

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245230 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440949**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.16 BUP 42/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.03 WUP 23/2024**

(51) MKP:

C04B 26/02 (2006.01)

C04B 24/08 (2006.01)

C04B 103/60 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM.TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ANITA STAROŃ, Kraków, PL
JOLANTA PULIT-PROCIĄK, Kraków, PL
PAWEŁ STAROŃ, Kraków, PL
MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Krekora, Michałowice, PL

(54) Tytuł:

Materiał kompozytowy i sposób jego wytwarzania

PL 245230 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał kompozytowy o właściwościach antymikrobiologicznych zawierający spoiwo otrzymane z oleju spożywczego oraz wypełniacze, a także sposób jego wytwarzania.

Podczas użytkowania oleju, np. wielokrotnego smażenia w lokalu gastronomicznym, ulega on degradacji, przez co nie nadaje się do spożycia. Do reakcji degradacji można zaliczyć: reakcje utleniania (oksydacji), reakcje cyklizacji, reakcje polimeryzacji, reakcje wtórne, reakcje prowadzące do zmiany początkowej struktury związku. W wyniku tych reakcji cząsteczki nienasyconych kwasów tłuszczowych i ich pochodnych mogą ulegać rozkładowi i przegrupowaniu, tworząc nowe związki z różnymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen. Również zachodzić może wydzielenie wolnych kwasów tłuszczowych, poprzez rozkład triglicerydów.

Reakcje wtórne zachodzą przez oddziaływanie utworzonych rodników z grupą nadtlenną z innymi cząsteczkami, przez co powstają różne związki chemiczne. Reakcje prowadzące do zmiany początkowej struktury związku to reakcje, w których kwasy o izomerii cis- mogą przechodzić w kwasy trans-. Przez to mogą zmieniać się właściwości oleju, takie jak temperatura topnienia.

Olej spożywczy posmażalniczy to mieszanina długołańcuchowych kwasów tłuszczowych (głównie linolowego, linolenowego i oleinowego) w postaci tri-, di-, monoglicerydów oraz wolnych kwasów tłuszczowych o zmiennej zawartości procentowej. W trakcie smażenia porcja triglicerydów częściowo ulega rozkładowi. Stopień takiej degradacji zależy od liczby cykli smażenia, czasu smażenia, temperatury i rodzaju oleju roślinnego. Dodatkowo w trakcie głębokiego smażenia w wyniku połączenia wysokiej temperatury i tlenu jest generowanych wiele lotnych związków, co sprzyja procesom utleniania.

Olej spożywczy posmażalniczy jest odpadem trudnodegradowalnym oraz niebezpiecznym, dlatego tak ważne jest jego odpowiednie zagospodarowanie.

W opisie patentowym US7758686B2 przedstawiono sposób wytwarzania spoiwa pochodzenia roślinnego. Lepiszczce stanowią żywice naturalne lub modyfikowana żywica w ilości 2 do 98% wagowych w stosunku do całkowitej masy spoiwa.

Sposób otrzymywania materiału budowlanego z oleju roślinnego opisano w zgłoszeniu patentowym US20130160677A1. Według wynalazku olej należy ogrzać do temperatury od 100 do 200°C. Kompozycja zawiera olej roślinny i sortowane kruszywo o porowatości kruszywa od 10% do 40% i maksymalnej wielkości cząstek agregatu około 15 mm.

W zgłoszeniu patentowym WO2010035005A2 opisano kompozycję zawierającą agregat i środek wiążący glicerol (w ilości od 10 do 20% wag.) z której można wytworzyć element konstrukcyjny Glicerol mieszany jest z agregatem w obecności ośrodka wodnego, a następnie utwardzany. W kompozycji może być zawarty również olej roślinny. Ponadto kompozycja zawiera kruszywo, olej roślinny i alkaliczny aktywator zawierający jony wapnia lub magnezu.

