

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033915**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.09

(51) Int. Cl. **B29C 45/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201791698

(22) Дата подачи заявки
2016.01.26

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОТЛИТОГО ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗДЕЛИЯ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ ОТЛИТОЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗДЕЛИЕ, А ТАКЖЕ ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНО ИЗГОТОВЛЕННЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОДСОЛНЕЧНОЙ ШЕЛУХИ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ**

(31) **10 2015 201 386.3**

(56) **WO-A1-2013072146
WO-A1-2014184273**

(32) **2015.01.27**

(33) **DE**

(43) **2017.11.30**

(86) **PCT/EP2016/051601**

(87) **WO 2016/120285 2016.08.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СПК САНФЛАУЭР ПЛЭСТИК
КОМПАУНД ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Мейер Ульрих, Мейер Себастьян,
Трумме Райнхард (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) В изобретении описан способ изготовления отлитого под давлением изделия, включающий следующие стадии: (a) переработка подсолнечной шелухи в волокна из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее 200°C, (b) изготовление пригодного к литью под давлением композитного материала смешением полученных на стадии (a) волокон из подсолнечной шелухи с полимерным материалом при максимальной температуре T_{PCmax} менее 200°C, (c) машинное литье под давлением полученного пригодного к литью под давлением композитного материала в пресс-форме для литья под давлением так, что получается отформованный композитный материал, причем введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением имеет температуру T_{IM} выше 200°C, (d) извлечение отформованного композитного материала так, что получается отлитое под давлением изделие. Кроме того, описаны соответствующее отлитое под давлением изделие, а также применение специально полученных волокон из подсолнечной шелухи в качестве добавки.

033915 B1

033915 B1

Настоящее изобретение относится к способу изготовления отлитого под давлением изделия, отлитому под давлением изделию (которое может быть изготовлено соответствующим изобретению способом), а также к применению специальным образом приготовленных волокон из подсолнечной шелухи/лузги в качестве добавки в пригодном для литья под давлением композитном материале.

Способы литья под давлением относятся к наиболее часто применяемым способам изготовления изделий из пластмасс или соответственно композитов из синтетических материалов. При литье под давлением обычно пластмассовые и соответственно композитные грануляты пластифицируются нагреванием. Для этого конкретный гранулят обычно загружается в узел впрыска литьевой машины, который имеет шнековый вал, а также цилиндр шнека. Цилиндр шнека при литье под давлением термопласта нагревается так, что гранулят, с одной стороны, подается шнековым валом по направлению пресс-формы для литья под давлением и, с другой стороны, пластифицируется внутри узла впрыска.

Пластифицированная пластмасса или соответственно композитный материал выходит из узла впрыска через сопло, которое образует переход к пресс-форме для литья под давлением. При этом под действием сдвиговых нагрузок это приводит к дополнительному повышению температуры внутри пластифицированного материала. Для более подробного представления обычных литьевых машин и элементов их технических конструкций следует обратиться к технической литературе.

Охлажденный и извлеченный из формы продукт способа литья под давлением представляет собой отлитое под давлением изделие, точность изготовления которого зависит от различных параметров. В частности, для точности изготовления решающими являются регулирование процесса охлаждения и выбор применяемой пластмассы, поскольку пластмассы и композитные материалы в зависимости от скорости охлаждения претерпевают усадку различной степени. То есть изготовленные литьем под давлением формованные композитные заготовки и соответственно отлитые заготовки из пластмассы испытывают изменение объема без того, чтобы для этого нужно было бы удалять материал или прилагать давление. При этом явление усадки относится в особенности к частично кристаллическим синтетическим материалам. В общем же считается, что при медленном охлаждении молекулы отформованного в отлитую под давлением заготовку материала особенно хорошо включаются в относительно маленький объем, тогда как при быстром охлаждении эта способность снижается, так что при медленном охлаждении возникает более сильная усадка, нежели при быстром охлаждении. При формовании изделий на основе композитных материалов или пластмасс явление усадки непременно учитывается уже при конструировании пресс-формы для литья под давлением. При этом специалист обращает особое внимание на толстостенные участки изделия, так как в особенности в таких толстостенных областях (областях скопления массы) это может обуславливать значительные сокращения объема, то есть, впадины.

В качестве примера из прототипа приводится ссылка на документы WO 2013/072146 A1 и WO 2014/184273 A1.

До сих пор часто предпринимались попытки противостоять возникновению впадин и прочих обусловленных явлением усадки дефектов изделий тем, что выбиралось особенно высокое давление сжатия и длительное время сжатия. Давление сжатия также может быть названо как выдерживание под давлением, и время сжатия как продолжительность выдерживания.

