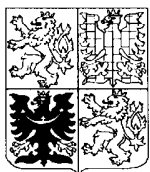


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 06.10.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 07.10.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/9812714

(33) Země priority: FR

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 13.12.2000
(Věstník č. 12/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3545

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 3/26

C 08 K 9/04

(71) Přihlašovatel:

PLÜSS-STAUFER AG, Oftringen, CH;

(72) Původce:

Blanchard Pierre, Chemin de Budron, FR;

Gysau Detlef, Zofingen, CH;

Loman Henny, Safenwil, CH;

Trouve Patrick, Clamart, FR;

(74) Zástupce:

Jírotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Nové regulátory reologie typu mletých
přírodních uhličitánů vápenatých, popřípadě
ošetřených mastnou kyselinou nebo její solí, a
jejich použití v polymerních kompozicích**

(57) Anotace:

Přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, popřípadě ošetřený jednou nebo několika mastnými kyselinami nebo jednou nebo několika jejich solemi nebo jejich směsmi, má specifický povrch 14 až 30 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652 a spotřeba oleje je vyšší než 16, měřeno podle normy ISO 787-V. Tento uhličitán vápenatý se používá jako regulátor reologie pro polymerní kompozice např. pro přípravu tmelu, lepidel, nátěrů.

Nové regulátory reologie typu mletých přírodních uhličitanů vápenatých, popřípadě ošetřených mastnou kyselinou nebo její solí, a jejich použití v polymerních kompozicích

Oblast techniky

Vynález se týká technické oblasti tmelů, nátěrů, lepidel, plastisolů nebo kaučuků.

Dosavadní stav techniky

V oboru jsou známy polymerní plněné nebo neplněné kompozice, například polyurethany se silanovými koncovými skupinami, které se používají jako tmely nebo lepidla, tvrditelná vlhkostí.

V přítomnosti vlhkosti podléhají koncové silanové skupiny známým způsobem reakcím hydrolýzy a kondenzace. Vzniká tak stabilní siloxanová síť (Si-O-Si).

Takové produkty mají četná použití v různých průmyslových oblastech, jako je doprava a stavebnictví.

Hledají se tedy stále propracovanější formulace, zejména „jednosložkového“ typu, schopné nanášení na různé substráty, které přinášejí stále obtížnější řešitelné problémy.

Složení tohoto typu formulací zahrnuje jedno nebo několik plniv, jimiž může být jeden nebo několik uhličitanů vápenatých, obvykle označovaných jako „jemné“.

Podstata vynálezu

Podle vynálezu bylo překvapivě zjištěno, že volba přírodního uhličitanu vápenatého, mletého na velkou jemnost, který bude popsán dále, nebo uhličitanu vápenatého ošetřeného způsobem, který bude popsán dále, umožňuje dosáhnout u finálního produktu jedinečného úhrnu uspokojivých vlastností. Je možno uvést zejména dobrou přizpůsobivost přilnavosti na různé typy substrátů, jako jsou určité problémové plasty, včetně snížení nezbytného množství polymeru (a tudíž snížení

materiálových nákladů) při nepoužití základní vrstvy nebo „primeru“, nebo dále značné zkrácení doby mísení (které může pro každý stupeň dosahovat faktoru 1/2, což představuje zřejmý ekonomický užitek).

Ještě překvapivější je zjištění, že tohoto pozoruhodného zlepšení souboru vlastností finálního produktu se nedosahuje, jak by odborník logicky předpokládal, na úkor konečných mechanických vlastností nebo vlastností jako odolnost vůči chemickým činidlům nebo proti UV paprskům nebo analogických vlastností, klasicky u těchto činitelů vyžadovaných.

Jsou rovněž známy formulace typu plastisolu na bázi polyvinylchloridu (PVC).

Připomeňme, že termínem plastisol se označuje suspenze jedné nebo několika PVC pryskyřic v kapalném změkčovadle spolu s přísadami, jako jsou minerální plniva, stabilizátory, minerální a/nebo organické pigmenty, nadouvadla, přísady pro zvýšení lepivosti, ztekucovadla a jiné. Po želatinaci teplem má plastisol vzhled více či méně poddajné kompaktní hmoty.

Jedno z obvykle používaných minerálních plniv sestává ze syntetického uhličitanu vápenatého, získávaného chemickou cestou (srážený uhličitan vápenatý, PCC), jako je například produkt Winnofil SPT PremiumTM od fy Zeneca.