W zgłoszeniu patentowym PL430724A opisano sposób przetwarzania olejów spożywczych posmażalniczych na spoiwo budowlane, budowlany materiał kompozytowy zawierający spoiwo będące produktem przetwarzania olejów spożywczych posmażalniczych oraz sposób wytwarzania elementów ukształtowanych z budowlanego materiału kompozytowego zawierającego spoiwo będące produktem przetwarzania olejów spożywczych posmażalniczych. Kompozycja otrzymywana jest przy stosunku masowym kwasowego katalizatora do oleju od 1 : 8 do 1 : 40. Utwardzanie kompozycji następuje w temperaturze od 170 do 380°C w czasie 8–24 godziny.

Z opisu patentowego KR101989277B1 znana jest kompozycja do układania nawierzchni drogi zawierająca żywicę alkidową wytworzoną przy użyciu odpadowego oleju spożywczego jako spoiwa klejącego. Kompozycja do nawierzchni drogi zawiera: 5 do 15 części wagowych żywicy alkidowej; 70 do 85 części wagowych kruszywa; oraz 1 do 10 części wagowych środka utwardzającego. Żywicę alkidową wytwarza się przez mieszanie odpowiednio przefiltrowanego w celu usunięcia zanieczyszczeń odpadowego oleju spożywczego, kwasu wielozasadowego, alkoholu wielowodorotlenowego i rozpuszczalnika organicznego.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest opracowanie sposobu przetwarzania olejów spożywczych posmażalniczych, zwłaszcza odpadowych, na funkcjonalny budowlany materiał kompozytowy o właściwościach antymikrobiologicznych.

Materiał kompozytowy zawierający spoiwo otrzymane z oleju spożywczego oraz wypełniacze według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera 12–27% (w/w) spoiwa otrzymanego z oczyszczonego ze stałych zanieczyszczeń oleju spożywczego zmieszanego z kwasem siarkowym (VI) o stężeniu od 92% (w/w) do 98% (w/w), przy stosunku masowym kwasu siarkowego (VI) do katalizowanego oleju

spożywczego posmażalniczego od 1 : 6,5 do 1 : 22, 1–8% (w/w) co najmniej jednego związku o właściwościach biobójczych w formie proszku oraz 65–87% (w/w) wypełniaczy.

Korzystnie wypełniacze to piasek w ilości 25% do 65% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału, żwir w ilości od 0% do 15% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału, popioły lotne w ilości od 0% do 35% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału.

Korzystnie związek o właściwościach biobójczych to tymol lub kwas salicylowy.

Sposób wytwarzania materiału kompozytowego według wynalazku charakteryzuje się tym, że oczyszczony ze stałych zanieczyszczeń olej spożywczy miesza się z katalizatorem w postaci kwasu siarkowego (VI) o stężeniu od 92% (w/w) do 98% (w/w), przy stosunku masowym kwasu siarkowego (VI) do katalizowanego oleju spożywczego posmażalniczego od 1 : 6,5 do 1 : 22, po czym całość się homogenizuje, a następnie do tak otrzymanego spoiwa dodaje się sproszkowany związek o właściwościach biobójczych i miesza przez 5–15 min z prędkością obrotową od 100 obr./min do 300 obr./min, po czym do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się wypełniacze, a następnie całość homogenizuje się.

Korzystnie homogenizację spoiwa prowadzi się poprzez mieszanie fazy olejowej i kwasu siarkowego z prędkością obrotową od 200 obr./min do 800 obr./min w temperaturze od 10°C do 35°C przez okres od 5 min do 40 min.

Korzystnie mieszaninę spoiwa, co najmniej jednego związku o właściwościach biobójczych i wypełniaczy homogenizuje się z prędkością obrotową od 100 obr./min do 400 obr./min w temperaturze od 15°C do 35°C przez okres od 15 do 45 min.

Korzystnie po homogenizacji mieszaninę wszystkich składników wprowadza się do formy, zagęszcza się i wygrzewa się w temperaturze od 170°C do 210°C przez okres nie większy niż 17 godzin, po czym tak otrzymany element schładza się i wyjmuje z formy.

Stosowany olej posmażalniczy to na przykład olej rzepakowy, słonecznikowy, sojowy, palmowy, arachidowy, sezamowy, kukurydziany lub ich mieszaniny.

