

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241655**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435679**

(22) Data zgłoszenia: **12.10.2020**

(51) Int.Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu biodegradowalnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.04.2022 BUP 16/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.11.2022 WUP 46/22

(73) Uprawniony z patentu:

**SIĘĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**RAFAŁ MALINOWSKI, Raciążek, PL
KACPER FIEDUREK, Drzycim, PL
NATALIA PUSZCZYKOWSKA, Czyste, PL
DANIEL KACZOR, Toruń, PL
ANDRZEJ STASIEK, Toruń, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michalak

PL 241655 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu biodegradowalnego przeznaczonego do otrzymywania w procesie wytłaczania folii płaskich, będących podatnymi na biodegradację w warunkach kompostowania przemysłowego.

Rozwój technologii i związany z tym postęp cywilizacyjny przynoszą liczne korzyści dla ludzkości m.in. w postaci lepszych warunków egzystowania. Niesie to ze sobą jednakże pewne zagrożenia związane z coraz, większym konsumpcjonizmem, zużywaniem zasobów surowców energetycznych i odnawialnych, a co za tym idzie także zanieczyszczaniem środowiska naturalnego. Odnosi się to również do sektora tworzyw polimerowych, w którym już od ponad 100 lat obserwuje się ciągły wzrost produkcji tworzyw i zapotrzebowania na wyroby z tych tworzyw. Pomimo ogromniejszej liczby korzyści jakie tworzywa wniosły do rozwoju technologii, występują również niekorzystne efekty ich stosowania. Jest to związane z tym, że obecnie coraz mniej wytwarza się produktów z jednego rodzaju tworzywa, a zaczynają dominować wyroby wielomateriałowe, tzn. takie, w których produkt wykonany jest z kilku elementów otrzymanych z różnych rodzajów tworzyw lub produkt wykonany jest z wielu warstw, z których każdą stanowi inne tworzywo lub produkt wytworzony jest z kompozytu o złożonej recepturze. Powoduje to występowanie wielu problemów zwłaszcza w obszarze recyklingu tego typu materiałów i ich odpowiedniego zagospodarowania wtórnego. Wiele z tych materiałów nie może być poddawanych klasycznemu recyklingowi materiałowemu lub proces taki jest nieopłacalny, część z nich nadaje się jedynie do użycia w recyklingu energetycznym, a przede wszystkim materiały te nie ulegają rozkładowi w środowisku naturalnym, gdzie mogą zalegać dziesiątki lub setki lat.

Szansą na ograniczenie występowania niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym, spowodowanych stosowaniem klasycznych, niebiodegradowalnych tworzyw polimerowych, jest zastosowanie alternatywnych tworzyw biodegradowalnych. Tworzywa takie łatwo ulegają biodegradacji w czasie już od kilku tygodni, a zwłaszcza w warunkach kompostowania przemysłowego. Obecnie na świecie istnieje już kilka rodzajów tworzyw biodegradowalnych ale jak dotąd jest ich za mało aby mogły stanowić odpowiedniki najczęściej stosowanych tworzyw niebiodegradowalnych. Dlatego przeprowadza się liczne procesy modyfikowania ich właściwości, ale w taki sposób aby zachować ich podstawową cechę, tj. podatność na biodegradację np. w warunkach kompostowania przemysłowego. Najczęściej wytwarza się kompozyty, nanokompozyty lub mieszaniny polimerowe składające się nawet z kilku polimerów biodegradowalnych, a jako napełniacze stosuje się głównie minerały naturalne lub odpowiednio przygotowane dodatki roślinne (włókna, mączka albo płatki).

Znana jest z opisu patentowego nr WO 2018/074967 A1 termoplastyczna kompozycja polimerowa na bazie poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL) zawierająca niewielką ilość tj. od 0,5% do 20% masowych modyfikowanego węgla wapnia przeznaczona do wytwarzania artykułów, takich jak polimerowe torby i folie, jak również innych artykułów wytwarzanych technikami wtryskiwania lub wytłaczania. Wytworzona sposobem według wynalazku kompozycja charakteryzuje się przede wszystkim zwiększonym masowym wskaźnikiem szybkości płynięcia, którego wartości są ściśle skorelowane z wartościami średnich ciężarów cząsteczkowych polimeru bazowego. Zastosowany w wynalazku modyfikowany węgiel wapnia stanowi napełniacz powlekany polikaprolaktonem o średnim ciężarze cząsteczkowym od 400 do 40 000 g/mol.

