

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243107 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429551**

(22) Data zgłoszenia: **2019.04.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.10.19 BUP 22/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.26 WUP 26/2023**

(51) MKP:

C08J 3/20 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**MITURA KRZYSZTOF PRZEDSIĘBIORSTWO
PRODUKCYJNO-HANDLOWO-USŁUGOWE
KOLTEX, Kolbuszowa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**RAFAŁ ZAWISZA, Kolbuszowa, PL
KRZYSZTOF MITURA, Kolbuszowa, PL
MARIUSZ OLEKSY, Rzeszów, PL
GRZEGORZ BUDZIK, Rzeszów, PL
KATARZYNA BULANDA, Uherce Mineralne, PL
RAFAŁ OLIWA, Rzeszów, PL
ŁUKASZ KLAPISZEWSKI, Wągrowiec, PL
TEOFIL JESIONOWSKI, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

Tadeusz Ostrzychowski, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania mieszanek na osnowie recyklatu polipropylen/poliamid/polietylen umacnianych nanonapełniaczami

PL 243107 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanek na osnowie recyklatu polipropylenu/poliamidu/polietylenu umacnianych nanonapełniaczami, przeznaczonych zwłaszcza do wytwarzania wielowarstwowych kompozytów.

Modyfikowanie właściwości polimerów poprzez wprowadzenie dodatków jest powszechnym procesem. Jednocześnie badania z udziałem materiałów pochodzenia naturalnego nabierają coraz większego znaczenia, szczególnie w dziedzinach technologii chemicznej oraz inżynierii materiałowej. Lignina stanowi jeden z głównych składników zdrewniałych części roślin. Wydrążone rurki – włókno drzewne składa się z celulozy, która umieszczona jest w matrycy stanowiącej połączenie ligniny oraz hemicelulozy. Lignina zapewnia prawidłowy transport wody na wysokość większą niż 100 m, metabolitów oraz substancji odżywczych. Właściwości surowca gwarantują ochronę przed ingerencją patogenów, mikroorganizmów lub innych czynników zewnętrznych w strukturę ściany komórkowej. Ponadto materiał nadaje sztywność, ponieważ tworzy materiał kompozytowy, łącząc komórki drewna, który jest odporny na zgniatanie, uderzenia czy nawet ściskanie. Celuloza, lignina oraz hemiceluloza decydują o budowie ściany komórkowej drewna. Lignina dotychczas postrzegana była jako odpad z procesów produkcji biopaliw lub przemysłu celulozowo-papierniczego, obecnie jednak stosuje się go jako surowiec wtórny do produkcji wielu materiałów o specjalnym zastosowaniu. Zastosowanie ligniny do produkcji napełniaczy hybrydowych jest uzasadnione takimi zaletami jak obniżenie kosztów produktów, poprawa biodegradowalności, a także właściwości antyoksydacyjne i antybakteryjne. W celu poprawy właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych surowca wprowadzić można krzemionkę, która jest szeroko rozpowszechnionym, dostępnym oraz relatywnie tanim nieorganicznym nośnikiem. W przyrodzie występują w formach krystalicznych w postaci kwarcu, trydymitu lub krystobalitu oraz w formach amorficznych np. opal, szkło kwarcowe lub ziemia okrzemkowa. SiO₂ posiada porowatą strukturę oraz bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, dlatego wymiana jonowa oraz proces adsorpcji jest znacznie ułatwiony. Dodatkowo do materiałów polimerowych wprowadzić można napełniacz – wermikulit (Mg,Fe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O, który również zapewnia modyfikację niektórych właściwości tworzywa. Ekologicznie czysty minerał powstaje podczas wietrzenia lub zmian hydrotermalnych flogopitu lub biotyту, posiada bardzo skomplikowany oraz zmienny skład chemiczny. Surowiec zwiększa swoją objętość pod wpływem podgrzewania – obróbki wysokotemperaturowej, w ten sposób otrzymywany jest najczęściej stosowany wermikulit ekspandowany. Minerał wykazuje korzystne cechy, między innymi lekkość, ściśliwość, niepalność oraz niereaktywność. Surowiec stanowi bardzo dobrym izolator dźwięku oraz ciepła (temperatura stosowania -200°C do 1200°C).