При часто используемых частично кристаллических полимерах, таких как полипропилен и полиэтилен, степень усадки типично составляет от 1,5 до 2%. Поскольку такая степень усадки, как правило, является неприемлемой, предпринимались попытки противодействовать усадке вышеуказанным путем и/или введением добавок, например, таких как наполнители (например, CaCO_3 или тальк). Этот подход, как правило, приводит к другим недостаткам, например, таким как повышенный износ оборудования упомянутыми минеральными наполнителями, или длительные продолжительности технологических циклов вследствие более длительных времен выдерживания (времен сжатия), и тем самым приводит к связанной с этим более высокой стоимостью деталей. Однако связанные с этим издержки часто очень высоки и также не обеспечивают надежных результатов, которые являются приемлемыми для потребителя.

Поэтому для особенных областей применения используются пластмассы и соответственно композитные материалы на основе таких полимеров, которые проявляют только особенно низкие характеристики усадки, среди которых часто предпочтительным является акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (ABS).

Существует постоянная потребность в мерах, рецептурах и тому подобных, которые приводят к отлитым под давлением изделиям с малой усадкой.

Поэтому основной задачей настоящего изобретения является создание способа изготовления отлитого под давлением изделия, который содействует тому, что изготовленное литьем под давлением изделие претерпевает усадку лишь в незначительной степени, и предпочтительно вообще не проявляет ее.

Предлагаемый способ предпочтительно должен бы быть независимым от выбранного полимерного материала, однако при этом ввиду особых требований, которые связаны с применением частично кристаллических полимеров, способ предпочтительно должен быть пригоден для изготовления отлитых под давлением изделий с малой усадкой на основе таких частично кристаллических полимеров.

Предлагаемый способ предпочтительно также должен обеспечивать возможность смягчать или уст-

ранять проблемы, которые возникают вследствие так называемых впадин на отлитых под давлением изделиях.

Дополнительной задачей настоящего изобретения было создание соответствующего отлитого под давлением изделия.

Наконец, дополнительной задачей настоящего изобретения также было нахождение особенно пригодных добавок, которые могут быть использованы как компоненты пригодного для литья под давлением композитного материала и назначение которых состоит в сокращении усадки при машинном литье под давлением такого композитного материала с образованием отлитого под давлением изделия.

Основная задача настоящего изобретения решается с помощью способа изготовления отлитого под давлением изделия, включающего следующие стадии:

(а) переработка подсолнечной шелухи в волокна из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее $200^{\circ}C$,

(б) изготовление пригодного для литья под давлением композитного материала смешением полученных на стадии (а) волокон из подсолнечной шелухи с полимерным материалом при максимальной температуре T_{PCmax} менее $200^{\circ}C$,

(с) машинное литье под давлением полученного пригодного для литья под давлением композитного материала в пресс-форме для литья под давлением так, чтобы получить отформованный композитный материал, причем введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением имеет температуру T_{IM} выше $200^{\circ}C$,

(d) извлечение отформованного композитного материала так, что получается отлитое под давлением изделие.

Применение волокон из подсолнечной шелухи в качестве добавки (наполнителя) для особых полимеров уже известно из документа WO 2014/184273 A1, который также раскрывает способ литья под давлением.

Документ WO 2013/072146 A1 уже раскрывает использование литья под давлением биоматериалов и биокомпозитов на основе подсолнечной лузги/шелухи. При этом полимерные материалы могут быть компаундированы с указанной подсолнечной лузгой/шелухой. Документ раскрывает также применение специальных полимерных материалов.

Указанные документы WO 2013/072146 и WO 2014/184273 не касаются проблемы усадки отлитых под давлением изделий и не указывают никаких мер, которые предпринимались бы в связи с раскрытыми в каждом случае отлитыми под давлением заготовками, чтобы предотвращать или сокращать усадку.

Собственными исследованиями неожиданно было показано, что волокна из подсолнечной шелухи при надлежащей предварительной обработке могут быть смешаны с полимерным материалом в качестве добавки так, что они при машинном литье под давлением оказывают такое действие, что полученное отлитое под давлением изделие проявляет лишь незначительную и тем самым приемлемую усадку. Между тем оказалось существенным, что волокна из подсолнечной шелухи получают из подсолнечной шелухи при температуре ниже $200^{\circ}C$, чтобы в процессе переработки оставались неповрежденными такие компоненты волокон из подсолнечной шелухи, которые уже при температуре слегка выше $200^{\circ}C$ разлагались бы с образованием газообразных продуктов.

Стадия (а) соответствующего изобретению способа относится к переработке подсолнечной шелухи в волокна из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее $200^{\circ}C$; предпочтительна максимальная температура T_{PFmax} $150^{\circ}C$, особенно предпочтительна максимальная температура T_{PFmax} $100^{\circ}C$.