Znany jest z opisu patentowego nr US 2015/0322604A1 sposób wytwarzania włókniny składającej się z polimeru na bazie poliestru [kwasu poliglikolowego, polikaprolaktonu, adypinianu polietyleny, polihydroksyalkanianu, polihydroksymaślanu, poli(tereftyleny etyleny), poli(tereftalanu trimetyleny), poli(tereftalanu butyleny), kwasu polimlekowego lub ich mieszanin] oraz napełniacza w postaci węgla wapnia lub modyfikowanego węgla wapnia a zwłaszcza modyfikowanego po obróbce powierzchniowej. Opisany według wynalazku sposób polega na formowaniu włókien metodą wytłaczania, korzystnie metodą rozdmuchiwania ze stopu lub tzw. metodą spunbondingu lub ich kombinacją na powierzchni lub nośniku. Opisany sposób wytwarzania włókniny obejmuje również układy wielowarstwowe gdzie poszczególne warstwy włókien nakładane są na siebie w kilku powtórzonych cyklach. Z wytwarzanego według wynalazku materiału można wytwarzać izolacje termiczne, materiały wygłuszające, pokrycia dachowe, odzież, tapicerkę, wyroby medyczne, produkty higieniczne, materiały filtracyjne z włókniną i inne.

Znana jest z opisu patentowego nr US 2018/0186943A1 kompozycja polimerowa o wysokiej zawartości substancji czynnej biologicznie – enzymu, która to kompozycja stanowi koncentrat do

przygotowywania różnych produktów. Opisany według wynalazku koncentrat może zawierać od 11 do 90% masowych substancji czynnej biologicznie, a głównie enzymów z grupy lipaz. Jako fazę nośną korzystnie stosuje się polimery z grupy celulozy, skrobi, poliolefin, a także alifatycznych lub częściowo aromatycznych poliestrów. Oprócz tego koncentrat może zawierać dodatkowo jako fazę nośną substancje wypełniające z grupy krzemianu magnezu, węglanu wapnia, talku, kaolinu, gipsu, włókien szklanych, mączki drzewnej lub części roślin, przy czym ilość polimeru w fazie nośnej jest zawsze większa niż ilość substancji wypełniającej, a całkowita zawartość fazy nośnej w kompozycji wynosi od 10 do 89% masowych. Wytworzone według wynalazku koncentraty dodaje się do innych rodzajów polimerów i wytwarza wyroby do różnych celów.

Znana jest z opisu patentowego nr WO 2016/198652 A1 kompozycja polimerowa zawierająca jako nośnik poliestr, substancje biologicznie czynne zdolne do degradacji polimeru oraz wypełniacz przeciwkwasowy. Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania takiej kompozycji oraz jej zastosowania w wytwarzaniu artykułów z tworzyw polimerowych. W wynalazku jako wypełniacz przeciwkwasowy zaproponowano składniki z grupy soli węglanowych, metali, soli wodorotlenkowych, hydrotalcytu, talku, miki lub gliny, jako jednostki biologiczne enzymy z grupy proteaz, poliesteraż, esteraż, lipaż, kutyny lub karboksyloesteraż, a jako matrycę takie polimery jak PLA, PCL, PBAT, PHA, PBS, z czego najlepiej PLA lub PCL. Według wynalazku ilość wypełniacza przeciwkwasowego w kompozycji powinna wynosić od 2 do 25% masowych, jednostki biologicznej od 0,1 do 10% masowych a polimeru od 65 do 90% masowych.

Znana jest również z opisu; patentowego nr US5681873A kompozycja polimerowa przeznaczona do wytwarzania różnego rodzaju implantów mających zastosowanie w leczeniu kości i tkanek. Kompozycja składa się z polikaprolaktanu o niskim ciężarze cząsteczkowym (do 3000 g/mol) jako nośnika, a także z wypełniaczy i środków biologicznie czynnych takich jak np. antybiotyki, środki przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe lub przeciwwirusowe. Wypełniaczami zwiększającymi przede wszystkim krystalizację polimeru bazowego są np. węglan wapnia, fosforan wapnia, polialkohol winylowy), skrobia lub dekstran. Kompozycje polimerowe nie są otrzymywane w procesach technologicznych z wykorzystaniem maszyn i urządzeń takich jak wyciarki lub wtryskarki, a otrzymuje się je głównie w wyniku zastosowania technik rozpuszczalnikowych, w których na gorąco rozpuszcza się poszczególne składniki, a później chłodzi je do temperatury; 30–50°C i w czasie do 72 godzin otrzymuje kompozycję.

