

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 10.01.2002

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 12.01.2001

(31) Číslo prioritní přihlášky: 2001/0100365

(33) Země priority: FR

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.11.2003
(Věstník č. 11/2003)

(86) PCT číslo: PCT/IB02/00900

(87) PCT číslo zveřejnění: WO02/055596

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1819

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 9/04

C 08 K 9/06

C 09 C 3/08

C 09 C 3/12

(71) Přihlašovatel:

OMYA AG, Oftringen, CH;

(72) Původce:

Hoppler Hans Ulrich, Rothrist, CH;

Ochsner Edwin, Vordemwald, CH;

Frey Daniel, Safenwil, CH;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob úpravy minerálního plniva
polydialkylsiloxanem a mastnou kyselinou, takto
získaná hydrofobní plniva a jejich aplikace v
polymerech pro prodyšné fólie**

(57) Anotace:

Při způsobu úpravy minerálního plniva pro dodání hydrofobní povahy a umožnění jeho inkorporace do polymerů se provede úprava povrchu plniva, přičemž první etapa (předúprava) zahrnuje úpravu nejméně jedním polydialkylsiloxanem a druhá etapa zahrnuje úpravu nejméně jednou mastnou kyselinou s více než 10 atomy uhlíku a přičemž se obě etapy mohou provést současně. Dále jsou popsána takto získaná plniva a jejich použití v polymerech pro výrobu prodyšných folií.

CZ 2003 - 1819 A3

27.08.03

Způsob úpravy minerálního plniva polydialkylsiloxanem a mastnou kyselinou, takto získaná hydrofobní plniva a jejich aplikace v polymerech pro prodyšné folie

Oblast techniky

Tento vynález se týká technické oblasti upravených minerálních plniv, zvláště upravených uhličitanů, jmenovitě uhličitanů vápenatých, a jejich užití v průmyslu.

Specifičtěji se tento vynález týká úpravy těchto plniv s cílem učinit je hydrofobními a vnést je do polymerů například při výrobě folií, zejména "prodyšných" folií, které jsou použity například ve výrobcích jako jsou plenkové kalhotky a podobné výrobky.

Pro tyto uvedené průmyslové aplikace je nutné vyrábět minerální plniva, zvláště uhličitan vápenatý s vynikající hydrofobností a schopností odpuzovat vodu a vodné tekutiny, která by bylo možno vmísit či „kompaundovat“ do vhodných polymerů, obecně polyolefinů nebo do směsí a kombinací polyolefinů.

Folie označované jako „prodyšné“ jsou odborníkům ve výše uvedených aplikačních oborech dobře známy, stejně jako vlastnosti, jež se od nich vyžadují.

Zvláště je známo, že také musí mít velmi dobrou propustnost pro vodní páru (což odpovídá označení folie jako "prodyšná"). Soudí se, že přimíchané plnivo zejména po provedeném jedno- nebo dvouosém protahování přispívá k tvorbě mikropórů, jež zlepšují tuto vlastnost prodyšnosti a propustnosti pro vodní páru.

Z těchto důvodů musí být charakteristický poměr částice plniva blízký 1 (poměr délka/střední průměr). Plnivo nesmí obsahovat hrubé částice, zejména ne s rozměry nad asi 10 mikrometrů, přičemž je horní granulometrická hranice („top cut“) pod 10 mikrometrů, a plnivo smí případně obsahovat jen malý podíl s ekvivalentním kulovým průměrem pod 0,5 mikrometrů, což

znamená, že specifický povrch BET plniva musí být nižší než $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Je samozřejmé, že všechny uvedené úpravy musí být v souladu s platnými předpisy.

U většiny aplikací, pro něž je tento druh výrobků určen je též třeba, aby vmíchané plnivo neohrozilo schopnost plastové folie nechat se jedno- nebo dvouosově protahovat. Rovněž je nutné, nemají-li vzniknout předvídatelné problémy s dávkováním při vnášení do polymeru, aby plnivo mělo dobré tokové vlastnosti. Přirozeně je též třeba, aby se plnivo mohlo snadno mísit s polymerem a rovnoměrně se v polymerní matrici dispergovalo, protože jinak by finální folie nebyla homogenní. Při vnášení do polymeru nesmí upravené plnivo uvolňovat plynné látky, které by se ve folii projevovaly defektními a mechanicky nehomogenními místy.

Též je třeba, aby úprava neovlivňovala barevnou jednotnost získané folie a tak umožňovala vznik folie bez skvrn a mramorování.

Je zřejmé, že problémy a nároky spojené s úpravou takových plnidel jsou četné a složité a někdy i protichůdné.

Dosavadní stav techniky

V této problémové oblasti jsou známy uhličitany vápenaté upravené kyselinou stearovou. Lze uvést například práci R. Rothona, "Particulate-Filled Polymer Composites", Longman, Harlow, 1995, kap.4.

