

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **233949**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420690**

(22) Data zgłoszenia: **01.03.2017**

(51) Int.Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 29/14 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

B29C 70/88 (2006.01)

(54) **Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji i sposób wytwarzania
kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.09.2018 BUP 19/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZENON TARTAKOWSKI, Szczecin, PL
KATARZYNA MYDŁOWSKA,
Gorzów Wielkopolski, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Renata Zawadzka

PL 233949 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji i sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji. Kompozyt przeznaczony jest na wyroby techniczne pracujące w środowisku o dużym stopniu zanieczyszczenia oraz zagrożenia wybuchem (gazy, opary paliw itp.).

Zjawisko elektryzacji elementów technicznych wykonanych z tworzyw polimerowych jest powszechnie znane i ma ono szereg niekorzystnych oddziaływań. Ładunki elektrostatyczne gromadzące się na powierzchni wyrobu wywołane są ruchem cząstek powietrza lub tarciami materiałów względem siebie. Nadmiar ładunków elektrostatycznych powoduje przyciąganie pyłów i innych zanieczyszczeń, które osadzają się na powierzchni wyrobu. W przypadku współpracujących ze sobą elementów (np. układ cierny) zanieczyszczenia te mogą doprowadzić do ich szybkiego zużycia lub uszkodzenia. Istnieje również duże zagrożenie w przypadku eksploatacji urządzeń z elementami wykonanymi z tworzyw sztucznych w środowiskach niebezpiecznych takich jak np. gazy palne czy opary pochodzące z paliw. W wyniku niekontrolowanego rozładowania ładunku elektrycznego zgromadzonego na powierzchni tych wyrobów może dojść do wyładowania iskrowego, którego konsekwencją jest efekt cieplny powstały w wyniku zapłonu niebezpiecznych oparów lotnych i gazów.

Proces elektryzacji wyrobów stosowanych w budownictwie (np. poręcze z okładziną z PVC) w przypadku ich niekontrolowanego rozładowania stwarza dyskomfort dla użytkownika oraz środowiska.

Znane są z literatury opisy rozładowania ładunku elektrycznego zgromadzonego na powierzchniach wyrobów lakierowanych proszkami polimerowymi. W przypadku pojazdów samochodowych zagrożenie pożarowe może nastąpić w trakcie ich tankowania (ładunek dodatni – pojazd, ujemny – dystrybutor paliwa).

Stąd też problem obniżonej elektryzacji i szybkiego zaniku ładunku elektrostatycznego na powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych jest bardzo ważny uwzględniając szerokie spektrum ich stosowania.

Istnieje szereg metod oraz związków antystatycznych pozwalających na odprowadzenie ładunku elektrostatycznego z powierzchni wyrobu lub ograniczenia ich powstawania. Standardowo wykorzystuje się zewnętrzne oraz wewnętrzne środki antystatyczne. Zewnętrzne antystatyki nanosi się na powierzchnię materiałów w postaci roztworów wodnych lub alkoholowych jako cienkościenne powłoki, poprzez natryskiwanie, malowanie lub zanurzanie. W opisie patentowym EP1493780 wykorzystano w tym celu dyspersję zawierającą elektrostatycznie stabilizowane nanocząstki srebra. Wadą nanoszonych powłok antystatycznych jest ich niska odporność na ścieranie oraz działanie cieczy, w efekcie czego następuje usunięcie powłoki i obniżenie antystatycznej ochrony. Dlatego stosuje się wewnętrzne środki antystatyczne, które migrują do powierzchni chronionego materiału. Część hydrofobowa stosowanych związków chemicznych pozostaje w warstwie powłokowej, a część hydrofilowa wiąże się ze znajdującą się w atmosferze wodą, tworząc warstwę przewodzącą, posiadającą zdolność do odprowadzania ładunków już przy małym napięciu. Znane jest stosowanie soli metali alkalicznych (EP1134268, PL/EP1869111 B1), które dodawane są na różnym etapie wytwarzania wyrobów, w ilości 0,01÷3% wag. Istotnym problemem jest odpowiednie rozmieszczenie ich w materiale powłokowym. W tym celu rozpuszcza się je w odpowiednim rozpuszczalniku. Powszechnie stosowane są rozpuszczalniki organiczne obejmujące: alkohole, etery, estry, amidy, związki aromatyczne. Wadą jest ich stosunkowo niska rozpuszczalność, dlatego należy stosować je w dużych ilościach co może doprowadzić do pogorszenia właściwości wyrobów oraz możliwość rozpuszczenia w nich tylko niektórych soli. Korzystnym jest, by stosowany rozpuszczalnik umożliwiał zastosowanie do wielu różnych soli metali oraz amoniowych. Z tego powodu stosuje się cieczy jonowe (WO 2004/005391, WO 2008/006422, EP2001961 B1) składające się m.in. z anionów: halogenkowych, karboksylanowych, fosforanowych, siarczanowych, sulfonianowych połączonych z kationami amoniowymi, fosfonowymi itp. Dodatkowo możliwe jest zwiększenie rozpuszczalności za pomocą powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych oraz środków dyspergujących. Istnieje obszerna literatura dotycząca udoskonaleń rozpuszczalników oraz procesów rozpuszczania soli metali. W opisie patentowym PL/EP2038337 sole metali wraz z cieczami jonowymi rozpuszczane są przed syntezą w składnikach kompozycji obejmujących di- i poliole. Zastosowanie tej technologii pozwala na uzyskanie synergicznego efektu w odniesieniu do rozpuszczalności jak i właściwości antystatycznych. Dodatkowo zaznaczone zostało w opisie, że zastosowanie samych cieczy jonowych bez dodatku metali alkalicznych również pozwala na uzyskanie efektu antystatycznego.