Materiał kompozytowy otrzymywany zgodnie z wynalazkiem może z powodzeniem służyć do wytwarzania zbitych, twardych elementów o właściwościach biobójczych, które można wykorzystać jako element budowlany typu dachówka, kostka brukowa, płyta brukowa, krawężnik, parapet, bloczek budowlany, element konstrukcyjny.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

W temperaturze 20°C sporządza się mieszaninę: 12,25 g oleju spożywczego posmażalniczego i 1,45 g kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 95%. Homogenizację mieszaniny przeprowadza się poprzez mieszanie mechaniczne (800 obr./min). Całość miesza się przez 35 min. Do mieszaniny wprowadza się przy jednoczesnym mieszananiu (300 obr./min) 0,8 g tymolu. Czas mieszania 5 min, a następnie dodaje się kruszywo: 74 g piasku oraz 21 g popiołu lotnego. Temperatura prowadzenia procesu wynosi 25°C. Czas mieszania 15 minut. Mieszaninę wprowadza się do otwartej formy i zagęszcza wibracyjnie. Mieszaninę wygrzewa się w piecu w czasie 16 godzin w temperaturze 185°C, po czym tak otrzymany element z zestalonego materiału kompozytowego schładza się i wyjmuje z formy. Element z zestalonego kompozytu według wynalazku charakteryzuje się nasiąkliwością $\leq 5\%$ oraz wytrzymałością na rozciąganie przy rozłupywaniu nie mniejszą niż 2,9 MPa.

Przykład 2

W temperaturze 20°C sporządza się mieszaninę: 44,55 g oleju spożywczego, 1,8 g kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 96%. Homogenizację mieszaniny przeprowadza się poprzez mieszanie mechaniczne (450 obr./min). Całość miesza się przez 25 min. Do mieszaniny wprowadza się przy jednoczesnym mieszananiu 8,5 g kwasu salicylowego (200 obr./min). Całość miesza się 10 min, a następnie dodaje się kruszywo: 30 g popiołu lotnego oraz 120 g piasku. Temperatura prowadzenia procesu wynosi 20°C. Czas mieszania 35 minut. Mieszaninę wprowadza się do otwartej formy i zagęszcza wibracyjnie. Mieszaninę wygrzewa się w piecu w czasie 15 godzin w temperaturze 190°C, po czym tak otrzymany element z zestalonego materiału kompozytowego schładza się i wyjmuje z formy. Element z zestalonego kompozytu według wynalazku charakteryzuje się nasiąkliwością $\leq 5\%$ oraz wytrzymałością na rozciąganie przy rozłupywaniu nie mniejszą niż 2,9 MPa.

Przykład 3

W temperaturze 30°C sporządza się mieszaninę: 49,10 g oleju spożywczego, 2,95 g kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98%. Homogenizację mieszaniny przeprowadza się poprzez mieszanie mechaniczne (550 obr./min). Całość miesza się przez 20 min. Do mieszaniny wprowadza się przy

jednoczesnym mieszaniu (100 obr./min) 6,4 g kwasu salicylowego. Całość miesza się 12 min po czym dodaje się kruszywo: 164,5 g piasku oraz 10,9 g popiołu lotnego. Temperatura prowadzenia procesu wynosi 35°C. Czas mieszania 30 minut. Mieszaninę wprowadza się do otwartej formy i zagęszcza wibracyjnie. Mieszaninę wygrzewa się w piecu w czasie 15 godzin w temperaturze 210°C, po czym tak otrzymany element z zestalonego materiału kompozytowego schładza się i wyjmuje z formy. Element z zestalonego kompozytu według wynalazku charakteryzuje się nasiąkliwością $\leq 5\%$ oraz wytrzymałością na rozciąganie przy rozłupywaniu nie mniejszą niż 2,9 MPa.