W literaturze znane są pozycje opisujące wykorzystanie materiałów krzemionkowo-ligninowych jako napełniaczy matrycy polimerowej. W ostatnich latach takimi badaniami zajmowali się, np. Grzabka-Zasadzinska, A., Kłapiszewski, L., Borysiak, S. oraz Jesionowski, T. w swojej pracy pt. „*Thermal and Mechanical Properties of Silica-Lignin/Polylactide Composites Subjected to Biodegradation*” opublikowanej w czasopiśmie *Materials* **11**, 2257 (2018), gdzie autorzy opisali hybrydowe materiały krzemionkowo-ligninowe jako napełniacze matrycy polilaktydowej (PLA), otrzymując w ten sposób materiał biodegradowalny. Dodatek hybrydowej kompozycji spowodował wzrost stabilności termicznej oraz zapewnił możliwość przebiegu procesu biodegradacji w sposób kontrolowany.

Z kolei Borysiak, S., Kłapiszewski, L., Bula, K. oraz Jesionowski, T. w pracy pt. „*Nucleation ability of advanced functional silica/lignin hybrid fillers in polypropylene composites*” opublikowanej w *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **126**, 251–262 (2016), opisali wpływ napełniacza lignina-krzemionka na właściwości matrycy, jaką stanowi polipropylen. Poprzez analizę właściwości dyspersyjnych i morfologicznych napełniaczy, badania przejść fazowych i struktury nadcząsteczkowej kompozytów stwierdzono, że aktywność nukleacyjna napełniaczy hybrydowych jest silnie skorelowana z właściwościami dyspersyjnymi napełniaczy, ich strukturą chemiczną oraz charakterystyką warstwy porowatej. Istotną rolę w rozwoju odmian polimorficznych matrycy polipropylenowej odgrywa powierzchnia właściwa oraz wielkość cząstek napełniaczy. Przedstawione wyniki badań potwierdziła praca Grzabka-Zasadzinska, A., Kłapiszewski, L., Bula, K., Jesionowski, T. oraz Borysiak, S. pt. „*Supermolecular structure and nucleation ability of polylactide-based composites with silica/lignin hybrid fillers*” opublikowana w *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **126**, 263–275 (2016), gdzie potwierdzono zależność zdolności nukleacyjnej hybrydowego napełniacza krzemionkowo-ligninowego w matrycy – tym razem polilaktydu, PLA od porowatych właściwości napełniacza i jego składu.

Dodatkowo Kłapiszewski, L., Pawlak, F., Tomaszewska, J. oraz Jesionowski, T. w pracy „*Preparation and Characterization of Novel PVC/Silica-Lignin Composites*” opublikowanej w czasopiśmie *Polymers* **7**, 1767–1788 (2015) przedstawili wpływ dodatku hybrydowego napełniacza na właściwości mechaniczne oraz przetwórcze polichlorku winylu. Analiza przetwórstwa (masowe natężenie przepływu, MFR), termiczna (analiza termogravimetryczna, Vicat) oraz właściwości wytrzymałościowe końcowych kompozytów z napełniaczami w zakresie stężeń pomiędzy 2,5% masowych a 10% masowych pozwalają stwierdzić, że wprowadzenie hybrydowego napełniacza do osnowy PCW daje w rezultacie jednorodną strukturę kompozytów oraz pozytywne właściwości przetwórcze i użytkowe, zwłaszcza stabilność termiczną i temperaturę mięknięcia Vicat.