Полученные на стадии (а) соответствующего изобретению способа волокна из подсолнечной шелухи (в качестве результата переработки подсолнечной шелухи) тем самым включают неповрежденные компоненты, которые при температуре слегка выше $200^{\circ}C$ разлагались бы с выделением газов. Существенным достижением настоящего изобретения является выяснение того, что это потенциальное свойство волокон из подсолнечной шелухи (разложение компонентов с выделением газов) может быть использовано, чтобы сократить усадку соответствующих полимерных изделий.

Собственными исследованиями было показано, что волокна из подсолнечной шелухи при температурах ниже $200^{\circ}C$, хотя и могут быть хорошо высушены (что часто является желательным), однако при температуре ниже $200^{\circ}C$ компоненты волокон из подсолнечной шелухи (вероятно, в особенности содержащие лигнин компоненты) разлагаются незначительно. Кроме того, собственными исследованиями было показано, что свыше температуры $200^{\circ}C$ неожиданно происходит необратимое разложение компонентов волокон из подсолнечной шелухи, которое в значительной мере приводит к выделению газов.

Согласно стадии (b) соответствующего изобретению способа пригодный для литья под давлением композитный материал изготавливается смешением полученных в стадии (а) волокон из подсолнечной шелухи (то есть образованных в мягких условиях волокон из подсолнечной шелухи, которые включают компоненты, которые уже при температуре слегка выше $200^{\circ}C$ могут разлагаться) с полимерным материалом. При этом согласно стадии (b) соответствующего изобретению способа принимается во внимание, что смешение выполняется при максимальной температуре T_{PCmax} менее $200^{\circ}C$. Предпочтительна максимальная температура T_{PCmax} $190^{\circ}C$, особенно предпочтительна максимальная температура T_{PCmax}

170°C.

Тем самым не только в стадии (а), но и при смешении волокон из подсолнечной шелухи с полимерным материалом, и тем самым при изготовлении пригодного к литью под давлением композитного материала предотвращается то, что компоненты волокон из подсолнечной шелухи разлагаются в значительной степени с выделением газов. Тем самым способность волокон из подсолнечной шелухи выделять газообразные продукты разложения сохраняется также в технологической стадии (b) согласно изобретению.

В стадии (с) соответствующего изобретению способа выполняется машинное литье под давлением полученного пригодного для литья под давлением композитного материала в пресс-форме для литья под давлением так, что получается отформованная полимерная заготовка. При этом теперь согласно изобретению в известное отличие от способа действия в стадиях (а) и (b) устанавливается более высокая температура, так что введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал, по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением (предпочтительно на многих участках), имеет температуру T_{IM} выше 200°C, предпочтительно выше 220°C. Такая температура часто достигается в соответствующем изобретению способе во время впрыска в пресс-форму для литья под давлением в результате нагрева при сдвиговом деформировании уже предварительно нагретого в узле впрыска пластифицированного композитного материала. В соответствии с установленной в технологической стадии (с) по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением температурой T_{IM} свыше 200°C (предпочтительно свыше 220°C) теперь уже там разлагаются содержащие лигнин компоненты, так что образуются газообразные продукты разложения, которые в виде пузырьков внедряются в отформованный композитный материал и тем самым заполняют часть внутреннего объема пресс-формы для литья под давлением. При охлаждении и затвердевании отформованного композитного материала пузырьки обычно остаются заключенными в отвержденном композитном материале. Этим путем оказывается противодействие вышеописанному явлению усадки отформованного композитного материала. Что касается заданной пресс-формы для литья под давлением и заданного полимерного материала, специалист путем небольшого предварительного испытания определит, какие количества волокон из подсолнечной шелухи требуются, чтобы полностью или в желательной степени предотвратить усадку.

На стадии (d) соответствующего изобретению способа отформованный композитный материал извлекается из пресс-формы так, что получается отлитое под давлением изделие. Изготовленное соответствующим изобретению путем отлитое под давлением изделие имеет лишь незначительную усадку, в частности, по сравнению с отлитым под давлением изделием, которое было изготовлено при идентичных в остальном технологических условиях с использованием волокон из подсолнечной шелухи, которые были получены при максимальной температуре выше 200°C.

Изготовленные согласно соответствующему изобретению способу отлитые под давлением изделия отличаются, в частности, тем, что они даже в области толстостенных частей не проявляют или в крайнем случае имеют слабовыраженные впадины. По сравнению с отлитыми под давлением изделиями, которые для сравнительных целей идентичны в остальном, однако получены с применением волокон из подсолнечной шелухи, которые были получены из подсолнечной шелухи при максимальной температуре выше 200°C, соответствующие изобретению отлитые под давлением изделия благодаря содержанию пузырьков в изделии имеют уменьшенный вес деталей. При этом прочность изготовленных соответствующим изобретению способом отлитых под давлением изделий обычно не ухудшается. Поскольку разложение подверженных деструкции компонентов волокон из подсолнечной шелухи зависит от температуры и не обуславливает никаких дополнительных действий в самой пресс-форме для литья под давлением, отлитые под давлением изделия могут быть изготовлены согласно соответствующему изобретению способу с сокращенными продолжительностями технологических циклов. А именно не требуется соблюдение занимающих много времени циклов выдерживания под давлением или циклов остаточного охлаждения, какие до сих пор являются обычными, в особенности при изготовлении толстостенных частей, так как благодаря разлагаемым компонентам волокон из подсолнечной шелухи возникает внутреннее давление в материале, которое противодействует усадке.