Podle vynálezu se navrhuje jako minerální látku, regulující reologii, používat přírodní uhličitan vápenatý, mletý na velkou jemnost v přítomnosti nebo nepřítomnosti dispergujícího činidla. Tento přírodní uhličitan vápenatý se volí z křídý, vápence, mramoru, samotných nebo ve směsi, nebo z těchto uhličitanů vápenatých, ošetřených pomocí alespoň jedné mastné kyseliny nebo její soli nebo jejich směsí, přednostně kyseliny stearové nebo její soli, jako je zejména stearát vápenatý, hořečnatý, zinečnatý, výhodně pomocí kyseliny stearové nebo její vápenaté soli, jak je dále podrobněji popsáno.

Produkt podle vynálezu, regulátor reologie, je charakterizován tím, že se jedná o přírodní uhličitan vápenatý o specifickém povrchu řádově 14 až 30 m²/g, přednostně 16 až 24 m²/g, výhodně řádově 20 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

Tento uhličitan je popřípadě ošetřen mastnou kyselinou nebo její soli nebo jejich směsí, přičemž kyselinou je kyselina obsahující 10 až 24 uhlíkových atomů, zejména kyselina stearová nebo její sůl jako zejména stearát vápenatý, hořečnatý,

zinečnatý, výhodně pomocí kyseliny stearové nebo její vápenaté soli, přednostně v poměru 0,01 až 5 % hmotn., zejména 1 až 4 % hmotn.

Je nutno poznamenat, že kyselinou stearovou se zde rozumějí kyseliny stearové technické kvality, složené v zásadě z 50 až 70 % kyseliny oktadekanové a 30 až 50 % kyseliny hexadekanové.

Jedinečnou výhodou produktu podle vynálezu je to, že se jedná o uhličitan vápenatý, který splňuje funkci regulátoru reologie. Tato funkce obvykle připadá polymerům a přísadám obsaženým v polymerní formulaci, jako jsou například přísady pro snižování viskozity, a přihlašovatel s překvapením zjistil, že ji plní produkt typu přírodního minerálního plniva o velké jemnosti.

Vybraný produkt podle vynálezu je tvořen přírodním uhličitanem vápenatým, velmi jemně mletým v přítomnosti nebo nepřítomnosti dispergující přísady a popřípadě ošetřeným mastnou kyselinou nebo její soli nebo jejich směsí.

Další jeho charakteristika spočívá v jeho spotřebě oleje, která je vyšší než 16, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Uhličitan vápenatý o specifickém povrchu 19 až 26 m²/g byl popsán v patentu EP 0 795 588. Podle tohoto dokumentu je znám jako pigment, dodávající lesk a neprůhlednost v oblasti papírenství. Tato oblast použití je zcela odlišná. Navíc je takováto funkce zcela odlišná od působení regulátoru reologie a nic nenaznačovalo ani funkci využívanou vynálezem, ani skutečnost, že by toto nové použití mohlo vést k překvapivému souhrnu vlastností značné ekonomické zajímavosti.

Vynález se dále týká použití těchto přírodních uhličitanů vápenatých, mletých na velkou jemnost, popřípadě ošetřených pomocí alespoň jedné mastné kyseliny nebo její soli, zejména vápenaté, hořečnaté, zinečnaté nebo jejich směsí, jako regulátorů reologie pro přípravu tmelů nebo nátěrů, lepidel, plastisolů anebo kaučuků. Uvedenou kyselinou je kyselina s 10 až 24 atomy uhlíku, zejména kyselina stearová nebo její sůl, jako je stearát vápenatý, hořečnatý, zinečnatý, přednostně kyselina stearová nebo její vápenatá sůl. Ošetření se provádí přednostně v poměru 0,01 až 5 % hmotnostních, přednostně 1 až 4 % hmotnostní alespoň jedné mastné kyseliny nebo její soli nebo jejich směsí.

Vynález se dále týká použití dispersí nebo suspensí těchto uhličitánů vápenatých, ošetřených nebo neošetřených, v organickém prostředí, jako regulátoru reologie pro přípravu tmelů nebo nátěrů, lepidel, plastisolů anebo kaučuků.

Konečně se vynález týká polymerních kompozic plastisolů, tmelů nebo nátěrů, elastomerů nebo kaučuku, obsahujících jako regulátor reologie uvedené přírodní uhličitany vápenaté mleté na velmi velkou jemnost, popřípadě ošetřené pomocí alespoň jedné mastné kyseliny nebo její soli nebo jejich směsi.

