

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227836**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410870**

(51) Int.Cl.  
**C08L 67/00 (2006.01)**  
**C08J 5/04 (2006.01)**  
**B29C 70/06 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **12.01.2015**

(54) **Elastomerowy termoplastyczny granulát do wykonywania kompozytów  
i sposób otrzymywania elastomerowego termoplastycznego granulatu  
do wykonywania kompozytów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.07.2016 BUP 15/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KONRAD KWIATKOWSKI, Dołuje, PL  
MAGDALENA KWIATKOWSKA, Szczecin, PL  
MAŁGORZATA NACHMAN,  
Stargard Szczeciński, PL  
ZBIGNIEW ROSŁANIEC, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 227836 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elastomerowy termoplastyczny granulat do wykonywania kompozytów technikami wtryskiwania lub wytłaczania i sposób wytwarzania elastomerowego termoplastycznego granulatu do wykonywania kompozytów technikami wtryskiwania lub wytłaczania. Elastomery termoplastyczne wykazują elastyczność analogicznie jak guma i jednocześnie można je przetwarzać w sposób typowy dla tworzyw termoplastycznych.

Jednym z rodzajów termoplastycznych elastomerów są elastomery estrowe, będące kopolimerem blokowym aromatycznego poliestru np. poli(tereftalanu butylenu)(PBT) oraz polieteru np. poli(tlenku tetrametenowego) (PTMO). Materiały o takiej budowie nazywa się kopoliestro-eterami. Korzystnie jest materiały tego typu otrzymywać wykorzystując użytkowy poli(tereftalan etylenu)(PET). Z polskiego opisu patentowego PL 205 255 znany jest sposób utylizacji użytkowych butelek z PET do wytwarzania materiałów polimerowych, zwłaszcza elastomerów termoplastycznych. Niestety, termoplastyczność elastomerów wiąże się przeważnie z powstawaniem odkształceń trwałych podczas statycznego obciążania wyrobów. Sposobem redukcji odkształceń trwałych elastomerów termoplastycznych, jak również usieciowanych, jest łączenie ich z włóknami otrzymując w ten sposób kompozyt. Dzięki temu, oprócz redukcji odkształceń trwałych, uzyskuje się również znaczne wzmocnienie materiału. Znane są elastomery wzmocniane włóknami nieorganicznymi np. szklanymi, metalowymi jak i organicznymi np. polimerowymi. Przykładem kompozytu o osnowie elastomerowej jest guma opona samochodowa, gdyż zawiera m.in. wzmocnienie włókniste w postaci kordów celulozowych, lub estrowych, oraz wzmocnienie w postaci stalowych drutów. Elastomery termoplastyczne, jak wspomniano powyżej, również można wzmocniać włóknami. W opisie patentowym EP 0760385 opisano elastomery termoplastyczne wzmocnione drobnym włóknem, gdzie mieszano w stanie stopionym elastomer np. EPDM i modyfikowany olefinowy składnik np. PP oraz modyfikowany poliamidowy składnik (np. PA6) a następnie wytłaczano żyłkę i poddawano orientacji. Po orientacji wydzielenia fazy poliamidowej są w formie mi kro włókienek rozłożone w osnowie olefinowej. Zorientowaną żyłkę pociętą na granulaty można przetwarzać jak typowy termoplast dobierając temperaturę przetwórstwa powyżej temperatury topnienia osnowy EPDM/PP, ale poniżej topnienia mi kro włókienek poliamidowych. Otrzymywano w ten sposób kompozytowy elastomerowy termoplastyczny granulat o osnowie z elastomeru termoplastycznego i wzmocnieniu ze sztywnych włókien poliamidowych.

Wzmocnianie elastomerów termoplastycznych poprzez dodatek sztywnych włókien redukuje właściwości elastyczne i objawia się większymi naprężeniami przy odkształceniu, jak również zmniejsza się zakres odwracalnych odkształceń elastycznych, co nie zawsze jest korzystne.

