



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259935

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 3/26
C 08 K 3/20

(22) přihlášeno 05 02 87

(21) PV 746-87.J

(40) zveřejněno 15 03 88

(45) vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

SVĚRÁK TOMÁŠ ing. CSc., VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.,
POLOUČEK EDUARD prom. chem., PETRUJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
PLEVA MILAN RNDr., BRNO, NEMČIČ LADISLAV ing., ŽILINA

(54) Dolomitické plnivo pro plasty

Vynález se týká práškového plniva pro plasty vyrobeného kalcinací dolomitu při teplotě 650 až 800 °C a hydratací. Plnivo obsahuje 15 až 48 % hydroxidu hořečnatého, 52 až 85 % hmotnostních uhličitanu vápenatého a maximálně 1 % hmotnostní hydroxidu vápenatého a dává kompozitní materiály s vysokou pevností a nehořlavostí.

Vynález se týká plniv určených pro plnění plastů. Funkce běžných práškových plniv v polymerní matrici, zlepšujících mechanické, zpracovatelské a užité vlastnosti kompozitů, je všeobecně známá, podobně jako jsou známy přídavné efekty tepelně nestabilních plniv, například hydroxidu hořečnatého nebo hlinitého, které umožňují potlačovat hoření kompozitů. Přestože tato tepelně nestabilní plniva by v plastech našla uplatnění v nejrozličnějších odvětvích lidské činnosti, cenové bariéry omezují a i v budoucnu budou omezovat jejich použití ve velkotonážních aplikacích především ve stavebnictví a ve strojírenství.

Kompromisním hledáním jsou směsná plniva, obsahující jak složku tepelně nestabilní - zhášivou, tak složku nosnou, pomocí kterých lze dosáhnout při vyšších stupních plnění požadovaného stupně požární bezpečnosti - samozhášivosti kompozitů, avšak za nižší cenu. Typickým příkladem takového směsného plniva je plnivo vyráběné mícháním nebo společným mletím uhličitany vápenatého a hydroxidu hořečnatého podle čs AO 241 640 a čs AO 238 193 nebo plnivo vyráběné hydratací kalcinovaného dolomitu, kde nosnou složkou, tedy složkou z hlediska možnosti dosažení samozhášivosti kompozitů nevyužívanou, je hydroxid vápenatý, nebo případně směs hydroxidu a uhličitany vápenatého popsané v čs AO 249 337. U první skupiny směsných plniv, vyráběných mícháním nebo společným mletím komponent, zůstává problémem dosažení vysokého stupně homogenity, který je pro samozhášivost kompozitů nezbytný, poněvadž každá nehomogenita směsného plniva se velmi výrazně projeví na poklesu samozhášivosti.

U druhé skupiny směsných plniv je vysoká homogenita samozhášivé složky dána krystalografií dolomitu, avšak sumární složení plniva $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Mg(OH)}_2$ případně $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$ se díky přítomnosti hydroxidu vápenatého odráží na silné bazicitě tohoto plniva, která způsobuje vznik pevných agregátů a omezuje dispergovatelnost plniv v polymerní matrici.

To se projevuje snížením houževnatosti kompozitů i omezenou možností vyššího stupně jejich plnění. Výše uvedené nedostatky odstraňuje plnivo dle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je dolomitické plnivo na bázi kalcinovaného a hydratovaného dolomitu, které obsahuje 15 až 48 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého, 52 až 85 % hmotnostních uhličitany vápenatého a maximálně 1 % hmotnostní hydroxidu vápenatého.

