



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **79658** (13) **C2**
(51) МПК (2006)
B29B 17/02
B29B 17/00
B02C 19/18 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1

(21) a200506232
(22) 24.11.2003
(24) 10.07.2007
(86) PCT/EP2003/050888, 24.11.2003
(31) 02292926.9
(32) 26.11.2002
(33) EP
(46) 10.07.2007, Бюл. №10, 2007р.
(72) Бастен П'єр, BE, Сімон Жан-Ів, BE
(73) TAPKETT SAS, FR
(56) US 5735471, 07.04.1998
EP 0068502, 05.01.1983
WO 97/07893, 06.03.1997
US 5611493, 18.03.1997
EP 0750944, 02.01.1997
(57) 1. Спосіб регенерації композиційного матеріалу, що містить волокнисті матеріали та неволокнисті матеріали, який включає стадії охолодження композиційного матеріалу до температури від +10° до -40°C; розмелу охолодженого композиційного матеріалу для відділення волокнистих матеріалів від неволокнистих та розділення волокнистих матеріалів та неволокнистих.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що композиційний матеріал охолоджують до температури від -10° до -30°C.

2

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що неволокнисті матеріали включають ПВХ, стирольні полімери, такі як СБС, або поліолефіни.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що неволокнисті матеріали містять мастильну речовину і/або пластифікатор, і/або наповнювач.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що волокнистий матеріал включає повсть.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що волокнистий матеріал включає текстильне полотно.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що волокнистий матеріал включає нетканний матеріал.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 5, 6 або 7, який відрізняється тим, що волокнистий матеріал включає складні поліефіри і/або поліаміди, і/або поліолефіни у вигляді гомо- або співполімерів, скловолокна, поліаріламідних волокон.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що волокнисті матеріали механічно відокремлюють від неволокнистих.

Даний винахід стосується способу регенерації композиційного матеріалу, що містить волокнисті матеріали та неволокнисті матеріали.

Композиційні матеріали, що містять волокнисті та неволокнисті матеріали, знаходять дуже широке застосування.

Такі композиційні матеріали, у яких волокнисті матеріали зв'язані з неволокнистими пластмасами, у даний час застосовуються для облицювання підлог та стін. Ці композиційні матеріали також можна використовувати як тепло- та звукоізолятори, наприклад, у будівництві та автомобільній промисловості. Для такого застосування повсть зв'язують із неволокнистим шаром щільної і/або спіненої пластмаси. В інших випадках волокнистий

матеріал застосовують не у вигляді полотна, а у вигляді сітки, що зв'язана з іншими шарами.

Наприклад, до волокнистих матеріалів відносяться текстильні полотна на основі складного поліефіру, поліаміду і/або поліпропілену у вигляді гомо- або співполімеру, та інші неткані матеріали на основі складного поліефіру, поліаміду або поліпропілену у вигляді гомо- або співполімеру. Як і неволокнисті пластмаси, вони часто являють собою матеріали на основі ПВХ (полівінілхлорид), стирольних полімерів (СБС - стирол-бутадієн-стирольний співполімер), поліолефінів і т.п.

У деяких випадках неволокнистий пластмасовий шар може розташовуватися між двома шара-

(13) **C2**

(11) **79658**

(19) **UA**

ми волокнистого матеріалу, наприклад, між текстильними полотнами або нетканими матеріалами.

Поряд з добре відомою декоративністю при використанні у вигляді текстилю/килимових покриттів, волокнисті матеріали можуть використовуватися внаслідок:

- своєї механічної міцності - наприклад, підвищеної жорсткості,
- термостійкості,
- своєї здатності надавати композиційному матеріалу поліпшену стабільність розмірів.

При розробці цих композиційних матеріалів виникає завдання регенерації як виробничих відходів, так і продуктів після закінчення їх терміну використання.

Регенерація цих композиційних матеріалів пов'язана з труднощами у зв'язку з наступними причинами:

- Волокнисті матеріали звичайно мають набагато більш високі температури плавлення, ніж неволокнисті матеріали. Наприклад, поліамідні та складні поліефірні волокна мають температуру плавлення, що дорівнює близько 250°C, а поліетилені плавляться вже близько при 120°C

- Волокнисті матеріали звичайно є набагато більш жорсткими, ніж неволокнисті матеріали.

