



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249337

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 03 12 84
/21/ PV 9299-84

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 3/26

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., PETRŮJ JAROSLAV RNDr., CSc.,
SVĚŘÁK TOMÁŠ ing. Csc., POLOUČEK EDUARD prom. chem., PLEVA MILAN RNDr.,
BRNO

(54) Práškové plnivo pro plasty

Vynález se týká práškového plniva pro plasty s velikostí částic do 20 μm , na bázi hydroxidů a uhličitánů hořečnatého a vápenatého.

Plnivo se vyrábí hydratací kalcinovaných přírodních dolomitických vápenců, vápnitých dolomitů, dolomitů dolomitických magnezitů vodními roztoky anionaktivních a neionogenních tenzidů. Katalytické nečistoty přítomné v přírodní surovině se při kalcinaci pasivují a kompozitní materiály mají dobré mechanické vlastnosti a jsou nehořlavé.

Vynález se týká plniva na bázi hydrátu kalcinovaného dolomitu umožňující výrobu polyolefinů nebo jiných organických polymerů se sníženou hořlavostí.

Je známo, že přísadou vysokých koncentrací anorganických plniv je možno u polyolefinů dosáhnout zvýšení modulu pružnosti za současného zachování, případně zvýšení houževnatosti, pokud se dodrží vhodná distribuce velikosti částic plniva.

K průmyslově nejvýznamnějším anorganickým plnivům patří v současné době uhličitan vápenatý, jednak ve formě mikromletého vápence, jednak ve formě chemicky sráženého uhličitanu vápenatého. U kompozitů polyolefinů s uhličitanem vápenatým se ve srovnání s naplněnými polyolefiny dosahuje zlepšení některých zpracovatelských i mechanických vlastností, avšak i při vysokém obsahu uhličitanu vápenatého zůstávají tyto kompozitní materiály hořlavé.

Novějším známým plnivem působícím jako retardér hoření polyolefinů je hydroxid hořečnatý, jehož použitím je možno dosáhnout samozhášivosti i nehořlavosti polyolefinů bez vzniku dýmů a toxických zplodin. Pro četné aplikace je rovněž výhodné použít směsí $Mg(OH)_2$ s $CaCO_3$ s různým poměrem obou složek, což je předmětem AO 241640.

Nevýhodou hydroxidu hořečnatého vyráběného dosud výhradně srážením hořečnatých solí /z mořské vody z roztoků připravených rozpouštěním hořečnatých minerálů/ je především vysoká cena vyplývající z nákladného výrobního procesu, často i nedostatečná čistota.

Nedostatečná čistota je příčinou katalytické aktivity plniv projevující se v rychlejší termooxidační a fotooxidační degradaci polyolefinů. V případě mikromletých plniv jsou důvodem jejich katalytické aktivity různé sloučeniny přechodových kovů /Cu, Mn, Fe aj./, které jsou v přírodních nerostných surovinách vždy přítomny. U chemicky srážených plniv bývají tyto kovy nákladnými postupy odstraňovány, avšak zbývající podíly jsou přítomny ve formě velmi reaktivních solí /chloridy, dusičnany, siřičitany, sírany apod./, jejichž katalytický vliv je obzvláště výrazný.

Předmětem vynálezu je práškové plnivo pro plasty, zejména polyolefiny, na bázi hydroxidů a uhličitanu hořečnatého a vápenatého s velikostí částic do 20 μm , které je vyrobeno hydratací kalcinovaných přírodních dolomitických vápenců, vápnitých dolomitů, dolomitů anebo dolomitických magnezitů za přítomnosti hydrofobizujících látek.

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby tohoto práškového plniva, při kterém se přírodní dolomitické vápence, vápnité dolomity, dolomity a dolomitické magnezity kalcinují při teplotě do 1.100 °C a potom hydratují vodnými roztoky anionaktivních nebo neionogenních tenzidů.

Dolomitické vápence, vápnité dolomity, dolomity a dolomitické magnezity jsou definovány v ČSN 721 210 obsahem uhličitanu hořečnatého, který u dolomitických vápenců je minimálně 4,6 % hmotnostních.

Plnivo podle tohoto vynálezu, odstraňuje výše popsané nedostatky při spojení výhod vyplývajících z možnosti současného použití $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$. Výroba nového plniva je relativně jednoduchá a málo nákladná, neboť žádná ze složek není připravována srážením z roztoků. Účinnost nového plniva jako netoxického retardéru hoření otevírá široké možnosti těžkotonážních aplikací polyolefinů v řadě oborů, jako je stavebnictví, dopravní technika, elektro-technika aj.

Plnivo podle tohoto vynálezu vychází z dolomitu, vápnitého dolomitu, respektive z dolomitického magnezitu anebo dolomitického vápence, tj. výchozí surovina obsahuje buď ekvimolární poměr $MgCO_3$: $CaCO_3$, přebytek $MgCO_3$ nebo mírný přebytek $CaCO_3$. Je zřejmé, že složení výchozí suroviny bude mít rozhodující vliv na účinnost plniva jako retardéru hoření.

