

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.09.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **07.03.2007**
(Věstník č. 10/2007)

(21) Číslo dokumentu:

2005-624

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B29B 17/04	(2006.01)
B29B 17/00	(2006.01)
B29B 9/00	(2006.01)
B29B 9/10	(2006.01)
C08L 33/06	(2006.01)
C08L 33/12	(2006.01)
C08L 33/00	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní,
Ústav materiálového inženýrství, Praha, CZ
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Praha 6, CZ

(72) Původce:

Rybníček Jan Ing., Praha, CZ
Steidl Josef Prof. Ing. CSc., Praha, CZ
Kruliš Zdeněk Ing. PhD., Praha, CZ
Lach Ralf Dr.-Ing., Merserburg, DE
Grellmann Wolfgang Prof. Dr. rer. nat. habil., Halle
(Saale), DE

(74) Zástupce:

Šachta, Zmeškal & partneři, Ing. Václav Kratochvíl,
patentový zástupce, Radlická 28/663, Praha 5, 15000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Houževnatý termoplastický materiál a způsob
jeho výroby**

(57) Anotace:

Houževnatý termoplastický materiál sestává ze směsi konstrukčních materiálů, která obsahuje 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril- butadien-styren, nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu a nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren-ethylén/butylén-styren, nebo na bázi blokového kopolymeru styren-butadién-styren. Při způsobu recyklace směsi konstrukčních plastů na houževnatý termoplastický materiál se vstupní surovina dezintegruje na drt' o rozměrech částic od 1 mm do 10 mm, načež se vytvoří směs obsahující 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril- butadien-styren, nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu a nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren- ethylen/butylene- styren, nebo na bázi blokového kopolymeru styren-butadien-styren a směs se dále zpracovává vstřikováním na finální výrobek. Vstupní surovinou může být technologický odpad při zpracování konstrukčních plastů, zejména odpad vznikající při výrobě dílů osvětlovací soustavy automobilů. Vstupní surovinou rovněž mohou být plastové výrobky po ukončení jejich životnosti, zejména dílce osvětlovací techniky likvidovaných automobilů.

CZ 2005 - 624 A3

~~DISK~~

- 1 -

24. 10. 00

2005-624

Houževnatý termoplastický materiál a způsob jeho výroby.

Oblast techniky

Vynález se týká houževnatého termoplastického materiálu a způsobu jeho výroby.

Dosavadní stav techniky

V současnosti se likvidace odpadních konstrukčních plastů z výroby, například zadních skupinových svítilen, nebo výrobků, které dosáhli konce své životnosti, například zadních skupinových svítilen z autovraků, často omezuje jen na jejich skládkování nebo spalování. Při tomto způsobu likvidace však dochází k neekonomickému a neekologickému zmaření surovinového a energetického základu likvidovaných polymerních odpadů. Nejúčinnější způsob využití surovinového a energetického vkladu do panenského polymerního materiálu představuje materiálová recyklace. Obecně je materiálová recyklace založena na dodávce tepelné a mechanické energie a aditiv, tj. stabilizátorů, barviv případně i plniv, pro přetvoření odpadní suroviny na nový materiál s mechanickými i estetickými vlastnostmi blízkými panenskému polymeru.

Recyklace odpadních konstrukčních plastů je však využívána pouze u jednodruhových odpadů pocházejících především z výroby plastových dílů. Hlavní překážkou širšího využití recyklačních postupů pro odpadní konstrukční plasty je skutečnost, že likvidované výrobky sestávají z více plastů často spojených nerozebratelným způsobem. Jednotlivé díly jsou obvykle vyrobeny z PC – polykarbonát, ABS – akrylonitril-butadién-styrén, PMMA – poly(methyl methakrylát), TPE – termoplastický elastomer nebo směsí PC/ABS, PC/PMMA, ABS/PMMA a podobně. Separace jednotlivých druhů plastů ze směsného odpadu vyžaduje vysoké investice do strojního zařízení a vysoké provozní náklady vzhledem k poměrně nízké produktivitě separačních postupů. Další nevýhodou separačních postupů je jejich omezená účinnost, v praxi se obvykle dosahuje nejvýše 95% čistoty vytríděné frakce.