Další znaky a výhody vynálezu jsou podrobněji osvětleny v dalším textu a příkladech, které však vynález v žádném ohledu neomezují.

Příklady provedení vynálezu

Produkty v příkladech vykazují tyto charakteristiky:

Produkt A:

Plnivo dosavadního typu, tvořené přírodním uhličitánem vápenatým typu křídý, mleté a sušené, neošetřené, o středním průměru zrna $0,67\ \mu\text{m}$, měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu $11\ \text{m}^2/\text{g}$, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

Produkt B:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu křídý, mletý a sušený, neošetřený, o středním průměru zrna $0,60\ \mu\text{m}$, měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu $19,5\ \text{m}^2/\text{g}$, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652, a se spotřebou oleje rovnou 18,75, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt C:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu urgonského vápence, mletý za mokra a sušený, neošetřený, o středním průměru zrna $0,44\ \mu\text{m}$, měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu $16,5\ \text{m}^2/\text{g}$, měřeno metodou B.E.T. podle

normy ISO 4652, a se spotřebou oleje rovnou 20, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt D:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu křídý, mletý za mokra a sušený, ošetřený použitím 3 % hmotnostních kyseliny stearové, o středním průměru zrna 0,59 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu po ošetření rovném 16 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652, a se spotřebou oleje po ošetření rovnou 16,3, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt E:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu urgonského vápence, mletý za mokra a sušený, neošetřený, o středním průměru zrna 0,58 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu 14,4 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652, a se spotřebou oleje rovnou 17,9, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt F:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu křídý, mletý za mokra a sušený, ošetřený pomocí 1 % hmotnostního stearové kyseliny, o výsledné granulometrii rovné 96 % < 1 μm a 39 % < 0,2 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5000 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu po ošetření rovném 28 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652, a se spotřebou oleje po ošetření rovnou 19,5, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt G:

Regulátor reologie podle vynálezu, tvořený přírodním uhličitánem vápenatým typu křídý, mletý za mokra a sušený, neošetřený, o specifickém povrchu 22 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652, a se spotřebou oleje rovnou 19,4, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

Produkt H:

Plnivo dosavadního typu, tvořené sráženým uhličitanem vápenatým, uváděným na trh společností Zeneca pod označením Winnofil SPT™.

Produkt I:

Plnivo dosavadního typu, tvořené přírodním uhličitanem vápenatým typu křidy, mleté za mokra a sušené, ošetřené pomocí 1 % kyseliny stearové, o středním průměru rovném 1,4 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu rovném 6 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

Produkt J:

Plnivo dosavadního typu, tvořené přírodním uhličitanem vápenatým typu křidy, mleté za mokra a sušené, ošetřené použitím 1 % hmotnostního kyseliny stearové, o středním průměru rovném 1 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, o specifickém povrchu 10 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

Produkt K:

Plnivo dosavadního typu, tvořené ošetřeným sráženým uhličitanem vápenatým, uváděným na trh společností Solvay pod označením Socal U1S2.

Příklad 1

Tento příklad se týká použití uhličitanů vápenatých jako regulátoru reologie pro přípravu plastisolů.

V těchto pokusech byla testována náhrada syntetického uhličitanu vápenatého, získaného srážením, dosavadního typu nebo sráženého uhličitanu vápenatého (PCC) specifickým přírodním uhličitanem vápenatým podle vynálezu.

Ve formulaci typu plastisolu na bázi PVC (polyvinylchloridu), neobsahující uhličitan vápenatý, byl porovnáván vliv náhrady 50 až 100 % obvykle používaného

minerálního plniva, tj. sráženého uhličitanu vápenatého, přírodním uhličitanem vápenatým mletým na velkou jemnost, podle vynálezu.

Za tím účelem se v nádobě o průměru 7 cm smísí se 75 g neplněného plastisolu testovaný uhličitan vápenatý a homogenizuje se pomocí špachtle. Poté se po dobu 2 min provádí dispergace pomocí laboratorního míchacího zařízení „Pendraulik“TM LD50, přičemž průměr dispergačního disku je 5 cm a rychlost otáčení disku je 2700 ot/min (ruční regulace v poloze 3).