Též jsou známa plniva upravená silany (E. P. Plueddemann, Silane coupling agents, Plenum Press, New York, 1982.

Rovněž jsou známa plniva upravená organopolysiloxany s vazbami H-SiO- (patent EP 0 257 423), který však neumožňuje získat plniva použitelná v oboru uvedených prodyšných folií.

Rovněž jsou známa plniva upravená nejdříve kyselinou

stearovou a potom siloxanem, ale pro zcela odlišná použití.

Kromě toho dnešní úpravy silanem vedou k uvolňování methanolu.

Například článek "NMR Spectroscopic Investigations on the Hydrolysis of Functional Trialkoxysilanes" uveřejněný v Zeitung für Naturforschung, 54b, ss. 155-164 (1999) popisuje uvolňování methanolu.

Patent WO 99/61521 popisuje uhličitán povrchově upravený za účelem lepší hydrofobnosti. Úprava používá kyselinu stearovou podobně jako v patentu WO 99/28050.

Patent WO 96/26240 popisuje plniva impregnovaná pro ohnivzdornost v důsledku úpravy mastnou kyselinou buď samotnou nebo nejdříve mastnou kyselinou a potom derivátem siloxanu. Předpokládanou aplikační oblastí jsou užití, při kterých polymery mají být nehořlavé.

Patent JP 57 182 364 popisuje plniva užitá pro stavební materiály jako pláště fasád, přičemž tyto pláště jsou vodotěsné a obsahují jednak syntetickou pryskyřici, jednak plnivo upravené ohnivzdorným činidlem. Pryskyřice jsou deriváty vinylacetátu nebo kopolymery akrylátů-vinylacetát, jež nelze orientovat ani jedno- ani dvousově a jež nejsou určeny pro prodyšné folie. Plnivo může být ve velkých částicích s granulometrií do 100 mikrometrů. Úprava se v tomto případě provádí kyselinou stearovou a methylcelulózou na akrylové pryskyřici.

Též je znám patent WO 98/29481, který popisuje prodyšné folie ("breathable films") a který jako plnivo obsahuje uhličitán vápenatý. Na tento dokument se lze obrátit pokud jde o obecné informace týkající se vlastností folií označovaných jako prodyšné folie. Pokud jde o plnivo, tento dokument uvádí pouze to, že se může upravovat mastnou kyselinou jako je kyselina stearová a behenová pro usnadnění reologických vlastností volně loženého plniva a jeho dispergaci v polymerní matici.

Patent JP 52 39377 popisuje použití stearinu pro

přípravu plniv s cílem dosáhnout lepších fyzikálních vlastností pryskyřičné matrice.

Patent WO 00/12434 popisuje použití sušidla, jmenovitě CaO, pro přípravu plniv umožňujících získat prodyšné folie vhodné pro uživatele.

Starší patentové spisy věnované prodyšným foliím tedy nabízejí úpravu kyselinou stearovou nebo sušícími prostředky typu CaO. Kyselina stearová se pro úpravu plnidel užívala rovněž, ale ve zcela odlišných aplikacích. Též se užívalo kombinace mastné kyseliny a silanu.

Ze starších patentových spisů tedy nevyplyvá žádná tendence vytvářet "povlak" s výjimkou úpravy plniva samotnou mastnou kyselinou nebo kombinací mastné kyseliny a silanu.

Proto existuje trvalá snaha a tím i značná a uznávaná potřeba zlepšit prodyšné folie a zejména získat folie bez mramorování a bez míst prostých plniva, stejně jako zlepšit upravené plnivo, jež tyto folie obsahují.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu úpravy minerálních plnidel s cílem dodat jim hydrofobní povahu a tím umožnit jejich inkorporaci do polymerů, s jejichž pomocí se vyrábějí folie označované jako "prodyšné folie", zvláště polyolefinové folie, který spočívá v tom, že se úprava povrchu plniva provede ve dvou etapách, přičemž první etapa (předúprava) zahrnuje úpravu nejméně jedním polydialkylsiloxanem a druhá etapa zahrnuje úpravu nejméně jednou mastnou kyselinou s více než 10 atomy uhlíku, a přičemž obě etapy se mohou provést současně.

Vynález se tedy týká způsobu úpravy výše uvedených minerálních plnidel spojujícího překvapujícím způsobem nejdříve předúpravu polydialkylsiloxanem s následující úpravou mastnou kyselinou jako je kyselina stearová.

Spojení těchto dvou úprav v uvedeném pořadí má za

27.05.03

následek pozoruhodný soubor vlastností, jež budou ukázány v dalším, přičemž mezi oběma činidly použitými pro úpravu dochází k synergickému efektu.

V praxi se nejdříve vnáší polydialkylsiloxan jako první a bezprostředně potom mastná kyselina.