Тому поєднання волокнистих та неволокнистих матеріалів, наприклад, багатошарові матеріали, дуже важко регенерувати. Дійсно, волокнисті матеріали погано диспергуються в повторно розплавлених неволокнистих матеріалах. Температури плавлення волокнистих матеріалів часто більш, ніж на 100°C, вищі, ніж у зв'язаних з ними неволокнистих матеріалів. Дуже часто неможливо перемішати всі матеріали при температурах, що перевищують температури плавлення волокнистих матеріалів, що обумовлено труднощами, пов'язаними з термічним розкладанням неволокнистих матеріалів. Внаслідок цього відновлені матеріали мають дуже погані механічні властивості. Крім того, нерозплавлені волокнисті матеріали швидко забивають фільтри регенерувальних пристроїв. Тому для належної утилізації матеріалів такого типу необхідне розділення волокнистих та неволокнистих матеріалів.

В [EP-A-0750944] описаний пристрій для розмелу матеріалів, у якому матеріали до розмелу охолоджуються до температури, меншої, ніж температура склування матеріалу. Тому за допомогою такого пристрою можна повністю розмолоти матеріал на дрібні частинки. Під час розмелу весь матеріал розмелюється на частинки більш-менш однакового розміру. Тому такий пристрій не забезпечує наступне розділення розмелених матеріалів. Крім того, матеріал необхідно охолодити до дуже низької температури, що звичайно становить біля - 100°C. Охолодження матеріалу до такої низької температури вимагає великих витрат.

В основу даного винаходу покладено завдання розробки одночасно ефективного та економічного способу регенерації композиційного матеріалу. Це завдання вирішується за допомогою способу регенерації за п. 1 формули винаходу.

Відповідно до даного винаходу запропонований спосіб регенерації композиційного матеріалу,

що містить волокнисті матеріали та неволокнисті пластмаси, спосіб включає стадії охолодження композиційного матеріалу до температури від -40 до +10°C; розмелу охолодженого композиційного матеріалу для відділення волокнистих матеріалів від неволокнистих пластмас та розділення волокнистих матеріалів та неволокнистих пластмас. Волокнисті матеріали та неволокнисті матеріали можна регенерувати окремо та утилізувати.

Дійсно, під час розмелу при цих температурах волокна мало руйнуються та залишаються довгими, тоді як неволокнисті матеріали розмелюються та утворюють частинки більш-менш однакового розміру. Відповідно до винаходу несподівано було встановлено, що при цих температурах можна розмелювати неволокнисті пластмаси без руйнування волокон. Слід було очікувати, що ці волокна також будуть руйнуватися, оскільки речовина, з якої вони складаються, при температурах, що використовуються є жорсткою. Однак у цьому випадку це не так. Неволокнистий матеріал відокремлюється від волокнистого матеріалу й тим самим полегшується розділення обох матеріалів.

Спосіб, пропонований у даному винаході, має ще одну особливо несподівану особливість з погляду на температуру, при якій проводиться розмел. Дійсно, відповідно до відомого рівня техніки, композиційний матеріал слід остудити до температури, яка нижча температури склування композиційного матеріалу. Оскільки відомо, що температура склування поліолефінів становить приблизно -80°C, композиційний матеріал, що містить поліолефіни, перед розмелом необхідно охолоджувати до температури, більш низької, ніж -80°C. У даний час розмел таких композиційних матеріалів можна виконати при температурах близько -40°C, тобто при температурах, значно більш високих, ніж температура склування поліолефінів. Зрозуміло, це є перевагою з економічної точки зору, оскільки споживання охолодної речовини, наприклад, рідкого азоту або твердого діоксиду вуглецю, залишається помірним.

Спосіб, пропонований у даному винаході, дозволяє практично повністю відокремити волокна і потім розділити їх та неволокнисту пластмасу й тому композиційні матеріали ефективно регенеруються. Крім того, внаслідок помірно низьких температур при розмелі витрати, що пов'язані з охолодженням, залишаються низькими, що є перевагою з економічної точки зору.

Відповідно до першого кращого варіанта виконання, композиційний матеріал охолоджують до температури від -30 до -10°C.

Неволокниста пластмаса може містити ПВХ, полімери стиролу, такі як СБС, або поліолефіни. Навіть якщо неволокниста пластмаса містить масильну речовину, і/або пластифікатор, і/або наповнювач, при цих температурах придатність до розмелу або ефективність розмелу неволокнистої пластмаси є гарною.

