

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234075**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423543**

(22) Data zgłoszenia: **22.11.2017**

(51) Int.Cl.

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/105 (2018.01)

C08K 3/015 (2018.01)

(54)

Sposób wzbogacania kompozytów polimerowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

BOGUCKI WOJCIECH PPHU ANNA, Jatne, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WOJCIECH BOGUCKI, Jatne, PL

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Grażyna Tomaszewska

PL 234075 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wzbogacania kompozytów polimerowych, znajdujących zastosowanie w różnorodnych dziedzinach przemysłu. Do tych dziedzin należy zaliczyć przemysł opakowaniowy, samochodowy, farmaceutyczny, budownictwo, rolnictwo, techniką radiową i telewizyjną, przemysł lotniczy, kablowy, włókienniczy i wiele innych.

Obecnie najczęściej stosowanymi w przemyśle tworzywami sztucznymi są polietylen dużej i małej gęstości, polipropylen oraz poli(chlorek winylu) z uwagi na bardzo dobre właściwości przetwórcze i użytkowe.

Niestety dotychczas znane i stosowane tworzywa, charakteryzujące się określonymi właściwościami fizyko-chemicznymi nie są w stanie sprostać rosnącym nowym, większym wymaganiom, wynikającym z rozwoju technologii i powstawania nowych kierunków zastosowań. To zmusza technologów do poszukiwania nowych sposobów ulepszania właściwości tworzyw sztucznych. Prace polegają na modyfikacji składów dotychczas znanych tworzyw, co skutkuje uzyskiwaniem bardziej funkcjonalnych, odznaczających się lepszymi właściwościami użytkowymi tworzyw sztucznych. Są to na ogół mieszaniny składników polimerowych.

Celem rozwiązania, według wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania tworzyw sztucznych o nowych, lepszych właściwościach, których skład w znacznym stopniu będzie opierał się o tworzywa pochodzące z recyklingu, ponadto chodzi o tworzywa wyróżniające się specyficznymi właściwościami umożliwiającymi ich szerokie stosowanie w przemyśle i jednocześnie sprostanie rosnącym wymaganiom technologicznym.

W realizacji wynalazku istotne jest także umożliwienie przerobu tworzyw sztucznych, pozostałych z elementów zużytych różnorodnych maszyn, sprzętów, opakowań, jak również innych odpadów z tworzyw sztucznych, które dotychczas zalegają na hałdach, nie znajdując zastosowania i przez to przyczyniają się do zanieczyszczenia naturalnego środowiska człowieka.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie sposobu wzbogacania kompozytów polimerowych, z wykorzystaniem tworzyw odzyskanych w procesie recyklingu i nadanie im nowych, lepszych właściwości poprzez uzupełnienie ich składu o napełniacze. Poszukiwania, badania i analizy dowiodły, że jako napełniacze powinny być stosowane składniki o silnych właściwościach adsorpcyjnych, bakteriobójczych i grzybobójczych, wpływające na polepszenie właściwości plastycznych tworzyw, w tym odporniejszych na zerwanie, rozciąganie i pękanie.

Stwierdzono, że takim wymogom odpowiadają zeolity, szeroko występujące w przyrodzie, a szczególnie ich najbardziej rozpowszechniona postać – klinoptilolit oraz krzemian miedzi o wzorze chemicznym $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$.

Klinoptilolit jest minerałem, krystalizującym się w układzie jednoskośnym o grupie przestrzennej $C2/m$ i parametrach komórki elementarnej. Z uwagi na swą strukturę charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami sorpcyjnymi i jonowymiennymi. Jego strukturę tworzy trójwymiarowa siatka, składająca się z czworościanów krzemianowych $(\text{SiO}_4)_4$, połączonych między sobą atomami tlenu, gdzie część atomów krzemianu jest zastąpiona atomami aluminium $(\text{AlO}_4)_5$. W budowie przestrzennej ma dużą ilość wnęk połączonych kanalikami. W tych przestrzeniach są umiejscowione kationy metali lub molekuły wody. Objętość tych pustych przestrzeni zajmuje od 24–32% całkowitej przestrzeni. Klinoptilolit w podziale opartym o wtórne jednostki strukturalne (SBU) zaliczany jest do grupy zeolitów o złożonym kompleksie tetraedrów, oznaczanych jako „4–4=1” i typie szkieletu heulandytu (HEU) [1] i typie szkieletu heulandytu (HEU) [1]. Opisane cechy konstrukcji przestrzennej nadają klinoptilolitowi wyjątkowe właściwości sorpcyjne i jonowymienne, decydujące o szczególnej przydatności w wzbogacaniu kompozytów polimerowych.