V určitých případech by nicméně bylo možno uskutečnit oba přídavky činidel současně, ale bylo by třeba zajistit, aby mastná kyselina v žádném případě nepřišla do styku s plnivem jako první.

Obecně se však dává přednost provést tuto operaci ve dvou zřetelně oddělených etapách, to znamená nejdříve přidat polydialkylsiloxan a potom mastnou kyselinu.

V celém rozsahu této přihlášky rozumí přihlašovatel pod úpravou ve dvou etapách úpravu nebo přidání obou sloučenin buď ve dvou etapách rozdělených v čase, i když s krátkou přestávkou, nebo téměř současně, pod podmínkou, že se mastná kyselina nedostane do styku s plnivem před polydialkylsiloxanem.

Vynález se provádí zvláště dokonale s přírodním uhličitánem vápenatým jako je mramor nebo kalcit nebo jejich směs.

Vynález se však aplikuje i s takovými plnivy jako je vysrážený uhličitán vápenatý, mastek, kaolin, hydroxid hořečnatý, různá plniva typu hlínky, oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, síranu barnatého, slídy, oxidu nebo hydroxidu vápenatého, oxidů hlinitých, jejich směsí a analogů.

Naopak však křída nedává dobré výsledky, což naznačuje, že pravděpodobnost úspěchu vynálezu nebyla zdaleka samozřejmá.

Ve výhodném provedení se používá polydialkylsiloxan vzorce $(R)_3-Si-O-[(R)_2-Si-O]_n-Si-(R)_3$, v němž skupina R představuje C1-C4.

Ve zvláště výhodném provedení se používá polydimethylsiloxan (PDMS), v němž skupinu R představuje radikál methyl.

Ve výhodném provedení se používá polydimethylsiloxan s kinematickou viskozitou mezi 50 a 100 000 cSt, výhodně mezi 300 cSt a 5000 cSt a velmi výhodně kolem 1000 cSt.

Nejlepší hydrofobnosti se docíluje mezi asi 700 cSt a 1300 cSt.

Jako mastné kyseliny lze užít všech mastných kyselin s více než 10 atomů uhlíku a v naprosto přednostním provedení kyseliny stearové, palmitové, behenové a jejich směsí.

Ve výhodném provedení, jež ovšem nemá limitující charakter, se realizace způsobu podle vynálezu provádí takto:

- do vysokorychlostního míchadla se vloží rozdrcené plnivo,
- při teplotě řádově 100 °C se přidává polydialkylsiloxan po dobu 5 minut a do 5 minut.
- přidá se mastná kyselina.

V této souvislosti je zřejmé, že předností polydialkylsiloxanu je, že do směsi vnáší nelepivost, takže se nelepí na stěny míchadla (ale lepí se když se polyalkylsiloxanu nepoužije).

Výše uvedený způsob je výhodně aplikovatelný pro užití mramoru, kalcitu nebo jejich směsí jako plniva, polydimethylsiloxanu jako polydialkylsiloxanu a stearinu (směs asi 65 % kyseliny stearové a 35 % kyseliny palmitové) jako mastné kyseliny s více než 10 uhlíkovými atomy.

Podle dalšího výhodného způsobu provedení se do suchého plniva vnese 100 až 2000 ppm hmotnostních polydialkylsiloxanu, výhodně 200 až 1000 ppm a naprosto přednostně kolem 500 ppm.

Podle dalšího výhodného způsobu provedení se do suchého plniva vnese 0,6 % až 1,4 % hmot. mastné kyseliny, výhodně 0,8 % až 1,2 %.

Vynález se rovněž týká výše uvedených plniv, která jsou upravena způsobem podle vynálezu.

Vynález se zvláště týká plniv tohoto typu, charakterizovaných tím, že vykazují výraznou roztékavost, specifický povrch BET mezi 2 a 6 m²/g a horní granulometrickou hranici (top cut) pod 10 mikrometrů a přednostně pod 8 mikrometrů.

Termínem plnivo s výraznou roztékavostí přihlašovatel rozumí plnivo, jehož poměr úhlů sklonu R (poměr úhlu sklonu upraveného plniva k úhlu sklonu neupraveného plniva) stanovený způsobem níže uvedeným a nazývaným "hromádkovou metodou" je nižší než 0,98 nebo stejný.

V praxi se stanovení úhlu sklonu charakterizujícího roztékavost prášku provádí umístěním dávky 150 g prášku na vibrační nakládač délky 45 cm. Za konstantní vibrace nakládače nastavené na stupeň 8 se prášek posunuje a přesypá na folii za vzniku hromádky prášku, jež charakterizuje plnivo.

Úhel sklonu se nyní vypočítá podle vzorce $\tan \alpha$ = výška hromádky/poloměr hromádky. Čím menší je úhel, tím lepší je roztékavost prášku.