Волокнистим матеріалом може бути повсть, що зв'язана з неволокнистим шаром щільної і/або спіненої пластмаси.

Волокнистим матеріалом може бути текстильне полотно, наприклад, виготовлене прошивним

або голкопробивним способом, або неткане полотно.

Волокнистим матеріалом може бути пластмаса, яка включає складні полієфіри і/або поліаміди, і/або поліолефіни у вигляді гомо- або співполімерів, скловолокна, поліариламідні волокна й т.п.

Після розмелу композиційного матеріалу волокнисті матеріали можна механічно відокремити від неволокнистих матеріалів, наприклад, за допомогою сита або центрифуги.

Приклади застосування

Приклад 1: Розділення композиційного матеріалу, що містить одну або більшу кількість підшарів неволокнистої пластмаси та нетканый матеріал

А) Волокнистий компонент

У цьому випадку волокна утворюються нетканым матеріалом на основі складних полієфірних волокон і/або співекстурованих складних полієфірних-поліамідних волокон.

В) Неволокнистий компонент

Підшар на основі компаунду, який, крім усього іншого, містить ПВХ, що містить пластифікатор, наповнювач, мастильну речовину, або поліолефіни, що містять наповнювач, мастильну речовину з добавками, що містять пластифікувальні масла (технологічні масла).

Зрозуміло, що можна використовувати компаунд на основі інших пластмас (наприклад, СБС або СБК (стирол-бутадієновий каучук)).

С) Приклади композицій

Мінеральними наповнювачами є, наприклад, крейда, кальцит, оксид

барію, доломіт, діоксид кремнію, каолін.

Пластифікаторами (у випадку ПВХ) є пластифікатори, що звичайно застосовуються для ПВХ (наприклад, фталати).

Пластифікувальними маслами є мінеральні масла, які одержують при переробці нафти, що містять більші або менші кількості ароматичних, нафтоених або парафінових вуглеводнів.

Мастильними речовинами та добавками є речовини, що звичайно пропонуються в даній галузі техніки, та речовини, що є в продажі.

С1) Приклади підшарів ПВХ

ПВХ: 2,5%

Діізоналіфталат: 17%

С1) Приклади підшарів ПВХ

ПВХ: 2,5%

Діізоналіфталат: 17%

Крейда: 29%

Оксид барію: 24%

Мінеральне масло: 6%

Крейда: 25%

Оксид барію: 52%

Різні добавки: 1%

С2) Приклади поліолефінового підшару

ПЕНГ (поліетилен низької густини)/ЛПЕНГ (лінійний поліетилен низької густини)/ЛПДНГ (лінійний поліетилен дуже низької густини)/СЕВ (співполімер етилен-вінілацетат)/ЕПДС (етилен-пропілен-дієновий співполімер) або ЕПО (еластомерні поліолефіни, що одержані за допомогою металоценових каталізаторів або без них), або ПОП (поліолефінові пластомери, що одержані за допомогою металоценових каталізаторів або без них): 16%.

Мінеральне масло: 6%

Крейда: 25%

Оксид барію: 52%

Різні добавки: 1%

Очевидно, що склади можуть у відносно значному ступені змінюватися залежно від вимог, яким повинен відповідати готовий підшар. Зрозуміло, що ці положення відносяться до альтернатив на основі поліпропілену (співполімерів чи ні) та ПЕВГ (поліетилен високої густини), а також ПЕСГ (поліетилен середньої густини).

С3) Розподілення шарів

Нетканый матеріал: поверхнева густина змінюється від 15 до 70 г/м² (або навіть у більш широкому діапазоні)

Підшар: поверхнева густина звичайно змінюється від 1 до 7 кг/м²

Д) Попередній розмел композиційних матеріалів

Композиційні матеріали піддаються грубому розмелу при кімнатній температурі без спроби відділення волокон. Розмелені частинки мають довжину порядку сантиметрів.

Е) Охолодження гранул

Гранули транспортують у циліндр за допомогою архімедового транспортуючого гвинта. Рідкий азот, що спрямовують протитечією відносно гвинта, охолоджує гранули. Коли температура гранул стає рівною від -40 до -10°C, гранули надходять у млин. Ця температура може змінюватися залежно від еластичності та пластичності пластмасового підшару.

Ф) Розділення волокон та порошкоподібної пластмаси

Виявлено, що під час операції розмелу волокон практично не розриваються, тоді як неволокнисті пластмаси подрібнюються в порошок.

