

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

115 671

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.² C09C 3/12
C08K 9/06

Zgłoszono: 05.12.79 (P.220202)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Bogdan Marciniak, Ludwik Domka, Andrzej Krysztafkiewicz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań (Polska)

Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych, stanowiących białe napełniacze mineralne, do których zalicza się między innymi różnego rodzaju krzemionki, krzemiany, kaoliny i inne stosowane w procesach przetwórczych tworzyw sztucznych, polimerów (plastomerów i elastomerów), produkcji gumy itp.

Z szeregu publikacji i opisów patentowych znane są środki pomocnicze np. smary ułatwiające przetwórstwo polimerów i różnego rodzaju kauczków naturalnych i syntetycznych. Substancje te stanowią aktywatory, których działanie polega na fizycznych lub chemicznych zmianach własności powierzchni napełniacza. Modyfikacja (aktywacja) mająca na celu zmianę własności fizycznych, polega na powlekanii cząstek napełniacza związkami powierzchniowo czynnymi, które orientują się na granicy faz w ten sposób, że część hydrofilowa związku skierowana jest do powierzchni napełniacza, natomiast część hydrofobowa na zewnątrz.

Postępując w ten sposób i stosując do modyfikacji sole kwasów tłuszczowych np. stearynian cynku, wapnia względnie oleiniany, palmityniany i inne, uzyskuje się zwiększenie powinowactwa chemicznego napełniacza do kauczuku, zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz wzrost wielkości sił adhezji pomiędzy napełniaczem a kauczukiem. Proces technologiczny modyfikowania napełniaczy przez powlekanie związkami powierzchniowo czynnymi jest prowadzony dwoma sposobami, a mianowicie na sucho przez ucieranie, względnie na mokro w zawieszinie wodnej.

Inny sposób prowadzący do zmiany charakteru powierzchni napełniacza polega na aktywacji napełniacza związkami zmieniającymi charakter powierzchni przez utworzenie na niej aktywnych centrów z rodnikami chemicznie wiążącymi się zarówno z powierzchnią napełniacza, jak i ze składnikiem mieszanki polimerowej. Do grupy takich aktywatorów należą przede wszystkim związki zawierające grupę hydroksylową, glikole, poliglikole, a także aminy, aminokwasy i inne. Najbardziej zbliżonymi do rozwiązania według zgłaszanego wynalazku są sposoby polegające na modyfikacji silanowymi promotorami adhezji i wzmacniania. Badania wykazały, że część alkoksylowa tych silanów ma duże powinowactwo do powierzchni mineralnych napełniaczy i przyłącza się do niej chemicznie podczas procesu produkcyjnego. Praktycznie są znane dwa sposoby wprowadzania silanów do układu napełniacz – polimer.

Według danych zawartych w publikacjach – Laskowski J., Kitchner J. A., J. Colloid and Interf. Sci. 29, 670 (1969); Żerdiew J. W., Karolew A. J., Mindin J. I. – Kolloidn. Ž. 31, 201 (1969); Tertych W. A., Czujko A. A. – Ž. fiz. chem. 47, 159 (1973); Sazykina O. N., Zakordoniec S. M. – Ukr. chim. Ž. 41, 1056 (1975) – proces według jednego sposobu polega na tym, że napełniacz wstępnie poddaje się modyfikacji za pomocą organicznego silanu w roztworze rozpuszczalników organicznych, takich jak metanol, względnie czterochlorek węgla, przy czym stężenie roztworu silanowego wynosi od 1 do 3%. Do tak przygotowanego roztworu wprowadza się następnie materiał proszkowy – napełniacz i dokładnie miesza, po czym w celu otrzymania końcowego produktu osad sedymentuje się i suszy, odparowując nadmiar rozpuszczalników. Otrzymany tą drogą zmodyfikowany napełniacz jest substancją niehomogenną z nierównomiernie naniesionymi centrami aktywnymi. Drugim sposobem jest wprowadzanie silanowych promotorów adhezji i wzmacniania bezpośrednio do mieszanek polimerowych, bez uprzedniej modyfikacji powierzchniowej napełniacza.

W sposobie tym wprowadza się do procesu silan w naturalnej postaci w ilości większej w stosunku do obliczonej stechiometrycznie ilości, co oznacza nadmierne i nieuzasadnione zużycie kosztownych promotorów adhezji. Następstwem takiej formy wprowadzenia promotorów silanowych, jest otrzymywanie produktów o nierównomiernym rozproszczeniu silanu w całej objętości mieszanki polimerowej.

Sposób według wynalazku dotyczy modyfikacji napełniaczy proszkowych przy użyciu silanowych promotorów adhezji i wzmacniania.