Vynález se ještě více týká uvedených plnidel charakterizovaných tím, že vykazují velkou hydrofobnost, to znamená že mají zákalový činitel mezi 0,9 a 1 a číslo pěnovosti mezi 0,7 a 1, přičemž se oba indexy určují způsobem popsaným v dalším a nazývaným pěnovou metodou (whizzing method), a přičemž vykazují malou nasákavost, což znamená nasákavost 0,42 mg/m² nebo nižší, kterou měříme způsobem uvedeným v dalším a jež se nazývá způsob stanovení nasákavosti (moisture pick-up method).

Při stanovení hydrofobnosti plniva podle vynálezu spočívá tak zvaná pěnová metoda ve vnesení 0,5 g vzorku, jehož hydrofobnost se určuje, do třepačky obsahující 3 ml demineralizované vody. Po 5 sekundách třepání při 2000 ot/min se určí zákal stanovený pomocí spektrometrie v UV a viditelném světle na škále dělené v rozpětí 0 do 1. Zákalový činitel 0 odpovídá zakalenému supernatantu a

zákalový činitel 1 odpovídá čiré vodě zcela bez zákalu.

Ve druhé etapě se k rozpuštěnému vzorku během 5 sekund přidá při rychlosti třepání 2000 ot/min 0,5 ml chlorovodíkové kyseliny v koncentraci 18 % hmot.

Účinkem chlorovodíkové kyseliny se vyvíjí oxid uhličitý. Při hydrofobnosti vzorku v hodnotě 0 v jedné krajní poloze škály silný účinek chlorovodíkové kyseliny vyvolá silné uvolňování oxidu uhličitého, což vede ke vzniku pěny odpovídající číslu pěnivosti 0, zatím co vzorek zcela hydrofobní z opačné polohy škály neuvolňuje žádný oxid uhličitý a proto nevytváří žádnou pěnu, takže číslo pěnivosti je 1.

Níže popsany způsob měření nasákavosti a také označovaný "moisture pick-up method" se zakládá na měření přírůstku hmotnosti testovaného práškového vzorku, který se nejdříve na 5 hodin umístí do prostředí s relativní vlhkostí 10 % při teplotě okolí a potom na 2 hodiny do prostředí s relativní vlhkostí 90 %.

Při znalosti specifického povrchu BET zkoušeného vzorku můžeme potom stanovit množství vody absorbované jednotkou povrchu v g/m^2 .

Vynález se rovněž týká všech aplikací těchto upravených plnidel v celém průmyslu, zejména v oborech, v nichž se požaduje hydrofobní charakter plniva.

Plniva upravená podle vynálezu se mohou výhodně vnášet do polyolefinů samotných nebo ve směsích, přičemž se tyto polyolefiny mohou zvolit mezi následujícími (aniž by byl výčet úplný): lineární polyethylen s nízkou hustotou, polyethylen s nízkou hustotou, polyethylen s vysokou hustotou, polypropylen a jejich směsi.

Inkorporace (vmíchání) plniva do polyolefinu nebo do vhodné směsi polyolefinů se provádí na známých zařízeních a způsoby známými odborníkům.

Rovněž se lze o prodyšné folii obsahující plniva (zvláště o jejím jedno- a dvouosém protahování) poučit v patentu WO 98/29481, který se zabývá v širším smyslu

stejnou aplikací.

Vynález se v praxi též zabývá způsobem výroby folie označované jako "prodyšná" folie z polyolefinu, který obsahuje nejméně jedno minerální plnivo výše uvedeného typu a vyznačující se tím, že se uvedené plnivo upravilo způsobem rovněž výše popsáním.

Podle vynálezu se vyrábějí předsměsi ("compounds") obsahující 20-80 % hmot. upraveného plniva z celkové hmotnosti, výhodně 45 % až 60 % hmot. a zvláště přednostně kolem 50 % hmot.

Podle výhodného způsobu provedení se tato folie podrobuje jedno- nebo dvouosému protahování ("orientaci").

Vynález se též týká výrobků obsahujících nejméně jednu podobnou folii, zejména výrobků absorbujících vodu a vodné kapaliny jako jsou plenkové kalhotky a podobné výrobky.

Výroba takových výrobků je odborníkům dobře známa stejně jako způsoby protahování folie.

Vynález se rovněž týká takto získaných folií neprotahovaných, i po jedno- nebo dvouosém protahování.

Vynález se též týká předsměsí z polyolefinu nebo polyolefinů a upraveného plniva nebo plniv podle tohoto vynálezu, to znamená před zpracováním na folii.

Vynález se specifičtěji týká uvedených předsměsí vyznačujících se tím, že mají objemový tavný index MVR (melt volume-flow rate) vyšší než $6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ (teplota 190°C , vsádka 5 kg, průvlek o průměru 2,095 mm) při měření podle normy ISO 1133, a zvýšenou tepelnou stabilitu, to znamená tepelnou stabilitu vyjádřenou délkou neodbarveného pásku nad 20 cm nebo vyšší při stanovení níže uvedenou páskovou metodou.