Собственными испытаниями было показано, что для обычных до сих пор способов приготовления сухих волокон из подсолнечной шелухи, в которых исходя из подсолнечной шелухи проводится измельчение и высушивание, которое связано с температурами явно выше 200°C, при соответствующем изобретении способе достигают явно лучших результатов в отношении вышеуказанных аспектов. В частности, усадка полученных отлитых под давлением изделий является более низкой, снижается вес деталей, и при этом сохраняется прочность. Авторы настоящего изобретения выяснили, что выбор сравнительно более низкой температуры переработки является благоприятным, когда должны быть получены волокна из подсолнечной шелухи для применения в способе литья под давлением. Тем самым они отмежевались от преобладающей до сих пор точки зрения, что состав (в частности, в химическом отношении) волокон из подсолнечной шелухи не является существенным для последующих стадий переработки.

В соответствующем изобретению способе разность ΔT между температурой T_{IM} и более высокими обеими температурами T_{PFmax} и T_{PCmax} предпочтительно составляет свыше 20°C, предпочтительно более 40°C.

При этом обозначение T_{PFmax} подразумевает максимальную температуру волокон из подсолнечной шелухи при их приготовлении посредством переработки подсолнечной шелухи (стадия (а)).

При этом обозначение T_{PCmax} подразумевает максимальную температуру при смешении полученных на стадии (а) волокон из подсолнечной шелухи с полимерным материалом (стадия (б)).

При этом обозначение T_{IM} подразумевает температуру вводимого в пресс-форму для литья под давлением композитного материала на определенном участке пресс-формы для литья под давлением.

Как уже дополнительно было разъяснено выше, волокна из подсолнечной шелухи разлагаются при температурах выше $200^{\circ}C$. При этом процесс разложения интенсифицируется с ростом температуры в отношении его скорости и в отношении степени разложения. Чем больше разность ΔT между температурой T_{IM} по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением и более высокими обеими температурами T_{PFmax} и T_{PCmax} , тем более выраженным является эффект, который проявляется по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением в результате применения полученных в мягких условиях волокон из подсолнечной шелухи. Собственными исследованиями было показано, что разность температур $\Delta T > 20^{\circ}C$ на взгляд специалиста часто уже обуславливает неожиданный и убедительный эффект, в частности, в отношении сокращения усадки (в особенности впадин). Особенно четкими эффекты проявляются при разности температур свыше $\Delta T > 40^{\circ}C$.

Подразумевается, что разность ΔT в отношении по меньшей мере одного участка пресс-формы для литья под давлением всегда является более высокой чем 20° тогда, когда ни одно из значений T_{PFmax} и соответственно T_{PCmax} не превышает $180^{\circ}C$, тогда как температура T_{IM} (как определяемая выше) по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением как раз является более высокой чем $200^{\circ}C$.

С другой стороны, разность ΔT в отношении по меньшей мере одного участка пресс-формы для литья под давлением также всегда является более высокой чем 20° тогда, когда на этом по меньшей мере одном участке пресс-формы для литья под давлением на стадии (с) имеет место температура T_{IM} (как определена выше) свыше $220^{\circ}C$.

Аналогичные соображения справедливы для предпочтительной разности ΔT , превышающей $40^{\circ}C$.

Вводимый на стадии (с) соответствующего изобретению способа в пресс-форму для литья под давлением композитный материал по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением особенно предпочтительно имеет температуру T_{IM} свыше $220^{\circ}C$, предпочтительно свыше $240^{\circ}C$. Как уже было разъяснено выше, специалист в отдельном конкретном случае выбирает температуры, которые позволяют достигать желательного эффекта при применении имеющихся в распоряжении средств простейшим путем. Во многих случаях также возможно достижение желательного эффекта при сравнительно небольшом количестве используемых волокон из подсолнечной шелухи посредством особенно высокой температуры T_{IM} по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением, как и возможно достижение желательного эффекта при применении сравнительно больших количеств волокон из подсолнечной шелухи и сравнительно более низкой температуры T_{IM} на том же участке пресс-формы для литья под давлением.