Istota sposobu polega na procesie, w którym silanem dokładnie wymieszanym w roztworze metanolu, do którego wprowadza się katalizatory w ilościach śladowych od 0,001 do 0,003 części wagowych katalizatora w przeliczeniu na 100 części wagowych napełniacza, prowadzi się modyfikację stosując stężenie od 1 do 5 części wagowych silanu w stosunku do 100 części wagowych napełniacza, przy czym ilość użytego metanolu jest niezbędnie potrzebna jedynie do całkowitego zwilżenia napełniacza. Po dokładnym wymieszaniu, z otrzymanego produktu odparowuje się nadmiar rozpuszczalnika susząc w temperaturach poniżej temperatur rozkładu silanu. Katalizatorami procesu modyfikacji są kwas polifosforowy, kwas p-toluenosulfonowy względnie kwas mrówkowy lub octowy.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się szeregiem korzystnych cech, a ponadto otrzymane w wyniku modyfikacji powierzchniowej materiały proszkowe – napełniacze wyróżniają się własnościami techniczno-użytkowymi w procesach przerobu kauczuków naturalnych i syntetycznych, poprzez podwyższenie parametrów wytrzymałościowych – wskaźników fizyko-mechanicznych 2 do 3 krotnie w stosunku do napełniaczy modyfikowanych dotychczasowymi sposobami. W zakresie sposobu uzyskuje się zmniejszenie zużycia ilości środków modyfikujących i samego rozpuszczalnika w porównaniu z metodą dodawania tych czynników bezpośrednio w trakcie przygotowywania mieszanek polimerowych. Ponadto przedmiotowy sposób zapewnia uzyskanie wysoce homogennego produktu, z dużą wydajnością w oparciu o prosty i szybki proces bezpieczny dla otoczenia.

Rozwiązanie według wynalazku jest zilustrowane przytoczonymi przykładami.

Przykład I. Modyfikacji poddano 500 g krzemionki strąceniowej KS-300. Zgodnie z wynalazkiem uprzednio przygotowano roztwór 15 g silanu γ -merkaptopropylotrójmetoksysilanu (A-189) w 150 cm³ metanolu z dodatkiem 0,003 części wagowych kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora. Sam proces modyfikacji krzemionki prowadzono w ten sposób, że przygotowany metanolowy roztwór silanu z katalizatorem wprowadzono stopniowo zwilżając homogenicznie wszystkie cząstki krzemionki, po czym usunięto nadmiar metanolu susząc w strumieniu gorącego powietrza produkt w temperaturze około 110°C w ciągu 3 godzin. Zastosowanie tak zmodyfikowanej krzemionki KS-300 jako napełniacza dla kauczuku butadienowo-styrenowego (Ker-1500), ujętego w ilości 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, pozwoliło uzyskać mieszanki gumowe – wulkanizaty o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, które charakteryzują następujące wskaźniki:

- moduł naprężenia przy 300% wydłużeniu – M-300
- wytrzymałość na rozrywanie (rozciąganie) – Rr
- wytrzymałość na rozdzieranie – Rrd

Otrzymane wyniki dla napełniacza modyfikowanego według wynalazku w porównaniu z napełniaczem niemodyfikowanym i z napełniaczem modyfikowanym bez stosowania katalizatora, i tak:

M-300 wynosi 159,3 kG/cm² tj. 15,62 MPa, 79,7 kG/cm² tj. 7,82 MPa, 152 kG/cm² tj. 14,91 MPa

Rr – wynosi odpowiednio: 218,8 kG/cm² tj. 21,46 MPa, 125,5 kG/cm² tj. 12,31 MPa, 206,8 kG/cm² tj. 20,28 MPa

Rrd – wynosi odpowiednio: 46,7 kG/cm tj. 4,58 MPa · cm, 37,1 kG/cm tj. 3,64 MPa · cm, 40,9 kG/cm tj. 4,01 MPa · cm

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I, poddano 500 g krzemionki KS-300 modyfikacji γ -merka-

ptopropylotrójmetoksylanem (A-189), którego 15 g uprzednio rozpuszczono w 150 cm³ metanolu z dodatkiem katalizatora w postaci kwasu polifosforowego w ilości 0,003 części wagowych na 100 części wagowych napełniacza. Dalsze postępowanie było analogiczne, a zastosowanie dało następujące wyniki:

M-300 = 158,7 kG/cm² tj. 15,56 MPa, Rr = 216,5 kG/cm² tj. 21,23 MPa, Rrd = 43,6 kG/cm tj. 4,28 MPa · cm