Způsob stanovení tepelné stability začíná umístěním předsměsí ve formě granulí ve vytlačovacím stroji a vytlačení tyče. Tato tyč předsměsí se umístí v peci (typ Mathis ThermotesterTM od firmy Werner Mathis AG) vyhřáté

na 220 °C. Tyč se po vnesení do pece posunuje ven z pece rychlostí 0,883 mm/min. Potom se změří délka tyče, když na ní nedošlo ke změně barvy. Čím je tyč delší, tím je předsměs tepelně stálější.

Vynález se konečně týká samotných folií obsahujících nejméně jedno plnivo upravené podle vynálezu.

Vynález se ještě specifičtěji týká uvedených folií vyznačujících se tím, že to jsou prodyšné folie s indexem mramorování též nazývaným "mottling index" pod 10 při měření způsobem popsáním v dalším a označovaným jako způsob měření mramorování s použitím prohlížečky.

Tento index mramorování se definuje jako bezrozměrné číslo měřící nepravidelnosti na povrchu struktury vzorku. Nízká hodnota tohoto čísla znamená povrch velmi homogenní struktury.

Za účelem měření se pomocí lepidla upevní vzorek testované folie (délka 20 cm, šířka 15 cm, tloušťka 20 mikrometrů) na list černého papíru formátu A4 podle DIN s indexem mramorování 2,01.

Takto připravený vzorek se umístí v barevném snímači (PowerLook™ III od firmy UMAX™ Systems GmbH) pro získání optických informací snímáním optických obrazců povrchu vzorku. Je třeba poznamenat, že se vzorek musí nejdříve vizualizovat na obrazovce, aby bylo možno zvolit oblast bez záhybů a aby nedošlo ke zkreslení výsledků nedokonalou přípravou vzorku.

Údaje charakterizující snímané obrazce jsou v dalším přeneseny do počítače vybaveného grafickým systémem SVGA a analyzátozem zobrazení PapEye™ od firmy ONLY Solutions GmbH pro získání hodnot indexu mramorování, který se též nazývá "mottling index".

Dále se vynález týká všech výrobků z polyolefinu obsahujících nejméně jedno takové plnivo, i když mají jinou formu než folii.

Vynález se rovněž týká všech aplikací těchto folií a výrobků ve všech průmyslových oborech, zvláště v těch

oborech, v nich že vyžaduje hydrofobní charakter plniva a dobrá opakovaná dispergovatelnost.

Vynález umožní pochopit následující popis a níže uvedené příklady, které nemají omezující funkci.

Příklady provedení vynálezu

PŘÍKLAD 1

Tento příklad se týká způsobu úpravy podle vynálezu mramoru s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru při horní granulometrické hranici 8 mikrometru a se specifickým povrchem BET 4 m²/g v pokusech č. 1 až 7.

Za tímto účelem se provádí měření výše uvedenými způsoby pro různé následující pokusy tohoto příkladu a to:

- pro případ minerálního plniva roztékavost, hydrofobnost a nasákavost;
- pro případ předsměsi MVR a tepelná stabilita;
- pro případ folie index mramorování (mottling).

Pokus č. 1

Tento pokus je slepý pokus a používá neupravený mramor.

Toto neupravené plnivo má úhel sklonu 40°, zákalový činitel 0, číslo pěnivosti 0 a nasákavost 0,95 mg/m².

Předsměs (compound) obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. lineárního polyethylenu s nízkou hustotou s MVR 15,4 cm³/10 min. měřené normou ISO 1133, a 0,3 % hmot. tepelného stabilizátoru.

Získaná předsměs má MVR 5,2 cm³/10 min a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 10 cm.

Folie z takto získané předsměsi se připravuje na výrobní lince typu "cast film" (litá folie).

Válec vytlačovacího stroje má teplotu řádově 240-250 °C a zařízení na protahování "stretching unit" má teplotu 80 °C.

Rychlost vstupu folie na první válec zařízení na protahování je 20 m/g, a rychlost opuštění posledního válce zařízení na protahování je 40 m/min.

Index mramorování (mottling) získané folie je 31,2.

Pokus 2

Tento pokus ilustruje starší patent a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometrů a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí 1 % hmot. stearinu.

Toto upravené plnivo má úhel sklonu 45°, zákalový činitel 1, číslo pěnivosti 0,8 a nasákavost 0,45 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 9,3 cm³/10 min. a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 23 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 21,1.

Pokus č. 3

Tento pokus ilustruje slepý pokus a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometru a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí 500 ppm hmot. hexadecyltrimethoxysilanu.