Znana jest ponadto z opisu patentowego nr CN101724245A mieszanina polimerowa składająca się z PPC, PLA, PCL, środka blokującego (bezwodnika maleinowego), smaru (kwasu stearynowego i/lub epoksydowanego oleju sojowego) i modyfikowanego węglanu wapnia w właściwościach lipofilowych, przy czym stosunek masowy smaru do modyfikowanego węglanu wapnia wynosi od 0,5 do 30 : 100, a stosunek masowy modyfikowanego węglanu wapnia do wszystkich polimerów (sumy PPC, PLA i PCL) wynosi od 1 do 20 : 100. Według wynalazku wszystkie składniki miesza się na zimno w szybkoobrotowym mieszalniku, a następnie wytłacza za pomocą wyciarki jedno- lub dwuślimakowej.

Z opisu patentowego nr CN106633715A znany jest również sposób wytwarzania przewodzącego kompozytu polimerowego zawierającego w swoim składzie polikaprolaktan, tlenek grafenu, sadzę i nanowęglan wapnia, przy czym udziały masowe poszczególnych składników wynoszą odpowiednio: 60–70% masowych, 2–6% masowych, 20–30% masowych i 4–8% masowych. Według wynalazku tlenek grafenu, sadzę i nanowęglan wapnia miesza się ze sobą w wodnym roztworze etanolu, a następnie wysuszoną mieszaninę tych składników miesza się w roztworze N,N-dimetyloacetamidowym z polikaprolaktanem po czym roztwór odparowuje się otrzymując kompozyt.

Tak więc jednym z najbardziej obiecujących tworzyw biodegradowalnych jest poli(ϵ -kaprolaktan) (PCL). Jest to tworzywo w pełni biodegradowalne, a także biozgodne i bioresorbowalne, dlatego znalazło duże zastosowanie w medycynie i inżynierii tkankowej, a w tym do projektowania różnego rodzaju rusztowań i implantów. Jego charakterystycznymi cechami użytkowymi są: niska temperatura topnienia (58–60°C), bardzo duże odkształcenie (wydłużenie względne przy zerwaniu wynosi nawet: 1000%), a także duże wartości wytrzymałości na rozciąganie i udarność. Cechy te sprawiają, że tworzywo to może mieć zastosowanie nie tylko w sektorze specjalistycznym (medycyna, inżynieria tkankowa), ale również w sektorze bardziej masowym, np. w procesach wytwarzania opakowań produktów spożywczych. Ten drugi jest obecnie dość istotnie, ograniczony głównie z powodów ekonomicznych, technologicznych oraz niektórych właściwości użytkowych PCL.

Sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu, biodegradowalnego na bazie poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL) według wynalazku polega na tym, że nieusieciowany poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) o wagowo średnim (M_w) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 2–4 g/10 min mierzonym w temperaturze 160°C pod naciskiem 5 kg, zawartości wilgoci (W) poniżej 0,35% i parametrze rozpuszczalności (δ) 9,34–9,43 (cal/cm³)^{1/2} w postaci granulatu wprowadza się w ilości od 25% masowych do 75% masowych poprzez lej zasypowy wylączarki do pierwszej strefy zasilania jej układu uplastyczniającego wraz wysuszoną w temperaturze 120°C i w czasie 24 godzin naturalną mieszaniną mineralną (NMM) zawierającą od 97,5% masowych do 98,4% masowych niemodyfikowanego węgla wapnia, 0,5% masowych tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% masowych węgla magnezu oraz od 0,1 do 1% masowych dwutlenku krzemu, charakteryzującą się gęstością 2,4 g/cm³, pH 9 i wielkością cząstek d_{50} 2,16 μ m, w takiej ilości, aby mieszanina ta stanowiła uzupełnienie 100% masowych przetwarzanego kompozytu, po czym PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym wylączarki i poddaje działaniu sił ścinających, a następnie ujednorodnioną i uplastycznioną mieszaninę odgazowuje się za pomocą odgazowania swobodnego i przetłacza się do głowicy wytłaczarskiej, a następnie chłodzi się w wannie z wodą i wytwarza w znany sposób granulaty.

