

## Kompozycja polimerowo-mineralna

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polimerowo-mineralna.

5 Istnieje potrzeba opracowania kompozycji mającej cechy użytkowe porowatych materiałów polimerowych oraz cechy użytkowe wyrobów z materiałów mineralnych, która w stanie stałym mogłaby charakteryzować się wizualnym efektem struktury porowatej, zmniejszonym ciężarem wynikającym z obecności porów, dużą  
10 wytrzymałością mechaniczną, udarnością i twardością, małą ścieralnością, wysoką odpornością na czynniki pogodowe oraz niskim koszcie wytworzenia. Ponadto, z uwagi na ochronę środowiska istnieje potrzeba wykorzystania występujących w dużych ilościach odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych z tworzyw polimerowych,  
15 mineralnych odpadów poprodukcyjnych takich jak popioły lotne i odpady ceramiczne.

Przetwórstwo tworzyw porowatych w procesach wytłaczania i wtryskiwania opisano w książce Okamoto, K. T. Microcellular processing; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2003, strony 125-  
20 163, jak również w pracy R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, strony 183-197. Właściwości wyrobu porowatego zależą przy tym głównie od rodzaju tworzywa, parametrów procesu wytłaczania lub wtryskiwania. Dodawany w procesie technologicznym środek  
25 porujący w postaci gazu, cieczy lub ciała stałego może być dozowany

do układu uplastyczniającego wyciarkarki lub wtryskarki, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń.

Otrzymywanie materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego związane jest z podawaniem do masy tworzywa 5 środka porującego chemicznie w postaci granulatu, mikrosfer lub proszku który w odpowiednich warunkach procesu przetwórstwa powoduje powstanie wyrobu o strukturze porowatej. Środki porujące charakteryzujące się egzotermicznym charakterem rozkładu podczas rozkładu chemicznego wydzielają dodatkowe, niekontrolowane ilości 10 ciepła, czego efektem jest powstanie charakterystycznej niekoherentnej struktury porowatej. Otrzymana struktura jest niejednolita, nieuporządkowana o różnej wielkości i kształcie wytworzonych porów.

Znany jest z opisu patentowego nr Pat.179494 sposób 15 wytwarzania materiału oraz wyrobu - kształtownika porowatego z polietylenu porowatego. Zgodnie z opisem, wyrób porowaty w postaci rury wytwarza się z granulatu polietylenu, środka ślizgowego, środka nukleidyzującego oraz środka porującego, zmieszanych ze sobą w określonych proporcjach masowych. 20 Otrzymany wytwór ma strukturę porowatą, ale jest on wykonany w odmiennym procesie przetwórstwa wytwarzania rur.

W opisie patentowym nr Pat.188744 zaprezentowano sposób wytwarzania wyrobów z poliolefin porowatych przy zastosowaniu mieszaniny tworzywa i środka porującego w postaci granulatu 25 o endotermicznym procesie rozkładu. Według opisu, wyroby

w postaci kształtowników, otrzymywane są jednak metodą wytłaczania, przy użyciu wytłaczarki z głowicą wytłaczarską dwustrumieniową, a więc również całkiem odmienną metodą przetwórstwa w której otrzymujemy całkiem inną grupę wyrobów.

5           W zgłoszeniu patentowym nr US5747549A przedstawiono sposób wytwarzania materiału, w którym zastosowano homopolimer polipropylenu oraz środka porującego w postaci proszku. Materiał uzyskano w procesach w wyniku adsorpcji, mieszania, walcowania w kalandrach, cięcia i rozdrabniania a następnie uplastyczniania  
10 i granulowania materiału do postaci granulatu. Uzyskano materiał o określonych właściwościach wytrzymałościowych mający zastosowanie w wyrobach charakteryzujących się dobrymi właściwościami amortyzującymi uderzenie i odpornością mechaniczną.

15           W zgłoszeniu patentowym nr US2015004394A opisano kompozycję i sposób jej otrzymywania na bazie polipropylenu i kopolimerów etylen-propylen które są przetwarzane metodą wtryskiwania. Jest to technologia ekspansywna- technologia MuCell, w której wykorzystuje się gazy atmosferycznie do wytwarzania  
20 mikrokomórkowych pianek o zamkniętych porach. Rozpuszczanie gazu porującego w polimerze następuje poprzez wtryskiwanie płynu nadkrytycznego zawierającego gazu - N<sub>2</sub> lub CO<sub>2</sub>. Płyn nadkrytyczny jest wtryskiwany bezpośrednio do cylindra uplastyczniającego wtryskarki gdzie miesza się z polimerem.

