

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **228301**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412797**

(51) Int.Cl.
B29C 67/20 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.06.2015**

(54)

Sposób wytwarzania materiału porowatego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2017 BUP 01/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.03.2018 WUP 03/18

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

TOMASZ GARBACZ, Lublin, PL

ANETA TOR-ŚWIĄTEK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Tomasz Milczek

PL 228301 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego i egzotermicznego środka porującego w postaci ciała stałego, otrzymywanego w procesie wtryskiwania porującego z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej lub tłokowej oraz formy wtryskowej jedno lub wielogniazdowej.

Otrzymywanie materiału porowatego poprzez wtryskiwanie tworzywa termoplastycznego, związane jest z podawaniem do masy tworzywa środka porującego chemicznie w postaci granulatu lub mikrosfer, który w odpowiednich warunkach procesu wtryskiwania powoduje powstanie wytworu mającego rdzeń o strukturze porowatej oraz powierzchnię zewnętrzną o strukturze litej. Sposób wytwarzania materiału porowatego, ale dotyczący szczególnie właściwości technologicznych i użytkowych wytworu wtryskiwanego jest prezentowany w książce R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, strony 183–197, jak również w pracy A. Smorawińskiego pt. „Technologia wtrysku”, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1989, strony 327–330 oraz 389–390. Właściwości elementu porowatego zależą przy tym głównie od rodzaju tworzywa, parametrów procesu wtryskiwania. Dodawany w procesie środek porujący może być dozowany do układu uplastyczniającego wtryskarki, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń, w postaci gazu, cieczy lub ciała stałego.

Znany jest z opisu patentowego nr PL 179 494 sposób wytwarzania materiału oraz wytworu – kształtownika porowatego z polietylenu porowatego. Zgodnie z opisem, wytwór porowaty w postaci rury wytwarza się z granulatu polietylenu, środka ślizgowego, środka nukleidyżującego oraz środka porującego, zmieszanych ze sobą w określonych proporcjach masowych. Otrzymany wytwór ma strukturę porowatą, ale jest on wykonany w odmiennym procesie przetwórstwa. Jest to bowiem proces wyłaczania z zastosowaniem wyłaczarki oraz głowicy wyłaczarskiej, a nie proces wtryskiwania tworzyw termoplastycznych przy zastosowaniu wtryskarki wyposażonej w formę wtryskową.

W opisie patentowym nr PL 188 744 opisano sposób wytwarzania wyrobów z poliolefin porowatych przy zastosowaniu mieszaniny tworzywa i środka porującego w postaci granulatu o endotermicznym procesie rozkładu. Według opisu, wyroby w postaci kształtowników, otrzymywane są jednak metodą wyłaczania, przy użyciu wyłaczarki z głowicą wyłaczarską dwustrumieniową, a więc również całkiem odmienną metodą przetwórstwa, w której otrzymujemy całkiem inną grupę wyrobów.

W opisie patentowym nr US5747549 przedstawiono sposób wytwarzania materiału zastosowanego 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 i granulowania materiału do postaci granulatu. Uzyskano specjalny materiał o określonych właściwościach wytrzymałościowych mający zastosowanie na wyroby charakteryzujące się dobrymi właściwościami amortyzującymi uderzenie i odpornością mechaniczną.

W opisie patentowym US2015004394 zaprezentowano kompozycje i sposób jej otrzymywania na bazie polipropylenu i kopolimerów etylen-propylen, które są przetwarzane metodą wtryskiwania przy zastosowaniu specjalnej metody tego procesu. Jest to tak zwane wtryskiwanie ekspansywne (technologia MuCell), w którym wykorzystuje się gazy atmosferycznie do wytwarzania mikrokomórkowych pianek o zamkniętych porach. Rozpuszczanie gazu porującego w polimerze następuje poprzez wtryskiwanie płynu nadkrytycznego zawierającego gazu (N_2 lub CO_2). Płyn nadkrytyczny jest wtryskiwany bezpośrednio do cylindra uplastyczniającego wtryskarki gdzie miesza się z polimerem.

W zgłoszeniu patentowym nr PL403534 przedstawiono sposób wytwarzania wysokoporowatej pianki do celów medycznych. Pianki w której substancją porującą jest alginian sodu, zawierają dodatek estru chityny, oraz dodatek włókien ciętych lub ciągłych. Sposób według zgłoszenia polega na homogenizacji roztworu, następnie zamrażaniu roztworu oraz jego liofilizacji. Jest to również całkiem odmienną metodą przetwórstwa, w której otrzymujemy całkiem inną grupę materiałów, służących do wyrobów implantacyjnych bądź też jako materiał do regeneracji tkanek.

