

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 175

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 3/22,
C 08 L 23/00

(22) Přihlášeno 24 09 87

(21) PV 6858-87.Y

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

SVĚRÁK TOMÁŠ ing. CSc., VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.,
PLEVA MILAN RNDr., HANZL PAVEL ing., POLOUČEK EDUARD prom. chem.,
PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO,
CIBULIAK PAVEL ing., TISOVEC

(54) **Magnezitové plnivo**

(57) Plnivo pro plasty je vyrobeno kalcinací a hydratací magnezitů. Částice plniva o velikosti do 10 μ m obsahují v přirozené matici 65 až 94 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého, 5 až 15 % hmotnostních oxidu hořečnatého, 1 až 12 % hmotnostních aluminosilikátů, 2 až 9 % oxidu železitého a méně než 5 % hmotnostních zbytkových uhličitánů a nečistot. Povrch plniva může být upraven mastnými kyselinami s 12 až 25 uhlíkovými atomy, jejich estery anebo solemi.

Vynález se týká částicových plniv pro plasty, umožňujících snížení hořlavosti těchto plastů.

Jak ukazují celosvětové tendence vývoje kompozitních materiálů plast - částicové plnivo, jedním z nejprogresivnějších trendů je zavádění plniv se zhášivými účinky na bázi hydroxidu hořečnatého, jehož oblast tepelného rozkladu 340 až 400 °C nejlépe odpovídá bodu samovznícení pyrolýzy produktů uhlíkových řetězců plastů, ke které při hoření plastů dochází. Značnou nevýhodou běžně dostupného čistého hydroxidu hořečnatého je jeho agregátová krystalická struktura s primárními částicemi řádově 0,1 μm , která natolik zhoršuje sypné vlastnosti a dispergovatelnost v polymerní matrici, že jeho použitelnost jako plniva pro plasty je problematická. Existují speciální technologické postupy výroby hydroxidu hořečnatého vhodného jako plnivo plastů, které jsou založeny na úpravě režimů krystalizace, poskytujících produkt sestávající ze samostatných, snadno dispergovatelných krystalů o rozměrech v jednotkách μm s velmi dobrými sypnými vlastnostmi, případně z mikrogranulátu těchto krystalů o stejné dobrých zpracovatelských vlastnostech. Takto připravená plniva jsou však pochopitelně značně drahá a ani do budoucna nelze počítat s jejich zásadním zlevněním. Plniva plastů na bázi čistého hydroxidu hořečnatého jsou proto použitelná pouze v oblastech, kde vysoká cena těchto materiálů není překážkou pro jejich použití. Pro velkotonažní aplikace s těmito druhy kompozitů nelze počítat. Samostatnou velmi progresivní skupinou plniv na bázi hydroxidu hořečnatého jsou dolomitická plniva, připravovaná hydratací měkce pálených případně polopálených dolomitů nebo dolomitických vápenců. Tato plniva jsou velmi dobře dispergovatelná, mají dobré sypné vlastnosti a jsou relativně levná. Jejich nevýhodou je však poměrně nízký podíl hořečnaté složky, která je určující pro zhášivou schopnost plniv. Obsah hydroxidu hořečnatého v dolomitickém plnivu se pohybuje přibližně na úrovni 20 až 25 hmotnostních %. Toto množství, např. v kompozitu polypropylenu s obsahem dolomitického plniva 60 % zaručí požární bezpečnost výrobků odpovídající kyslíkovému číslu 24 dle ČSN 64 0756, ASTM D 2 863. Aby se však výrobky z tohoto typu kompozitního materiálu dostaly do kategorie C 1 (materiály těžce hořlavé) dle ČSN 73 0862, což je kategorie nezbytná pro uplatnění výrobků např. ve stavebnictví nebo v aplikacích při konstrukci železničních vagonů, je minimální obsah dolomitického hydrátovaného plniva téměř 70 %. Tak vysoké procento plnění však při současných technických možnostech již způsobuje při zpracování nemalé technologické potíže a pro většinu výrobků je takový materiál dokonce již nezpracovatelný.

Větší obsah hořčíku než dolomity mají magnezity, které obsahují obvykle 70 až 95 % MgCO_3 ; 0,8 až 8,0 % CaCO_3 ; 0,2 až 6,0 % FeS ; 0,1 až 3,5 % FeCO_3 ; 5,0 až 19,0 % alumosilikátů a méně než 1 % dalších doprovodných látek. (Všechna % jsou hmotnostní). Pro vysoký obsah železa, které katalyzuje termický rozklad polyolefinů, se magnezity považovaly za nevhodný materiál pro výrobu částicových plniv mletím a využívaly se pouze jako surovina pro výrobu sráženého hydroxidu a oxidu hořečnatého. Nyní se s překvapením zjistilo, že i přírodní magnetit je po úpravě vhodný pro částicová plniva.