Čistota suroviny ovlivňuje bělost plniva a kompozitu. Podstatnou výhodou nového plniva ve srovnání se směsnými plnivými obdobného složení, avšak vyráběných srážením, spočívá ve snížení výsledné katalytické aktivity bez nákladného odstraňování přítomných nečistot. Kalcinace přírodní suroviny může být prováděna při teplotách 750 až 1 100 °C; při nižších teplotách dochází jen k rozkladu MgCO_3 na MgO a k parciálnímu převedení přítomného CaCO_3 na CaO , při vyšších teplotách vzniká $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$. Vedle těchto hlavních chemických reakcí však dochází při kalcinaci k přeměnám aktivních solí přechodových kovů na inertní oxidy, tj. kalcinací se potlačí katalytická aktivita přírodního dolomitu.

Kalcinaci dolomitu je možno s výhodou provádět v rotačních pecích, z důvodů zachování chemické čistoty je účelné použít palivo s minimálním obsahem síry, například zemní plyn. Kalcinovaný a pasivovaný dolomit se podrobí následné hydrataci. Jelikož hydratace MgO probíhá mnohem pomaleji, nežli hydratace CaO , je účelné provádět hydrataci v tlakových hydrátorech při teplotách 150 až 220 °C. Vzhledem k tomu, že krystalové mřížky vznikajících složek jsou rozdílné, dochází při hydrataci ke spontánnímu rozpadu materiálu za vzniku velmi malých částic. Vhodným vedením procesu hydratace je proto možno získat produkt o takové distribuci velikosti částic, že je přímo vhodný pro daný účel, nebo postačí třídění produktu bez následného mletí. Pokud jsou požadavky na jemnost plniva zvlášť vysoké, je možno hydratovaný produkt před tříděním domílat s podstatně nižšími energetickými nároky, než by tomu bylo při mletí základní suroviny.

Plnivo podle tohoto vynálezu může být povrchně upraveno směsí mastných kyselin, jejich solí, esterů nebo částečných esterů glycerinu s mastnými kyselinami, případně jinými anion-aktivními nebo neionogenními tenzidy, přičemž úpravu lze s výhodou provádět přímo během procesu hydratace použitím roztoků anebo emulzí těchto látek ve vodě.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, díly a procenta uváděné v příkladech jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

Byl použit dolomit Dolní Rožínka následujícího složení

MgO . . .	18,8 %
CaO . . .	30,2 %
Fe_2O_3 . . .	0,18 %
SiO_2 . . .	1,10 %
Al_2O_3 . . .	0,31 %
Ztráta žháním	49,41 %

Dolomit byl kalcinován po dobu 3 hod. v laboratorní muflové peci při teplotě 1 000 °C. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že kalcinovaný materiál obsahuje:

MgO . . .	34,1 %
CaO . . .	40,4 %
CaCO_3 . . .	25,5 %

došlo tedy k úplné dekarboxylaci MgCO_3 a k dekarboxylaci 74 % CaCO_3

Kalcinovaný materiál byl hydratován v laboratorním autoklávu při 200 °C po dobu 6 hodin za přítomnosti přebytku vody obsahující 0,4 % stearátu draselného /počítáno na kalcinovaný dolomit/. Ze vzniklé suspenze byly filtrací přes síto s průměrem ok 40 μm odděleny hrubší částice, získaná suspenze byla odpařena do sucha a pak sušeno 1 hod. při teplotě 150 °C. Byl získán jemný sypký prášek nesmáčivý vodou, mikroskopicky byla zjištěna velikost částic v rozsahu 1 až 4 μm . Pomocí DTA bylo zjištěno, že suchý hydrát má následující složení:

Mg/OH/₂ : 38,5 %
 Ca/OH/₂ : 41,7 %
 CaCO₃ : 19,8 %

V laboratorním hnětici byl při teplotě 220 °C hněteny směsi polypropylenu /Mosten 58.412/ s plnivý. Z materiálu byly lisovány destičky tloušťky 4 mm, které byly použity jednak pro hodnocení hořlavosti metodou kyslíkového čísla dle ČSN 640 756, jednak pro hodnocení meze kluzu /σ_k/ a vrubové houževnatosti /a/ dle ČSN 640 612. Vlastnosti polypropylenu plněného upraveným hydrátem dolomitu /D/ a mikromletým vápencem /V/ porovnává tabulka:

Vzorek	PP /%/	D /%/	V /%/	KČ /%O₂/	σ _k /MPa/	a _k /kJ.m ⁻² /
a	60	40		21,9	24,5	5,2
b	50	50		23,3	22,7	5,8
c	40	60		25,1	20,8	6,5
d	60		40	19,6	24,7	5,2
e	50		50	20,5	23,1	6,0
f	40		60	21,7	21,0	7,0

K tomu je třeba poznamenat, že materiály s kyslíkovým číslem větším než 22,5 je možno označit za samozhášivé. Je zřejmé, že nové plnivo zajišťuje prakticky stejné vlastnosti jako mikromletý vápenec, že však navíc je dosahováno významného snížení hořlavosti.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Práškové plnivo pro plasty, zejména polyolefiny, na bázi hydroxidů a uhlíčitanu hořečnatého a vápenatého s velikostí částic do 20 μm, připravitelné hydratací kalcinovaných přírodních dolomitických vápenců, vápničitých dolomitů, dolomitů anebo dolomitických magnesitů za přítomnosti hydrofobizujících látek.

2. Způsob výroby práškového plniva dle bodu 1 vyznačený tím, že se přírodní dolomitické vápence, vápničité dolomity, dolomity a dolomitické magnesity kalcinují při teplotě do 1 100 °C a potom hydratují vodnými roztoky anionaktivních nebo neionogenních tenzidů.