Если пресс-форма для литья под давлением имеет один или множество участков, который или которые определяет или определяют толщину стенки изделия в 4 мм или более, то является особенно благоприятным, когда введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал (на стадии (с)) имеет температуру T_{IM} свыше $200^{\circ}C$, по меньшей мере, на этом участке пресс-формы для литья под давлением. Как уже было дополнительно разъяснено выше, области отлитых под давлением изделий с толщиной стенок 4 мм или более в особенности подвержены усадке и образованию впадин. На стадии (с) соответствующего изобретению способа предпочтительно обеспечивается, что именно на таких участках пресс-формы для литья под давлением, которые определяют соответствующую толщину стенки изделия, по меньшей мере, в отдельных местах достигается температура T_{IM} свыше $200^{\circ}C$.

В соответствующем изобретению способе отлитое под давлением изделие предпочтительно включает частично кристаллические термопласты. Как уже разъяснялось выше, применение полимеров, которые при отверждении могут образовывать кристаллические области, в практикуемой до сих пор технологии приводит к особенно частым нежелательным усадкам и впадинам. В рамках настоящего изобретения достигаются особенно явные улучшения при изготовлении именно таких отлитых под давлением изделий, которые включают частично кристаллические термопласты. Согласно изобретению не требуется, но также не исключается, что отформованные композитные материалы (в качестве продуктов стадии (с) соответствующего изобретению способа) охлаждаются особенно быстро, чтобы предотвращать образование кристаллических областей в полученном изделии. В противоположность этому, на основании собственных исследований сложилось мнение, что выделяющаяся при кристаллизации теплота кристаллизации благоприятным образом содействует выделению (дополнительному) газов из используемых волокон из подсолнечной шелухи.

Даже если достигаются особенно хорошие результаты, если отлитое под давлением изделие соответствующего изобретению способа включает частично кристаллические термопласты, не исключается полностью применение в соответствующем изобретению способе таких полимерных материалов, кото-

рые при затвердевании не образуют кристаллические области. Напротив, оказалось пригодным использование соответствующего изобретению способа также в случае так называемых аморфных полимеров, таких как акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (ABS).

В особенности предпочтительны соответствующие изобретению способы, в которых отлитое под давлением изделие включает частично кристаллический термопласт, который сформирован из группы, состоящей из полипропилена (PP), полиэтилена (PE) и полимолочной кислоты (PLA).

Также предпочтительно применение других синтетических материалов, которые приводят к частично кристаллическим термопластам. В этом отношении предпочтительны такие полимеры, как полиоксиметилен (POM), полиамид (PA), полиэтилентерефталат (PET), полибутилентерефталат (PBT) и политетрафторэтилен (PTFE).

Если отлитое под давлением изделие в предпочтительных вариантах исполнения соответствующего изобретению способа (i) включает частично кристаллический термопласт, оно также обычно включает (ii) пузырьки, созданные выделившимися из волокон из подсолнечной шелухи на стадии (c) газами. При испытаниях на соответствующих отлитых под давлением изделиях оказалось, что занимаемый пузырьками объем часто является особенно большим на таких участках отлитого под давлением изделия, которые соответствуют участкам пресс-формы для литья под давлением, на которых при исполнении способа (стадии (c)) доминируют особенно высокие температуры T_{IM} (как определены выше).

В соответствующем изобретению способе, в котором отлитое под давлением изделие включает частично кристаллический термопласт преимущественно в предпочтительных вариантах исполнения такого способа, на стадии (a) максимальная температура T_{PFmax} предпочтительно выбирается так, и на стадии (b) максимальная температура T_{PCmax} менее 200°C предпочтительно выбирается так, и, кроме того, на стадии (b) волокна из подсолнечной шелухи применяются в таком количестве, что отлитое под давлением изделие имеет усадку менее 1,8%, предпочтительно менее 1,5%, в особенности предпочтительно менее 1,0%.

При этом усадка рассчитывается согласно нижеследующей формуле:

$$\text{усадка} = 100\% \times (\text{размер пресс-формы для литья под давлением} - \text{размер отлитого под давлением изделия}) / \text{размер пресс-формы для литья под давлением}.$$

В предпочтительном соответствующем изобретению способе стадия (a) включает высушивание подсолнечной шелухи и/или волокон из подсолнечной шелухи. Обычно подсолнечная шелуха и/или волокна из подсолнечной шелухи для цели высушивания подвергаются тепловой обработке, однако при этом согласно изобретению опять же справедливо, что максимальная температура T_{PFmax} составляет менее 200°C. В отношении предпочтительных вариантов исполнения следует обратиться к вышеуказанным соображениям. В отношении аспекта высушивания до желательного содержания воды авторы настоящего изобретения ссылаются на документ WO 2013/072146, а также на документ WO 2014/184273.