Popsané nevýhody separace jednotlivých složek odpadních konstrukčních plastů pro potřeby jejich recyklace je možné obejít materiálovou recyklací směsí těchto plastů. Recyklací směsí polykarbonátu s polymery na bázi styrenu a s přídavkem elastomeru se zabývá například patent JP2004352762. Pro recyklaci ternárních směsí je využitelné řešení podle patentu ~~US~~ ^{US} 5,232,986, který je zaměřen na směsný materiál PMMA/ABS/PC s převažující komponentou PMMA. Extruze termoplastických směsí v rámci uzavřeného recyklačního cyklu, zvláště pak směsí PC/PMMA s přídavkem kompatibilizátoru na bázi MBS - methylnmethacrylát-butadién-styrén či na bázi terpolymeru obsahující butadién je popsána v patentu US 5,569,713. Recyklaci kvaternárních směsí PET/ABS/PC/SBS či PET/ABS/PC/SEBS, kde PET je převažující složkou, popisuje patent US2004209985.

Podmínkou ekonomické schůdnosti recyklačního procesu je v případě směsí odpadních konstrukčních plastů vysoká úroveň užitných vlastností výsledného recyklátu. Při studiu materiálových vlastností směsí PC s ABS, PMMA a TPE bylo překvapivě zjištěno, že tyto směsi o určitém složení vykazují podstatně vyšší houževnatost, než jejich samotné složky. Dále bylo zjištěno, že zvýšené termomechanické namáhání těchto směsí při jejich zpracování v tavenině, např. regranulace materiálu, vede ke zhoršení mechanických vlastností výsledného produktu. Na uvedených skutečnostech je založen postup recyklace směsí PC s ABS, PMMA a TPE podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky jsou do značné míry odstraněny houževnatým termoplastickým materiálem sestávajícím ze směsi konstrukčních materiálů, která obsahuje 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril-butadién-styrén, nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu a nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymery styren-ethylén/butylén-styrén, nebo na bázi blokového kopolymery styren-butadién-styrén.

Vstupní surovinou může být směs konstrukčních materiálů tvořená technologickým odpadem při zpracování konstrukčních plastů, zejména odpad vznikající při výrobě dílů osvětlovací soustavy automobilů. Vstupní surovinou rovněž mohou být plastové výrobky po

ukončení jejich životnosti, zejména dílce osvětlovací techniky likvidovaných automobilů. Kterákoli ze složek může být panenský materiál.

Vynález se rovněž týká způsobu recyklace směsí konstrukčních plastů na houževnatý termoplastický materiál. Jeho podstatou je to, že vstupní surovina se dezintegruje na drť o rozměrech částic od 1 ~~mm~~ do 10 mm načež se vytvoří směs obsahující 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril- butadien- styren, nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu a nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren- ethylen/butylene- styren, nebo na bázi blokového kopolymeru styren-butadien-styren a směs se zpracovává vstřikováním na finální výrobek.

Ve výhodném provedení se z drtě pomocí magnetické a indukční separace odstraňují kovové příměsi.

Výhodou recyklace směsí konstrukčních plastů podle vynálezu je, že houževnatost výsledného recyklátu je obvykle vyšší, než houževnatost původních nerecyklovaných materiálů PC, ABS, PMMA, při současném zachování vyváženého komplexu užitečných vlastností.

Další výhodou recyklace směsí konstrukčních plastů podle vynálezu je, že se vynechává regranulace drti, což zaručí nižší termomechanické namáhání taveniny směsi v návaznosti na zachování fyzikálních vlastností směsi termoplastů podle vynálezu, zvláště pak houževnatosti. Dále, vynechání regranulace spoří energetické nároky na zpracování směsi.

Výhody houževnatého materiálů a recyklace směsí konstrukčních plastů na houževnatý termoplastický materiál podle vynálezu jsou dále objasněny na následujících příkladech.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech provedení vynálezu, byly použity materiály (viz Tabulka 1), které se vyskytují ve výrobě zadního skupinového osvětlení osobních automobilů, a to od následujících výrobců polymerů: Polykarbonát (Lexan LS2 od firmy GEPlastics), akrylonitril-

butadién-styrén (Cyclac X37 od firmy GEPlastics) a styren-ethylén/butylén-styrén (Bergaflex BFI K70A od firmy Bergmann).

Houževnatost směsí v následujících příkladech byla stanovena na základě parametru lomové mechaniky, a to hodnoty J-integrálu (J_{Id}). Metodika měření, příprava vzorků a použité zařízení pro určení J-integrálu je popsáno v literatuře (viz. W. Grellmann, S. Seidler: Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2001).

Příklad 1

Směs byla získána drcením odpadních výrobků zadního osvětlení automobilu a odpovídá složení A podle Tabulky 1.

Drcení vstupního materiálu bylo provedeno pomocí PH TRIA 47-30/CN drtiče s třemi rotujícími noži. Průměrná velikost drtě byla 5 mm. Drť byla odprášena pomocí separátoru prachu firmy Allgaier a kovové částice byly detekovány pomocí detektoru kovu firmy Mesurtronic.