Předmětem vynálezu je magnezitové plnivo pro plasty, ve kterém částice plniva s průměrným rozměrem menším než 10 μm obsahují v přirozené matrici 65 až 94 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého, 5 až 15 % hmotnostních oxidu hořečnatého, 1 až 12 % hmotnostních alumosilikátů jako je mastek nebo chlorit, 2 až 9 % oxidu železitého a méně než 5 % hmotnostních zbytkových uhličitánů a nečistot.

Dále je předmětem vynálezu shora uvedené magnezitové plnivo, jehož povrch je upraven 0,05 až 4 % hmotnostními mastných kyselin s 12 až 25 uhlíkovými atomy nebo jejich solemi anebo jejich estery.

Magnezitové plnivo dle tohoto vynálezu se vyrábí kalcinací magnetitu při teplotách 650 až 950 °C po dobu alespoň 20 minut. Hrubě mletý materiál se hydratuje při teplotách 60 až 200 °C po dobu několika hodin až dní přebytkem vody nebo vodní páry. V hydratační vodě mohou být rozpuštěny soli mastných kyselin s 12 až 25 uhlíkovými atomy nebo emulgovány volné kyseliny, jejich estery a případně i jejich těžce rozpustné soli. Hydratovaný magnetit

se jemně mele a třídí na požadovanou distribuci velikosti částic a suší, aby obsah vlhkosti v plnivu byl nižší než 0,5 % hmotnostních.

Pálením magnezitu je zaručen převod hořečnaté složky z formy uhličitanu na vysoce aktivní formu oxidu, která následnou hydratací přechází s vysokou konverzí na žádanou formu hydroxiidu hořečnatého, který je u těchto typů plniv základní složkou umožňující zhášení plastů. Další velmi významnou složkou plniva je železo, které z původní formy sideritu nebo pyritu v surovině zpracováním přešlo na formu trojmocného oxidu, který je z hlediska zpracovatelské stability plastů neškodný a který však v koncentraci jednotek procent v plnivu je schopen hrát částečně roli lapače radikálů při pyrolýze plastu a přispívat tak k retardaci hoření kompozitních materiálů plněných tímto typem plniva. Hydratované magnezitové plnivo má dále velmi výhodné rozložení "balastních" látek v plnivu. Jedná se především o přítomnost blokovaných nezhydratovaných molekul oxidu hořečnatého v krystalické mřížce páleného hydratovaného magnezitu, které podobně jako provázející oxid železitý a doprovodné alumosilikáty mastkového typu nebo chloritických břidlic v pravidelném rozložení struktury v hmotnostním poměru 1:5 až 15 narušují základní úroveň bazicity magnezitového plniva. Takový materiál pak má v důsledku výhodné distribuce povrchových acidobazických sil podstatně lepší sypné vlastnosti a lepší dispergovatelnost v polymeru, než je tomu u běžných typů hydroxiidu hořečnatého. Velkou výhodou plniva podle vynálezu je skutečnost, že výhodné chemické zastoupení jednotlivých funkčních látek v plnivu není směsí jednotlivých chemických substancí, ale je chemickou strukturou na úrovni rozměrů krystalické mřížky magnezitu, tedy na úrovni takové mikrohomogenní struktury, která není dosažitelná žádným známým pochodem míchání. Taková struktura umožňuje získat plnivo o daných vysokých parametrech samozhášivých schopností a sypných vlastnostech. Nezanedbatelnou výhodou magnezitového hydratovaného plniva je jeho relativně nízká cena, vyplývající z ceny dostupné suroviny a technologie, která postrádá jakékoli rafinační procesy a je složena mimo obvyklý výpal a hydrataci z technologických kroků běžných v průmyslu mikrojemných plniv pro plasty. V neposlední řadě je též výhodné zabarvení kompozitů do technické hnědi, které umožňuje v mnoha případech použít tento typ kompozitu v technických aplikacích přímo bez pigmentace nebo dobarvování.