Autorzy Kłapiszewski, L., Bula, K., Sobczak, M. oraz Jesionowski, T. w pracy „*Influence of Processing Conditions on the Thermal Stability and Mechanical Properties of PP/Silica-Lignin Composites*” wydanej w czasopiśmie *International Journal of Polymer Science* 1627258 (2016) również badali wpływ dodania krzemionki do ligniny za pośrednictwem nowej hybrydowej formuły – wytłaczane za pomocą obracającej się dwuślimakowej maszyny z różnymi prędkościami ślimaka, która ma pozytywny wpływ na stabilność termiczną kompozytów, na co wskazują obserwacje temperatury dla maksymalnej szybkości redukcji wagi. Wyniki testów na rozciąganie wykazały, że poprawie uległy parametry mechaniczne w porównaniu z czystym kompozytem PP i PP/lignina.

W kolejnej pracy Yu, P. i innych pod tytułem „*A comprehensive study on lignin as a green alternative of silica in natural rubber composites*” opublikowanej w *Polymer Testing* **54**, 176–185 (2016) ujawniono wpływ hybrydowego napełniacza na właściwości kauczuku naturalnego. Krzemionka jest jednym z głównych wypełniaczy w przemyśle gumowym, jednak wyniki badań wykazały, że częściowe zastąpienie krzemionki ligniną w mieszaninach nie pogarsza znacząco właściwości mechanicznych kompozytów, a jest korzystne ze względu na dostępność, niską cenę oraz biodegradowalność ligniny. Ponadto włączenie ligniny do kauczuku mogłoby poprawić między innymi przetwórczość oraz odporność na starzenie kompozycji.

W literaturze fachowej oraz patentowej nie odnaleziono pozycji opisujących napełniacz lignina-wermikulit stosowany jako dodatek do materiałów polimerowych. Znanych jest kilka publikacji opisujących jedynie sposób wykorzystania surowców wraz z tworzywami sztucznymi:

– CN104235243 (A) – samochodowe klocki hamulcowe wykonane z modyfikowanej termoplastycznej żywicy fenolowej, który w swoim składzie obok wielu innych surowców zawiera 8–10 części wagowych włókna ligninowego oraz 3–5 części wagowych wermikulitu ekspandowanego. Wykonany klocek hamulcowy okazał się dobry w efekcie hartowania i stabilności termicznej, doskonały w jakości żaroodpornej, a także lepszy w stabilności tarcia i osiągnięciu do zużycia w porównaniu z tradycyjnymi materiałami.

– CN103641425 (A) – energooszczędny, ognioodporny i odporny na pęknięcia granulaty polifenylo-owy do budowy, który zawiera w swoim składzie wagowo: 23–25 części proszku wermikulitu ekspandowanego. 1–2 części wysokoplastycznej formy włóknistej PVA – poli(alkohol winylowy), 1–2 części włókna ligninowego i wiele innych.

W literaturze patentowej nie odnaleziono pozycji na temat hybrydowych napełniaczy lignina-napełniacz (krzemionka) stosowanych do produkcji kompozytów na bazie polimerów PP/PE/PA, jednak znanych jest kilka pozycji opisujących napełniacz lignina-krzemionka.

– CN108878813 (A) – opisano metodę przygotowania i zastosowania materiału kompozytowego z porowatego węgla krzemionkowo-ligninowego stosowanego do litowo-jonowych baterii anodowych. Metoda przygotowania obejmuje wiele etapów, takich jak:

- rozpuszczenie ligniny przemysłowej i środka pomocniczego w etanolu,
- dodanie nanokrzemionki do jednorodnego wymieszania,
- dodanie wody,
- oddzielenie osadu i wysuszenie w celu uzyskania mieszaniny krzemionki/ligniny,
- dodanie mieszaniny do wody o pH 2–4 w celu przygotowania zawiesiny o stężeniu 10–100 g/l,
- przeprowadzenie reakcji w temperaturze 120–200°C przez 1–3 godziny,
- suszenie osadu po filtracji,
- przeprowadzenie karbonizacji w atmosferze obojętnej o temperaturze 500–900°C przez 2–5 godzin,
- zanurzenie w 0,05–2 mol/l kwasu fluorowodorowego do mieszania przez 1 do 24 godzin,
- uzyskanie materiału kompozytowego z porowatego węgla krzemionkowo-ligninowego po myciu, filtrowaniu i suszeniu.