Podobnie szczególne właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze oraz dobre przewodnictwo cieplne krzemianu miedzi ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$) postanowiono wykorzystać w opracowywaniu sposobu wzbogacania polimerów, według wynalazku.

Istotę wynalazku stanowi sposób wytwarzania wzbogaconych kompozytów polimerowych, polegający na tym, że polietylen pochodzący z recyklingu umieszcza się w bębnie wylączarki, po czym dodaje się napełniacze i homogenizuje wszystkie składniki poddając wirowaniu i podgrzewaniu do temperatury 190–270°C, korzystnie do 190°C, przy czym napełniacze stanowią 6–13% części wagowych, korzystnie 10% części wagowych. Jako napełniacze stosuje się zeolit, korzystnie w postaci klinoptilolitu użyty w ilości 5–10%, korzystnie 8% części wagowych oraz krzemian miedzi o wzorze chemicznym $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$, użyty w ilości 1–3%, korzystnie 2% części wagowych ogólnej masy. Gdy homogenizowana kompozycja polimerowa osiągnie postać jednorodnej masy przemieszcza się ją do wtryskarki i poddaje się granulacji.

Krzemian miedzi stosowany w realizacji wynalazku pozyskuje się w wyniku reakcji strącania, polegającej na tym, że do układu reakcyjnego wprowadza się roztwór azotanu (V) miedzi (III) o stężeniu $C_p = 5\%$ oraz roztwór krzemianu sodu o stężeniu $C_p = 5$, przy czym krzemian sodu dozuje się stopniowo, przy zapewnieniu stałej szybkości przepływu reagenta. W trakcie strącania powstałą mieszaninę intensywnie miesza się. W dalszej kolejności, wytrącony osad oddziela się od mieszaniny poreakcyjnej poprzez odsączenie. Otrzymany osad oczyszcza się z resztek soli pozostałych po przeprowadzonej reakcji poprzez przemywanie gorącą wodą destylowaną. Oczyszczony z resztek soli pozostałych po przeprowadzonej reakcji osad poddaje się suszeniu w temperaturze 105°C przez okres około 24 godzin oraz rozdrobnieniu, tak aby drobiny zeolitu, korzystnie w postaci klinoptilolitu miały wymiary około $20\text{ }\mu\text{m}$.

Wytworzony sposobem, według wynalazku kompozyt, mający postać granulatu nadaje się do dalszego zastosowania w różnorodnych dziedzinach przemysłu i w gospodarstwie domowym.

Przeprowadzone badania właściwości wzbogaconego polimeru, zgodnie z rozwiązaniem dowiodły wzrost właściwości mechanicznych. Dotychczasowa granica plastyczności dla polimerów niewzbogaconych wynosząca $6,67\text{ MPa}$ w wyniku zastosowania napelniaczy w postaci klinoptilolitu i krzemianu miedzi ($\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2$), użytych w ilości około 10% części wagowych przesunęła się do wartości $9,33\text{ MPa}$ co zostało zilustrowane na wykresie, przedstawionym na rysunku fig. 1 – pokazującym wpływ dodatku zeolitu i krzemianu miedzi ($\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2$) na wartość umownej granicy plastyczności polietylenu.

