

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247260 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434165**

(22) Data zgłoszenia: **2020.06.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.06 BUP 36/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.02 WUP 22/2025**

(51) MKP:

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
GRZEGORZ JANOWSKI, Rzeszów, PL
WIESŁAW FRĄCZ, Rzeszów, PL
ŁUKASZ BĄK, Rzeszów, PL
ANNA CZERNIECKA-KUBICKA, Rzeszów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ilona Szuba, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego

PL 247260 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego.

Z publikacji Singh S., Mohanty A.K, pt.: „Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation”, *Composites Science and Technology*, 67 (2007), 1753–1763 znany jest kompozyt o osnowie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmienną zawartością włókien drzewnych, który był przetwarzany na mini-wyłaczarce i mini-wtryskarce. Jako matryca polimerowa został w nim zastosowany PHBV o nazwie handlowej Biopol, zaś jako wypełniacz zostały zastosowane włókna drzewne o długości włókna od 1,6 mm do 1,65 mm i średnicy w zakresie od 0,3 mm do 0,4 mm. Wytworzone biokompozyty o osnowie PHBV zawierały od 10% mas. do 40% mas. włókien drzewnych.

Z opisu patentowego PL 234621 B1 znany jest sposób otrzymywania termoplastycznych kompozytów wzmacnianych włóknami krótkimi polegający na mieszaniu osnowy polimerowej i włókien krótkich celulozy i kompatybilizatora. W tym znanym sposobie, w dwóch granulatach kompozytowych A i B modyfikuje się interfałę osnowa polimerowa-włókna celulozowe przy pomocy kompatybilizatora lub antykompatybilizatora, przy czym granulata kompozytowa A i B otrzymuje się poprzez mieszanie w stanie stopionym osnowy polimerowej z włóknami celulozowymi w stosunku od 70:30% wagowych do 50:50% wagowych, przy udziale, w granulacie A kompatybilizatora, którym jest воск polimerowy mieszalny z polimerem osnowy w ilości 0,5–3% wagowych w stosunku do polimeru osnowy, zaś w granulacie B przy udziale antykompatybilizatora, którym jest воск polimerowy niemieszalny z polimerem osnowy w ilości 0,25–3% wagowych w stosunku do polimeru osnowy, następnie granulaty A i B miesza się w stanie stopionym i stosunku od 1:1 do 3:1 w czasie dalszego przetwórstwa wtryskowego lub ekstruzji, otrzymując kompozyt o zróżnicowanej interfałce włókno-osnowa.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN 102850741 A, znany jest natomiast materiał kompozytowy biodegradowalny o osnowie polihydroksyalkanianu, który zawiera 30–80 części homopolimeru hydroksyalkanianu, 20–70 części kopolimeru hydroksyalkanianu, 15–40 części włókien pochodzenia roślinnego, 1,5–6 części kompatybilizatora, 0,5–10 części przeciwutleniacza oraz 1–6 części środka ułatwiającego przetwórstwo.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN 109467896 A znany jest materiał, który zawiera 48 do 53 cz. wag. PHBV, 50 do 55 cz. wag. białka orzeszków ziemnych w formie proszku, 14 do 15 cz. wag. włókna kokosowego, 30 do 40 cz. wag. skrobi, 20 do 24 cz. wag. chityny, 1,5 do 1,9 cz. wag. włókna jutowego, 3 do 6 cz. wag. włókna drzewnego, 1,5 do 2,2 cz. wag. silanowego środka sprzęgającego, 20 do 30 cz. wag. bursztynianu polibutylenu, 2 do 3 cz. wag. sorbinianu potasu, 2 do 3 cz. wag. kwasu dehydrooctowego, 1,4 do 1,6 cz. wag. ftalanu dioktylu, 2,3 do 3,6 cz. wag. stearynianu cynku, 8 do 12 cz. wag. twardej gliny, 5 do 9 cz. wag. kaolinu, 7 do 11 cz. wag. sepiolitu i 1 do 1,4 cz. wag. 2,6-di-tert-4-metylofenolu.