W literaturze patentowej znaleziono też kilka pozycji dotyczących pozyskiwania ligniny, jej wpływu na właściwości produktu oraz przykład zastosowania podczas produkcji hybrydowej trawy:

– CN102162199 (A) – wynalazek przedstawia sposób ekstrakcji ligniny z surowej trawy. Metoda obejmuje kilka podstawowych etapów: przygotowanie proszku pulpy pyłowej z parą wodną, ekstrakowanie gruboziarnistej ligniny oraz rafinacja surowca. Przygotowana lignina ma czystość 95–100% i może być szeroko stosowana do wytwarzania żywic epoksydowych na bazie ligniny, klejów ligninowych, środków wzmacniających kauczuki ligninowe. Metoda przygotowania ligniny wykazuje wiele zalet oszczędzania energii, mniej procedur, niskie koszty i wysoką czystość.

– JPH10305409 (A) – wynalazek dotyczy produkcji deski, która poprzez dodanie określonej zawartości ligniny z trawy do suchej masy substancji lignocelulozowej (metoda nie wymaga stosowania kleju) poprawia swoją wytrzymałość oraz wodoszczelność. Płytę wytwarza się poprzez formowanie mieszanki substancji lignocelulozowej i ligniny z trawy pod wpływem ciepła i odpowiedniego ciśnienia. Użytkowa ilość ligniny z trawy wynosi 0,2–30% wagowych, korzystnie 2–15% wagowych suchej masy substancji lignocelulozowej jako materiału bazowego. Ponadto płyta jest bezpieczna dla ludzkiego organizmu, biodegradowalna.

Sposób otrzymywania mieszanek na podstawie recyklatu polipropylenu/poliamidu/polietylenu umacnianych nanonapełniaczami, z dodatkiem kompatybilizatora i stabilizatora UV, według wynalazku polega tym, że do 100 części wagowych mieszaniny recyklatów PP/PA/PE, przy udziale poszczególnych składników recyklatu: PP: 20–67 części wagowych, PA: 5–10 części wagowych, PE: 20–67 części wagowych z dodatkiem kompatybilizatora w ilości 0,3–3,0 części wagowych oraz stabilizatora UV w ilości 0,5–2,0 części wagowych wprowadza się modyfikowany wermikulit oraz ligninę modyfikowaną krzemionką o udziałach wagowych 1 : 1 w ilości 0,5–8,0 części wagowych mieszaniny, korzystnie 1,0–4,0 części wagowych, a następnie, po wstępnym wymieszaniu składników ujednotacza się mieszaninę w reaktorze dwuślimakowym, po czym poddaje granulacji z dodatkiem masterbacha środka barwiącego w znanym procesie termoplastycznego mieszania na linii złożonej ze współbieżnego dwuślimakowego reaktora, chłodzącej wanny wodnej oraz granulatora. Uzyskany granulaturę używa się do otrzymywania produktów o zwiększonych właściwościach mechanicznych i sprężystości oraz lepszej odporności na zagniatanie, zwłaszcza wielowarstwowych kompozytów.