Istotą sposobu wytwarzania materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego i środka porującego w postaci ciała stałego, metodą wtryskiwania porującego z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej oraz formy wtryskowej jedno lub wielogniazdowej jest to że, z dwóch dozowników, głównego i bocznego wtryskarki dostarcza się do układu uplastyczniającego wtryskarki tworzywo oraz środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu, przy czym z dozownika głównego do układu uplastyczniającego zasypuje się polietylen małej gęstości LDPE w ilości od 98,0% do 99,5% wag., korzystnie 99,0% wag., zaś z dozownika bocznego zasypuje się do układu uplastyczniającego wtryskarki

środek porujący w postaci ciała stałego w ilości od 0,5 do 2,0% wag., korzystnie 1,0% wag., po czym w układzie uplastyczniającym miesza się polietylen i środek porujący, następnie nagrzewa się wymieszane tworzywo i środek porujący w układzie uplastyczniającym do temperatury w pierwszej strefie grzejnej od 115°C do 140°C, w drugiej strefie od 125°C do 155°C, w trzeciej strefie od 135°C do 165°C, w czwartej strefie od 140°C do 180°C, po czym wtryskuje się mieszaninę tworzywa i środka porującego do formy wtryskowej w czasie od 2 do 4 s, a następnie chłodzi się materiał porowaty znajdujący się w formie, za pomocą cieczy chłodzącej, krążącej w obiegu zamkniętym w formie wtryskowej, w czasie od 25 do 40 s, korzystnie 35 s. Środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu zawiera azobis(izobutyronitryl (2,2'-Azobis(isobutyronitrile) raz benzenosulfonylhydrazydę (benzenesulfonyl hydrazide) lub diamid kwasu azomrówkowego (azodicarbonamide), trihydroksytiazynę (N,N',N''-trihydroxy-1,3,5-triazine) oraz stearynian wapnia (calcium stearate) lub odmiany diamidu kwasu mrówkowego (1,1'-azobisformamide) i (azodicarbonamide) oraz kwas benzenosulfonowy (p-toluenesulfonate).

Korzystnym skutkiem sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on wytwarzanie materiału porowatego wykonanego z tworzywa termoplastycznego i środka porującego w postaci granulatu metodą wtryskiwania porującego z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej lub tłokowej oraz formy wtryskowej jedno lub wielogniazdowej. Specyficzna budowa porowata materiału posiada sporowacenie wynoszące do 50%. Porowatość, wyróżniająca oryginalnością kształtownik porowaty spośród obecnie wytwarzanych oraz spotykanych rozwiązań tego typu wyrobów, polega na zmniejszeniu ciężaru oraz twardości powierzchni, wynikającej z obecności porów, znajdujących się bezpośrednio pod powierzchnią zewnętrzną kształtownika. Zachodzi także zwiększenie efektywności wytwarzania kształtownika porowatego w procesie wtryskiwania, wynikającego z istotnego zmniejszenia zużycia tworzywa termoplastycznego, nawet do 40%, niezbędnego do wykonania kształtownika, jak również podleganie typowemu dla wyrobów z tworzyw termoplastycznych recyklingowi materiałowemu.

Przykład 1

W sposobie wytwarzania materiału porowatego zastosowano polietylen małej gęstości LDPE – Ropoten T F V 15204 o średniej gęstości 924 kg/m³, średnim wskaźniku szybkości płynięcia MFR (190°C/2,16kg) 1,9 g/10 min i wytrzymałości na rozciąganie 11 MPa oraz twardości Shore'a – skala D, 65°Sh. Przy wytwarzaniu zastosowano wtryskarkę ślimakową wraz z dozownikiem bocznym grawimetrycznym oraz formę wtryskową czterogniazdową, z układem przepływowym zimnokanałowym, układem gniazd liniowym, równoległych i przewężkami punktowymi zrywanyymi poza formą. Polietylen dostarczano z dozownika głównego układu uplastyczniającego wtryskarki w ilości 99,5% i mieszało z dostarczonym z dozownika bocznego układu uplastyczniającego, środkiem porującym, mającym egzotermiczny charakter rozkładu, zawierającym azobis(izobutyronitryl(2,2'-Azobis(isobutyronitrile) oraz benzenosulfonylhydrazydę (benzenesulfonyl hydrazide) – o nazwie Tracel OBSH, w postaci granulatu, w ilości 0,5% masowych w stosunku do masy tworzywa. Układ uplastyczniający nagrzano do temperatury w pierwszej strefie grzejnej 115°C, w drugiej strefie 125°C, w trzeciej strefie 135°C, w czwartej strefie 140°C. Czas wtrysku LDPE wynosił 3 s, zaś czas chłodzenia ustalono na 25 s. Otrzymano z wytworzonego materiału cztery kształtowniki porowate w kształcie prostopadłościanu o długości l 80 mm, szerokości b 10 mm oraz grubości h 4 mm, mające warstwę zewnętrzną litą i rdzeń o strukturze porowatej. Otrzymane sporowacenie rdzenia wynosi średnio 25%. Pole powierzchni porów w przekroju poprzecznym, w otrzymanym kształtowniku wynosiła od 0,036 do 0,280 mm². Obwód otrzymanych porów zawierał się w przedziale 0,63 ÷ 1,88 mm.