Termoplastyczne elastomery estrowe na bazie PET i oligoeterów, oprócz tendencji do pełzania pod obciążeniem, sprawiają również problemy podczas przetwórstwa np. klejąc się do formy wtryskowej podczas wtryskiwania oraz nie wykazują stabilności wymiarowej. Klejenie się do formy jest spowodowane wolną krystalizacją fazy PET kopolimeru, a bez krystalizacji fazy PET, kopolimer jest bardzo miękki i klejący. Krystalizacja fazy PET zachodząc wtórnie poza gniazdem formy wtryskowej powoduje zmianę wymiarów gotowych wyrobów. Sposób wg niniejszego wynalazku pozwala na poprawę właściwości przetwórczych kopoliestro-eteru z PET oraz zredukowanie odkształceń trwałych gotowych wyrobów przy zachowaniu poziomu odkształceń elastycznych.

Elastomerowy termoplastyczny materiał do wykonywania kompozytów według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera elastomerowe włókna w ilości od 5 do 50% wagowych w elastomerowej osnowie, przy czym włókna i osnowa są kopoliestro-eterem zawierającym segmenty PET w ilości: włókna od 40 do 90% wagowych, a osnowa co najmniej o 10% mniej.

Sposób wytwarzania elastomerowego termoplastycznego materiału do wykonywania kompozytów według wynalazku charakteryzuje się tym, że granulaty osnowy w stanie stopionym łączy się z elastomerowymi włóknami w ilości od 5 do 50% wagowych, w temperaturze niższej o co najmniej 10°C od temperatury topnienia włókien, a następnie chłodzi się. Włókna i osnowa są kopoliestro-eterem zawierającym segmenty PET w ilości: włókna od 40 do 90% wagowych, a osnowa co najmniej o 10% mniej. Osnowę łączy się z elastomerowymi włóknami poprzez pultruzję, a otrzymaną żyłkę tnije się na granulaty o długości od 4 do 20 mm. Można także żyłki ułożone obok siebie sprasować.

W innej odmianie sposobu osnowę łączy się z elastomerowymi włóknami poprzez mechaniczne mieszanie. Uzyskany kompozyt może mieć postać żyłki, granulatu albo można uzyskać gotowy wyrób.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia otrzymanie materiału przeznaczonego do dalszego przetwórstwa, który zawiera wzmocnienie w postaci zorientowanych włókien, gdzie zarówno osnowa