Korzystnie, modyfikowany chlorkiem benzylotrietylododecyloamoniowym wermikulit (modyfikator 1) otrzymuje się sposobem opisanym w zgłoszeniu patentowym nr PL428707. Również korzystnie ligninę modyfikowaną krzemionką (modyfikator 2) otrzymuje się poprzez wstępne rozdrobnienie oraz wymieszanie w ucieraku miedzierzowym przez 1 h, po czym przez kolejną godzinę produkt mieli się w młynie planetarno-kulowym o kierunku obrotów podstawy przeciwnym do kierunku obrotów naczynia, przy czym stosunek prędkości obrotowej wynosi 1–2, do osiągnięcia bardzo wysokiego stopnia rozdrobnienia mielonego materiału, przy czym młyn pracuje ze zmianą kierunku obrotów następującą co 15 min, przez okres 2 h, korzystnie z 5 minutowymi przerwami w pracy, co 30 min. Bezpośrednio po mieleniu materiał hybrydowy krzemionka-lignina przesiewa się przez sito o średnicy oczek 80 µm. Dodatkowo i korzystnie, jako kompatybilizator stosuje się maleinowany polipropylen, a jako stabilizator UV – 2-(2H-benzotriazol-2-ilo)-4-metylofenol.

Przedmiot wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania, w których wykorzystane zostały mieszaniny recyklatów o składach zastawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Skład kompozycji wykorzystanych do badań.

Kompozycja Surowiec	Zawartość procentowa składników [% wag.]				
	M1	M2	M3	M4	M5
Polipropylen	67	67	44	25	20
Polietylen	20	25	43	67	67
Poliamid	10	5	10	5	10
Kompatybilizator	2	2	2	2	2
Stabilizator UV	1	1	1	1	1

Przykład 1. Modyfikację wzbogaconego wermikulitu chlorkiem benzylotrietylododecyloamoniumowym prowadzi się sposobem ujawnionym w zgłoszeniu patentowym nr PL428707 w 8–10% zawiesinie wodnej dwuetapowo (modyfikator 1). W pierwszym etapie do podgrzanej do temperatury 70°C zawiesiny wkrapla się chlorek benzylotrietylododecyloamoniumowy, w postaci 50% roztworu w alkoholu etylowym w ilości: 25–45 g / 100 g wermikulitu surowego, zależnie od pojemności jonowymiennej zastosowanego do modyfikacji glinokrzemianu. Następnie w drugim etapie mieszaninę reakcyjną podgrzewa się stopniowo do 80°C przy mieszaniu za pomocą mieszadła ze zwężkami Parshall'a i utrzymuje się w tym stanie przez 3 godziny. Po upływie tego czasu mieszaninę stopniowo schładza się w ciągu 1 godziny do temperatury pokojowej podczas mieszania. Otrzymany produkt w postaci osadu wydziela się przez odparowanie wody, w komorze z wymuszonym obiegiem powietrza, a następnie suszy w temperaturze 100–120°C do osiągnięcia wilgotności $\leq 0,5\%$ masowych. Wysuszony osad modyfikowanego wermikulitu miele się do uzyskania ziaren o rozmiarach poniżej 0,06 mm.

Modyfikację ligniny krzemionką o stosunku wagowym komponentów równym 1 : 1 (modyfikator 2) prowadzi się początkowo w ucieraku miedzianym RM100, firmy Retsch GmbH (Germany) przez 1 h. Po wstępnym rozdrobnieniu oraz wymieszaniu składników przez kolejną godzinę produkt mieli się w młynie kulowym Pulverisette 6 Classic Line, firmy Fritsch GmbH (Germany). Naczynie z materiałami przeznaczonymi do ujednorodnienia umieszczono niecentrycznie na obrotowej podstawie młyna planetarno-kulowego, gdzie kierunek obrotów podstawy jest przeciwny do kierunku obrotów naczynia, a stosunek prędkości wynosi 1:-2. Ruch kul wewnątrz naczynia jest wynikiem działania tzw. siły Coriolisa. Różne prędkości pomiędzy kulami a naczyniem prowadzą do wzajemnego oddziaływania sił tarcia i uderzania, które generują wysoką energię dynamiczną. Współdziałanie tych dwóch zjawisk prowadzi do osiągnięcia bardzo wysokiego stopnia rozdrobnienia mielonego materiału. Młyn pracował z udziałem interwału, ze zmianą kierunku obrotów następującą co 15 min. W celu uzyskania odpowiedniej jednorodności materiału końcowego mielenie trwało 2 h. Aby zapobiec możliwemu przegrzewaniu się materiału w wyniku ciągłego mielenia, co 30 min młyn wyłączał się automatycznie na 5 min, po czym wznowiał działanie. Bezpośrednio po mieleniu materiał hybrydowy krzemionka-lignina przesiano przez sito o średnicy oczek 80 μm .

