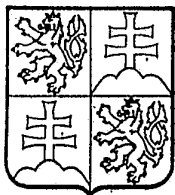


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 395

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 09 C 1/58

(21) PV 5421-88.N

(22) Přihlášeno 03 08 88

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 27 01 92

(75) Autor vynálezu

PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc., SVĚRÁK TOMÁŠ ing. CSc.,
VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc. ŠVEHLOVÁ VÍTĚZSLAVA
RNDr. CSc., KUMMER MIROSLAV RNDr., KRATOCHVIL
FRANTIŠEK ing., BRNO

(54)

Sazový pigment

(57) Saze se specifickým povrchem 500 až 1 300 m²/g jsou obaleny 10 až 50 % hmotnostními anorganickými příměsí s průměrnou velikostí částic 0,5 až 10 μm, impregnovaných 0,05 až 2 % hmotnostními spojujacími prostředky, jako jsou vyšší mastné kyseliny, jejich soli a estery. Částice příměsí pevně lpí na povrchu sazí a sazový pigment může obsahovat až 20 % hmotnostních zpracovatelských přísad. Sazový pigment odstraňuje technologické potíže vznikající s použitím sazí a dává plasty s rovnoměrným vybarvením.

Vynález se týká sazového pigmentu pro barvení plastů. Saze jsou nejvíce rozšířeným černým pigmentem pro barvení plastů. Jejich nevýhodou jsou obtíže spojené s výrobou sazového koncentrátu pro výrobu černých nebo temných barevných odstínů plastů nebo s přímou pigmentací sazemí při zpracování plastů.

Saze mají špatné sypné vlastnosti, obtížně se zapracovávají do taveniny plastu, nesnadno dispergují, komplikace působí i úlet prachových podílů sazí, nutnost využívat zpracovatelskou linku pouze pro saze nebo tmavé odstíny barev, poněvadž vyčištění linky je prakticky nemožné, potenciální nebezpečí výbuchu vzdušné suspenze sazí - to všechno jsou vlastnosti způsobené fyzikální podstatou sazí - jejich velmi jemnou porézní a křehkou strukturou s vysoce aktivním povrchem.

Některé dosud známé způsoby výroby sazí částečně potlačují výše uvedené nepříznivé vlastnosti. K těmto způsobům patří:

- výroba acetylenových sazí, které mají relativně nízký specifický povrch (60 až 80 m²/g) umožňují dosažení vyššího procenta plnění plastů sazemí
- výroba mikrogranulátu sazí oxidací ropných frakcí v kyslíkoparní směsi.

Zkušenosti s těmito materiály ukazují, že ani jedna z uvedených cest není řešením, které by problémy s pigmentací sazemí radikálně zlepšilo. Saze s nízkými měrnými povrchy nejsou schopny ani při vysokých koncentracích 10 až 15 % hmotnostních vybarvit výrobky z plastů do odstínů syté černi, která je v praxi často žádána, mikrogranulát sazí vždy obsahuje až 10 % hmotnostních prachové frakce, která je z hlediska bezpečnosti nežádoucí, sypné vlastnosti a kompaundování se zlepšují za cenu horší dispergovatelnosti. Otěry a tedy špinění linek zpracovávajících saze se nezmění.

Všechny výše uvedené nevýhody pigmentace sazemí velmi podstatně zlepšují sazový pigment na bázi mikrogranulí sazí s vysokým měrným povrchem, obsahující případně stabilizátory, maziva a další zpracovatelské přísady podle vynálezu, jehož podstatou je, že 30 až 90 % hmotnostních sazí o specifickém povrchu 500 až 1 300 m²/g obalených 10 až 50 % hmotnostními anorganickými příměsí ze souboru uhličitánů a hydroxidů vápníku a hořčíku, aluminosilikátů typu mastek a kaolin, impregnovaných 0,01 až 2 % prostředků ze souboru vyšších mastných kyselin, jejich esterů, organosilanů a organotitanátů a do 20 % hmotnostních mazadel, stabilizátorů a dalších zpracovatelských přísad, vztaženo na anorganické příměsí, přičemž tyto příměsí mají průměrnou velikost částic 0,5 až 10 mikrometrů.

Princip vynálezu spočívá především ve využití vysoké aktivity povrchu sazí, který je schopen vytvoření pevné vazby s asymetrickými molekulami povrchově aktivních látek spojovacích prostředků zakotvených na povrchu anorganické příměsí. Tímto způsobem dochází k velmi těsnému obalení jednotlivých částic shluků sazí částicemi této příměsí, při kterém se uplatní především mikronové a submikronové frakce, které sekundárně fungují s bublinovým efektem - dostředivé síly brání obaleným shlukům sazí se roztrhnout do menších celků, než odpovídá rovnováze sil se silami inerciálními.