W wynalazkach, według opisów patentowych nr Pat.229683 i Pat.229811, przedstawiono dwuwarstwowe oraz trzywarstwowe wytłaczane kształtowniki oraz sposób ich wytwarzania otrzymywany z odpadów z tworzyw polimerowych. Kształtowniki w postaci płyty  
5 otrzymane są z kompozycji polimerowych stanowiących mieszaniny: 50 - 70% wag. proszku odpadów foliowych z tworzyw, 10 - 20% wag. proszku drewna, 10 - 20% wag. włókna szklanego, 9.8% wag. wermikulitu i 0,1 - 0,2% wag. środka porującego.

W opisie patentowym nr Pat.217753 opisany jest sposób  
10 wytwarzania kompozycji piaskowo-polimerowej. Jest to sposób oparty o metodę wytłaczania z prasowaniem, przeznaczonej w szczególności do wytwarzania płyt chodnikowych i dachówek. Kompozycja polimerowa składa się z mieszaniny piasku z tworzywem olefinowym w stosunku 60-80 części masowych piasku i od 20 do 40  
15 części masowych tworzywa olefinowego, pierwotnego lub wtórnego. W sposobie tym kompozycję piaskowo polimerową umieszcza się w formie prasy hydraulicznej i poddaje się procesowi prasowania wysokociśnieniowemu.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji polimerowo-  
20 mineralnej do wytwarzania wyrobów w procesie wytłaczania lub w procesie wytłaczania z prasowaniem, głównie kształtowników oraz wyrobów architektury budowlanej takich jak kamień elewacyjny, kamień ozdobny.

Istotą kompozycji polimerowo-mineralnej zawierającej recyklat  
25 polimerowy w postaci poliolefinowego tworzywa z recyklingu,

napelniaz mineralny i pigment, wedlug wynalazku, jest to, ze sklada sie z recyklatu polimerowego w postaci poliolefinowego tworzywa z recyklingu w ilosci od 30% do 50% wagowo skladu kompozycji, napelnicza mineralnego w ilosci od 42% do 66% wagowo skladu kompozycji, egzotermicznego srodka porujacego w postaci ciaala stalego w ilosci od 3% do 7% wagowo skladu kompozycji i pigmentu w ilosci 1% wagowo skladu kompozycji.

Korzystnie jest, gdy recyklat polimerowy w postaci poliolefinowego tworzywa z recyklingu stanowi 40% wagowo skladu kompozycji.

Korzystnie jest, gdy napelniaz mineralny stanowi 54% wagowo skladu kompozycji.

Korzystnie jest, gdy egzotermiczny srodek porujacy w postaci ciaala stalego stanowi 5% wagowo skladu kompozycji.

Napelniaczem mineralnym jest popiol lotny albo recyklat ceramiczny albo budowlany piasek krzemowy.

Egzotermiczny srodek porujacy w postaci ciaala stalego zawiera 2,2'-azobis(izobutyronitryl) oraz benzeno-sulfonylhydrazyle albo diamid kwasu azomrowkowego, trihydroksytiazynę oraz stearynian wapnia albo odmiany diamidu kwasu mrowkowego oraz kwas benzenosulfonowy.

Korzystnie jest, gdy pigment ma postać proszku albo granulatu.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest uzyskanie skladu kompozycji polimerowo-mineralnej o nowej funkcjonalności i możliwości wytwarzania wyrobów którym stawia się szczególne

wymagania użytkowe, wyrobów mających cechy użytkowe porowatych wyrobów polimerowych oraz cechy użytkowe wyrobów z materiałów mineralnych. Zaletą wyrobów otrzymanych z kompozycji polimerowo-mineralnej jest porowatość, wizualny efekt 5 struktury porowatej wyróżniający oryginalnością wyrób spośród obecnie wytwarzanych oraz spotykanych rozwiązań tego typu, zmniejszony ciężar wynikający z obecności porów, duża wytrzymałość mechaniczna, odporność uderowa i odpowiednia twardość, mała ścieralność, odporność na czynniki pogodowe. 10 Zachodzi także zwiększenie efektywności wykorzystania, występujących w dużych ilościach, odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych z tworzyw polimerowych, odpadów poprodukcyjnych oraz substancji mineralnych takich jak odpady ceramiczne i popioły lotne.