Po dokončení dispergace se provádí měření viskozity pomocí zařízení „Rheomat 120“TM, což je měřicí zařízení podle normy DIN 125, při 20 °C.

Pokus č. 1:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá 20 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPTTM (produkt H), a 5 g přírodního uhličitanu vápenatého prodáváného pod označením JuraperleTM BS společností Juraweiss.

Pokus č. 2:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá 13 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPTTM (produkt H), a 12 g produktu A podle vynálezu.

Pokus č. 3:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 25 g produktu B podle vynálezu.

Pokus č. 4:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá 20 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPTTM (produkt H).

Pokus č. 5:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 10 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), a 15 g produktu D podle vynálezu.

Pokus č. 6:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 10 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), a 15 g produktu C podle vynálezu.

Pokus č. 7:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 13 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), a 12 g produktu E podle vynálezu.

Pokus č. 8:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 10 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), 5 g přírodního uhličitanu vápenatého prodávaného pod označením Juraperle™ BS společností Juraweiss a 10 g produktu D podle vynálezu.

Pokus č. 9:

Tento pokus ilustruje vynález a používá 10 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), 5 g přírodního uhličitanu vápenatého prodávaného pod označením Juraperle™ BS společností Juraweiss a 10 g produktu E podle vynálezu.

Pokus č. 10:

Tento pokus ilustruje vynález a používá pro směs se 72 g plastisolu 10 g sráženého uhličitanu vápenatého, uváděného na trh společností Zeneca pod značením Winnofil SPT™ (produkt H), 5 g přírodního uhličitanu vápenatého

prodáváného pod označením JuraperleTM BS společností Juraweiss a 13 g produktu E podle vynálezu.

Výsledky měření viskozity v závislosti na rychlosti toku podle normy DIN 125 při 20 °C jsou shrnuty v tabulkách Ia a Ib.

Tabulka Ia

k		dosav.	dosav.	vynález	dosav.	vynález
o	pokus č.	1	2	3	4	5
m	neplněný plastisol (g)	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
p	PCC (g)	20,00	13,00	-	25,00	10,00
o	Juraperle TM BS (g)	5,00	-	-	-	-
z	produkt A (g)	-	12,00	-	-	-
i	produkt B (g)	-	-	25,00	-	-
c	produkt D (g)	-	-	-	-	15,00
e	hmotnost směsi (g)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
r e o l o g i e	viskozita mPa.s	pokus	pokus	pokus	pokus	pokus
	rychlost toku s ⁻¹	1	2	3	4	5
	20	18200	17700	15200	17600	17100
	40	10040	9650	8430	9900	9650
	60	7260	7100	6280	7200	7100
	80	5890	5730	5170	5850	5700
	100	5100	4880	4390	5000	4800
	120	4490	4380	3980	4450	4350
	140	4100	4020	3550	3990	3990
	160	3780	3650	3310	3650	3650
	180	3460	3400	3110	3400	3380
	200	3320	3220	2950	3190	3170
	220	3140	3030	2780	3110	3000
	240	3000	2870	2620	2890	2820
	260	2870	2760	2520	2740	2700
	280	2760	2680	2420	2610	2600
	300	2660	2570	2350	2490	2490

Tabulka Ib

k		vynález	vynález	vynález	vynález	vynález
o	pokus č.	6	7	8	9	10
m	neplněný plastisol (g)	75,00	75,00	75,00	75,00	72,00
p	PCC (g)	10,00	13,00	10,00	10,00	10,00
o	Juraperle TM BS (g)	-	-	5,00	5,00	5,00
z	produkt C (g)	15,00	-	-	-	-
i	produkt D (g)	-	-	10,00	-	-
c	produkt E (g)	-	12,00	-	10,00	13,00
e	hmotnost směsi (g)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
r e o l o g i e	viskozita mPa.s	pokus	pokus	pokus	pokus	pokus
	rychlost toku s ⁻¹	6	7	8	9	10
	20	12700	17300	13100	12500	17000
	40	7280	9450	7600	7160	9500
	60	5360	6950	5630	5250	7030
	80	4430	5600	4850	4330	5580
	100	3820	4830	4040	3780	4800
	120	3400	4230	3600	3300	4320
	140	3110	3950	2290	3000	3790
	160	2860	3550	3040	2770	3550
	180	2680	3260	2850	2590	3280
	200	2520	3110	2680	2480	3080
	220	2400	2910	2550	2320	2950
	240	2290	2790	2430	2200	2800
	260	2190	2670	2340	2130	2710
	280	2120	2580	2250	2050	2610
	300	2040	2490	2180	1970	2490

Z tabulek je zřejmé, že použití uhličitanu vápenatého podle vynálezu umožňuje regulovat reologické chování plastisolové kompozice, i když bylo 100 % sráženého uhličitanu vápenatého nahrazeno uhličitanem vápenatým podle vynálezu.