Těsné obalení shluků sazí částicemi anorganické příměsí je do značné míry určeno granulometrií této přísady. Mikropóry ve shlucích sazí, které vznikají nedokonalou oxidací organických látek ve spalovacích reaktorech, při obvyklých rozměrech shluků sazí řádově ve stovkách mikrometrů, jsou totiž (jak bylo empiricky potvrzeno) nejlépe vyplňovány částicemi o granulometrické křivce anorganických látek připravovaných obvyklými způsoby mikromletí v oblasti d 50 (tedy průměrného rozměru částic) 1 až 10 mikrometrů. Množství spojovacích prostředků, použitých na povrchovou úpravu anorganické příměsí, je naopak limitováno silovou rovnováhou povrchu shluku sazí vs. částic spojovacím prostředkem obalené příměsí, za podmínek velmi porézního povrchu shluku sazí. Menší povrchová úprava anorganické příměsí než 0,05 % u obvyklých látek spojovacích prostředků nedokáže vytvořit natolik pevnou vazbu s povrchem shluku sazí, aby

byl tento shluk sazí částicemi anorganické příměsi obalen dostatečně pevně. Vyšší procento povrchové úpravy než 2,0 % má u běžně používaných látek spojovacích prostředků za následek zvýšení sil, kterými se částice anorganické přísady navzájem od sebe odpuzují takovou měrou, že tyto síly konkurují vazbě povrchové úpravy s povrchem sazí - obalení shluků sazí přestává být účinné.

Kombinace specifického povrchu aktivních sazí, granulometrická distribuce anorganické příměsi a množství a kvalita jejího povrchového nánosu společně s hmotnostními poměry směsi sazového pigmentu podle vynálezu jsou oblastí, kde výše uvedená silová rovnováha nabývá hodnot v praxi využitelných. Dalšími okrajovými podmínkami použitelnosti sazí pro sazový pigment jsou specifické povrchy sazí, které určují na jedné straně sytost černého odstínu pigmentu, avšak na straně druhé omezují mechanické vlastnosti polymerní látky obsahující sazový pigment.

Vazba mezi sazemi a upravenou anorganickou příměsí je natolik silná, že výhodné manipulační a zpracovatelské vlastnosti sazového pigmentu podle vynálezu se nezmění ani aditivací až 20 % hmotnostních látek jiného typu, jako jsou stabilizátory, mazadla a podobně.

Potenciální možnost přidání dalších aditiv do směsi sazí a plniva v tak vysokém zastoupení je z výrobního hlediska velmi výhodná, poněvadž sazový pigment potom může převzít funkci premixu nebo masterbatche se všemi příznivými technologickými dopady.

Vytvoření pevných obalů z částic anorganické příměsi kolem shluků sazí má pro manipulaci se sazovým pigmentem velmi příznivý dopad především zvýšením sypné váhy pigmentu zhuťněním shluků sazí a přítomností materiálu o vyšší specifické hmotnosti, než mají saze, dále zlepšením sypných vlastností sazového pigmentu, které mají svůj původ ve vysoké pohybové autonomii jednotlivých navzájem se odpuzujících kulovitých shluků chemicky upravenými anorganickými příměsí obalených sazí a konečně veškerá manipulace s těmito sazovými pigmenty je prováděna pouze velmi malými prachovými podíly anorganické příměsi a ne prachovými podíly sazí, takže manipulace s pigmentem podstatně méně znečišťuje dopravní cesty a je bezpečná. Zamíchávání sazového pigmentu do taveniny plastu při kompaundování je snazší než u samotných sazí, podmínky dispergace sazí v tavenině jsou v přítomnosti částic anorganické příměsi příznivější, poněvadž se zvyšují lokální gradienty smykového napětí v tavenině. S ohledem na skutečnost, že specifické povrchy aktivních sazí jsou o více než 2 řády vyšší než povrchy běžných anorganických plniv, neprojevují se žádné odchylky odstínů černého vybarvení plastů dosahované pigmentací sazovým pigmentem podle vynálezu v porovnání s přímou pigmentací sazemi téhož typu při stejném obsahu sazí.

Bližší vysvětlení využití vynálezu přiblíží následující příklady. Uváděná procenta a poměry jsou hmotnostní s výjimkou údajů o vybarvení plastů. (PP je polypropylen).

Elektrovedlivé saze Chezacarb EC, uváděné v příkladech, jsou výrobkem CHEZA Litvínov, jedná se chemicky o velmi čistý uhlík s obsahem C = 99,9 % min a je to typický příklad elektrovedlivých sazí s analogiemi několika světových výrobců. (Degusa, Cancarb).