Tak otrzymane nanonapełniacze (zmodyfikowany wermikulit i zmodyfikowana lignina) w ilości 20 g (10 g wermikulitu i 10 g ligniny), 1000 g mieszaniny recyklatów o proporcjach jak mieszanina M1 i wskaźniku płynięcia od 12,9 g / 10 min, maleinowany polipropylen w ilości 2 części wagowych i 2-(2H-benzotriazol-2-ilo)-4-metylofenol (Tinuvin P) w ilości 1 części wagowej wprowadza się do mieszalnika bębnowego. Wymieszaną wstępnie mieszaninę wprowadza się do dozownika grawimetrycznego współbieżnego dwuślimakowego reaktora wyposażonego w wodną wannę chłodzącą oraz granulator. Kolejno proces mieszania w stopie prowadzi się przy następujących parametrach: temperatury stref cylindra grzewczego 225/230/240°C, temperatura otrzymanego stopu 245°C, ciśnienie spiętrzające 5 bar, stosując prędkość obrotową ślimaków 300 min^{-1} i wydajności procesu 2 kg/h. Tak otrzymany granulat z dodatkiem masterbacha środka barwiącego z 15% mas. dodatkiem pigmentów nieorganicznych wylewa się przez szczelinowy ustnik kształtowy na walec, otrzymując wielowarstwowy równomierny kompozyt. Prędkość walca wynosiła 2 m/min, w zakresie temperatur 180–215°C. Natomiast kalibrację w/w wstęgi oraz jej schłodzenie odbywa się w zespole termostatowanych walców początkowo w temperaturze 120°C, a następnie na zespole kalandrów wsporczych i chłodzących, na których następuje ostateczne schłodzenie wylewanego wielowarstwowego kompozytu do temperatury 20–25°C i nawinięcie go na gilzę odbierającą.

Przykład 2. Proces otrzymywania mieszaniny przeprowadzono identycznie jak w przykładzie 1 tylko zastosowano proporcje recyklatów jak M2. A uzyskane wyniki badań własności otrzymanego wielowarstwowego kompozytu w porównaniu do kompozytu otrzymanego z mieszaniny PP/PA/PE zestawiono w tabeli 2.

Przykład 3. Proces otrzymywania mieszaniny przeprowadzono identycznie jak w przykładzie 1 tylko zastosowano proporcje recyklatów jak M3. A uzyskane wyniki badań własności otrzymanego wielowarstwowego kompozytu w porównaniu do kompozytu otrzymanego z mieszaniny PP/PA/PE zestawiono w tabeli 2.

Przykład 4. Proces otrzymywania mieszaniny przeprowadzono identycznie jak w przykładzie 1 tylko zastosowano proporcje recyklatów jak M4. A uzyskane wyniki badań własności otrzymanego wielowarstwowego kompozytu w porównaniu do kompozytu otrzymanego z mieszaniny PP/PA/PE zestawiono w tabeli 2.

Przykład 5. Proces otrzymywania mieszaniny przeprowadzono identycznie jak w przykładzie 1 tylko zastosowano proporcje recyklatów jak M5. A uzyskane wyniki badań własności otrzymanego wielowarstwowego kompozytu w porównaniu do kompozytu otrzymanego z mieszaniny PP/PA/PE zestawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki badań własności otrzymanego wielowarstwowego kompozytu w porównaniu do kompozytu wykonanego z nienapełnionej mieszaniny recyklatów PP/PA/PE zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości mechaniczne otrzymanych wielowarstwowych kompozytów.