Příklad 2

Tento příklad se týká studia klasických mechanických vlastností, dodávaných produktem F podle vynálezu, kterým je přírodní křída mletá tak, aby se dosáhlo specifického povrchu $28 \text{ m}^2/\text{g}$, směsím na bázi měkčeného PVC, v porovnání se směsmi plněnými přírodními uhličitany vápenatými, známými z dosavadního stavu techniky.

Pro každý pokus se zhotoví následující směs:

PVC „SOLVIC 239 D“, uváděný na trh společností Solvay	100
dioktylfthalát (Jayflex TM DOP od Exxon)	50
dihydrogensíran olova	1
trihydrogensíran olova	2
testované plnivo	80

Příprava kompozice:

Suché nebo „dry-blend“ směsi se připraví v adiabatickém mísiči „GUEDU“TM při 100°C po dobu 15 min. Směsi se pak želatinují na válcích o teplotě 150°C ve válcovém hnětiči. Pro všechny směsi se tato operace provádí během 12 min.

Desky $90 \times 90 \times 2 \text{ mm}$ pak byly formovány při 160°C po přehřátí formy po dobu 3 min a aplikací tlaku po dobu 2 min před ochlazením pomocí stlačovacího lisu.

Z těchto desek byla vyseknuta zkušební tělíska potřebná ke stanovení mechanických vlastností.

Testované uhličitany vápenaté:

Pokus č. 11:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá přírodní křidu, ošetřenou 1 % kyseliny stearové, o specifickém povrchu $6 \text{ m}^2/\text{g}$, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652 (produkt I).

Pokus č. 12:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá přírodní křídou, ošetřenou 1 % kyseliny stearové, o specifickém povrchu 10 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652 (produkt J).

Pokus č. 13:

Tento pokus ilustruje vynález a používá produkt F podle vynálezu.

Mechanické vlastnosti se hodnotí dynamometrickými zkouškami (odolnost proti přetržení, tažnost, modul 100 %), prováděnými s použitím zařízení InstronTM podle normy ISO 37, při teplotě 23 °C a pro rychlost odtahování 10 cm/min.

Odpor proti natržení se pak stanoví metodou podle normy ISO R-34 a tvrdost Shore C metodou podle normy ISO 868.

Výsledky těchto měření mechanických vlastností jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II.

pokus č.	dosav. stav	dosav. stav	vynález
	11	12	13
odolnost proti přetržení (daN/cm ²)	128	130	136
tažnost (%)	300	260	172
modul 100 % (daN/cm ²)	83	106	127
odpor proti natržení ASTM-C (daN/cm)	47	56	58
tvrdost Shore C při 15 s (daN/cm)	60	64	74

Z tabulky je zřejmé, že získané mechanické vlastnosti jsou výborné a lepší než vlastnosti dosahované u mletých přírodních uhličitánů vápenatých, avšak se specifickým povrchem mimo rozsah vynálezu.

Vynález tak umožňuje optimalizovat formulace v závislosti na preferované mechanické vlastnosti.

Příklad 3

Tento příklad se týká použití uhličitánů vápenatých jako regulátoru reologie pro přípravu elastomeru na bázi přírodního a syntetického kaučuku.

Tento příklad se pokusil zhodnotit vliv specifického povrchu mleté přírodní křídý podle vynálezu na vlastnosti směsí na bázi přírodních a syntetických kaučuků v porovnání se sráženým uhličitánem vápenatým podle dosavadního stavu techniky.

Za tím účelem byla pro každý z pokusů 14 a 15 zhotovena následující směs:

přírodní kaučuk (smoked sheets, kvalita RSS 1)	100
kaučuk SBR (styren-butadien, Cariflex TM 1502 od Shell)	40
oxid zinečnatý (kvalita sníh) od Vieille Montagne	5
kyselina stearová	2
síra	1,5
N-cyklohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Vulcafor TM CBS od Vulnax)	1
tetramethylthiuramdisulfid (Vulkacit TM DTMT od Bayer)	0,5
testovaný uhličitán vápenatý	100

Pokus č. 14:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá srážený uhličitán vápenatý, uváděný na trh společností Solvay pod názvem Socal U182 (produkt K).