jak i zorientowane włókna są z materiału bardzo podobnego do siebie pod względem budowy chemicznej, a różnica polega jedynie na większej ilości fazy PET w materiale włókna, dzięki czemu włókna mają wyższą temperaturę topnienia od temperatury topnienia osnowy, przez co można przetwarzać granulaty do postaci gotowych wyrobów sposobami typowymi dla termoplastów w temperaturze niższej od temperatury topnienia włókien, ale wyższej od temperatury topnienia osnowy. Włókna są promotorem krystalizacji stopionej osnowy poprzez mechanizm nukleacji heterogenicznej, przez co zwiększa się szybkość krystalizacji ułatwiając i przyspieszając przetwórstwo. Po przetworzeniu materiału do postaci gotowych wyrobów występuje bardzo duża adhezja pomiędzy włóknami a osnową, przez co zmniejsza się poziom odkształceń trwałych, gdyż zorientowane włókna wykazują dużo niższy poziom odkształceń trwałych w stosunku do osnowy. Z uwagi na fakt, że zarówno włókno jak i matryca są podobnymi elastomerami, nie redukuje się w sposób znaczący poziomu wykazywanych odkształceń odwracalnych i odkształcenia do zerwania oraz nie zwiększa się w sposób znaczący modułu sprężystości i twardości materiału. Znaczący jest również fakt, że dzięki podobnej budowie chemicznej włókien i osnowy kompozytu, ułatwiony jest recykling materiałowy zużytych wyrobów polegający na rozdrobnieniu użytkowych wyrobów do postaci recyklatu przeznaczonego do ponownego przetwórstwa technikami typowymi dla termoplastów.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Do leja zasypowego wylączarki jedno ślimakowej o wydajności 100 kg/godzinę wyposażonej w głowicę przeznaczoną do pultruzji zasypuje się wysuszony granulaty kopoliestro-eteru zawierającego 40% wagowo segmentów PET i 60% wag. segmentów eterowych pochodzących od PTMO o średniej masie cząsteczkowej 1000. Temperatura topnienia granulatu wynosiła 195°C. Temperatura stref grzejnych wylączarki ustawia się od 170 do 200°C, a temperaturę głowicy wytaczarskiej przeznaczonej do pultruzji na 205°C. Rozpoczyna się wytłaczanie i do głowicy podawane są włókna w postaci rozciągniętej zorientowanej i nieskręconej przędzy o masie liniowej 100–300 dtex wykonanej z kopoliestro-eteru zawierającego 50% wag. segmentów PET i 50% wag. segmentów eterowych pochodzących od PTMO. Włókna w głowicy do pultruzji zostają obtłoczone warstewką polimeru, i po ochłodzeniu w wannie chłodzącej otrzymywano w sposób ciągły żyłkę o średnicy 4 mm, którą granulator odbierał i ciął na granulaty długości 10 mm. Ilość włókna w materiale osnowy wynosiła 20% wag. Granulaty kompozytowe wysuszono i wykonano techniką wtryskiwania kształtki do badań. Kształtki kompozytowe wykazywały zredukowaną zdolność do odkształceń trwałych w porównaniu do kształtek z materiału osnowy w badaniu wg PN-ISO 815:1998 (Guma i kauczuk termoplastyczny – Oznaczanie odkształcenia trwałego po ściskaniu w temperaturze otoczenia, podwyższonej lub niskiej) jak również wykazywały większą szybkość krystalizacji w badaniach różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC.

#### Przykład 2

Do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej przeciwbieżnej o wydajności 250 kg/godzinę wyposażonej w głowicę do formowania żyłek o średnicy 4 mm zasypuje się wysuszony granulaty kopoliestro-eteru zawierającego 30% wagowo segmentów PET 70% wag. segmentów eterowych pochodzących od PTMO o średniej masie cząsteczkowej 2000. Temperatura topnienia granulatu wynosiła 175°C. Temperatura stref grzejnych wylączarki ustawia się od 160 do 185°C, a temperatura głowicy wytaczarskiej na 185°C. W leju bocznego podajnika ślimakowego wylączarki przeznaczonego do dozowania włókien ciętych umieszczono pocięte włókna rozciągniętej zorientowanej i nieskręconej przędzy o masie liniowej 500–1000 dtex wykonanej z kopoliestro-eteru zawierającego 40% wag. segmentów PET i 60% wag. segmentów eterowych pochodzących od poli(tlenku tetrametylenowego). Średnia długość włókien wynosiła 5 mm. Wytłaczano żyłkę, którą chłodzono i cięto na granulaty przeznaczone do dalszego przetwórstwa. Wydajność wytłaczania i dozowania włókien dobrano w ten sposób, że granulaty zawierał 40% wagowo włókien. Z granulatu wykonano kształtki do badań i wykonano badania z przykładu 1. Również stwierdzono zmniejszenie odkształceń trwałych i zwiększenie szybkości krystalizacji w stosunku do kształtek wykonanych z materiału osnowy bez wzmocnienia.