W opisie patentowym EP20011961 B1 jako środki antystatyczne stosuje się napelniacze przewodzące w postaci włókien na bazie PAN, jedwabiu sztucznego, paku, grafitu, tlenków metali oraz stopów metali. Przewodzące napelniacze jak np. sadza, metalowe cząstki, przewodzące włókna lub nanokompozyty obejmujące m.in. nanorurki węglowe (PL/EP2313329, DE3528597) mogą być stosowane jako wspomagające lub samodzielne środki antystatyczne do tworzyw sztucznych. Przy czym ich stosowanie wiąże się często z niekorzystnymi zjawiskami jak np. zmiana przeźroczystości, barwy, obniżenie wytrzymałości mechanicznych.

W opisie wynalazku EP2313329 wskazano możliwość stosowania polimerów samoistnie przewodzących. Ze względu na niewystarczające właściwości tych materiałów możliwe jest wykorzystywanie ich w przypadku wyrobów wielowarstwowych. Jako stosowane w tym celu polimery trwało-przewodzące wymienić można: poliacetylen, politiofen, polianilina oraz polipirol. Dodatkowo można je domieszkować innymi wymienionymi wcześniej środkami antystatycznymi.

Środki antystatyczne stosowane do tworzyw sztucznych powinny wykazywać wysoką termostabilność. Ponadto nie powinny one, ze względu na środowisko, zawierać metali i fluorowców. Dodatkowo w przypadku stosowania ich w obszarach zagrożonych wybuchem, gdzie jest największe zapotrzebowanie na antystatyczne tworzywa sztuczne, antystatyki powinny charakteryzować się wysoką temperaturą zapłonu (EP2132284 B1).

W opisie patentowym EP2132284 B1 zaproponowano środek antystatyczny wykazujący powyższe właściwości. Wykorzystano koncentrat składników czynnych obejmujących: kopolimer olefiny-ditlenek siarki, kopolimer α -olefiny-maleimid z co najmniej jednym zasadowym atomem azotu, kwas rozpuszczalny w oleju (np. kwas sulfonowy lub organiczny kwas fosfonowy), rozpuszczonych w rozpuszczalniku, będącym mieszaniną wysokowrzących węglowodorów aromatycznych. Preparat ten stosuje się w ilości $0,0001 \div 0,035\%$ wag.

Inny odporny na działanie temperatur dodatek antystatyczny do tworzyw przedstawiony został w opisie patentowym PL/EP2170972. Stosowany tu jest etylosiarczanetylometyloimidazol w ilości $0,1 \div 5\%$ wag. Dodatek ten stosowany jest do modyfikacji poliuretanu termoplastycznego (TPU) oraz jego mieszanin z innymi tworzywami takimi jak: PE (polietylen), PP (polipropylen), PS (polistyren) i inne. Korzystnym jest, że nie wpływa on na właściwości materiału, w wyniku dobrej rozpuszczalności nie modyfikuje również przeźroczystości oraz nie ulega nadmiernemu wypacaniu.

Znane jest wykorzystanie dużych ilości monostearynianu gliceryny oraz cząstek opartych na skrobi, jako środków antystatycznych do PLA (DE10121150A1, EP1954496 B1).

Istnieje niewielki wybór antystatycznych dodatków ekologicznych nie zawierających metali i fluorowców. Większość stosowanych obecnie środków antystatycznych do tworzyw powoduje: obniżenie właściwości mechanicznych tworzyw/kompozytów polimerowych, zmianę ich przeźroczystości, barwy. Brak jest również materiałów łączących z powyższymi cechami odporność na działanie temperatury umożliwiającą wielokrotne przetwarzanie tworzyw termoplastycznych o właściwościach antystatycznych.

Stąd też istnieje potrzeba poszukiwania nowych materiałów o właściwościach antystatycznych, które będą spełniać powyższe warunki.

Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji, według wynalazku, zawierający osnowę i dodatki o właściwościach antyelektrostatycznych, charakteryzuje się tym, że osnowę stanowi polietylen, a dodatek o właściwościach antyelektrostatycznych stanowi poli(winylobutyral) w ilości od 10% wagowych do 75% wagowych, przy czym wszystkie składniki stanowią 100% wagowych kompozytu. Dodatek poli(winylobutyralu) może być w postaci granulatu lub innej, np. rozdrobniona na młynach folia.