Směs drti byla sušena minimálně po dobu 6h při teplotě 105°C za použití horkovzdušné sušárny.

Pro zpracování směsi byl použit Battenfeld 500 vstřikovací stroj, osazený šnekem o průměru 35 mm, poměr délka šneku vůči průměru šneku byl 75. Tavenina byla vstřikována do formy pro výrobu zkušebních těles vhodných pro účely normy ISO 179. Teplota na vstřikovací jednotce byla nastavena na 245°C, otáčky šneku dosáhli 128 otáček/minutu a protitlak byl nastaven na 10 MPa. Teplota formy dosáhla 90°C.

V porovnání s panenskými (originálními) materiály 1,2,3 podle Tabulky 1, směs A vykazuje vyšší hodnotu houževnatosti (viz. hodnoty J-integrálu J_{Id}).

Příklad 2

Jako příklad 1, s tím rozdílem, že směs odpovídá složení B podle Tabulky 1.

V porovnání s panenskými (originálními) materiály 1,2,3 podle Tabulky 1, směs B vykazuje vyšší hodnotu houževnatosti (viz. hodnoty J-integrálu J_{Id}).

Příklad 3

Jako příklad 1, s tím rozdílem, že směs odpovídá složení C podle Tabulky 1.

V porovnání s panenskými (originálními) materiály 1,2,3 podle Tabulky 1, směs C vykazuje mírně zvýšenou hodnotu houževnatosti (viz. hodnoty J-integrálu J_{Id}).

Příklad 4

Jako příklad 1, s tím rozdílem, že směs odpovídá složení D podle Tabulky 1.

V porovnání s panenskými (originálními) materiály 1,2,3 podle Tabulky 1, směs D vykazuje mírně zvýšenou hodnotu houževnatosti (viz. hodnoty J-integrálu J_{Id}).

Tabulka 1. Hodnoty houževnatosti zkoumaných směsí

SMĚS		1	2	3	A	B	C	D
PC	[%]	100	-	-	80	40	60	60
ABS	[%]	-	100	-	10	50	20	20
PMMA	[%]	-	-	100	10	10	10	10
SEBS	[%]	-	-	-	-	-	10	-
SBS	[%]	-	-	-	-	-	-	10
J_{Id}	[kJ/m ²]	11.0	10.2	0.8	14,8	12,6	11,6	11,5

Průmyslová využitelnost

Způsob recyklace směsí konstrukčních plastů na houževnatý termoplastický materiál a směs takto získaná, naleznou uplatnění při likvidaci odpadních konstrukčních plastů z výroby, například zadních skupinových světlů, nebo výrobků, které dosáhli konce své životnosti, například zadních skupinových světlů z autovraků.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Houževnatý termoplastický materiál sestávající ze směsi konstrukčních materiálů, *vyznačující se tím, že* obsahuje 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril-butadién-styrén a nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu.

Houževnatý termoplastický materiál,
2. ~~Směs~~ podle nároku 1, *vyznačující se tím, že* dále obsahuje nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren-ethylén/butylén-styrén.

Houževnatý termoplastický materiál,
3. ~~Směs~~ podle nároku 1, *vyznačující se tím, že* dále obsahuje nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren-butadién-styrén.

Houževnatý termoplastický materiál,
4. ~~Směs~~ podle kteréhokoli z výše uvedených nároků, *vyznačující se tím, že* konstrukčním materiálem je technologický odpad při zpracování konstrukčních plastů.

Houževnatý termoplastický materiál,
5. ~~Směs~~ podle kteréhokoli z výše uvedených nároků, *vyznačující se tím, že* konstrukčním materiálem jsou plastové výrobky po ukončení jejich životnosti.

6. Způsob výroby houževnatého termoplastického materiálu podle kteréhokoli z výše uvedených nároků, *vyznačující se tím, že* konstrukční materiály se dezintegrují na drť o rozměrech částic od 1 mm do 10 mm, načež se vytvoří směs obsahující 40 až 80% hmotnostních polykarbonátu, 10 až 50% hmotnostních terpolymeru akrylonitril-butadién-styrén a nejvýše 10% hmotnostních polymethylmetakrylátu, načež se směs zpracovává vstřikováním na finální výrobek.

7. Způsob podle nároku 6, *vyznačující se tím, že* k směsi se přidá nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren-ethylén/butylén-styren.

8. Způsob podle nároku 6, *vyznačující se tím, že* k směsi se přidá nejvýše 10% hmotnostních termoplastického elastomeru na bázi blokového kopolymeru styren-butadién-styren

9. Způsob podle nároků 6, 7 nebo 8, *vyznačující se tím, že* z drtě se pomocí magnetické a indukční separace odstraňují kovové příměsi.