Příklad 1 (Srovnávací)

V dvojšnekovém extruderu WP 53 byl připraven 10 % koncentrát sazí Chezacarb EC o specifickém povrchu 900 m²/g v polypropylenové matrici s 10 % běžných stabilizátorů a mazadel. Výroba musela probíhat pod ochrannou atmosférou s obsahem kyslíku menším než 10 %. Struny taveniny bylo dost obtížné udržovat, trhaly se, dávkování sazí bylo prováděno mostováním v násypce a celá manipulace byla prováděna znečišťováním jak

zařízení, tak pracoviště i vřduchotechniky prachovými podíly sazí. Koncentrát sazí byl využit při pigmentaci PP matrice 55212 s 2 % sazí v konečném výrobku na sytou čern specifikovanou údajem $y = 3,9$ % na přístroji Moncolor D 3098.

Příklad 2

Na fluidním mixeru Henschel 10 HL byl připraven sazový pigment ze stejného typu sazí jako v příkladu 1 s vápencovým plnivem P 20 ($d_{50} = 4,5$ μ m, úprava kyselinou stearovou 0,3 %) v poměru 1 : 1 mícháním při obvodové rychlosti rotoru 0,7 m/s po dobu 5 minut.

Vznikl též sazový pigment o složení: elektrovedivé saze o specifickém povrchu 900 m^2/g 50 %, anorganická příměs $CaCO_3$ s průměrnou velikostí částic 4,5 μ m, 50 %, obaleného 0,3 % spojovacího prostředku ASTRA (výrobce SETUZA, obsahuje směs vyšších mastných kyselin, základní podíl cca 70 % tvoří kyselina stearová).

Tento sazový pigment byl použit pro výrobu sazového koncentrátu v polymerní matrici, který obsahoval 10 % sazí (shodný s příkladem 1). Výroba koncentrátu probíhala bez krycí atmosféry a bez potíží při kompaundování - struny se netrhaly, sazový pigment se velmi dobře dávkoval, nevytvářel v zásobníku klenby, shluky sazí vytvářely předmícháním s anorganickou přísadou bělošedé mikrokuličky o průměru desetimilimetrů, které nešpinily zařízení a neměly tendence se rozpadávat na menší částice, ani separovat jednotlivé složky. Následná výroba kompozitu stejného podle příkladu 1 vykazala při koncentraci 2 % sazí v produktu dokonce o 10 % sytější vybarvení (podle hodnocení přístroje Moncolor) než v příkladu 1.

Příklad 3

Sazový pigment na bázi sazí Chezacarb EC se specifickým povrchem 600 m^2/g a mikromletého mastku EK-I, přetříděného na granulometrii $d_{50} = 5,5$ μ m s úpravou silá-nem Y 9771 Union Carbide v množství 1,5 %, byl připraven na V mísiči o objemu 20 l s obvodovou rychlostí aktivní části 1,5 m/s, promícháváním směsi obsahující 30 % mastku a 70 % sazí po dobu 20 minut. Vznikl tak sazový pigment obsahující 70 % sazí s měrným povrchem 600 m^2/g , 30 % aluminosilikátové anorganické příměsi na bázi mastku s průměrnou velikostí částic 5,5 μ m obalené 1 % spojovacího prostředku ze souboru organosilanů - (3-chloropropyl) trimethoxylan typ Z-6076 fy Dow Corning.

Vzniklé mikroshluky sazového pigmentu měly z hlediska manipulace i kvality vybarvení polyethylenu Liten BB29 v koncentraci 1,8 % stejně výborné vlastnosti, jako tomu bylo v příkladu 2.

Příklad 4

Dolomitické mikrojemné plnivo podle FV 746-87 o $d_{50} = 2,0$ μ m s úpravou 0,4 % směsí glycerinmonostearátu a kyseliny stearové v poměru 6 : 1 bylo promícháno se sazemí Chezacarb EC o specifickém povrchu 1 000 m^2/g v poměru 25 : 75 %, po dobu 60 minut v mixeru Nauta 1,5 m^3 , s obvodovou rychlostí 0,3 m/s. Vznikl tak sazový pigment obsahující 75 % sazí s měrným povrchem 1 000 m^2/g a 25 % anorganické příměsi tvořené směsí $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ a $Ca(OH)_2$ s průměrnou velikostí částic 2,0 μ m, obalené 0,16 % směsí glycerinmonostearátu a kyseliny stearové. Vzniklý sazový pigment měl při zpracování v matrici PVC Neralit a 652 na produkt obsahující 4 % sazí stejně výborné vlastnosti, jaké jsou popsány v příkladu 2.