Kompozyt zawiera mączkę szklaną w ilości od 10% wagowych do 50% wagowych kompozytu. Dodatek mączki szklanej poprawia właściwości mechaniczne kompozytu, nie wywołuje znaczących zmian czasu zaniku ładunku. Mączkę szklaną stosuje się o wielkości do 0,1 mm.

Korzystnie poli(winylobutyral) jest recyklatem folii.

Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji, według wynalazku polegający na zmieszaniu materiału osnowy i dodatku o właściwościach antyelektrostatycznych, charakteryzuje się tym, że polietylen (materiał osnowy) homogenizuje się z poli(winylobutyralem) (polimer o właściwościach antyelektrostatycznych) w ilości od 10% wagowych do 75% wagowych, przy czym wszystkie składniki stanowią 100% wagowych, następnie mieszaninę poddaje się wytłaczaniu. Wytłoczony kompozyt granuluje się, a następnie może być poddany przetwórstwu znanymi metodami (wtrysk, prasowanie, wytłaczanie). Stosuje się dodatek poli(winylobutyralu) w postaci granulatu lub innej, np. w postaci rozdrobnionej na młynach folii.

W sposobie przed homogenizacją dodaje się mączkę szklaną w ilości od 10% wagowych do 50% wagowych kompozytu. Dodatek ten powoduje poprawę właściwości mechanicznych kompozytu i nie wywołuje znaczących zmian czasu zaniku ładunku. Mączkę szklaną stosuje się o wielkości do 0,1 mm.

Homogenizację prowadzi się w wylączarce jednoślindakowej lub wieloślindakowej. Korzystnie stosuje się recyklat folii z poli(winylobutyralu), będący odpadem poprodukcyjnym.

Zaletą wynalazku jest zastosowanie PVB, który jest amorficznym kopolimerem o właściwościach elastycznych. PVB, jako materiał termoplastyczny, może być przetwarzany w wysokich temperaturach, nie zawiera niebezpiecznych dla środowiska metali, a modyfikacja tworzywa napelniającami drobnodispersyjnymi powoduje, że jego dodatek nie wpływa na zmianę właściwości mechanicznych kompozytu. Zastosowanie materiału recyklatowego pozwala dodatkowo na zagospodarowanie powstających podczas procesów produkcyjnych odpadów, które nie mogą być wykorzystywane w procesie pierwotnym. Zastosowanie modyfikatora w postaci PVB powoduje zmniejszenie czasu zaniku ładunku elektrycznego wytworzonego kompozytu w porównaniu z czasem zaniku ładunku elektrostatycznego polietylenu. Kompozyt może być przetwarzany tradycyjnymi metodami przetwórstwa, jak: wylaczanie, wtrysk, prasowanie.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania. Tabela przedstawia przykładowy wpływ poszczególnych składników na czas zaniku ładunku oraz właściwości przetwórcze i mechaniczne.

Przykład

Polietylen homogenizuje się z poli(winylobutyralem) i mączką szklaną w proporcji wskazanej w Tabeli, a następnie wylacza i granuluje. Właściwości kompozytu przedstawiono w Tabeli.

Tabela

Lp.	Zawartość PE (% wag.)	Zawartość PVB (% wag.)	Zawartość mączki (% wag.)	Czas zaniku (s)		MVR 190°C/2,16 kg (cm ³ /10 min)	HSD (°Sh D)
				0,5 U ₀	0,37 U ₀		
1	100	0	0	1113	4693,5	47,16	46,17
2	75	25	0	79	151	50,21	43,33
3	50	50	0	45	82	35,50	35,78
4	25	75	0	3,5	7,5	22,98	28,50
5	65	25	10	8	12	33,74	43,78
6	25	25	50	6,5	12	5,93	45,56
7	80	10	10	350,7	986,4	40,6	44,8
8	50	20	30	60,5	108,5	9,77	43,89

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji zawierający osnowę i dodatek o właściwościach antyelektrostatycznych, **znamienny tym**, że osnowę stanowi polietylen, a dodatek o właściwościach antyelektrostatycznych stanowi poli(winylobutyral) w ilości od 10% wagowych do 75% wagowych, przy czym wszystkie składniki stanowią 100% wagowych kompozytu.
2. Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mączkę szklaną o wielkości do 0,1 mm w ilości od 10% wagowych do 50% wagowych kompozytu.
3. Kompozyt polimerowy o obniżonej zdolności do elektryzacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(winylobutyral) jest recyklatem folii.

4. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji polegający na zmieszaniu materiału osnowy i dodatku o właściwościach antyelektrostatycznych, **znamienny tym**, że polietylen homogenizuje się z poli(winylobutyralem) w ilości od 10% wagowych do 75% wagowych, przy czym wszystkie składniki stanowią 100% wagowych, następnie mieszaninę poddaje się wytłaczaniu.
5. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji według zastrz. 4, **znamienny tym**, że przed homogenizacją dodaje się mączkę szklaną w ilości od 10% wagowych do 50% wagowych kompozytu.
6. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji według zastrz. 4, **znamienny tym**, że homogenizację prowadzi się w wytłaczarce jednoślismakowej lub wieloślismakowej.
7. Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego o obniżonej zdolności do elektryzacji według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się recyklat folii z poli(winylobutyralu).