Kompozycja						
Oznaczenie	PP/PA/PE	M1	M2	M3	M4	M5
	1	2	3	4	5	6
Przed procesem starzenia						
Napężenie rozciągające przy zerwaniu [MPa]	21,32 ± 1,34	26,48 ± 1,07	26,25 ± 1,23	24,44 ± 1,41	21,48 ± 1,40	23,43 ± 0,45
Moduł Younga [MPa]	612,39 ± 51,07	704,45 ± 41,03	650,32 ± 62,01	549,45 ± 26,23	430,63 ± 3,65	421,75 ± 54,52
Po procesie starzenia						
	1	2	3	4	5	6
Odkształcenie przy zerwaniu [%]	356,23 ± 23,16	371,74 ± 53,87	458,71 ± 22,29	485,79 ± 35,02	570,12 ± 20,17	730,39 ± 14,11
Napężenie rozciągające przy zerwaniu [MPa]	21,12 ± 1,13	25,51 ± 0,57	25,55 ± 1,10	22,18 ± 0,25	20,72 ± 0,80	22,29 ± 1,34
Moduł Younga [MPa]	610,22 ± 50,36	704,93 ± 53,47	653,53 ± 37,30	540,52 ± 16,82	405,43 ± 53,82	411,93 ± 41,56
Odkształcenie przy zerwaniu [%]	350,97 ± 11,45	311,685 ± 14,21	455,88 ± 10,67	434,17 ± 12,99	526,49 ± 13,67	718,78 ± 16,75

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanek na podstawie recyklatu polipropylenu/poliamidu/polietylenu umacnianych nanonapełniaczami, z dodatkiem kompatybilizatora i stabilizatora UV **znamienny tym**, że do 100 części wagowych mieszaniny recyklatów PP/PA/PE, przy udziale poszczególnych składników recyklatu: PP: 20–67 części wagowych, PA: 5–10 części wagowych,

- PE: 20–67 części wagowych z dodatkiem kompatybilizatora w ilości 0,5–2,0 części wagowych oraz stabilizatora UV w ilości 0,5–2,0 części wagowych wprowadza się modyfikowany chlorkiem benzylotrietylododecyloamoniowym wermikulit oraz ligninę modyfikowaną krzemionką o udziałach wagowych 1 : 1 w ilości 0,5–8,0 części wagowych mieszaniny, a następnie, po wstępnym wymieszaniu składników ujednocila się mieszaninę w reaktorze dwuślimakowym, po czym poddaje granulacji z dodatkiem masterbacha środka barwiącego w procesie termoplastycznego mieszania na linii złożonej ze współbieżnego dwuślimakowego reaktora, chłodzącej wanny wodnej oraz granulatora.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ligninę modyfikowaną krzemionką (modyfikator 2) otrzymuje się poprzez wstępne rozdrobnienie oraz wymieszanie w ucieraku móżdżerzowym przez 1 h, po czym przez kolejną godzinę produkt mieli się w młynie planetarno-kulowym o kierunku obrotów podstawy przeciwnym do kierunku obrotów naczynia, przy czym stosunek prędkości obrotowej wynosi 1:-2, do osiągnięcia bardzo wysokiego stopnia rozdrobnienia mielonego materiału, przy czym młyn pracuje ze zmianą kierunku obrotów następującą co 15 min, przez okres 2 h, korzystnie z 5 minutowymi przerwami w pracy, co 30 min i bezpośrednio po mieniu materiał hybrydowy krzemionka-lignina przesiewa się przez sito o średnicy oczek 80 µm.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikowany wermikulit oraz ligninę modyfikowaną krzemionką o udziałach wagowych 1 : 1 wprowadza się w ilości 1,0–4,0 części wagowych.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kompatybilizator stosuje się maleinowany polipropylen.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako stabilizator UV stosuje się 2-(2H-benzotriazol-2-ilo)-4-metylofenol.