Pokus č. 15:

Tento pokus ilustruje vynález a používá produkt F podle vynálezu.

Tyto dva pokusy se provádějí následujícím způsobem:

Základní čistá pryžová směs se připraví postupným zabudováním různých složek kromě uhličitánu vápenatého obvyklou metodou ve válcovém mísiči s regulovanou teplotou, mísením po dobu 10 min (tření 1/1,4) při 60 °C.

Z této základní směsi byly odebrány dva vzorky, do nichž byly zabudovány testované uhličitany vápenaté mísením při 60 °C po dobu 12 min.

Po stanovení optima vulkanizace při 155 °C pomocí reometru Monsanto byly lisovány desky a vulkanizovány za tohoto optima pro provedení měření mechanických vlastností stejným postupem jako v předchozích pokusech.

Výsledky těchto měření mechanických vlastností jsou shrnuty v tabulce III.

Tabulka III.

pokus č.	dosav. stav	vynález
	14	15
optimum vulkanizace při 155 °C	5 min 15 s	5 min
přetržení (daN/cm ²)	119	109
modul 300 % (daN/cm ²)	41	39
prodloužení %	500	485
natržení ASTM-C (daN/cm)	23	26
tvrdost Shore A (15 s)	61	61

Z tabulky je zřejmé, že produkt podle vynálezu snižuje dobu procesu (optimum vulkanizace) stejně jako vlastnosti odporu proti natržení.

Dále se provedou pokusy č. 16, 17 a 18 s použitím následující formulace:

kaučuk SBR (styren-butadien, Cariflex TM 1502 od Shell)	40
přírodní kaučuk (smoked sheets, kvalita RSS 1)	60
oxid zinečnatý (kvalita sníh) od Vieille Montagne	5
kyselina stearová	2
síra	2
N-cyklohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Vulcafor TM CBS od Vulnax)	0,9
diorthotolylguanidinový urychlovač (Vulcafor TM DOTG od Vulnax)	0,3
testovaný uhličitan vápenatý	100

Pokus č. 16:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá srážený uhličitan vápenatý, uváděný na trh společností Solvay pod názvem Socal U182 (produkt K).

Pokus č. 17:

Tento pokus ilustruje dosavadní stav a používá uhličitán vápenatý typu křidy, mletý za mokra a sušený, ošetřený, o středním průměru rovném 1,4 μm , měřeno pomocí přístroje Sédigraph 5100 společnosti Micromeritics, a o specifickém povrchu rovném 10 m^2/g , měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652 (produkt J).

Pokus č. 18:

Tento pokus ilustruje vynález a používá produkt G podle vynálezu.

Z této základní směsi, vyrobené stejným postupem jako v předchozím pokusu, byly odebrány tři vzorky, do nichž byl zabudován testovaný uhličitán vápenatý mícháním při 60 °C po dobu 12 min.

Po stanovení optima vulkanizace byly lisovány desky a vulkanizovány za tohoto optima za účelem změření mechanických vlastností stejným postupem jako v předchozích postupech.

Výsledky těchto měření mechanických vlastností jsou shrnuty v tabulce IV.

Tabulka IV.

pokus č.	dosav. stav	dosav. stav	vynález
	16	17	18
optimum vulkanizace při 150 °C	23 min 30 s	16 min 45 s	11 min
odolnost proti přetržení (daN/cm^2)	122	132	132
modul 100 % (daN/cm^2)	16,5	20	20
prodloužení %	695	715	695
odpor proti natržení ASTM-C (daN/cm)	23	28	28
tvrdost Shore A (15 s; daN/cm)	51	50	50

Je zřejmé, že produkt podle vynálezu zlepšuje dobu procesu (optimum vulkanizace) a většinu mechanických vlastností.

