



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C08J 11/04
C08K 9/04

Zgłoszono: 81 12 30 (P. 234562)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 08

Opis patentowy opublikowano: 1985.10.31



Twórcy wynalazku: Henryk Bednarczyk, Leszek Przybora, Ryszard Lipski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Inżynierska
im. Kazimierza Pułaskiego,
Radom (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikatora zmiękczonego polichloru winylu z usieciowanych odpadów poliuretanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji usieciowanych odpadów poliuretanowych w celu wytworzenia modyfikatora polichloru winylu.

Znane są różne metody utylizacji usieciowanych odpadów poliuretanowych w celu ich powtórnego zastosowania w produkcji. Najstarszą spośród nich jest mielenie tych odpadów i zawracanie w postaci proszku stanowiącego wypełniacz, na przykład w kompozycji z polichlorkiem winylu do produkcji spodów obuwia. Metoda ta jest nieekonomiczna, gdyż znane są znacznie tańsze wypełniacze mineralne.

Znana jest również metoda glikolizy odpadów poliuretanowych poliadypinianem etylenowym lub poliadypinianem dwuetylenowym prowadzona w temperaturze 190°C, w wyniku której otrzymuje się makrouretanodiole. Metoda ta jest energochłonna i mało wydajna.

Innym sposobem utylizacji odpadów poliuretanowych jest ich roztwarzanie w dwumetyloformamidzie w podwyższonej temperaturze lub cykloheksanonie. Stosunkowo długi czas ogrzewania oraz zawartość lotnych rozcieńczalników ogranicza jednak zakres stosowania tego sposobu.

Odpady poliuretanowe mogą być również utylizowane przez obróbkę termohydrolityczną za pomocą przegrzanej pary wodnej (w temperaturze 315°C) i rozdzielanie gazowych i ciekłych produktów.

Znany jest również sposób rozkładu odpadów poliuretanowych za pomocą mieszaniny wody z pochodnymi pirolidonu, np. z N-metyl-2 pirolidonem, prowadzony pod ciśnieniem i w temperaturze powyżej 200°C.

Wymienione wyżej znane metody utylizacji charakteryzują się koniecznością stosowania wysokich temperatur, stosunkowo długim czasem prowadzenia procesu i innymi parametrami powodującymi ogólnie dużą energochłonność tych metod. Inną niedogodnością tych metod jest również konieczność stosowania specjalnych instalacji.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że rozdrobnione odpady usieciowanych poliuretanów, w tym i kompozytów zawierających skórę, włókna, drewno, metale, roztwarza się w środowisku niskolotnego estru, zwłaszcza ftalanu lub mieszaniny ftalanów, w podwyższonej

temperaturze i w obecności aniliny. Korzystnie jest stosować ftalany jak: dwubutyłowy, butylo-benzylowy, dwuoktyłowy, dwucykloheksylowy lub ich dowolną mieszaninę.

Według wynalazku 100 cz. wag. odpadu roztwarza się w co najmniej 100 cz. wag. ftalanu w obecności 0,1–1 cz. wag. aniliny, w temperaturze 100–140°C. Roztwarzanie prowadzi się w typowych mieszalnikach przez 1 godzinę. Wytworzoną ciecz filtruje się dla usunięcia ciał stałych, zanieczyszczeń odpadu.

Otrzymany produkt jest doskonałym modyfikatorem zmiękczonego polichlorku winylu. Dodatek otrzymanego modyfikatora poprawia plastyczność mieszanki o około 30% oraz takie właściwości jak: odporność na wielokrotne zginanie w niskich temperaturach — co najmniej dwukrotnie, odporność na ścieranie o 10% oraz wytrzymałość na rozwarstwianie połączeń klejowych o około 20%.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 100 cz. wag. rozdrobnionych odpadów poliuretanowych wprowadzono do mieszalnika zawierającego 100 cz. wag. ftalanu dwubutyłu i 0,15 cz. wag. aniliny. Proces roztwarzania prowadzono przez 1 godzinę przy stałym mieszaniu i ogrzewaniu do temperatury 140°C.