Przykład III. Proces modyfikacji prowadzono tak jak w przykładzie II z tym, że jako katalizatora użyto kwasu mrówkowego i w wyniku otrzymano, że

M-300 = 158,1 kG/cm² tj. 15,50 MPa, Rr = 214,8 kG/cm² tj. 21,19 MPa i Rrd = 42,8 kG/cm tj. 4,20 MPa · cm

Przykład IV. Proces modyfikacji prowadzono tak jak w przykładzie II z tą różnicą, że jako katalizator użyto kwasu octowego. Zastosowanie zmodyfikowanego napełniacza spowodowało, że wskaźniki charakterystyczne dla mieszanki wulkanizatu są następujące:

M-300 = 160,2 kG/cm² tj. 15,71 MPa, Rr = 215,9 kG/cm² tj. 21,17 MPa, Rrd = 45,1 kG/cm tj. 4,42 MPa · cm

Przykład V. Modyfikacji poddano 500 g kaolinu KOG. Postępując jak w przykładzie I, przygotowano roztwór z 15 g winylo-trój-(β-metoksyetoksy)silanu (A-172) w 150 cm³ metanolu z dodatkiem 0,003 części wagowych kwasu polifosforowego, a następnie roztwór ten stopniowo wprowadzano powodując całkowite zwilżenie wszystkich cząstek kaolinu, po czym nadmiar metanolu usunięto susząc produkt w temperaturze około 110°C w ciągu 3 godzin. Zmodyfikowany kaolin zastosowano tak jak w przykładzie I i otrzymano charakterystyczne wskaźniki mieszanki odpowiednio:

M-300 wyniósł 79,1 kG/cm² tj. 7,76 MPa, 49,2 kG/cm² tj. 4,82 MPa, 68,8 kG/cm² tj. 6,75 MPa

Rr 170,2 kG/cm² tj. 16,68 MPa, 120,7 kG/cm² tj. 11,84 MPa, 158,4 kG/cm² tj. 15,53 MPa

Rrd 43,8 kG/cm tj. 4,30 MPa · cm, 28,6 kG/cm tj. 2,80 MPa · cm, 30,7 kG/cm tj. 3,01 MPa · cm

Przykład VI. Modyfikacji poddano 500 g krzemionki Arsil, postępując jak w przykładzie I z tym, że stosowano odpowiednio następujące warunki dla metanolowego roztworu silanu A-1100 (γ-aminopropylotrójmetoksylan) użytego w ilościach: a) 1 część wagowa, b) 3 części wagowych i c) 5 części wagowych na 100 części wagowych napełniacza z dodatkiem każdorazowo 0,003 kwasu octowego.

Napełniacz zastosowano do kauczuku Ker-1500 w ilości 50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Otrzymano następujące wyniki w porównaniu do napełniacza niemodyfikowanego, i tak:

	M-300	Rr	Rrd
Krzemionka Arsil	93,9 kG/cm ²	123,6 kG/cm ²	30,1 kG/cm
niemodyfikowana	tj. 9,21 MPa	tj. 12,12 MPa	tj. 2,95 MPa · cm
a/ krzemionka Arsil	124,8 kG/cm ²	175,3 kG/cm ²	36,5 kG/cm
1 cz.wag. silanu A-1100	tj. 12,24 MPa	tj. 17,19 MPa	tj. 3,58 MPa · cm
b/ krzemionka Arsil	140,3 kG/cm ²	190,1 kG/cm ²	39,9 kG/cm
3 cz.wag. silanu A-1100	tj. 13,76 MPa	tj. 18,64 MPa	tj. 3,91 MPa · cm
c/ krzemionka Arsil	142,5 kG/cm ²	188,4 kG/cm ²	40,5 kG/cm
5 cz.wag. silanu A-1100	tj. 13,97 MPa	tj. 18,46 MPa	tj. 3,97 MPa · cm

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych jako mineralnych napełniaczy przy użyciu silanowych promotorów adhezji i wzmacniania, z n a m i e n n y t y m, że silan dokładnie wymieszany łącznie z katalizatorem takim jak kwas polifosforowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, użytym w ilościach śladowych od 0,001 do 0,003 części wagowych katalizatora w przeliczeniu na 100 części wagowych napełniacza w roztworze metanolu, użytego w ilości niezbędnej jedynie do całkowitego zwilżenia napełniacza, miesza się dokładnie z napełniaczem stosując stężenie od 1 do 5 części wagowych silanu w stosunku do 100 części wagowych napełniacza, po czym z otrzymanego produktu odparowuje się nadmiar rozpuszczalnika, susząc w temperaturach poniżej temperatur rozkładu silanu.