#### Przykład 3

Do leja zasypowego wylączarki jednoślimakowej o wydajności 100 kg/godzinę wyposażonej w głowicę przeznaczoną do pultruzji zasypuje się wysuszony granulaty kopoliestro-eteru zawierającego 80% wagowo segmentów PET i 20% wag. segmentów eterowych pochodzących od PTMO o średniej masie cząsteczkowej 1400. Temperatura topnienia granulatu wynosiła 230°C. Temperatura stref grzejnych wylączarki ustawia się od 205 do 235°C, a temperaturę głowicy wytaczarskiej przeznaczonej do pultruzji na 235°C. Rozpoczyna się wytłaczanie i do głowicy podawane są włókna w postaci

rozciągniętej zorientowanej i nieskręconej przędzy o średniej masie liniowej 700 dtex wykonanej z kopoliestro-eteru zawierającego 90% wag. segmentów PET i 10% wag. segmentów eterowych pochodzących od PTMO. Włókna w głowicy do pultruzji zostają obtłoczone warstwą polimeru, i po ochłodzeniu w wannie chłodzącej otrzymywano w sposób ciągły żyłkę o średnicy 4 mm, którą granulator odbierał i ciął na granulaty długości 5 mm. Ilość włókna w materiale osnowy wynosiła 5% wag. Z granulatu wykonano kształtki do badań i wykonano badania z przykładu 1. Również stwierdzono zmniejszenie odkształceń trwałych i zwiększenie szybkości krystalizacji w stosunku do kształtek wykonanych z materiału osnowy bez wzmocnienia.

#### Przykład 4

Do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej przeciwbieżnej o wydajności 250 kg/godzinę wyposażonej w głowicę do formowania żyłek o średnicy 4 mm zasypuje się wysuszony granulaty kopoliestro-eteru zawierającego 50% wagowo segmentów PET i 50% wag segmentów eterowych pochodzących od PTMO o średniej masie cząsteczkowej 650. Temperatura topnienia granulatu wynosiła 220°C. Temperatura stref grzejnych wylączarki ustawia się od 200 do 225°C, a temperatura głowicy wylączarskiej na 225°C. W leju bocznego podajnika ślimakowego wylączarki przeznaczonego do dozowania włókien ciętych umieszczono pocięte włókna rozciągniętej zorientowanej i nieskręconej przędzy o masie liniowej 500–1000 dtex wykonanej z kopoliestro-eteru zawierającego 60% wag. segmentów PET i 40% wag segmentów eterowych pochodzących od poli(tlenku tetrametylenowego). Średnia długość włókien wynosiła 10 mm. Wylączano żyłkę, którą chłodzono i cięto na granulaty przeznaczone do dalszego przetwórstwa. Wydajność wylączania i dozowania włókien dobrano w ten sposób, że granulaty zawierał 50% wagowo włókien. Z granulatu wykonano kształtki do badań i wykonano badania z przykładu 1. Z granulatu wykonano kształtki do badań i wykonano badania z przykładu 1. Również stwierdzono zmniejszenie odkształceń trwałych i zwiększenie szybkości krystalizacji w stosunku do kształtek wykonanych z materiału osnowy bez wzmocnienia.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Elastomerowy termoplastyczny materiał do wykonywania kompozytów technikami wtryskiwania lub wylączania, **znamienny tym**, że zawiera elastomerowe włókna w ilości od 5 do 50% wagowych w elastomerowej osnowie, przy czym włókna i osnowa są kopoliestro-eterem zawierającym segmenty PET w ilości: włókna od 40 do 90% wagowych, a osnowa co najmniej o 10% mniej.
2. Sposób wytwarzania elastomerowego termoplastycznego materiału do wykonywania kompozytów technikami wtryskiwania lub wylączania, **znamienny tym**, że granulaty osnowy w stanie stopionym łączy się z elastomerowymi włóknami w ilości od 5 do 50% wagowych, w temperaturze niższej o co najmniej 10°C od temperatury topnienia włókien, a następnie chłodzi się, przy czym włókna i osnowa są kopoliestro-eterem zawierającym segmenty PET w ilości: włókna od 40 do 90% wagowych, a osnowa co najmniej o 10% mniej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osnowę łączy się z elastomerowymi włóknami poprzez pultruzję.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że otrzymaną żyłkę tną się na granulaty o długości od 4 do 20 mm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osnowę łączy się z elastomerowymi włóknami poprzez mechaniczne mieszanie.