

## 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 się charakteryzować 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.

Informacje dotyczące przetwórstwa tworzyw porowanych w procesach wytłaczania i wtryskiwania są przedstawione w książce Okamoto, K. T. Microcellular processing; Carl Hanser Verlag:  
20 Munich, Germany, 2003, strony 125-163, 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.  
25 Dodawany w procesie technologicznym środek porujący w postaci

gazu, cieczy lub ciała stałego, może być dozowany do układu uplastyczniającego wyciarki 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 endotermicznym charakterem rozkładu podczas 10 rozkładu chemicznego blokują wydzielanie dodatkowego ciepła, czego efektem jest powstanie charakterystycznej koherentnej struktury porowatej. Otrzymana struktura jest jednolita, uporządkowana o kulistym 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 przedstawiono 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 wytlaczania, 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 zaprezentowano kompozycje 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 z odpadów z tworzyw polimerowych. Kształtowniki w postaci płyty otrzymane są z kompozycji polimerowych stanowiących mieszaniny: 50 - 70% wag. 5 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, endotermicznego sredka porujacego w postaci ciała stałego 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 endotermiczny srodek porujacy w postaci ciała stałego stanowi 5% wagowo skladu kompozycji.

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

Endotermiczny srodek porujacy w postaci ciała stałego zawiera cytrynian monosodowy, kwasny węglań sodu oraz stearynian wapnia albo kwas polykarboksyłowy oraz wodorosól amonową kwasu węglowego i kwasu sodowego albo kopolimer etylen/octan winylu oraz węglowodór w postaci gazu - 1,2 butadien, etylen.

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, endotermiczny 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 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  $\text{kg/m}^3$ , otrzymywany przez elektrostatyczne i mechaniczne wydzielenie pylistych cząstek z gazów odlotowych z elektrowni. Środkiem porującym, mającym endotermiczny charakter rozkładu zawierającym cytrynian monosodowy (mono sodium citrate), kwaśny węglan sodu (sodium hydrogen carbonate) oraz stearynian wapnia (calcium stearate) - jest środek o nazwie handlowej Hostatron P1941, 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  $180^{\circ}\text{C}$ , w drugiej strefie  $260^{\circ}\text{C}$ , w trzeciej strefie  $300^{\circ}\text{C}$ .

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,  $65^{\circ}\text{Sh}$ , średnia wytrzymałości na rozciąganie  $7,0$  MPa, wytrzymałość na zginanie,  $16,0$  MPa, udarność metodą Charpy  $25,0$  kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym średnio  $15\%$ . Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku wynosiło średnio od  $0,30$  do  $1,50$  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, endotermiczny 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. Napelniaczem 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 kwas polykarboksyłowy (polycarboxylic acid) oraz wodorosól amonową kwasu węglowego (amonium bicarbonate) i kwasu sodowego (sodium bicarbonate) jest środek o nazwie Ly-Cell A022, 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 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 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

wytrzymałości na rozciąganie 5,5 MPa, wytrzymałość na zginanie 16,0 MPa, udarność metodą Charpy 22,0 kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym średnio 25%. Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku  
5 wynosiło od 0,50 do 1,60 mm<sup>2</sup>.

### **Przykład 3.**

Do wytworzenia kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej zastosowano następujące składniki: recyklat polimerowy - regranulat polipropylenowy w ilości 50% wagowo składu kompozycji,  
10 napelniaz mineralny – piasek krzemowy w ilości 42% wagowo składu kompozycji, endotermiczny 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  
15 rozdrobnionej opisany w przykładzie 1. Napelniazem 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 endotermiczny charakter rozkładu zawierającym kopolimer  
20 etylen/octan winylu oraz węglowodór w postaci gazu (1,2 butadien, etylen) jest środek o nazwie Expancel 930MB, w postaci granulatu. Jako barwnik zastosowano pigment w kolorze zielonym wytwarzany przez Zakłady Chemiczne „Permedia” S.A.

Do wymieszania składników kompozycji zastosowano  
25 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 5,0 MPa, wytrzymałość na zginanie 15,5 MPa, udarność Charpy bez karbu 20,0 kJ/m<sup>2</sup>. Kompozycja charakteryzuje się strukturą porowatą o udziale porów wynoszącym
- 15           średnio 30%. Pole powierzchni porów w otrzymanym kształtowniku wynosiło od 0,30 do 2,60 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**  
*Patrycja*  
**mgr Paulina Pater**  
Nr ew. 3571