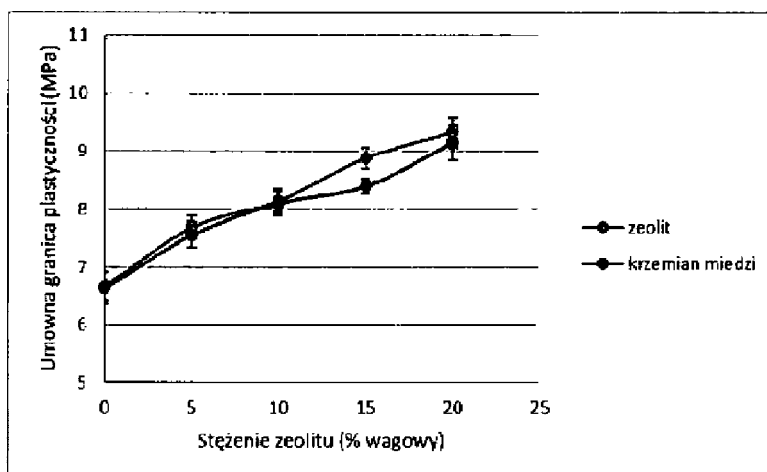


Fig.1

Podobnie uzupełnienie składu o zeolit w formie klinoptilolitu i krzemianu spowodowało odporność na odkształcenia. Dotychczasowa wartość modułu Younga – współczynnika odkształcalności dla polietylenu bez domieszek w stosunku do wzbogaconego składu napelniaczami wzrosła z 100 MPa do wartości 1040 MPa , co przedstawiono na wykresie, fig. 2.

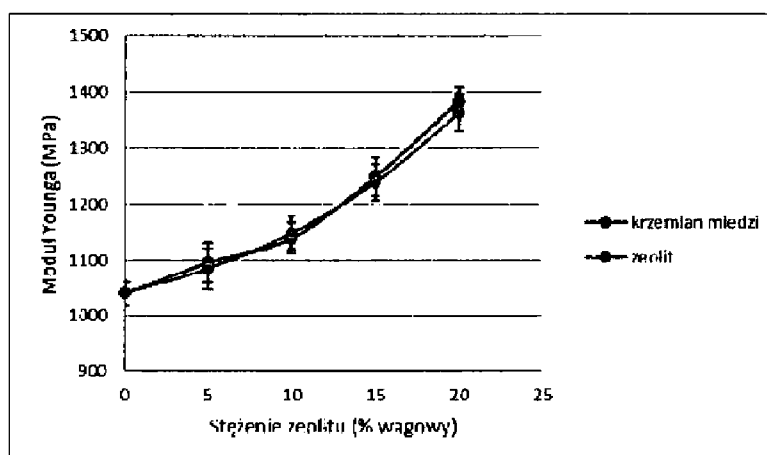


Fig.2

Podobny wzrost zanotowano w zakresie badania odporności wzbogaconego polimeru na zerwania i kruche pękanie. Ilustrują to wykresy na rysunku fig. 3 i fig. 4.

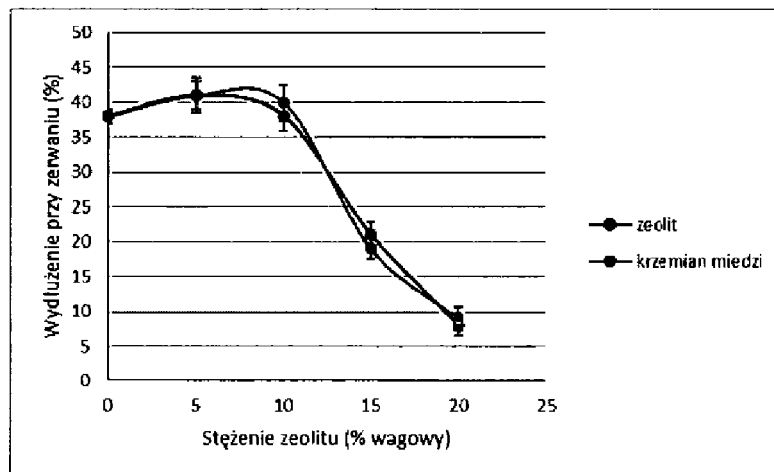


Fig. 3

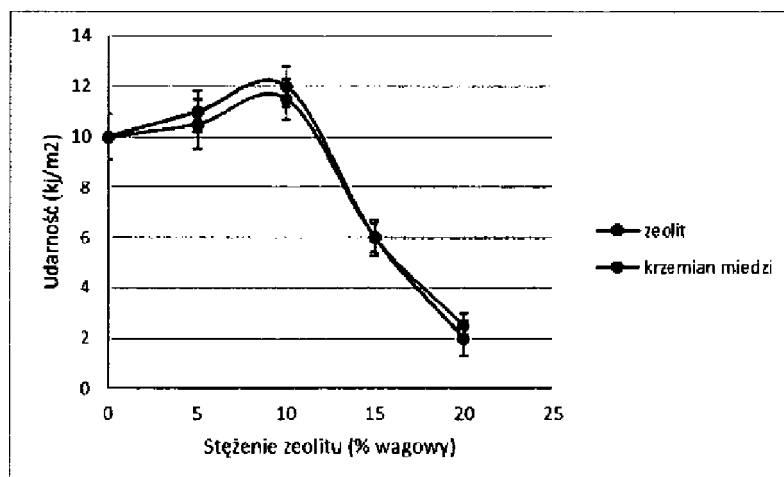


Fig.4

Dzięki zastosowaniu zeolitu zmniejszono znacznie palność wzbogaconych polimerów, wyznaczaną przez indeks tlenowy, którego wartość w stosunku do polietylenu pochodzącego z recyklingu, bez wzbogacenia napelniającami wzrosła o 16%.