Příklad 5

Na stejném zařízení jako v předchozím příkladě 4 byl připraven sazový pigment na bázi sazí Chezacarb EC a obemicky upraveného magnezitového plniva tak, že výsledný sazový pigment obsahoval 88 % sazí se specifickým povrchem $520 \text{ m}^2/\text{g}$, 12 % anorganické příměsi obsahující v poměru 8 : 1 uhlíčitán hořečnatý s průměrnou velikostí částic $0,65 \mu\text{m}$ a mastek s průměrnou velikostí částic $9,6 \mu\text{m}$ obalené 0,5 % spojovacího prostředku na bázi kyseliny olejové. Sazový pigment se výborně osvědčil při pigmentaci polyolefinů.

Příklad 6 (srovnávací)

Shodný s příkladem 2 pouze místo karbonátového plniva P20U byl použit neupravený komerční produkt Durcal 2 fy Omya, tedy plnivo z vysokojakostního uhlíčitánu vápenatého.

Výsledný sazový pigment měl složení: 50 % elektrovodivých sazí o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$, anorganická příměs uhlíčitánu vápenatého o střední velikosti částic $2,5 \mu\text{m}$ 50 %, a neobsahoval žádný spojovací prostředek. Výsledný sazový pigment nevyhověl sygnými vlastnostmi, poněvadž výrazně vytvářel klenby a černil manipulační cesty. V sazovém pigmentu se nevytvořila žádaná struktura mikrosbalků.

Příklad 7

Komerční plnivo Kisuma obsahující $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 99 % o $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ s 1 % povrchové úpravy kyseliny stearové bylo homogenizováno se sazemí Chezacarb EC o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Do tohoto sazového pigmentu byla šetrnou homogenizací zapravena směs stabilizátorů, mazadel a opticky aktivních látek. Homogenizace probíhala v mixeru Papenmeier KM 300 s obvodovou rychlostí míchadla $1,2 \text{ m/s}$ po dobu 4 min, dodatečná homogenizace s obvodovou rychlostí $0,6 \text{ m/s}$ po dobu 30 sekund.

Vzniklý sazový pigment měl stejně výborné vlastnosti jako pigment příkladu 2.

Obsahoval 41 % elektricky vodivých sazí o specifickém povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$, 40 % anorganické přísady hydroxidu hořečnatého, obaleného 1 % spojovacího prostředku na bázi kyseliny stearové a 19 % směsi stabilizátorů, parafinového vosku, vícemolekulárního polyetyleny a komerčního modrého pigmentu v poměru 1 : 3 : 12 : 2, která nemá žádnou funkci pro sygné, manipulační nebo vybarvovací vlastnosti sazového pigmentu. Sazový pigment byl použit při pigmentaci polystyrenu Krasten 562 v množství 0,2 % sazí na produkt. Vybarvení polymeru do odstínu kontrastní technické šedi, charakterizované údajem y-ové souřadnice 8,3 % přístroje Muncolor, probíhalo velmi snadno a bylo homogenní.

Příklad 8 (srovnávací)

Shodný s příkladem 7, pouze procento editivní směsi stabilizátorů, mazadel a dalších plniv a pigmentů bylo zvýšeno na 25 %, byla tedy překročena podmínka maximálního obsahu mazadel, stabilizátorů a dalších zpracovatelských látek 20 %. Sazový pigment vlastnostmi nevyhovoval, podobně jako příklad 6.

Příklad 9

Sazový pigment obsahující 58 % elektricky vodivých sazí Chezacarb o spec. povrchu

700 m²/g, 40 % kalcinovaného chemicky upraveného kaolinu (surovina Vidnava, plavená a tříděná na d₅₀ = 3 μm) a 20 % spojovacího prostředku na bázi organokomplexů chromu (methakryloxychromichlorid, Du Pont) byl s výborným výsledkem použit při pigmentaci polyetylenů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Sazový pigment na bázi mikrogranulí sazí s vysokým měrným povrchem, obsahující případně stabilizátory, maziva a další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje 30 až 90 % hmotnostních sazí o specifickém povrchu 500 až 1 300 m²/g obalených 10 až 50 % hmotnostními anorganickými příměsí ze souboru uhličitánů a hydroxidů vápníku a hořčíku, aluminosilikátů typu mastek a kaolin, plniv, která jsou impregnována 0,01 až 2 % spojovacích prostředků ze souboru vyšších mastných kyselin, jejich esterů, organosilánů a organotitanátů a do 20 % hmotnostních mazadel, stabilizátorů a dalších zpracovatelských přísad, vztaženo na anorganickou příměsí, přičemž příměsí mají průměrnou velikost částic 0,5 až 10 mikrometrů.