

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246154 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443308**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.07.01 BUP 27/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.09 WUP 50/2024**

(51) MKP:

C08L 67/04 (2006.01)

B29C 48/14 (2019.01)

C08J 9/08 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

TOMASZ GARBACZ, Lublin, PL

ANETA TOR-ŚWIĄTEK, Lublin, PL

ŁUKASZ GARBACZ, Turka, PL

TOMASZ KLEPKA, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej

PL 246154 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania dwuślimakowego.

Informacje dotyczące przetwórstwa tworzyw porowanych w procesach wytłaczania są przedstawione w książce Okamoto, K. T. Microcellular processing; Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2003, strony 125–163, jak również w pracy R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, strony 183–197. Właściwości wyrobu porowatego zależą przy tym głównie od rodzaju tworzywa i parametrów procesu wytłaczania. Dodawany w procesie technologicznym środek porujący w postaci gazu, cieczy lub ciała stałego, może być dozowany do układu uplastyczniającego wytłaczarki przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń.

Otrzymywanie materiału porowatego z tworzywa termoplastycznego, związane jest z podawaniem do masy tworzywa środka porującego chemicznie w postaci granulatu, mikrosfer lub proszku, który w odpowiednich warunkach procesu przetwórstwa powoduje powstanie wyrobu o strukturze porowatej. Środki porujące charakteryzujące się endotermicznym charakterem rozkładu podczas rozkładu chemicznego blokują wydzielanie dodatkowego ciepła, czego efektem jest powstanie charakterystycznej koherentnej struktury porowatej. Otrzymana struktura jest jednolita, uporządkowana o kulistym kształcie wytworzonych porów.

Znany jest z opisu patentowego nr PL179494 B1 sposób wytwarzania materiału oraz wyrobu – kształtownika porowatego z polietylenu porowatego. Zgodnie z opisem, wyrób porowaty w postaci rury wytwarza się z granulatu polietylenu, środka ślizgowego, środka nukleidyzującego oraz środka porującego, zmieszanych ze sobą w określonych proporcjach masowych. Otrzymany wytwór w postaci rury ma strukturę porowatą.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2021125402A1 znana jest biodegradowalna kompozycja włókien PLA do formowania porowatej struktury. Biodegradowalna kompozycja do formowania porowatej struktury zawiera od 50 do 60% wagowych polikwasu mlekowego – PLA; od 20 do 30% wagowych bursztynianu polibutylenu – PBS, od 7 do 9% wagowych PBAT, od 0,1 do 1% wagowych dodatku, od 0,1 do 1% wagowych środka zarodkującego krystalizację, od 0,1 do 2% wagowych naturalnego proszku z nasion grejfruta – typu GENU® Pectin, od 1 do 10% wagowych wypełniacza nieorganicznego oraz od 0,001 do 10% wag. środka sieciującego.

Znany jest z chińskiego zgłoszenia patentowego nr CN111057355A porowaty materiał kompozytowy na bazie polilaktydu i sposób jego wytwarzania. Materiał kompozytowy jest wytwarzany z porowatej celulozy, PLA, politereftalanu adypinianu butylenu –PBAT i przeciwutleniacza. Całkowicie degradable materiał kompozytowy jest wytwarzany przez mieszanie i granulowanie porowatej celulozy utworzonej przez przetwarzanie włókien roślinnych roztworem alkalicznym, PLA i PBAT. Ze względu na istnienie porowatych włókien, matryca żywicy może przenikać do mikroporów porowatej celulozy, tworząc specjalnie ukształtowaną mikrostrukturę, a tym samym poprawiając właściwości fizyczne i mechaniczne materiału kompozytowego.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2022118053A1 znany jest sposób spieniania przez wytłaczanie i następującego po nim jednoosiowego rozciągania i rozluźniania elastycznej pianki na bazie polilaktydu. Pianka na bazie PLA staje się piezoelektryczna dzięki efektowi elektryzacji wysokonapięciowej. Elastyczna pianka PLA zawiera komórki piankowe podobne do soczewek, gdzie współczynnik kształtu – AR komórek piankowych podobnych do soczewek pianki z polikwasu mlekowego – PLA wynosi od 0,1 do 0,9, współczynnik kształtu jest stosunkiem między najmniejszą i największą średnicą komórki pianki prostopadłej do siebie, a ponadto pod pojęciem elastyczności rozumie się, że po przyłożeniu siły rozciągającej wspomniana elastyczna pianka z polikwasu mlekowego rozciąga się o więcej niż 10% w kierunku siły. Gdy siła rozciągająca zostaje wyeliminowana pianka powraca do stanu w przybliżeniu takiego jak przed wykonaniem rozciągania z zastrzeżeniem, że trwałe odkształcenie w jednym cyklu nie przekracza 1%.