Istotnym problemem jest stale zwiększająca się ilość odpadów z tworzyw polimerowych nie tylko na terenie Polski, ale również na terenie innych państw na świecie. Materiały z tworzyw polimerowych, są w większości pochodzenia petrochemicznego i nie ulegają biodegradacji oraz z różnym skutkiem poddawane są recyklingowi. PHBV, należący do grupy polihydroksyalkanianów (PHA) jest polimerem pochodzenia naturalnego, w pełni biodegradowalnym, obojętnym w organizmach żywych oraz mającym właściwości zbliżone do polipropylenu – materiału szeroko stosowanego w wyrobach wtryskowych i wytłaczanych. Z uwagi na stosunkowo wysokie koszty wytworzenia, PHBV jest rzadko stosowany na wyroby wytłaczane lub formowane wtryskowo, przez co ma obecnie niewielkie możliwości komercjalizacji.

Celem wynalazku było wytworzenie, nowym sposobem, biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, który będzie tani w produkcji, a jego przetwórstwo będzie łatwe i możliwe zwłaszcza metodą wytłaczania, przez co znajdzie szerokie zastosowanie do wytwarzania produktów, zwłaszcza produktów codziennego użytku, a dzięki jego biodegradowalności, bez wydzielania do środowiska toksycznych związków, umożliwi jego bezpieczną utylizację.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, zawierającego od 55 do 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz od 15 do 45 cz. wag. włókien drzewnych o długości od 0,7 mm do 1,5 mm, według wynalazku charakteryzuje się tym, że poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C, przy czym poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz włókna drzewne miesza się ze sobą w temperaturze pokojowej

z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę w mieszalniku bębnowym o średnicy co najwyżej 0,3 m, a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C przez 3 godziny, po czym mieszaninę podaje się do wyciarki jednoślakowej albo do wyciarki dwuślakowej współbieżnej i wytłacza się ją, a następnie wytłoczyny granuluje się.

Korzystnie włókna drzewne, przed zmieszaniem z poli(kwasem 3-hydroksymasłowym-co-3-hydroksywalerianowym), przesiewa się na sicie.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w wyciarence jednoślakowej stosuje się temperaturę głowicy wyciarskiej od 165°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarki od 145°C do 175°C, przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 5,5 m/min do 9,5 m/min albo w wyciarence dwuślakowej współbieżnej stosuje się temperaturę głowicy wyciarskiej od 160°C do 175°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarki od 145°C do 175°C, przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 1 m/min do 3 m/min.

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, wytworzony nowym sposobem według wynalazku znajduje szerokie zastosowanie do produkcji wyrobów wytwarzanych za pomocą technologii formowania wtryskowego oraz wytłaczania. Ten biodegradowalny kompozyt termoplastyczny nie ulega szybkiemu zużyciu, może pełnić funkcję wyrobu obciążonego w trakcie użytkowania, może mieć bezpośredni kontakt z organizmami żywymi. Może on zostać wykorzystany do produkcji zwłaszcza palet z tworzyw sztucznych, skrzynek do przechowywania owoców lub warzyw, naczyń jednorazowego użytku, sztuców, pojemników na odpady szpitalne, patyczków do lodów, opakowań na wybrane produkty spożywcze, osłon na rośliny, elementów osłonowych i ochronnych z przeznaczeniem do wyrobów o wyższej wartości. Zastosowanie krótkich włókien drzewnych, w tym nowym biodegradowalnym kompozycie termoplastycznym, umożliwia uzyskanie jednorodnej struktury kompozytu, wpływając pozytywnie na właściwości mechaniczne oraz minimalizując skurcz przetwórczy. Zastosowanie w nowym sposobie otrzymywania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, według wynalazku, PHBV w formie proszku, a nie w formie powszechnie stosowanego granulatu, korzystnie wpływa na równomierne wymieszanie polimeru z włóknami drzewnymi, z uwagi na podobną wielkość obu składników. Włókna drzewne są korzystnie przesiane na sicie, w celu rozproszenia większych skupisk włókien, co pozwala na możliwość lepszego wymieszania obu faz. Nowy biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, w porównaniu do czystego PHBV charakteryzuje się znacznie większym modułem sprężystości przy rozciąganiu, podwyższoną twardością, mniejszym skurczem przetwórczym oraz jednorodnością mikrostruktury. Właściwości mechaniczne oraz skurcz przetwórczy otrzymanych wyrobów wytłaczanych oraz wtryskiwanych zależą od ilości zastosowanego napelnacza w matrycy polimerowej oraz metody wytłaczania.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna drzewne przesiewa się przez sito, a następnie 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) i 15 cz. wag. włókien drzewnych, stanowiących mieszaninę tych włókien o długości od 0,7 mm do 1,5 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym, w temperaturze pokojowej, z prędkością 30 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wyciarki dwuślakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wyciarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 2 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wytłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3251 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 6,5 kJ/m², twardością 104,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,4%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2% oraz skurczem przetwórczym na grubości 2,7%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna drzewne przesiewa się przez sito, a następnie 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien drzewnych, stanowiące mieszaninę tych włókien o długości od