Toto upravené plnivo má zákalový činitel 0, číslo pěnivosti 0 a nasákavost 0,88 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 6,2 cm³/10 min. a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 6 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č.

1 má index mramorování (mottling) 33,3.

Pokus č. 4

Tento pokus ilustruje starší patent a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometrů a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí nejdříve 1 % hmot. stearinu a potom 500 ppm hmot. téhož silanu jako v předchozím pokusu.

Toto upravené plnivo má zákalový činitel 1, číslo pěnivosti 0,75 a nasákavost 0,43 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 9,5 cm³/10 min. a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 23 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 21,0.

Pokus č. 5

Tento pokus ilustruje slepý pokus a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometru a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí 500 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt.

Toto upravené plnivo má zákalový činitel 0, číslo pěnivosti 0 a nasákavost 0,80 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 6,1 cm³/10 min a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 6 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 29,7.

Pokus č. 6

Tento pokus ilustruje vynález a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometru a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí nejdříve 500 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt a potom pomocí 1 % stearinu..

Toto upravené plnivo vykazuje úhel sklonu 36° a charakteristický poměr R je 0,9, má zákalový činitel 1, číslo pěnivosti 0,8 a nasákavost 0,39 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 9,2 cm³/10 min. a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 23 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 7,6.

Pokus č. 7

Tento pokus ilustruje vynález a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 8 mikrometru a se specifickým povrchem BET 4 m²/g upravený pomocí 500 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt a pomocí 1 % stearinu použitých současně.

Toto upravené plnivo vykazuje úhel sklonu 36° jehož charakteristický poměr R je 0,9, má zákalový činitel 1, číslo pěnivosti 0,9 a nasákavost 0,42 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 9,4 cm³/10 min a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 20 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže

pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 7,8.

Pokus č. 8

Tento pokus ilustruje vynález a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 2,5 mikrometru, horní granulometrickou hranicí 10 mikrometru a se specifickým povrchem BET 2,4 m²/g upravený pomocí 300 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt a potom pomocí 0,6 % stearinu.

Toto upravené plnivo vykazuje úhel sklonu 34° jehož charakteristický poměr R je 0,85, má zákalový činitel 0,9, číslo pěnivosti 0,8 a nasákavost 0,42 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1, a vykazuje MVR 9,7 cm³/10 min a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 20 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 9,9.

Pokus č. 9

Tento pokus ilustruje vynález a užívá sražený uhličitan vápenatý s průměrnou velikostí zrna 1,4 μm, horní granulometrickou hranicí 7 μm a se specifickým povrchem BET 5,3 m²/g upravený pomocí nejdříve 500 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt a pak pomocí 1,3 % stearinu.

Toto upravené plnivo vykazuje úhel sklonu 36°, jehož charakteristický poměr R je 0,9, má zákalový činitel 0,95, číslo pěnivosti 0,9 a nasákavost 0,37 mg/m².

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1 a vykazuje MVR 9,1 cm³/10 min a délku vyjadřující tepelnou

stabilitu 22 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 9,1.

Pokus č. 10

Tento pokus ilustruje vynález a užívá mramor s průměrnou velikostí zrna 1,8 μm , horní granulometrickou hranicí 8 μm a se specifickým povrchem BET 4 m^2/g upravený pomocí nejdříve 500 ppm hmot. polydimethylsiloxanu s kinematickou viskozitou 1000 cSt a pak pomocí 1,2 % kyseliny behenové.

Toto upravené plnivo vykazuje úhel sklonu 36° , jehož charakteristický poměr R je 0,9, má zákalový činitel 1, číslo pěnivosti 0,9 a nasákavost 0,40 mg/m^2 .

Předsměs obsahuje 50 % hmot. minerálního plniva, 49,7 % hmot. téhož polymeru jako v pokusu č. 1 a 0,3 % hmot. téhož tepelného stabilizátoru jako v pokusu č. 1 a vykazuje MVR 9,2 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ a délku vyjadřující tepelnou stabilitu 23 cm.

Folie připravená ze získané předsměsi za těchže pracovních podmínek a z těchže materiálů jako v pokusu č. 1 má index mramorování (mottling) 8,4.

Lze pozorovat, že pokus č. 3 užívající silanu a bez kyseliny stearové vede k silnému uvolňování methanolu (množství nad 1500 ppm obj.) na rozdíl od pokusů č. 6 až 10 podle vynálezu.

Ke stejnému uvolňování methanolu dochází v pokusu č. 4 když se kombinuje stearová kyselina a silan.

Množství methanolu uvolněného při úpravě se měří pomocí zařízení Tube DrägerTM 81 01 631 podle návodu k použití společnosti Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck, SRN, z listopadu 1999 (5. vydání).

Všechny výsledky získané v těchto pokusech jsou shrnuty v následující tabulce 1.