Przykład II. 100 cz. wag. rozdrobnionych odpadów poliuretanowych wprowadzono do mieszalnika zawierającego 100 cz. wag. ftalanu dwu-butylo-benzylowego i 0,15 cz. wag. aniliny. Proces roztwarzania prowadzono przez 1 godzinę przy stałym mieszaniu i ogrzewaniu do temperatury 140°C.

Przykład III. 100 cz. wag. rozdrobnionych odpadów poliuretanowych wprowadzono do mieszalnika zawierającego 100 cz. wag. ftalanu dwuoktyłowego i 0,25 cz. wag. aniliny. Proces roztwarzania prowadzono przez 1 godzinę przy stałym mieszaniu i ogrzewaniu do temperatury 140°C.

Przykład IV. 100 cz. wag. rozdrobnionych odpadów poliuretanowych wprowadzono do mieszalnika zawierającego 100 cz. wag. ftalanu dwucykloheksylowego i 0,25 cz. wag. aniliny. Proces roztwarzania prowadzono przez 1 godzinę przy stałym mieszaniu i ogrzewaniu do temperatury 140°C.

Otrzymany w przykładach I–IV produkt w temp. 140°C jest cieczą, którą w przypadku zanieczyszczeń odpadu ciałami stałymi jak skóra, włókna, drewno, metale, poddaje się filtrowaniu. W temperaturze 20°C otrzymany produkt ma postać pasty zdolnej do mieszania z polichlorkiem winylu.

Następnie sporządzono mieszkankę zawierającą:

— polichlorek winylu suspensyjny	48,0 cz. wag.
— produkt przetworzenia odpadów poliuretanowych	15,0 cz. wag.
— ftalan dwuoktylu	28,7 cz. wag.
— stabilizator cynoorganiczny Ergoterm BTGO— produktu kondensacji tlenu dwubutylocyny z estrem oktylowym kwasu tioglikolowego i epoksydowego oleju sojowego	1,0 cz. wag.
— stearynian wapnia	0,3 cz. wag.
— epoksydowany olej sojowy	2,0 cz. wag.
— węglan wapniowy strącony, aktywowany	5,0 cz. wag.

Mieszanie składników prowadzono w temperaturze 60°C. Otrzymaną mieszkankę homogenizowano następnie w walcierce, po czym zgranulowano otrzymaną folię. Z granulatu, metodą wtrysku, wykonano podeszwy obuwia.

W stosunku do standardowego zmiękczonego polichlorku winylu dodatek wytworzonego modyfikatora powoduje poprawę plastyczności z $370 \text{ J} \cdot 10^{-2}$ do $250 \text{ J} \cdot 10^{-2}$ oraz poprawę odporności folii na wielokrotne zginanie w temperaturze -20°C z 12 kilocykli do 40 kilocykli, zwiększenie odporności na rozwarstwianie połączeń klejowych podeszwy z 60 N/cm do 75 N/cm i odporności na ścieranie z 90 mm^3 do 80 mm^3 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania modyfikatora zmiękzonego polichlorku winylu z usieciowanych odpadów poliuretanowych, **znamienny tym**, że 100 części wagowych rozdrobnionego usieciowanego poliuretanu lub jego kompozytów zawierających skórę, włókna, drewno, metale, rozтворя się w co najmniej 100 częściach wagowych niskolotnego estru, zwłaszcza ftalanu lub mieszaniny ftalanów, korzystnie ftalanu dwubutyłowego i/lub butylobenzylowego i/lub dwuoktyłowego i/lub dwucykloheksylowego w obecności 0,1-1 części wagowych aniliny i w temperaturze od 100°C do 140°C, korzystnie w ciągu 1 godziny.