0,7 do 1,5 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, z prędkością 30 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 165°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 5460 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 6,3 kJ/m², twardością 104 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,2%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,3% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,2%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że 70 cz. wag. PHBV i 30 cz. wag. włókien drzewnych, stanowiących mieszaninę tych włókien o długości od 0,7 mm do 1,5 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym, w temperaturze pokojowej, z prędkością 30 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego, wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 6023 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,7 kJ/m², twardością 114 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,1%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,6%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,4 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna drzewne przesiewa się przez sito, a następnie 55 cz. wag. PHBV i 45 cz. wag. włókien drzewnych stanowiących mieszaninę tych włókien o długości od 0,7 mm do 1,5 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym, w temperaturze pokojowej, z prędkością 30 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 180°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 155°C, 165°C, 175°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 6061 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 7,3 kJ/m², twardością 105 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,8% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,5%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w piątym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien drzewnych, o długości wynoszącej 0,7 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym przy prędkości 23 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślindakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozciągających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 3 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w szóstym przykładzie realizacji prowadzi się tak, 70 cz. wag. PHBV i 30 cz. wag. włókien drzewnych, o długości wynoszącej 1,5 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym przy prędkości 37 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 1 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wytłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w siódmym przykładzie realizacji prowadzi się wynalazku, w siódmym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że 70 cz. wag. PHBV o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C w formie proszku i 30 cz. wag. włókien drzewnych o długości 0,7 mm miesza się w mieszalniku bębnowym z prędkością 23 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślimakowej. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 9,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wytłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w ósmym przykładzie realizacji prowadzi się tak, 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien drzewnych o długości 1,5 mm miesza się w mieszalniku bębnowym z prędkością 37 obrotów na minutę w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślimakowej. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 5,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wytłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, zawierającego od 55 do 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz od 15 do 45 cz. wag. włókien drzewnych o długości od 0,7 mm do 1,5 mm, **znamienny tym**, że poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C, przy czym poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz włókna drzewne miesza się ze sobą w temperaturze pokojowej z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę w mieszalniku bębnowym o średnicy co najwyżej 0,3 m, a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C przez 3 godziny, po czym mieszaninę podaje się do wylączarki jednoślimakowej albo do wylączarki dwuślimakowej współbieżnej i wytłacza się ją, a następnie wytłoczyny granuluje się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że włókna drzewne, przed zmieszaniami z poli(kwasem 3-hydroksymasłowym-co-3-hydroksywalerianowym), przesiewa się na sicie.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w wylączarce jednoślimakowej stosuje się temperaturę głowicy wylączarskiej od 165°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki od 145°C do 175°C, przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 5,5 m/min do 9,5 m/min.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w wylączarce dwuślimakowej współbieżnej stosuje się temperaturę głowicy wylączarskiej od 160°C do 175°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki od 145°C do 175°C, przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 1 m/min do 3 m/min.