Vynález objasní následující příklady, uváděná procenta jsou hmotnostní.
Význam symbolů v příkladech:

σ_k [MPa] - mez kluzu

a_t [kJ/m²] - rázová houževnatost v tahu

a_k [kJ/m²] - vrubová houževnatost (při 23 °C)

E [GPa] - ohybový modul

LOI [% O₂] - kyslíkové číslo

Q $\left[\frac{m^{3/2} \cdot K}{kg^{1/2} \cdot s} \right]$ - hořlavost (dle ČSN 73 0862)

P ř í k l a d 1

Magnezitová surovina lokality Mútnik ve frakci 2 až 4 mm byla vypálena na rotační peci PS při 750 °C se zdržnou dobou 120 min. Následující hydratace s 20% přebytkem vody v běžném typu rotačního šnekového hydrátoru proběhla v přítomnosti stearátu amonného. Získaný hydrát byl dosoušen na vírové horkovzdušné sušárně typu VS 3 při teplotě 250 °C, dále byl předemlet na vibračním mlýnu VMV 250 na granulometrii d 97 = 150 μm, douchaven 2 % glycerinmonostearátů na mixeru typu Nauta a domlet a natříděn na frakci d 97 = 12 μm na zařízení Alpine 400 AFG. Analýza plniva ukázala obsah Mg(OH)₂ = 71,3 %; MgO = 11,0 %; alumosilikáty mastkového typu AS = 3,5 %; Fe₂O₃ = 5,2 %, obsah zbytkových uhličitánů 2,4 %, suma dalších doprovodných látek

0,6 %, obsah vlhkosti 0,2 % a dále analýza aditivovaných složek: Glycerinmonostearát 2 % a stearát amonný 0,8 %. Toto plnivo bylo použito ve dvou koncentracích na kompaundování PP kompozitu s matricí PP 55 212 (ITT 21 N = 0,6 g/10 min) na hnětači Plasticerder Brabender při 200 °C, dosažené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce, tělíška na měření jsou připravena lisováním.

% plniva	σ_k	a_t	a_k	E	LOI
47	19,4	157	4,4	2,67	24,0
62	15,2	30	2,8	3,73	28,5

P ř í k l a d 2

Plnivo připravené podle příkladu 1 bylo použito na kompaundování polyetyleny typu FB 29 (ITT 21 N = 0,06 g/10 min).

Dosažené hodnoty:

příklad	% plniva	σ_k	a_t	a_k	E	LOI
2	42	18,1	158	18,0	-	22

P ř í k l a d 3

Byla porovnána stabilita kompozitu na bázi magnezitového hydratovaného plniva podle příkladu 1 a magnezitového plniva připraveného mlecími přísadami a o granulometrii shodné s příkladem 1.

Chemická analýza magnezitového plniva:

MgCO₃ = 84,3 %; CaCO₃ = 2,7 %; FeS = 2,1 %; FeCO₃ = 1,2 %; AS (mastkového typu) 8,1 %; H₂O = 0,3 %; stearát amonný 0,3 %; glycerinmonostearát 0,8 %; suma dalších nečistot v surovině 0,2 %.

Oba typy magnezitových plniv byly kompaundovány běžným způsobem se základní stabilizační recepturou s polyetylenem PE 3/82 a 50% plněním. Kompozit s hydratovaným magnezitovým plnivem podle příkladu 1 vykázal indukční periodu IP¹⁸⁰ = 280 min zatímco mletý magnezit pouze IP¹⁸⁰ = 92 min.

Z uvedených hodnot je zřejmé, že magnezitové hydratované plnivo podle příkladu 1 se chová se základní stabilizační recepturou v kompozitu podobně, jako běžné karbonátové plnivo, zatímco stabilita kompozitu obsahující plnivo na bázi tepelně nezpracovaného magnezitu je minimální a pro běžné zpracování nevhodné.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Magnezitové plnivo pro plasty vyznačené tím, že částice plniva s průměrným rozměrem menším než 10 μm obsahují v přirozené matrici 65 až 94 % hmotnostních hydroxidu hořečnatého, 5 až 15 % hmotnostních oxidu hořečnatého, 1 až 12 % hmotnostních aluminosilikátů jako je mastek nebo chlorit, 2 až 9 % hmotnostních oxidu železitého a méně než 5 % hmotnostních zbytkových uhličitánů a nečistot.

2. Magnezitové plnivo podle bodu 1, vyznačené tím, že povrch plniva je upraven 0,05 až 4 % hmotnostními mastných kyselin s 12 až 25 uhlíkovými atomy anebo jejich solemi anebo jejich estery.