Nieusieciowany poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) w postaci granulatu wprowadza się do leja zasypowego wylączarki przy pomocy wykalibrowanego dozownika wolumetrycznego wyposażonego w ślimak prosty o stałym skoku linii śrubowej i o stałej głębokości kanału uplastyczniającego.

Naturalną mieszaninę mineralną (NMM) wprowadza się do leja zasypowego wylączarki przez wykalibrowany dozownik wolumetryczny wyposażony w ślimak sprężynowy i mieszadło trójramienne.

Mieszaninę składników PCL i NMM uplastycznia się w układzie uplastyczniającym wylączarki wyposażonym w ślimaki zawierające po dwa segmenty ugniatające o lewym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=26 i L/D=30, po dwa segmenty ugniatające o neutralnym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio, przy L/D=20 i L/D=29, a także w strefę odgazowania swobodnego znajdującą się przy L/D = 32, gdzie L oznacza długość części roboczej, ślimaka, zaś D oznacza średnicę zewnętrzną ślimaka.

Proces prowadzi się w zakresie prędkości obrotowej ślimaków od 150 do 250 obr./min., a także w temperaturze układu uplastyczniającego cylindra i głowicy wytłaczarskiej w zakresie od 130 do 160°C.

Wytłaczaną mieszaninę poddaje się intensywnemu chłodzeniu w wannie z wodą o temperaturze w zakresie od 10 do 30°C.

Przedmiotowy wynalazek redukuje niektóre problemy stosowania PCL w szerszej skali poprzez wytworzenie jego wysokonapełnionych kompozytów.

Na rysunku (Fig. 1) zobrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) strukturę kompozytu zawierającego 75% masowych NMM a na rysunku (Fig. 2) przedstawiono wykres zależności naprężenia zginającego (σ_r) w funkcji odkształcenia (I) kompozytów C w zależności od ich stopnia napełnienia.

Wytworzony sposobem według wynalazku wysokonapełniony kompozyt biodegradowalny charakteryzuje się bardzo dobrym stopniem dyspersji i dystrybucji fazy rozproszonej (naturalnej mieszaniny, mineralnej – NMM) w osnowie polimerowej (PCL). Nawet przy największym stopniu napełnienia kompozytu C do 75% masowych nie obserwuje się istotnego tworzenia aglomeratów NMM, a cząstki tej mieszaniny są dobrze zdyspergowane w osnowie polimerowej (Fig. 1).

Nadto wysokonapełniony kompozyt biodegradowalny wykazuje korzystne właściwości podczas zginania trzypunktowego. Stwierdzono, że próbki kompozytu C o napełnieniu nie większym niż 60% masowych nie ulegają złamaniu w obszarze pomiarowym, a dodatkowo wraz ze wzrostem ilości NMM wzrastają wartości modułu sprężystości podczas zginania we wszystkich próbkach oraz wartości wytrzymałości na zginanie dla próbek kompozytu C o napełnieniu do 48% masowych przy czym większy stopień napełnienia nie wpływa już na dalszą zmianę tego parametru. Zilustrowano zależność naprężenia zginającego (σ_r) w funkcji odkształcenia (I) określoną w badaniu na zginanie trzypunktowe (Fig. 2).

Ponadto wysokonapełniony kompozyt biodegradowalny charakteryzuje się różnymi właściwościami w zależności od zawartości NMM w osnowie polimerowej. Przykładowo dodanie do PCL już 25% masowych NMM powoduje spadek wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu tego

tworzywa o 50%, a dodatek 48% masowych NMM obniża wartość tego parametru o 99%. Materiał staje się bardziej sztywny i o mniejszym odkształceniu, co można wykorzystać w wielu aplikacjach, np. do wytwarzania sztywnych folii opakowaniowych.

Oprócz powyższego wysokonapełniony kompozyt biodegradowalny wykazuje przede wszystkim korzystne właściwości przetwórcze. W przeprowadzonych badaniach własnych nad wytłaczaniem folii płaskiej z otrzymanych kompozytów, nieoczekiwane okazało się to, że wraz ze wzrostem zawartości NMM w kompozycie bardzo łatwo zanika, niekorzystne zjawisko silnej adhezji folii do kalandrow. Już najmniejsza zastosowana ilość NMM tj. 25% masowych znacznie poprawia proces wytłaczania folii, która nie wykazuje, tendencji do przyklejania się do kalandrow, a większe ilości NMM praktycznie niwelują ten niekorzystny efekt do zera. Jakość folii płaskich wytłaczanych z otrzymanych, kompozytów jest lepsza niż jakość folii wytworzonych z niemodyfikowanego PCL.