Tabulka 1

	Pokus č.	Slepý pokus	Starší způsob	Slepý pokus	Starší způsob	Slepý pokus	Vynález	Vynález	Vynález	Vynález	Vynález
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Způsob	Úprava	-	1 % stearinu	0,05 % silanu	1 % stearinu + 0,05 % silanu	0,05 % PDMS	0,05 % PDMS + 1 % stearinu	0,05 % PDMS + 1 % stearinu současně	0,03 % PDMS + 0,6 % stearinu	0,05 % PDMS + 1,3 % stearinu	0,05 % PDMS + 1,2 % kyselin behenové
Plnivo	"Whizzing method": a) základový činitel	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	0,9	0,95	1,0
"	b) číslo pěnovosti	0,0	0,8	0,0	0,75	0,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
"	Nasákavost mg/m ²	0,95	0,45	0,88	0,43	0,80	0,39	0,42	0,42	0,37	0,40
Předsměs	MVR (cm ³ /10 min.)	5,2	9,3	6,2	9,5	6,1	9,2	9,4	9,7	9,1	9,2
"	Tepelná stabilita (cm)	10	23	6	23	6	23	20	20	22	23
Folie	Index mramorování	31,2	21,1	33,3	21,0	29,7	7,6	7,8	9,9	9,1	8,4

Poznámka: PDMS = polydimethylsiloxan

27.03.03

Z tabulky vyplývá, že pouze pokusy podle vynálezu vedou současně k získání folií s indexem mramorování (mottling) nižším než 10, stejně jako ke vzniku plniv se silně hydrofobní povahou charakterizovanou zákalovým činitelem 0,9 - 1 a číslem pěnivosti mezi 0,7 a 1, s malou nasákavostí pod $0,45 \text{ mg/m}^2$ měřenou výše popsaným způsobem, a rovněž ke vzniku předsměsí s objemovým tavným indexem MVR vyšším než $9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ (při teplotě 190°C , vsádce 5 kg, průvlaku o průměru 2,095 mm) měřeným podle normy ISO 1133, a ke zvýšené tepelné stabilitě, to jest tepelné stabilitě vyjádřené podle výše uvedeného způsobu délkou neodbarveného pásu větší než 20 cm nebo stejnou.

Vynález rovněž pokrývá všechny způsoby realizace a všechny aplikace přímo dosažitelné pro odborníky na základě četby této přihlášky, jejich vlastních znalostí a případně i jednoduchých rutinních pokusů.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob úpravy minerálních plniv pro dodání hydrofobní povahy a umožnění jejich inkorporace do polymerů, s jejichž pomocí se vyrábějí folie označované jako "prodyšné", zvláště polyolefinové folie, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve dvou etapách provede úprava povrchu plniva, přičemž první etapa (předúprava) zahrnuje úpravu nejméně jedním polydialkylsiloxanem a druhá etapa zahrnuje úpravu nejméně jednou mastnou kyselinou s více než 10 atomy uhlíku a přičemž se obě etapy mohou provést současně.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bude možno přidávat obě činidla současně, pokud se spolehlivě zajistí, aby mastná kyselina nikdy nepřišla do styku s plnivem jako první.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bude možno přidat polydialkylsiloxan jako první a mastnou kyselinu bezprostředně potom.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se úprava provede ve dvou oddělených etapách, tedy že se přidá polydialkylsiloxan a potom se přidá mastná kyselina.

5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se upravují plniva jako mramor a kalcit nebo jejich směs.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se upravují plniva jako srážený uhličitan vápenatý, mastek, kaolín, hydroxid hořečnatý, hlínka, oxid křemičitý, oxid hlinitý, síran barnatý, slída, oxid vápenatý, oxid hlinitý a jejich

směsi.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije polydialkylsiloxan vzorce $(R)_3-Si-O-[(R)_2-Si-O]_n-Si-(R)_3$, ve kterém alkylová skupina R je C1-C4.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alkylová skupina R je methylový radikál.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polydimethylsiloxan má kinematickou viskozitu mezi 50 a 100 000 cSt, výhodně mezi 300 a 5000 a ještě výhodněji asi 1000.

10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako mastná kyselina je použitelná každá mastná kyselina s více než 10 atomy uhlíku, přednostně kyselina stearová, palmitová, behenová nebo jejich směsi.

11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se provádí takto:

- do vysokorychlostního míchadla se vloží rozdrčené plnivo,
- při teplotě řádově 100 °C se přidává po dobu 5 minut polydialkylsiloxan a po této době 5 minut
- se přidá mastná kyselina.

12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako plnivo používá mramor nebo kalcit nebo jejich směs, jako polydialkylsiloxan se používá polydimethylsiloxan a jako mastná kyselina s více než 10 atomy uhlíku stearin.

