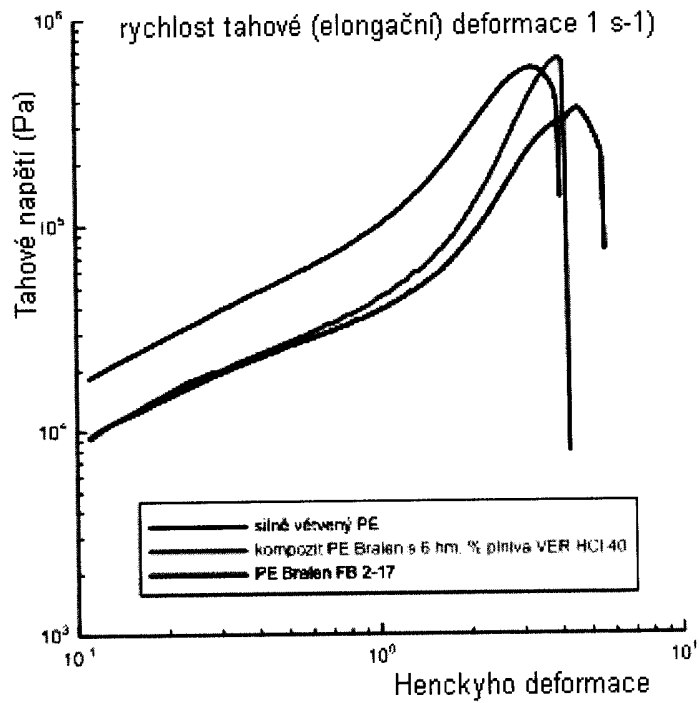
Postup přípravy stejný jako v příkladech 1 až 6, ale místo vermikulitu upraveného vyluhováním v HCl byl jako multifunkční aditivum na bázi jílu použit kaolin (Benátky nad Jizerou) upravený vyluhováním v HCl.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polyolefinický kompozit se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, především pevností taveniny, který je vhodný zejména pro výrobu lehčených polyolefinů se zjemněnou lehčenou strukturou a zlepšenými mechanickými vlastnostmi v energeticky úspornějším režimu a který vedle základní polymerní složky tvořené polyolefinem obsahuje přídavek aluminosilikátového aditiva, vyznačující se tím, že aluminosilikátovým aditivem je multifukční aditivum se synergickými účinky taveninu ztužujícího plniva a nukleačního činidla na bázi jílu upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové, při čemž toto aditivum je v kompozitní směsi obsaženo v množství 0,5 až 10 % hmotnostních a velikost jeho částic nepřesahuje 50  $\mu\text{m}$ .
2. Polyolefinický kompozit podle nároku 1, vyznačující se tím, že aluminosilikátovým aditivem upraveným vyluhováním v kyselině chlorovodíkové je multifunkční aditivum na bázi jílu, zejména pak vermikulitu, montmorillonitu, metabentonitu, illitu, halloysitu nebo kaolinu.
3. Polyolefinický kompozit podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že velikost částic aluminosilikátového aditiva upraveného vyluhováním v kyselině chlorovodíkové nepřesahuje 10  $\mu\text{m}$ .