Przykład 4

W temperaturze 10°C sporządza się mieszaninę: 68,50 g oleju spożywczego i 9,8 g kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 96%. Homogenizację mieszaniny przeprowadza się poprzez mieszanie mechaniczne (600 obr./min). Całość miesza się przez 20 min. Do mieszaniny wprowadza się przy jednoczesnym mieszaniu (200 obr./min) 4,3 g tymolu. Czas mieszania 20 minut. Następnie dodaje się kruszywo: 130 g piasku oraz 21,2 g popiołu lotnego oraz 5,4 g żwiru. Temperatura prowadzenia procesu wynosi 15°C. Czas mieszania 17 minut. Mieszaninę wprowadza się do otwartej formy i zagęszcza wibracyjnie. Mieszaninę wygrzewa się w piecu w czasie 16 godzin w temperaturze 185°C, po czym tak otrzymany element z zestalonego materiału kompozytowego schładza się i wyjmuje z formy. Element z zestalonego kompozytu według wynalazku charakteryzuje się nasiąkliwością $\leq 5\%$ oraz wytrzymałością na rozciąganie przy rozłupywaniu nie mniejszą niż 2,9 MPa.

Wyniki badań

Właściwości antymikrobiologiczne otrzymanych w przykładach materiałów kompozytowych zostały potwierdzone w badaniach wstępnych. Materiały te wykazały skuteczność inaktywacji bakterii odpowiadającą redukcji nie niższej niż 30% wobec szczepów *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *S. epidermidis* oraz skuteczność inaktywacji grzybów odpowiadającą redukcji minimum 30% wobec *C. albicans*, *T. rubrum*, *S. brevicaulis*, *A. fumigatus*. Ponadto materiały nie wykazują cytotoksyczności wobec komórek keratynocytów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał kompozytowy zawierający spoiwo otrzymane z oleju spożywczego oraz wypełniacze, **znamienny tym**, że zawiera 12–27% (w/w) spoiwa otrzymanego z oczyszczonego ze stałych zanieczyszczeń oleju spożywczego zmieszanego z kwasem siarkowym (VI) o stężeniu od 92% (w/w) do 98% (w/w), przy stosunku masowym kwasu siarkowego (VI) do katalizowanego oleju spożywczego posmażalnicznego od 1 : 6,5 do 1 : 22, 1–8% (w/w) co najmniej jednego związku o właściwościach biobójczych w formie proszku oraz 65–87% (w/w) wypełniaczy.
2. Materiał według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wypełniacze to piasek w ilości 25% do 65% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału, żwir w ilości od 0% do 15% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału, popioły lotne w ilości od 0% do 35% (w/w) w stosunku do całkowitej masy materiału.
3. Materiał według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, związek o właściwościach biobójczych to tymol lub kwas salicylowy.
4. Sposób wytwarzania materiału kompozytowego, **znamienny tym**, że oczyszczony ze stałych zanieczyszczeń olej spożywczy miesza się z katalizatorem w postaci kwasu siarkowego (VI) o stężeniu od 92% (w/w) do 98% (w/w), przy stosunku masowym kwasu siarkowego (VI) do katalizowanego oleju spożywczego posmażalnicznego od 1 : 6,5 do 1 : 22, po czym całość się homogenizuje, a następnie do tak otrzymanego spoiwa dodaje się sproszkowany związek o właściwościach biobójczych i miesza przez 5–15 min z prędkością obrotową od 100 obr./min do 300 obr./min, po czym do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się wypełniacze, a następnie całość homogenizuje się.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że homogenizację spoiwa prowadzi się poprzez mieszanie fazy olejowej i kwasu siarkowego z prędkością obrotową od 200 obr./min do 800 obr./min w temperaturze od 10°C do 35°C przez okres od 5 min do 40 min.

6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że mieszaninę spoiwa, co najmniej jednego związku o właściwościach biobójczych i wypełniaczy homogenizuje się z prędkością obrotową od 100 obr./min do 400 obr./min w temperaturze od 15°C do 35°C przez okres od 15 do 45 min.
7. Sposób według zastrz. 4 albo 5 albo 6, **znamienny tym**, że po homogenizacji mieszaninę wszystkich składników wprowadza się do formy, zagęszcza się i wygrzewa się w temperaturze od 170°C do 210°C przez okres nie większy niż 17 godzin, po czym tak otrzymany element schładza się i wyjmuje z formy.