Porowata budowa zeolitu umożliwiła absorpcję przykrych zapachów, pochodzących z rozkładających się resztek organicznych, występujące w tworzywach polietylenowych z recyklingu i tym samym uwolnienie granulatów kompozytów, uzyskanych sposobem według wynalazku od przykrych, intensywnych odorów, pochodzących głównie z rozkładających się resztek żywności z opakowań, poddawanych powtórnej przeróbce.

Przykład

W celu uzyskania 100 kg granulatu wzbogaconego kompozytu polimerowego stosuje się:

1. 90 kg polietylenu pochodzącego z recyklingu,
2. 8 kg zeolitu w postaci klinoptilolitu,
3. 2 kg krzemianu miedzi o wzorze chemicznym $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$.

Przygotowany uprzednio odpad polietylenu w ilości 90 kg umieszcza się w bębnie wylączarki, po czym dodaje 8 kg zeolitu w postaci klinoptilolitu oraz 2 kg krzemianu miedzi o wzorze chemicznym $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$ w postaci osadu, którego drobiny mają wielkość $20 \mu\text{m}$, a następnie homogenizuje wszystkie składniki poddając wirowaniu i podgrzewaniu do temperatury 190°C . Gdy homogenizowana kompozycja polimerowa osiągnie postać jednorodnej masy przenosi się ją do wtryskarki i poddaje się granulacji.

Stosowany jako napelniacz klinoptilolit, pozyskuje się w wyniku reakcji strącania, polegającej na tym, że do układu reakcyjnego wprowadza się roztwór azotanu (V) miedzi (III) o stężeniu $C_p = 5\%$ oraz roztwór krzemianu sodu o stężeniu $C_p = 5$, przy czym krzemian sodu dozuje się stopniowo, przy zapewnieniu stałej szybkości przepływu reagenta. W trakcie strącania powstałą mieszaninę intensywnie miesza się. W dalszej kolejności wytrącony osad oddziela się od mieszaniny poreakcyjnej poprzez odsączenie, następnie otrzymany osad oczyszcza się z resztek soli pozostałych po przeprowadzonej reakcji poprzez przemywanie gorącą wodą destylowaną. Oczyszczony z resztek soli pozostałych po przeprowadzonej reakcji osad poddaje się suszeniu w temperaturze 105°C przez okres około 24 godzin oraz rozdrobnieniu tak, aby drobiny zeolitu w postaci klinoptilolitu miały wymiary około $20 \mu\text{m}$.

Wytworzony sposobem według wynalazku wzbogacony kompozyt polimerowy ma postać granulatu. Znajduje on zastosowania w różnorodnych dziedzinach przemysłu i w gospodarstwie domowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wzbogacania kompozytów polimerowych, **znamienny tym**, że polietylen pochodzący z recyklingu umieszcza się w bębnie wylączarki, po czym dodaje się napelniacze, a następnie wszystkie składniki homogenizuje się poddając wirowaniu i podgrzewaniu do temperatury $190\text{--}270^\circ\text{C}$, korzystnie do 190°C , przy czym jako napelniacze stosuje się zeolit, korzystnie w postaci klinoptilolitu użyty w ilości $5\text{--}10\%$, korzystnie 8% części wagowych i krzemian miedzi ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$) użyty w ilości $1\text{--}3\%$, korzystnie 2% części wagowych, a gdy zhomogenizowana kompozycja polimerowa osiągnie postać jednorodnej masy przemieszcza się ją do wtryskarki i poddaje granulacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że napelniacze, zeolit, korzystnie w formie klinoptilolitu oraz krzemian miedzi ($\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$) dodaje się w początkowej fazie uplastycznienia.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drobiny zeolitu, korzystnie klinoptilolitu mają wielkość około $20 \mu\text{m}$.