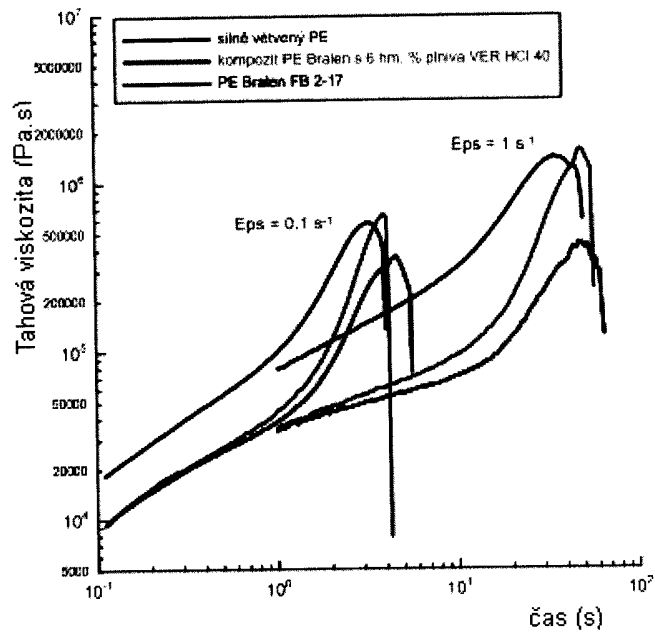
Obr. 1



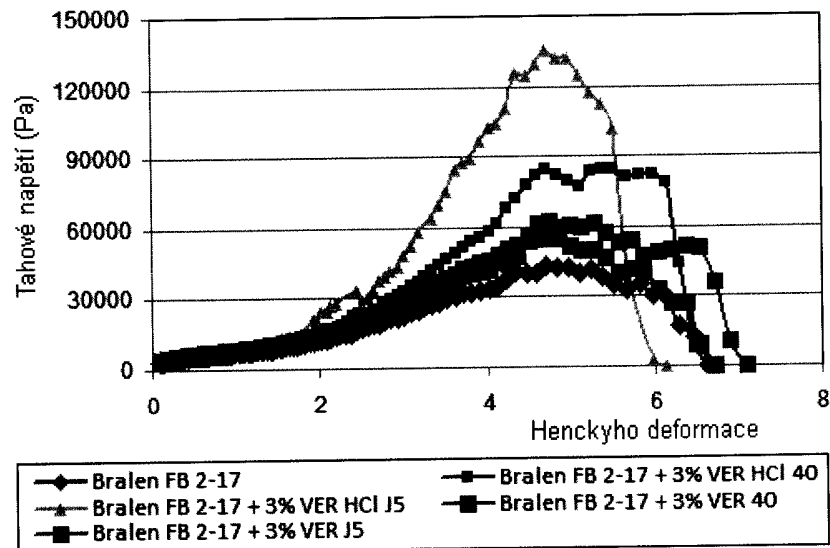
Obr. 2

15.04.14

PV 501- 2013



Obr. 3

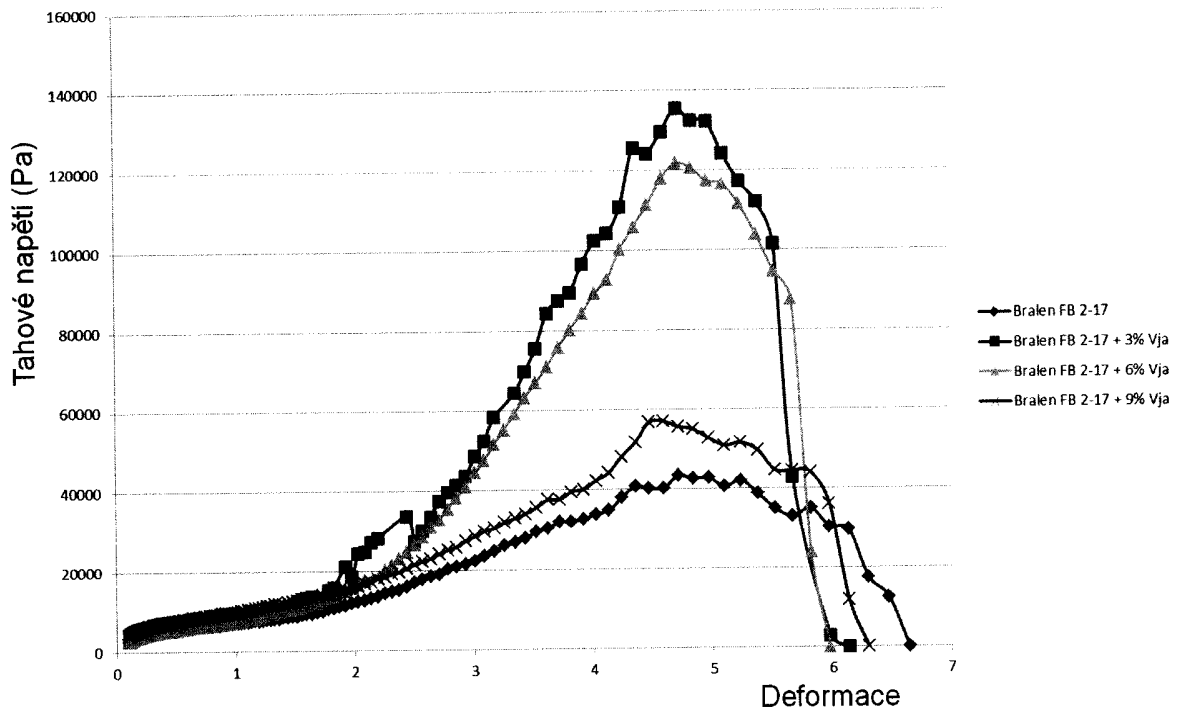


Obr. 4

1.04.14

PV 501-2013

### Závislost tahového napětí na deformaci



Obr. 5