#### 15 **Przykład 1.**

Do wytworzenia kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano następujące składniki: recyklat polimerowy - regranulat polipropylenowy w ilości 30% wagowo składu kompozycji, 20 napelniaz mineralny - popiół lotny w ilości 66% wagowo składu kompozycji, egzotermiczny środek porujący w ilości 3% wagowo składu kompozycji oraz środek barwiący - pigment czarny w postaci proszku w ilości 1% wagowo składu kompozycji.

Recyklat polimerowy stanowił polipropylen w postaci rozdrobnionej o średniej gęstości  $910 \text{ kg/m}^3$ . Poprodukcyjne odpady 25 polipropylenu zostały poddane procesowi rozdrabniania nożowego

w rozdrabniarce jednowałowej typu XC-GP 230 firmy Xiencheng o mocy napędu wynoszącej 4,0 kW. Zastosowano sita o rozmiarze otworów 5,95 mm. Napełniaczem mineralnym w wytworzonej kompozycji jest popiół lotny krzemionkowy stanowiący uboczny produkt spalania węgla kamiennego. Popiół lotny, zgodnie z PN-EN 450-1, to drobno uziarniony pył składający się głównie z kulistych zeszkliwionych ziaren o wymiarach cząstek, średnio 20-40  $\mu\text{m}$ , oraz bardzo małej gęstości nasypowej, 90-100  $\text{kg}/\text{m}^3$ , otrzymywany przez elektrostatyczne i mechaniczne wydzielenie pylastych cząstek z gazów odlotowych z elektrowni. Egzotermicznym środkiem porującym zawierającym azobis (izobutyronitryl (2,2'-Azobis(isobutyronitrile) oraz benzenosulfonylhydrazydę (benzenosulfonyl hydrazide) - jest środek o nazwie handlowej Tracel OBSH, w postaci granulatu. Jako barwnik zastosowano pigment w kolorze czarnym wytwarzany przez Zakłady Chemiczne „Permedia” S.A.

Składniki kompozycji polimerowo-mineralnej załadowano do mieszarki obrotowej Plasmec TRL 20, o pojemności 20 litrów i mieszano w czasie 10 min. Wymieszane składniki kompozycji zasypano do zasobnika urządzenia uplastyczniająco - transportującego z układem łopatkowo - śrubowym. Przy wytwarzaniu wyrobów z kompozycji zastosowano dyszę płaskoszczelinową o wymiarach: szerokość - 25 mm, wysokość 4 mm, odpowiadającej wymiarom próbek badawczych do badań wytrzymałościowych przy rozciąganiu oraz zginaniu - próbek typ III, o szerokości części pomiarowej  $25 \pm 0,5$  mm, grubości  $4 \pm 0,5$  mm. Układ nagrzano do temperatury w pierwszej

strefie grzejnej 180°C, w drugiej strefie 260°C, w trzeciej strefie 300°C.

Wytwarzanie kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki o kształcie próbek typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010. Wykonane kształtowniki wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji porowatych polimerowo-mineralnych. Niektóre właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: twardość Shore'a - skala D, 60<sup>0</sup>Sh, średnia wytrzymałości na rozciąganie 6,0 MPa, wytrzymałość na zginanie, 17,0 MPa, udarność metodą Charpy 41,0 kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym średnio 20%. Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku wynosiło średnio od 0,10 do 2,50 mm<sup>2</sup>.

### **Przykład 2.**

Do wytworzenia kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano następujące składniki: recyklat polimerowy - regranulat polipropylenowy w ilości 40% wagowo składu kompozycji, wypełniacz mineralny – recyklat ceramiczny w ilości 54% wagowo składu kompozycji, egzotermiczny środek porujący w ilości 5% wagowo składu kompozycji oraz środek barwiący - pigment czerwony w postaci granulatu w ilości 1% wagowo składu kompozycji.