Przedmiot wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady realizacji, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I

Nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) w postaci granulatu o wagowo średnim (M_w) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 2–4 g/10 min mierzonym w temperaturze 160°C oraz pod naciskiem 5 kg, zawartości wilgoci (W) poniżej 0,35% oraz parametrze rozpuszczalności (δ) 9,34–9,43 (cal/cm³)^{1/2} wprowadza się przy pomocy wykalibrowanego dozownika wolumetrycznego wyposażonego w ślimak prosty o stałym skoku linii śrubowej i stałej (o braku redukcji) głębokości kanału uplastyczniającego w ilości 25% masowych poprzez lej zasypowy wytłaczarki do pierwszej strefy zasilania jej układu uplastyczniającego, łącznie z dozowaną przez wykalibrowany dozownik wolumetryczny wyposażony w ślimak sprężynowy i mieszałdo trójamienne, i wysuszoną w temperaturze 120°C i w czasie 24 godzin naturalną mieszaniną mineralną (NMM) o gęstości 2,4 g/cm³, pH 9 i wielkości cząstek d_{50} 2,16 μ m, a także zawierającą 97,5% masowych niemodyfikowanego węglanu wapnia, 0,5% masowych tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% masowych węglanu magnezu oraz 1% masowych dwutlenku krzemu, w ilości 75% masowych, po czym PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym wyposażonym w ślimaki zawierające po dwa segmenty ugniatające o lewym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=26 i L/D=30, po dwa segmenty ugniatające o neutralnym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=20 i L/D=29, a także w strefę odgazowania swobodnego znajdującą się przy L/D=32, przy prędkości obrotowej ślimaków 150 obr/min i w temperaturze układu uplastyczniającego cylindra w zakresie od 145 do 160°C i głowicy wytłaczarskiej 160°C. Ujednorodnioną w ten sposób mieszaninę przetłacza się do głowicy trójotworowej wytłaczarki po czym po wyjściu z tej głowicy intensywnie się chłodzi w wannie z wodą o temperaturze 30°C, a następnie wytwarza się w znany sposób granulaty tworzywa polimerowego.

Przykład II

Nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PGL) w postaci granulatu o wagowo średnim (M_w) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 2–4 g/10 min mierzonym w temperaturze 160°C oraz pod naciskiem 5 kg, zawartości wilgoci (W) poniżej 0,35% oraz parametrze rozpuszczalności (δ) 9,34–9,43 (cal/cm³)^{1/2} wprowadza się przy pomocy wykalibrowanego dozownika wolumetrycznego wyposażonego w ślimak prosty o stałym skoku linii śrubowej i stałej głębokości kanału uplastyczniającego w ilości 48% masowych poprzez lej zasypowy wytłaczarki do pierwszej strefy zasilania jej układu uplastyczniającego, łącznie z dozowaną przez wykalibrowany dozownik wolumetryczny wyposażony w ślimak sprężynowy i mieszałdo trójamienne, i wysuszoną w temperaturze 120°C i w czasie 24 godzin naturalną mieszaniną mineralną (NMM) o gęstości 2,4 g/cm³, pH 9 i wielkości cząstek d_{50} 2,16 μ m, a także zawierającą 97,5% masowych niemodyfikowanego węglanu wapnia, 0,5% masowych tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% masowych węglanu magnezu oraz 1% masowych dwutlenku krzemu, w ilości 52% masowych, po czym PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym wyposażonym w ślimaki zawierające po dwa segmenty ugniatające o lewym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=26 i L/D=30, po dwa segmenty ugniatające o neutralnym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=20 i L/D=29, a także w strefę odgazowania swobodnego znajdującą się przy L/D=32, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 obr./min. i w temperaturze układu uplastyczniającego cylindra w zakresie, od 140 do 150°C i głowicy wytłaczarskiej 150°C, Ujednorodnioną w ten

sposób mieszanie przetłacza się do głowicy trójotworowej wylączarki po czym po wyjściu z tej głowicy intensywnie się chłodzi w wannie z wodą o temperaturze 25°C, a następnie wytwarza się, w znany sposób granulata tworzywa polimerowego.