Przykład 2

W sposobie wytwarzania materiału porowanego zastosowano polietylen oraz wtryskarkę wraz z dozownikami oraz formą opisaną w przykładzie 1. Polietylen dostarczano z dozownika głównego układu uplastyczniającego wtryskarki w ilości 99,0% i mieszało z dostarczonym z dozownika bocznego układu uplastyczniającego, środkiem porującym, o egzotermicznym charakterze rozkładu zawierającym diamid kwasu azomrówkowego (azodicarbonamide), trihydroksytiazynę (N,N',N''-trihydroxy-1,3,5-triazine) oraz stearynian wapnia (calcium stearate) – o nazwie Adcol Blow PE-OXB X1020, w postaci granulatu, w ilości 1,0% masowych. Układ uplastyczniający wtryskarki nagrzano do temperatury w pierwszej strefie grzejnej 140°C, w drugiej strefie 155°C, w trzeciej strefie 165°C, w czwartej strefie 280°C. Czas wtrysku LDPE wynosił 4 s, zaś czas chłodzenia 40 s. Otrzymano cztery kształtowniki porowate o kształcie prostopadłościanu o długości l 80 mm, szerokości b 10 mm oraz grubości h 4 mm, jak w przykładzie 1, mające warstwę zewnętrzną litą i rdzeń o strukturze porowatej. Otrzymane sporowacenie rdzenia wynosi średnio 30%. Pole powierzchni porów, w otrzymanym kształtowniku wynosiło od 0,008 do 0,200 mm². Obwód otrzymanych porów zawierał się w przedziale 0,32 ÷ 1,57 mm.

Przykład 3

W sposobie wytwarzania materiału porowanego zastosowano polietylen oraz wtryskarkę wraz z dozownikami oraz formą opisaną w przykładzie 1. Polietylen dostarczano z dozownika głównego układu uplastyczniającego wtryskarki w ilości 98,0% i mieszało z dostarczonym z dozownika bocznego układu uplastyczniającego, środkiem porującym o egzotermicznym charakterze rozkładu, zawierającym odmiany diamidu kwasu mrówkowego (1,1'-azobisformamide) oraz (azodicarbonamide) oraz kwas benzenosulfonowy (p-toluenesulfonate) o nazwie Cellcom AC 1000F, w postaci granulatu w ilości 2,0% masowych. Układ uplastyczniający nagrzano do temperatury w pierwszej strefie grzejnej 135°C, w drugiej strefie 145°C, w trzeciej strefie 155°C, w czwartej strefie 165°C. Czas wtrysku LDPE wynosił 2 s, zaś czas chłodzenia 35 s. Otrzymano cztery kształtowniki porowate 1 i 2 mające warstwę zewnętrzną litą i rdzeń o strukturze porowatej. Otrzymane porowacenie rdzenia wynosi średnio 46%. Pole powierzchni porów, w otrzymanym kształtowniku wynosiło od 0,008 do 0,070 mm². Obwód otrzymanych porów zawierał się w przedziale 0,32 ÷ 0,94 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego i środka porującego w postaci ciała stałego, metodą wtryskiwania porującego z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej oraz formy wtryskowej jedno lub wielogniazdowej, **znamienny tym**, że z dwóch dozowników, głównego i bocznego wtryskarki dostarcza się do układu uplastyczniającego wtryskarki tworzywo oraz środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu, przy czym z dozownika głównego do układu uplastyczniającego zasypuje się polietylen małej gęstości LDPE w ilości od 98,0% do 99,5% wag., korzystnie 99,0% wag., zaś z dozownika bocznego zasypuje się do układu uplastyczniającego wtryskarki środek porujący w postaci ciała stałego w ilości od 0,5 do 2,0% wag., korzystnie 1,0% wag., po czym w układzie uplastyczniającym miesza się polietylen i środek porujący, następnie zaś nagrzewa się wymieszane tworzywo i środek porujący w układzie uplastyczniającym do temperatury w pierwszej strefie grzejnej od 115°C do 140°C, w drugiej strefie od 125°C do 155°C, w trzeciej strefie od 135°C do 165°C, w czwartej strefie od 140°C do 180°C, po czym wtryskuje się mieszaninę tworzywa i środka porującego do formy wtryskowej w czasie od 2 do 4 s, a następnie chłodzi się materiał porowaty znajdujący się w formie, za pomocą cieczy chłodzącej, krążącej w obiegu zamkniętym w formie wtryskowej, w czasie od 25 do 40 s, korzystnie 35 s.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu zawiera azobis(izobutyronitryl (2,2-Azobis(isobutyronitrile) oraz benzeno-sulfonylhydrazydę (benzenesulfonyl hydrazide).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu zawiera diamid kwasu azomrówkowego (azodicarbonamide), trihydroksytriazynę (N,N',N"-trihydroxy-1,3,5-triazine) oraz stearynian wapnia (calcium stearate).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek porujący o egzotermicznym charakterze rozkładu zawiera odmiany diamidu kwasu mrówkowego (1,1'-azobisformamide) i (azodicarbonamide) oraz kwas benzenosulfonowy (p-toluenesulfonate)