Изобретение также относится к отлитому под давлением изделию, которое может быть изготовлено соответствующим изобретению способом изготовления, как это определено выше. Такое отлитое под давлением изделие обычно может быть идентифицировано по присутствию характеристических пузырьков, которые, в частности, присутствуют по соседству со встроенными волокнами из подсолнечной шелухи, и на таких участках, на которых температура композитного материала на стадии (c) соответствующего изобретению способа была особенно высокой. При проведении вышеуказанных предпочтительных вариантов исполнения соответствующего изобретению способа изготовления получают дополнительные характеристические свойства изделия.

В частности, соответствующие изобретению отлитые под давлением изделия пригодны для применения в качестве деталей мебели, строительных конструкций и строительного оборудования.

Изобретение также относится к применению полученных из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее 200°C волокон из подсолнечной шелухи в качестве добавки к пригодному для литья под давлением композитному материалу для уменьшения усадки при машинном литье под давлением композитного материала в пресс-форме для литья под давлением. В отношении предпочтительных вариантов исполнения такого применения соответственно справедливы разъяснения, приведенные для соответствующего изобретению способа.

Продукт технологической стадии (a) соответствующего изобретению способа в рамках соответствующего изобретению применения используется и служит для сокращения усадки при машинном литье под давлением.

Этот аспект изобретения основывается на неожиданно обнаруженном факте, что подобным образом полученные волокна из подсолнечной шелухи придают совершенно особые свойства и содействуют тому, чтобы целенаправленно регулировать желательные свойства изделия. В этом отношении опять же приводится ссылка на вышеуказанные подробные рассуждения.

Предпочтительным является соответствующее изобретению применение, в котором при машинном литье под давлением имеет место температура T_{IM} композитного материала выше 200°C. В отношении связанного с этим эффекта и относительно предпочтительных вариантов исполнения авторы настоящего изобретения ссылаются на вышеуказанные варианты осуществления соответствующего изобретению способа.

Предпочтительным является соответствующее изобретению применение, в котором волокна из

подсолнечной шелухи используются в качестве добавки, которые при температуре выше 200°C выделяют газы. Это значит, что используемые волокна из подсолнечной шелухи выделяют газы в пресс-форме для литья под давлением и образуют пузырьки везде там, где температура $T_{\text{ИМ}}$ композитного материала составляет выше 200°C.

Далее изобретение подробнее разъясняется с помощью примера.

Были приготовлены два композита (композит 1 и композит 2), рецептуры которых в каждом случае различаются только типом приготовления применяемых в каждом случае волокон из подсолнечной шелухи. Композит 1 предназначен для исполнения соответствующего изобретению примера; композит 2 предназначен для исполнения не соответствующего изобретению примера.

Состав композитов 1 и 2 приведен ниже (значения в весовых процентах приведены в расчете на общий вес смеси):

63,7 вес.% полипропиленового сополимера (промышленного продукта фирмы Borealis),

35 вес.% волокон из подсолнечной шелухи (различные условия получения для композитов 1 и 2 смотри ниже),

1 вес.% промотора адгезии (Licocene PP MA 7452 GR TP) 0,2 вес.% технологической присадки в качестве стабилизатора (Irgafos 168),

0,1 вес.% термостабилизатора (Irganox 1076).

Композит 1 включает волокна из подсолнечной шелухи, которые были получены из подсолнечной шелухи в соответствии с требованиями технологической стадии (а) соответствующего изобретению способа, а именно при максимальной температуре обработки T_{PFmax} 195°C.

Композит 1 был приготовлен согласно технологической стадии (b) соответствующего изобретению способа смешением полученных на стадии (а) волокон из подсолнечника с приведенными выше дополнительными компонентами рецептуры композита (полипропиленовым сополимером, промотором адгезии, технологической присадкой в качестве стабилизатора, термостабилизатором). Температура смешения при этом составляла также 195°C.

Полученный таким образом пригодный к литью под давлением композитный материал "Композит 1" был подвергнут машинной обработке в пресс-форме для литья под давлением с полостью прямоугольной формы так, что получился отлитый под давлением брусок.

Введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал "Композит 1" имел, по меньшей мере, на отдельных участках пресс-формы для литья под давлением (прямоугольной полости) температуру $T_{\text{ИМ}}$ около 220°C.

Отформованный композитный материал "Композит 1" как готовое отлитое под давлением изделие был извлечен из пресс-формы для литья под давлением, и были определены размеры (высота, ширина, длина) отлитого под давлением изделия с приблизительно прямоугольной формой.

Соответствующее испытание было повторено пять раз (примеры от 1.1 до 1.5). Среднее значение данных измерений и результаты отдельных измерений приведены в нижеследующей таблице.