Przykład III

Nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) w postaci granulatu o wagowo średnim (M_w) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 2–4 g/10 min mierzonym w temperaturze 160°C oraz pod naciskiem 5 kg, zawartości wilgoci (W) poniżej 0,35% oraz parametrze rozpuszczalności (δ) 9,34–9,43 (cal/cm³)^{1/2} wprowadza się przy pomocy wykalibrowanego dozownika wolumetrycznego wyposażonego w ślimak prosty o stałym skoku linii śrubowej i o braku redukcji głębokości kanału uplastyczniającego w ilości 75% masowych poprzez lej zasypowy wylączarki do pierwszej strefy zasilania, jej układu uplastyczniającego, łącznie z dozowaną przez wykalibrowany dozownik wolumetryczny wyposażony w ślimak sprężynowy i mieszadło trójamienne, i wysuszoną w temperaturze 120°C i w czasie 24 godzin naturalną mieszaniną mineralną (NMM) o gęstości 2,4 g/cm³, pH 9 i wielkości cząstek d_{50} 2,16 μ m, a także zawierającą 97,5% masowych niemodyfikowanego węglanu wapnia, 0,5% masowych tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% masowy węglanu magnezu oraz 1% masowych dwutlenku krzemu, w ilości 25% masowych, po czym PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym wyposażonym w ślimaki zawierające po dwa segmenty ugniatające o lewym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=26 i L/D=30, po dwa segmenty ugniatające o neutralnym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy L/D=20 i L/D=29, a także w strefę odgazowania swobodnego znajdującą się przy L/D=32, przy prędkości obrotowej ślimaków 250 obr./min. i w temperaturze układu uplastyczniającego cylindra w zakresie od 130 do 145°C i głowicy wylączarskiej 145°C. Ujednoliconą w ten sposób mieszaninę przetłacza się do głowicy trójotworowej wylączarki po czym po wyjściu z tej głowicy intensywnie się chłodzi w wannie z wodą o temperaturze 15°C, a następnie wytwarza się w znany sposób granulata tworzywa polimerowego.

Chociaż wynalazek został objaśniony za pomocą wybranych przykładów realizacji, to jest zrozumiałe, że możliwe są jego wielorakie modyfikacje, z wyjątkiem ograniczeń zawartych w zastrzeżeniach patentowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokonapełnionego kompozytu biodegradowalnego na bazie poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL) **znamienny tym**, że nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) o wagowo średnim (M_w) ciężarze cząsteczkowym 110 kDa, masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 2–4 g/10 min mierzonym w temperaturze 160°C pod naciskiem 5 kg, zawartości wilgoci (W) poniżej 0,35% i parametrze rozpuszczalności (δ) 9,34–9,43 (cal/cm³)^{1/2} w postaci granulatu wprowadza się w ilości od 25% masowych do 75% masowych poprzez lej zasypowy wylączarki do pierwszej strefy zasilania jej układu uplastyczniającego wraz wysuszoną w temperaturze 120°C i w czasie 24 godzin naturalną mieszaniną mineralną (NMM) zawierającą od 97,5% masowych do 98,4% masowych niemodyfikowanego węglanu wapnia, 0,5% masowych tlenku żelaza na trzecim stopniu utlenienia, 1% masowych węglanu magnezu oraz od 0,1 do 1% masowych dwutlenku krzemu, charakteryzującą się gęstością 2,4 g/cm³, pH 9 i wielkością cząstek d_{50} 2,16 μ m w takiej ilości, aby mieszanina ta stanowiła uzupełnienie 100% masowych przetwarzanego kompozytu, po czym PCL i NMM miesza się w układzie uplastyczniającym wylączarki i poddaje działaniu sił ścinających, a następnie ujednoliconą i uplastycznioną mieszaninę odgazowuje się za pomocą odgazowania swobodnego i przetłacza się do głowicy wylączarskiej, a następnie chłodzi się w wannie z wodą i wytwarza w znany sposób granulata.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nieusieczony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) w postaci granulatu wprowadza się do leja zasypowego wylączarki przy pomocy wykalibrowanego dozownika wolumetrycznego wyposażonego w ślimak prosty o stałym skoku linii śrubowej i o stałej głębokości kanału uplastyczniającego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że naturalną mieszaninę mineralną (NMM) wprowadza się do leja zasypowego wylączarki przez wykalibrowany dozownik wolumetryczny wyposażony w ślimak sprężynowy i mieszadło trójramienne.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę składników PCL i NMM uplastycznia się w układzie uplastyczniającym wylączarki wyposażonym w ślimaki zawierające po dwa segmenty ugniatające o lewym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy $L/D=26$ i $L/D=30$, po dwa segmenty ugniatające o neutralnym kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej kolejnych grzbietów tarcz znajdujące się odpowiednio przy $L/D=20$ i $L/D=29$, a także w strefę odgazowania swobodnego znajdującą się przy $L/D=32$, gdzie L oznacza długość części roboczej ślimaka, zaś D oznacza średnicę zewnętrzną ślimaka.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w zakresie prędkości obrotowej ślimaków od 150 do 250 obr./min., a także w temperaturze układu uplastyczniającego cylindra i głowicy wylączarskiej w zakresie od 130 do 160°C.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wylączaną mieszaninę poddaje się intensywnemu chłodzeniu w wannie z wodą o temperaturze w zakresie od 10 do 30°C.