Příklad 4

Byla provedena druhá série pokusů (pokusy č. 19 a 20) na přírodním kaučuku, plněném v množství 40 pcr minerálním plnivem, s touto základní formulací:

přírodní kaučuk (smoked sheets, kvalita RSS 1)	100
kumaronová pryskyřice 60/70	5,6
kalafunová pryskyřice	3
oxid zinečnatý (kvalita sníh) od Vieille Montagne	40
kyselina stearová	0,5
olej	4,3
benzothiazylsulfidový urychlovač (Vulcafor™ MBTS od Vulnax)	1
difenylguanidinový urychlovač (Vulcafor™ DPG od Vulnax)	0,36
testovaný uhličitan vápenatý	100

Testované uhličitany vápenaté jsou:

Pokus č. 19:

Srážený uhličitan vápenatý (produkt K) v tomto pokusu, který ilustruje dosavadní stav.

Pokus č. 20:

Přírodní uhličitan vápenatý podle vynálezu (produkt G) v tomto pokusu, který ilustruje vynález.

Výsledky měření mechanických vlastností, prováděných stejným postupem jako v následujících pokusech, jsou shrnuty v tabulce V.

Tabulka V.

pokus č.	dosav. stav	vynález
	19	20
optimum vulkanizace při 150 °C	7 min 15 s	8 min 15s
odolnost proti přetržení (daN/cm ²)	246	246
modul 300 % (daN/cm ²)	32	31
prodloužení %	710	710
tvrdost Shore A (15 s; daN/cm)	45	46,5

Je zřejmé, že produkt podle vynálezu umožňuje získávat ekvivalentní hodnoty mechanických vlastností, i když je veškeré množství sráženého uhličitanu vápenatého nahrazeno přírodním uhličitanem vápenatým.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Regulátor reologie, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu řádově 14 až 30 m²/g, přednostně řádově 16 až 24 m²/g a výhodně řádově 20 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

2. Regulátor reologie podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu 14,4 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

3. Regulátor reologie podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu 16 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

4. Regulátor reologie podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu 16,5 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

5. Regulátor reologie podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu 22 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

6. Regulátor reologie podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, mletý na velkou jemnost, o specifickém povrchu 28 m²/g, měřeno metodou B.E.T. podle normy ISO 4652.

7. Regulátor reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitán vápenatý, ošetřený pomocí alespoň jedné mastné kyseliny obsahující 10 až 24 uhlíkových atomů nebo její soli, vybrané ze solí vápníku, hořčíku, zinku nebo jejich směsi, výhodně pomocí kyseliny stearové nebo její vápenaté soli v poměru řádově 0,01 až 5 % hmotn.

8. Regulátor reologie podle nároku 7, vyznačující se tím, že se jedná o přírodní uhličitan vápenatý, ošetřený pomocí alespoň jedné mastné kyseliny obsahující 10 až 24 uhlíkových atomů nebo její soli, vybrané ze solí vápníku, hořčíku, zinku nebo jejich směsi, výhodně pomocí kyseliny stearové nebo její vápenaté soli v poměru řádově 1 až 4 % hmotn.

9. Regulátor reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že vykazuje spotřebu oleje vyšší než 16, měřeno podle normy ISO 787-V (Rub-out method).

10. Použití regulátoru reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 pro přípravu tmelů, lepidel nebo plastisolů.

11. Použití regulátoru reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 pro přípravu kaučuků.

12. Použití disperzí nebo suspenzí přírodního uhličitanu vápenatého mletého na velkou jemnost podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 v organickém prostředí jako regulátoru reologie pro přípravu tmelů nebo nátěrů, lepidel nebo plastisolů.

13. Použití disperzí nebo suspenzí přírodního uhličitanu vápenatého mletého na velkou jemnost podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 v organickém prostředí jako regulátoru reologie pro přípravu kaučuků.

14. Plastisol, vyznačující se tím, že zahrnuje regulátor reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 9.

15. Kaučuk, vyznačující se tím, že zahrnuje regulátor reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 9.

16. Tmel, nátěr nebo lepidlo, vyznačující se tím, že zahrnuje regulátor reologie podle kteréhokoli z nároků 1 až 9.

17. Tmel, nátěr nebo lepidlo podle nároku 16, vyznačující se tím, že zahrnuje navíc polyurethan se silanovými koncovými skupinami a změkčovaadlo ftalátového typu.

18. Tmel, nátěr nebo lepidlo podle kteréhokoli z nároků 16 a 17, vyznačující se tím, že zahrnuje navíc jednu nebo několik přísad vybraných mezi jemně mletou silikou jako thixotropním prostředkem, bělícím činidlem jako TiO_2 , UV stabilizátory, prostředky podporujícími adhesi, katalyzátory jako dibutylcindilaurát a dehydratačními činidly jako silan.