Аналогичным путем были проведены испытания "Композита 2". Все параметры испытания были выбраны точно такими же, как приведенные выше для "Композита 1", с единственным отличием: композит 2 включает волокна из подсолнечной шелухи, которые вопреки требованиям технологической стадии (а) соответствующего изобретению способа были получены из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} переработки 220°C.

Для композита 2 также были проведены указанные для композита 1 измерения и определены средние значения. Результаты приведены в нижеследующей таблице.

Нижеследующая таблица включает блок "Сравнение", в который внесены средние значения для "Композита 1" и "Композита 2". В дополнительной колонке приведена "Разница в усадке по рассматриваемому пространственному измерению", то есть разность между данным в каждом случае "Средним значением композита 1" и данным "Средним значением композита 2". Оказалось, что "Композит 1" в каждом пространственном направлении имеет большее среднее значение и "Композит 2" по сравнению с этим имеет в каждом случае меньшее среднее значение. Это значит, что из "Композита 2" было получено отлитое под давлением изделие, которое при охлаждении подверглось более сильной усадке; технологические условия для композита 2 и тем самым полученное отлитое под давлением изделие не являются соответствующими изобретению.

Таблицу завершает колонка "Усадка в рассматриваемом пространственном измерении/%"; приведена данная усадка в сравнении "Композита 2" с "Композитом 1". Приведенные значения усадки были рассчитаны согласно следующей формуле:

$$\text{усадка в рассматриваемом пространственном измерении} = 100\% \times \left(\frac{\text{среднее значение композита 1 в рассматриваемом пространственном измерении} - \text{среднее значение композита 2 в рассматриваемом пространственном измерении}}{\text{среднее значение композита 2 в рассматриваемом пространственном измерении}} \right)$$

В обобщение можно констатировать, что при соответствующих изобретению технологических условиях, то есть при применении композита 1, был получен отлитый под давлением брусок, который претерпевал меньшую усадку, по сравнению с не соответствующими изобретению технологическими усло-

виями, то есть при применении композита 2.

Композит 1 (согласно изобретению)	Пример 1.1	Пример 1.2	Пример 1.3	Пример 1.4	Пример 1.5	Среднее значение
Высота/мм	20,1	20,1	19,9	20,2	20,2	20,10
Ширина/мм	29,8	29,5	29,85	29,9	29,5	29,71
Длина/мм	79,5	79,1	79,5	79,65	79,1	79,37
T _{ррmax} (на стадии (a)): 195°C						
Композит 2 (не соответствующий изобретению)	Пример 2.1	Пример 2.2	Пример 2.3	Пример 2.4	Пример 2.5	Среднее значение
Высота/мм	19,7	19,9	19,8	20,0	20,0	19,88
Ширина/мм	28,9	29,2	28,9	29,2	29,25	29,09
Длина/мм	78,4	78,65	78,45	78,75	78,7	78,59
T _{ррmax} (на стадии (a)): 220°C						
Сравнение	Среднее значение Композита 1	Среднее значение Композита 2	Разница в усадке по рассматриваемому пространственному измерению		Усадка рассматриваемом пространственном измерении/%	
Высота/мм	20,10	19,88	0,22		1,11	
Ширина/мм	29,71	29,09	0,62		2,13	
Длина/мм	79,37	78,59	0,78		0,99	

Везде, где в настоящей заявке речь идет о толщине перегородки, тем самым также подразумевается толщина стенки, поскольку используется термин "давление сжатия", то тем самым также подразумевается выдерживание под давлением, если применяется термин "продолжительность сжатия", тем самым также подразумевается время выдерживания под давлением.

Как уже было изложено во введении к описанию, собственными испытаниями было показано, что при температуре выше 200°C неожиданно происходит необратимое разложение компонентов волокон из подсолнечной шелухи, которое в значительной степени приводит к выделению газов.

В нижеследующей таблице это также показано в количественном выражении, причем таблица для соответствующего значения температуры показывает значение абсолютной эмиссии и - что еще важнее - относительную эмиссию в расчете на 180°C, причем значения для относительной эмиссии нормированы на значение 180°C (поэтому относительная эмиссии при 180°C установлена как нормированное значение 1).

Относительное изменение эмиссии газа в зависимости от температуры подсолнечной шелухи в расчете на эмиссию при 180°C		
Температура/°C	Абсолютная эмиссия	Относительная эмиссия в расчете на 180°C (нормированная)
180	0,34	1,00
190	2,88	8,47
200	4,29	12,62
210	5,86	17,24
220	10,98	32,29

Для разработки этого исследования была использована следующая экспериментальная модель.