Механічне розділення волокон та порошку дуже легко здійснюється за допомогою седиментації, просівання або роздування.

Г) Повторне застосування регенованих порошків

У вигляді порошків можна регенерувати 80%, а часто навіть більше ніж 90% неволокнистого матеріалу.

Напроти, кількість тонкоподрібнених волокон, що здатні проходити через сита, є дуже невеликою. Їх частку в перерахунку на вихідну кількість волокон можна оцінити, як таку, що складає значно менше, ніж 10%.

Невелика кількість дуже тонкоподрібнених волокон, що проходить через сита, дійсно не приводить до труднощів, оскільки ці волокна виявляють властивості мінерального наповнювача.

Регеновані порошки можна повторно ввести в структуру підшару в кількості, що перевищує 50 мас. %, не погіршуючи умови застосування цього підшару (наприклад, не забиваються фільтри екструдера), а також, наприклад, умови проведення наступного термоформування.

Приклад 2: Розділення композиційного матеріалу на основі пластмаси та повсті

Для композиційних матеріалів пластмаса-повість після розмелу при відносно низькій темпе-

ратурі (від -30 до -10°C включно) також одержані дуже гарні результати розділення.

Повсть, наприклад, містить регеновані текстильні відходи.

На відміну від нетканих матеріалів, які можуть мати невелику товщину, повсть може мати товщину, що дорівнює декільком міліметрам (а часто навіть - декільком сантиметрам). Таку повсть можна зв'язати з термореактивною пластмасою, наприклад, фенол-формальдегідною, або з термопластичною пластмасою. Залежно від ступеня пресування можна одержати еластичну повсть (слабке пресування) або жорстку повсть (сильне пресування). Така повсть застосовується як звуковбирний матеріал для деталей жорстких конструкцій (наприклад полиць у заднього скла автомобілів).

Ефективність розділення порівнянна з одержаною в прикладі 1.

Приклад 3: Розділення композиційного матеріалу на основі пластмаси та прошивного або голкопробивного текстильного матеріалу

Також досить гарні результати за полегшенням розділення після розмелу при відносно низькій температурі (від -30 до -10°C включно) одержані для композиційних матеріалів на основі пластмас та прошивного або голкопробивного текстильного матеріалу.

Неволокнисті компоненти мали такі ж складі, як й у прикладі 1.

Текстильні матеріали містили поліамідні волокна, складні поліефірні волокна або суміші обох волокон та необов'язково кілька відсотків поліетиленових волокон і/або поліпропіленових волокон.

Ці волокна звичайно зв'язані зі своєю основою за допомогою латексу СБК і/або шляхом покриття порошкоподібним поліетиленом.

Ефективність розділення узгоджується з одержаною в прикладі 1.

Приклад 4: Розділення композиційного матеріалу на основі пластмаси та скловолокна

Підшар (покритий тонким шаром скломатеріалу) виготовлений з поліолефіну або ПВХ (відповідно до прикладів С1 та С2).

Виявлено, що розмел при зазначених температурах (наприклад, від -30 до -10°C) залежно від пластичності пластмасової композиції призводить до утворення гранул без надмірного подрібнювання в порошок сітки з скломатеріалу. Тим самим виключається утворення дрібних часток скла дуже невеликих розмірів.

Тому розмел композиційних матеріалів пластмаса - тонкий шар скломатеріалу за допомогою описаного способу значно зменшує шкоду для здоров'я, пов'язану із присутністю часток скла, що мають дуже невеликі розміри.

Зауваження щодо витрати рідкого азоту:

За оцінками необхідно 0,5кг рідкого азоту на 1кг композиційного матеріалу, який підлягає розділенню, що вказує на те, що матеріал не охолоджується до дуже низької температури.

Звичайний кріогенний розмел вимагає набагато більшої витрати рідкого азоту. Поряд з набагато більш значними витратами при такому звичайному кріогенному розмелі ці способи менш ефективні для розділення волокнистих та неволокнистих пластмас.

Зауваження щодо регенерації волокон

Залежно від ступеня чистоти можна виконувати їх окрему повторну екструзію та виготовляти з них жорсткі деталі, такі як будівельні деталі та колісні ніші для автомобілів.

Якщо волокна являють собою суміші складного поліефіру, поліаміду і/або поліпропілену, то для одержання гарних характеристик регенованих волокон досить додати декілька відсотків реагенту, що забезпечує "сумісність" різних типів волокон.