Ponadto, z kanadyjskiego zgłoszenia patentowego nr CA3021058A1 znany jest kompozyt budowlany do formowania paneli, takich jak ściany i dachy, zawierający centralny rdzeń z betonu konstrukcyjnego jako szkielet rozmieszczonych słupów i konstrukcji belek. Wokół bloków wykorzystano sztywną piankę o zamkniętych komórkach polistyrenową – EPS lub z polilaktydu – PLA. Rdzeń jest otoczony przez przednią i tylną warstwę z betonu komórkowego o niskiej gęstości, osłaniając w ten sposób bloki piankowe. Korki z betonu komórkowego mogą przechodzić przez bloki pianki, aby połączyć

ze sobą warstwy. Element można formować przez oddzielne wylanie betonu konstrukcyjnego i komórkowego bez znaczącej zmiany szalunku.

Celem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej o zmienionych właściwościach fizyko-chemicznych wytworu.

Istotą sposobu wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej, według wynalazku, jest to, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w formie granulatu w ilości od 64% do 86% wagowych, napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w formie granulatu w ilości od 10% do 30% wagowych, środka antyadhezyjnego w formie granulatu w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w formie granulatu w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 1% do 3% wagowych, przy czym środek antyadhezyjny składa się z 90% wagowych mieszaniny monostearynianu glicerolu i hydroksyloaminy i 10% wagowych kredy, środek ślizgowy składa się z 20% wagowych mieszaniny glicerylooleinianu, heptadeceno-karbonamidu, cis-henejkozeno-karbonamidu i 80% wagowych polietylenu, a środek porujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węglanu sodu oraz stearynianu wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen. Następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 185°C. Następnie wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 185°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, po czym chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej za pomocą wody o temperaturze 18°C.

Korzystnie jest, gdy do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w ilości 75% wagowych, napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych, środka antystatycznego w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w ilości 2% wagowych.

Opcjonalnie napelniaczem organicznym pochodzenia roślinnego jest włókno konopne albo włókno drzewne albo otręby zbożowe.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej znajdującej zastosowanie w wytwarzaniu wyrobów o szczególnych wymaganiach użytkowych. Wyroby otrzymane z biodegradowalnej kompozycji polimerowej charakteryzują się porowatą strukturą, dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością uderową, odpowiednią twardością, małą ścieralnością i odpornością na czynniki pogodowe. Opracowana kompozycja charakteryzuje się również ograniczoną polarnością i możliwością gromadzenia się ładunku elektrostatycznego na powierzchni, a w efekcie osadzania się pyłów oraz innych zanieczyszczeń na powierzchni wyrobu. Dodane do składu kompozycji środki ślizgowe ułatwiają jej przetwórstwo, nadają gładkość i połysk powierzchni, zmniejszają przyczepność tworzywa do gorących ścian narzędzi i maszyn przetwórczych oraz zapobiegają przegrzaniu i rozkładowi cieplnemu kompozycji podczas jego przetwórstwa metodą wtryskiwania.

Przykład 1

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany przy użyciu wytłaczarki z dwuślimakowym układem uplastyczniającym oraz głowicy wytłaczarskiej krzyżowej do wytłaczania kształtowników. Do układu uplastyczniającego wytłaczarki posiadającej osiem stref grzejnych, zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu – PHB w formie granulatu, o nazwie handlowej Biomer P226, Biomer GmbH, o gęstości 1250 kg/m³, wytrzymałości mechanicznej 25 MPa, twardości Shore D, 67°Sh, udarności Charpy 2,7 kJ/m², w ilości 86% wagowych, środka antyadhezyjnego w formie granulatu w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w formie granulatu w ilości 1% wagowych, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości 1% wagowych oraz napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w formie granulatu w ilości 10% wagowych. Zastosowany środek antyadhezyjny składał się z mieszaniny monostearynianu glicerolu i hydroksyloaminy w ilości 90% wagowych oraz kredy w ilości 10% wagowych jako substancji nośnej w postaci układu materiałowego o nazwie Atmer 1013, ICI Polymer Additives, mającego formę granulatu o wymiarze charakterystycznym – średnicy wynoszącym około 2,5 mm i długości około 3,0 mm. Środek ślizgowy składał się z mieszaniny glicerylooleinianu, heptadeceno-karbonamidu i cis-henejkozeno-karbonamidu

w ilości 20% wagowych i polietylenu w ilości 80% wagowych jako substancji nośnej w postaci układu o nazwie Lifoslip 220 PE, Lifocolor Masterbatch, mającego formę granulatu o średnicy wynoszącym około 2,8 mm. Środek porujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu o nazwie handlowej Hydrocerol PLC 721, Clariant Masterbatch, składał się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węgla sodu oraz stearynianu wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen. Zastosowanym napełniaczem organicznym było włókno konopne, które zostało przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 6 mm i średnicy do 1 mm, a następnie wytłaczanie i zgranulowanie na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm. Wprowadzoną do układu mieszaninę nagrzano w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 185°C. Następnie wytłoczono mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 185°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min i ochłodzono w wannie chłodzącej z wodą o temperaturze 18°C.