С одной стороны, в каждом случае приблизительно 25 мг образца (композита из биополимера подсолнечника) непосредственно были десорбированы при 180, 190, 200, 210 и 220°C в термодесорбере TD100 (фирмы Markes) в течение 15 мин, и выделяющиеся вещества при этом улавливались на холодной поверхности и концентрировались. С другой стороны, приблизительно 1 г образца был помещен в пробирку для парового анализа емкостью 20 мл, в течение 15 мин подвергался термическому воздействию при температуре 200°C, и в заключение из парового объема была взята проба с помощью газоплотного шприца (150°C, 250 мкл). Выделившиеся вещества обоих типов образцов были проанализированы методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS), причем сообразно системе при измерении паровой фазы использовалась более короткая колонка (30 м).

Оценка результатов.

Возрастающая температура десорбции проявляет только очень незначительное влияние на происходящие из применяемого полипропилена (PP) углеводородные эмиссии (группы пиков свыше около 25 мин). Их концентрация при всех пробах является относительно постоянной, причем при более высоких температурах десорбции приводит к возрастанию количеств высокомолекулярных углеводородов. При 180 и 190°C обнаруживались лишь незначительные дополнительные эмиссии, но выше 200°C проявлялось отчетливое возрастание выделяемых веществ. В частности, это можно объяснить сухой перегонкой

компонентов подсолнечной шелухи, в особенности присутствующих еще в волокнах шелухи длинноцепочечных жирных кислот, которые при этих температурах десорбируются из образцов. Когда по интегральной сумме доли области между 0 и 25 мин рассчитываются измеренные общие эмиссии, получают при 180°C 0,34%, при 190°C 2,88%, при 200°C 4,29%, при 210°C 5,86% и, наконец, при 220°C приблизительно 10,98%. Таким образом, эмиссии летучих низкомолекулярных веществ возрастают между 180 и 220°C более чем в 30 раз.

При этом эмиссия с высокой вероятностью происходит от разложения биомассы (волокон из подсолнечной шелухи). Кроме ожидаемых продуктов разложения гемицеллюлоз, таких как уксусная кислота, фурфурол и гидроксиметилфурфурол, при температурах 210 и 220°C также были обнаружены такие вещества, как ванилин, конифериловый альдегид и конифериловый спирт, которые по обстоятельствам образуются во время деполимеризации лигнина. Повышение температуры десорбции от 180 до 220°C обуславливает приблизительно в 15 раз более высокие эмиссии уксусной кислоты, а эмиссии фурфурола возрастают в 40 раз. Также удалось обнаружить в незначительных количествах эмиссии серосодержащих соединений и производных пиррола.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления отлитого под давлением изделия, включающий следующие стадии:
 - (a) переработка подсолнечной шелухи в волокна из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее 200°C,
 - (b) изготовление пригодного для литья под давлением композитного материала смешением полученных на стадии (a) волокон из подсолнечной шелухи с полимерным материалом при максимальной температуре T_{PCmax} менее 200°C,
 - (c) машинное литье под давлением полученного пригодного для литья под давлением композитного материала в пресс-форму для литья под давлением так, что получается отформованный композитный материал, причем введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением имеет температуру T_{IM} выше 200°C,
 - (d) извлечение отформованного композитного материала так, что получается отлитое под давлением изделие.
2. Способ по п.1, причем разность ΔT между температурой T_{IM} по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением и более высокой из обеих температур T_{PFmax} и T_{PCmax} составляет свыше 20°C.
3. Способ по одному из пп.1 и 2, причем введенный в пресс-форму для литья под давлением композитный материал имеет температуру T_{IM} выше 200°C по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением, который образует толщину стенки изделия 4 мм или более.
4. Способ по одному из пп.1-3, причем отлитое под давлением изделие включает частично кристаллические термопласты.
5. Способ по одному из пп.1-4, причем отлитое под давлением изделие включает частично кристаллический термопласт, который выбирается из группы, состоящей из полипропилена (PP), полиэтилена (PE) и полимолочной кислоты (PLA).
6. Способ по одному из пп.4 и 5, причем отлитое под давлением изделие включает:
 - (i) частично кристаллический термопласт, а также
 - (ii) пузырьки, созданные газами, выделяющимися из волокон из подсолнечной шелухи на стадии (c).
7. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем стадия (a) включает высушивание подсолнечной шелухи и/или волокон из подсолнечной шелухи.
8. Отлитое под давлением изделие, получаемое способом изготовления по одному из пп.1-7, содержащее полимерный материал и пузырьки, созданные газами, выделяющимися из волокон из подсолнечной шелухи.
9. Применение волокон из подсолнечной шелухи, полученных из подсолнечной шелухи при максимальной температуре T_{PFmax} менее 200°C, в качестве добавки в пригодном для литья под давлением композитном материале для уменьшения усадки при машинном литье под давлением композитного материала в пресс-форме для литья под давлением.
10. Применение по п.9, причем при машинном литье под давлением по меньшей мере на одном участке пресс-формы для литья под давлением имеет место температура T_{IM} композитного материала выше 200°C.