Složení plniva dle vynálezu se dosáhne z dolomitů, jejichž suma uhličitany je větší než 97 % hmotnostních, jejich polopálením, tedy kalcinací v rozmezí 650 až 800 °C a následnou hydratací. Tímto způsobem se dolomitická struktura převádí na celkovou strukturu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$. Výběrem dolomitické suroviny, volbou způsobu manipulace s touto surovinou i zpracující technologie s teplotou výpalu, která je volena z výše uvedeného rozsahu s ohledem na použitou surovinu a délku tepelné expozice tak, aby dále byl zpracováván pouze polopálený dolomit, jehož celkový obsah nečistot je snížena na minimální mez. Finální produkt nesmí obsahovat mimo výše uvedenou strukturu více než 15 % hmotnostních nečistot, jako jsou alumosilikáty, kysličníky a další uhličitany a hydroxidy a zejména maximálně 1 % hmotnostní hydroxidu vápenatého. Vzniklá struktura uhličitany vápenatého a hydroxidu hořečnatého kopírující původní krystalickou mřížku dolomitu s charakteristickým rozměrem $a = 6,361 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ je téměř ideální směsí nosného a tepelně nestabilního samozhášivého plniva, která se prakticky neovlivní ani následným domíláním a tříděním, kterému je plnivo po hydrataci a povrchové úpravě podrobeno.

Acidobazická struktura povrchu směsi uhličitany vápenatého a hydroxidu hořečnatého ve hmotnostním poměru 1,7:1, kterou polopálený hydratovaný dolomit poskytuje, je natolik příznivá, že dolomitické polopálené hydratované plnivo s běžnou povrchovou úpravou lze při plnění plastů využít do vysokého stupně kompozitu.

Vynález osvětluje následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Dolomit z lokality Varin o analýze 46,3 % ztráta žháním, 31,7 % CaO, 21,6 % MgO 0,2 % alumosilikáty, byl kalcinován v rotační poloprovozní mazutové peci v granulometrii 8 až 12 μm při teplotě 100 °C po dobu 4 h. Materiál, který průchodem kladivovým mlýnem získal granulometrii 0,1 až 3,5 mm byl v mísiči Papenmeier 200 KGU hydratován při otáčkách 120 min^{-1} po dobu 70 min v rozsahu teplot 50 až 160 °C při stechiometrickém přebytku vody 1,3, kde hydratační voda obsahovala 2,5 % stearátu amonného. Po dosušení materiálu ve stejném zařízení při konečné teplotě hydratace, tj. 160 °C a době zdržení 120 min byl materiál domlet na kulovém mlýně na granulometrii d 97 = 28 μm a po průchodu na třídiči Alpine 132 MP byla získána frakce s d 97 = 8 μm , konečný produkt dolomitického polopáleného hydratovaného plniva o obsahu 63,7 % CaCO_3 , 24,1 % Mg(OH)_2 , 0,45 % Ca(OH)_2 .

Toto polopálené hydratované plnivo bylo zahrnuto na hnětáku Brabender v množství 60 % do standardní polypropylenové matrice Mosten 55 212 CHZ ČSSP Litvínov. Naměřené hodnoty na takto získaném kompozitním materiálu jsou uvedeny v následujícím příkladu společně s hodnotami naměřenými na srovnatelných kompozitních materiálech se stejnou polymerní matricí a stejným procentem plnění.

Plnivo	Mez kluzu σ_k /MPa/	Vrubová houževnatost VH /kJ/m ² /	Kyslíkové číslo / % /
uhličitan vápenatý (Durcal 2 fy Omya)	16,0	5,9	21,7
hydroxid hořečnatý (Morton Thiokol)	15,2	3,2	29,2
směsné plnivo s 25 % hydroxidu hořečnatého (dle AO 241 640)	15,8	4,0	23,0
dolomitické hydratované plnivo (dle AO 249 337)	16,5	1,9	23,0
dolomitické polopálené hydratované plnivo	15,8	9,0	23,5

Jak je zřejmé z příkladu, z dolomitického polopáleného hydratovaného plniva jako z jediného lze připravit kompozit nejen o vysoké hodnotě požární bezpečnosti, dané kyslíkovým číslem 23,0, ale též o vysokých mechanických hodnotách daných především hodnotou vrubové houževnatosti.

Podobné velmi dobré výsledky lze prezentovat i u kompozitů na bázi polyethylenu, polyamidu i jiných plastů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Dolomitické plnivo pro plasty na bázi kalcinovaného a hydratovaného dolomitu, vyznačené tím, že plnivo obsahuje 15 až 48 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého, 52 až 85 % hmotnostních uhličitanu vápenatého a maximálně 1 % hmotnostní hydroxidu vápenatého.