Wytwarzanie kompozycji porowatej polimerowo-mineralnej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznymi włóknami konopi w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 1130 kg/m³, średnia wytrzymałości na rozciąganie 25 MPa, twardość Shore'a – skala D, 68°Sh, wydłużenie przy zerwaniu 4,7%.

Przykład 2

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany przy zastosowaniu maszyn oraz parametrów przetwórstwa jak w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu – PHB, o nazwie handlowej 363502 PHB, Sigma-Aldrich Co.LLC, o gęstości 1200 kg/m³, wytrzymałości mechanicznej 18 MPa, twardości Shore D, 58°Sh, udarności Charpy 4,7 kJ/m² w ilości 75% wagowych, środka antyadhezyjnego i środka ślizgowego w ilości oraz rodzaju jak w przykładzie pierwszym, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu rodzaju jak w przykładzie pierwszym i w ilości 2% wagowych i napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych. Zastosowanym napełniaczem organicznym pochodzenia roślinnego były otręby zbożowe, które zostały przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 4 mm i średnicy do 4 mm, a następnie wytłaczane i zgranulowane na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm.

Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznym napełniaczem organicznym w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość. Wybrane właściwości badanych kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 930 kg/m³, średnia wytrzymałości na rozciąganie 14 MPa, twardość Shore'a – skala D, 50°Sh oraz wydłużenie przy zerwaniu 5,4%.

Przykład 3

Kształtownik z biodegradowalnej kompozycji polimerowej został wykonany przy zastosowaniu maszyn oraz parametrów przetwórstwa jak w pierwszym przykładzie wykonania. Do układu uplastyczniającego wytłaczarki zasypano mieszaninę polihydroksymaślanu – PHB, o nazwie handlowej Biopol, Zeneca Bio Products, o gęstości 1230 kg/m³, wytrzymałości mechanicznej przy rozciąganiu 30 MPa, twardości Shore D, 60°Sh, udarności Charpy 5,0 kJ/m², w ilości 64% wagowych, środka antyadhezyjnego i środka ślizgowego w ilości oraz rodzaju jak w przykładzie pierwszym, środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu rodzaju jak w przykładzie pierwszym i w ilości 3% wagowych i napełniacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 30% wagowych. Zastosowanym napełniaczem organicznym pochodzenia roślinnego było włókno drzewne, które zostało przygotowane poprzez cięcie mechaniczne do frakcji o długości do 2 mm i średnicy do 2 mm, a następnie wytłaczane i zgranulowane na zimno, do postaci granulatu o długości do 4 mm i średnicy do 2 mm.

Wytwarzanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej przebiega poprawnie, a jej jakość jest właściwa. Otrzymano z wytworzonej kompozycji kształtowniki w postaci taśmy o grubości 4 mm i szerokości 20 mm oraz strukturze porowatej w rdzeniu kształtownika z widocznymi włóknami drzewnymi w całym przekroju wytworu. Wykonane kształtowniki w postaci taśmy wykorzystano do badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji. Właściwości kompozycji, oznaczone zgodnie ze stosownymi normami, są następujące: średnia gęstość 870 kg/m^3 , średnia wytrzymałości na rozciąganie 22 MPa, twardość Shore'a – skala D, 64°Sh , oraz wydłużenie przy zerwaniu 4,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnej kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej **znamienny tym**, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w formie granulatu w ilości od 64% do 86% wagowych, napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w formie granulatu w ilości od 10% do 30% wagowych, środka antyadhezyjnego w formie granulatu w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w formie granulatu w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 1% do 3% wagowych, przy czym środek antyadhezyjny składa się z 90% wagowych mieszaniny monostearynianu glicerolu i hydroksyloaminy i 10% wagowych kredy, środek ślizgowy składa się z 20% wagowych mieszaniny glicerylooleinianu, heptadeceno-karbonamidu, cis-henejkozeno-karbonamidu i 80% wagowych polietylenu, a środek porujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 70% wagowych mieszaniny cytrynianu monosodowego, kwaśnego węgla sodu oraz stearynianu wapnia i 30% wagowych kopolimeru etylen/propylen, następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C , w strefie drugiej do temperatury 130°C , w strefie trzeciej do temperatury 140°C , w strefie czwartej do temperatury 150°C , w strefie piątej do temperatury 160°C , w strefie szóstej do temperatury 170°C , w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 185°C , po czym wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 185°C , w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, następnie chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej za pomocą wody o temperaturze 18°C .
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki dwuślimakowej, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polihydroksymaślanu w ilości 75% wagowych, napelnacza organicznego pochodzenia roślinnego w ilości 20% wagowych, środka antystatycznego w ilości 2% wagowych, środka ślizgowego w ilości 1% wagowych i środka porującego o endotermicznej charakterystyce rozkładu w ilości 2% wagowych.
3. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że napelniaczem organicznym pochodzenia roślinnego jest włókno konopne.
4. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że napelniaczem organicznym pochodzenia roślinnego jest włókno drzewne.
5. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że napelniaczem organicznym pochodzenia roślinnego są otręby zbożowe.