Rysunki

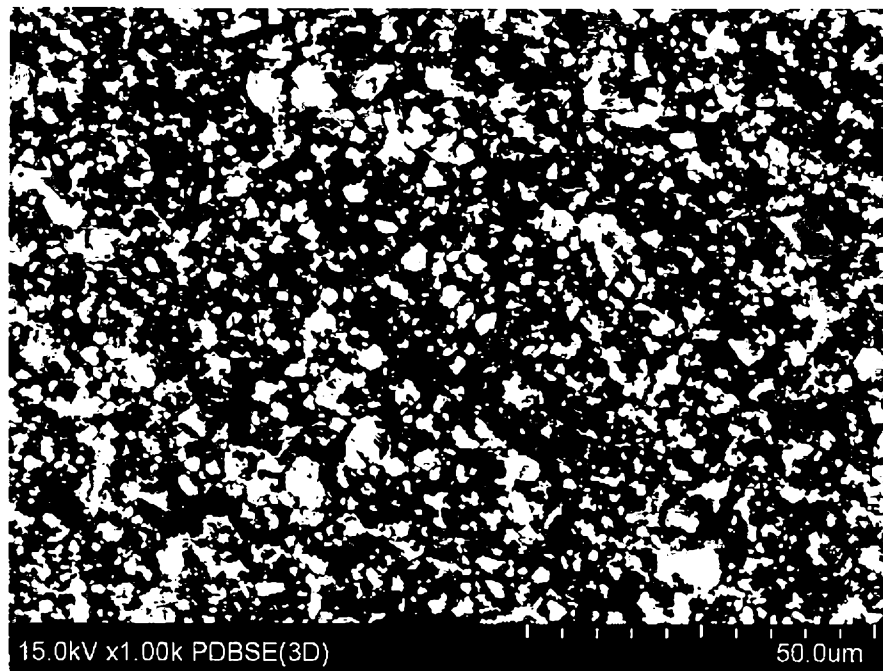


Fig. 1

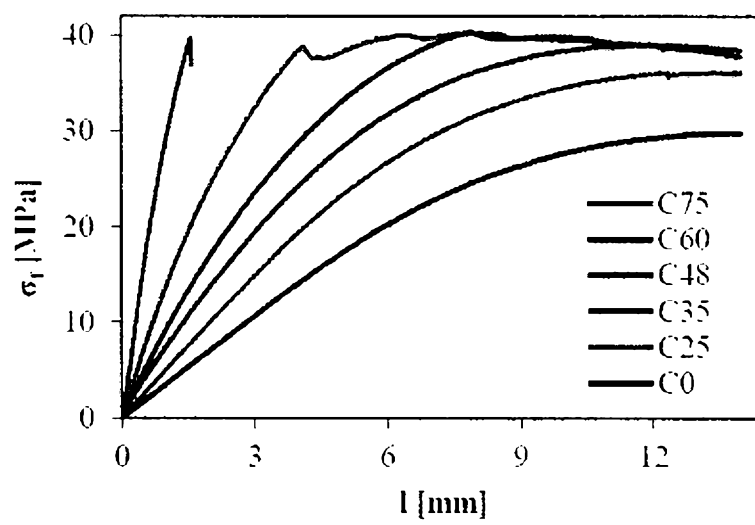


Fig. 2