Recyklat polimerowy stanowił polipropylen w postaci rozdrobnionej opisany w przykładzie 1. Wypełniaczem mineralnym

w wytworzonej kompozycji jest rozdrobniony odpad ceramiczny będący odpadem poprodukcyjnym wytwarzanym przez przedsiębiorstwo "Cersanit" w Krasnystawie. Rozdrobniony odpad ceramiczny to drobno uziarniony materiał, składający się głównie z ziaren o wymiarach cząstek średnio 50-2000 µm. Środkiem porującym mającym egzotermiczny charakter rozkładu zawierającym 5 diamid kwasu azomrówkowego (azodicarbonamide), trihydroksytiazynę (N,N',N''-trihydroxy-1,3,5-triazine) oraz stearynian wapnia (calcium stearate) - jest środek o nazwie Adcol 10 Błow PE-OXB X1020, w postaci granulatu. Jako barwnik zastosowano pigment w kolorze czerwonym wytwarzany przez Zakłady Chemiczne „Permedia” S.A.

Do wymieszania składników kompozycji zastosowano mieszarkę obrotową oraz parametry procesu mieszania opisane 15 w przykładzie 1. Do wykonania kształtek z kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano urządzenie uplastyczniająco-transportujące oraz zastosowano parametry technologiczne opisane w przykładzie 1.

Wytwarzanie kompozycji polimerowo-mineralnej przebiega 20 poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki o kształcie próbek badawczych, wiosełek typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010. Wybrane właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: twardość Shore'a - skala D, 62<sup>0</sup>Sh, średnia 25 wytrzymałości na rozciąganie 5,5 MPa, wytrzymałość na zginanie

14,0 MPa, udarność metodą Charpy 30,0 kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym średnio 30%. Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku wynosiło od 0,15 do 4,00 mm<sup>2</sup>.

### 5 **Przykład 3.**

Do wytworzenia kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano następujące składniki: recyklat polimerowy - regranulat polipropylenowy w ilości 50% wagowo składu kompozycji, wypełniacz mineralny – piasek kwarcowy w ilości 42% wagowo składu kompozycji, egzotermiczny środek porujący w ilości 7% wagowo składu kompozycji oraz środek barwiący - pigment zielony w postaci proszku, w ilości 1% wagowo składu kompozycji.

Recyklat polimerowy stanowił polipropylen w postaci rozdrobnionej opisany w przykładzie 1. Wypełniaczem mineralnym w wytworzonej kompozycji jest piasek kwarcowy o symbolu 099 firmy Kreisel. Piasek ten charakteryzuje się wielkością ziarna w zakresie od 0,05 mm do 2,0 mm. Środkiem porującym mającym egzotermiczny charakter rozkładu zawierającym odmiany diamidu kwasu mrówkowego (1,1'-azobisformamide) oraz (azodicarbonamide) oraz kwas benzenosulfonowy (p-toluenesulfonate) jest środek o nazwie Cellcom AC 1000F, w postaci granulatu. Jako barwnik zastosowano pigment w kolorze zielonym wytwarzany przez Zakłady Chemiczne „Permedia” S.A.

Do wymieszania składników kompozycji zastosowano mieszarkę obrotową oraz parametry procesu mieszania opisane

w przykładzie 1. Do wykonania kształtek z kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano urządzenie uplastyczniająco-transportujące oraz zastosowano parametry technologiczne opisane w przykładzie 1.

- 5           Wytwarzanie kompozycji polimerowo-mineralnej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki o kształcie próbek badawczych, wiosełek typ III, zgodnie z normą EN ISO 527-1, 2:2010. Wybrane właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi
- 10 normami, są następujące: twardość Shore'a - skala D, 63<sup>0</sup>Sh, średnia wytrzymałości na rozciąganie 4,0 MPa, wytrzymałość na zginanie 13,5 MPa, udarność Charpy bez karbu 26,0 kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym
- 15           średnio 40%. Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku wynosiło od 0,15 do 3,60 mm<sup>2</sup>.

POLITECHNIKA LUBELSKA  
Biuro Rzecznika Patentowego  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin  
tel. +48 81 538 46 29, fax +48 81 538 41 70

RZECZNIK PATENTOWY

*Patent*  
mgr Paulina Pater  
Nr ew. 3571