13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se dávkuje 100 až 2000 ppm hmot. polydialkylsiloxanu z hmotnosti suchého plniva, výhodně 200 až 1000 ppm a zcela přednostně kolem 500 ppm.

14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se dávkuje 0,6 % až 1,4 % mastné kyseliny z hmotnosti suchého plniva a zcela přednostně 0,8 % až 1,2 %.

15. Minerální plniva, v y z n a č u j í c í s e t í m, že byla upravena způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 14.

16. Minerální plniva podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou vybrána ze skupiny, kterou tvoří mramor, kalcit, srážený uhličitan vápenatý, mastek, kaolín, hydroxid hořečnatý, hlínky, oxid křemičitý, oxid hlinitý, síran barnatý, slída, oxid nebo hydroxid vápenatý, oxid hlinitý nebo jejich směsi, výhodně ze skupiny, kterou tvoří mramor, kalcit a jejich směsi.

17. Minerální plniva podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vyznačují silnou roztékavostí, to znamená že vykazují poměr úhlů sklonu R stanovený tak zvanou "hromádkovou metodou" 0,98 nebo nižší, a tím, že mají specifický povrch mezi 2 a 6 m²/g a horní granulometrickou hranici "top cut" pod 10 mikrometrů a výhodně pod 8 mikrometrů.

18. Minerální plniva podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mají velkou hydrofobnost, to znamená že vykazují zákalový činitel mezi 0,9 a 1 a číslo pěnovosti mezi 0,7 a 1, přičemž se oba indexy zjišťují pěnovou metodou ("whizzing method"),

a tím, že mají slabou nasákavost, to znamená nasákavost $0,42 \text{ mg/m}^2$ nebo nižší, měřeno způsobem zvaným metoda nasákavosti nebo "moisture pick-up method".

19. Použití plniv, upravených podle nároku 18, v jakémkoli průmyslovém oboru, zejména v oborech, kde se vyžaduje hydrofobní povaha plniva.

20. Použití plniv upravených podle nároku 18 při výrobě tzv. prodyšných folií.

21. Způsob výroby „prodyšné“ folie z polyolefinu nebo polyolefinů, obsahující nejméně jedno minerální plnivo výše zmíněného typu,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené plnivo je podle nároku 18.

22. Způsob výroby podle nároku 21,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že polymerní matrice se vybere mezi polyolefiny, samotnými nebo ve směsích, přičemž se uvedené polyolefiny mohou zvolit ve skupině kterou tvoří: lineární polyethylen s nízkou hustotou, polyethylen s nízkou hustotou, polyethylen s vysokou hustotou a polypropylen.

23. Způsob podle nároku 21 nebo 22,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se připraví předsměs obsahující 20 % až 80 % hmot. upraveného plniva, vztaženo na celkovou hmotnost, výhodně 45 až 60 % hmot. a zcela přednostně asi 50 % hmot.

24. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 21 až 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tento polymer zpracuje na folii, přičemž se tato folie podrobí jedno- nebo dvouosému protahování (orientaci).

25. Folie, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jsou získány podle kteréhokoliv z nároků 21 až 24 ve stavu neprotáženém nebo protáženém jedno- nebo dvouosově.

26. Folie podle nároku 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mají index mramorování též zvaný "mottling index" nižší než 10, měřeno metodou nazývanou vizualizované měření indexu mramorování.

27. Výrobky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují nejméně jednu folii podle nároku 26, zejména výrobky absorbující vodu nebo vodné tekutiny, jako jsou plenkové kalhotky a podobné výrobky.

28. Předsměsi z polyolefinu nebo polyolefinů a plniva nebo plniv, v y z n a č u j í c í s e t í m, že byly získány v rámci realizace způsobu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 14.

29. Předsměsi z polyolefinu nebo polyolefinů a plniva nebo plniv podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mají objemový tavný index MVR (melt volume-flow rate) vyšší než $9 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ (teplota 190°C , vsádka 5 kg, průměr průvlastu 2,095 mm), měřený podle normy ISO 1133, a zvýšenou tepelnou stabilitu, to znamená tepelnou stabilitu vyjádřenou způsobem zvaným metoda páska délkou neodbarveného páska vyšší nebo rovnou 20 cm.

30. Použití předsměsí podle nároků 28 nebo 29 při výrobě tzv. prodyšných folií.

31. Způsob zhotovení tzv. „prodyšné“ folie z polyolefinu nebo polyolefinů podle kteréhokoliv z nároků 21 až 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že plnivo je podle

nároku 18 a předsměs podle nároku 29.

32. Polyolefinové výrobky obsahující nejméně jedno plnivo podle jednoho z nároků 17 nebo 18, i v jiné formě než folie.

33. Použití folií podle jednoho z nároků 25 nebo 26 a výrobků podle nároku 32 v jakémkoli průmyslovém oboru, zejména v oborech, kde se požaduje hydrofobní charakter plniva.