

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246152 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443303**

(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)

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

B29C 48/14 (2019.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

TOMASZ KLEPKA, Lublin, PL

ANETA TOR-ŚWIĄTEK, Lublin, PL

TOMASZ GARBACZ, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej

PL 246152 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji polimerowej w procesie uplastycznienia jednoślimakowego.

Homogenizacja cieplna w układzie uplastyczniającym jednoślimakowym wtryskarki lub wytłaczarki jest znana z podręcznika R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych” wydanego przez Wydawnictwo Edukacyjne Żak w Warszawie w 1993 r. W podręczniku opisano procesy wytwarzania kompozycji polimerowych oraz wytłaczania swobodnego folii wykonywanych z tworzyw, do których wprowadza się w ilości od 10–20% różnego rodzaju napelniacze, środki oraz składniki dodatkowe. W efekcie tego procesu w określonym układzie narzędziowym otrzymuje się wytwór o znanej strukturze jako wypraskę wtryskową lub wytłoczinę w postaci kształtownika, pręta, rury lub folii.

Znana jest z europejskiego opisu patentowego nr EP3064542B1 termoplastyczna kompozycja polimerowa podatna na degradację środowiskową i recykling organiczny poprzez kompostowanie, którą otrzymuje się w całości ze związków pochodzenia naturalnego oraz sposób jej wytwarzania. Kompozycja według wynalazku otrzymywana jest z polilaktydu oraz odpowiednio modyfikowanej skrobi termoplastycznej otrzymywanej w procesie termomechanicznego wytłaczania mieszaniny skrobi naturalnej z odpowiednim plastyfikatorem, których właściwości fizyczne i mechaniczne oraz chemiczne są dodatkowo modyfikowane związkami pochodzenia naturalnego w postaci agaru i/lub epoksydowanego oleju roślinnego i/lub za pomocą gumy arabskiej.

Z kanadyjskiego zgłoszenia patentowego nr CA2354002A1 znany jest biodegradowalny polimer mający skład od 8 do 80% wagowych skrobi modyfikowanej tak, aby zawierała grupę hydroksyalkilową C₂₋₆ lub modyfikowanej w reakcji z bezwodnikiem kwasu dikarboksylowego, korzystnie hydroksypropylowaną skrobią wysokoamylozową, od 0 do 87,9% skrobi, od 4 do 1,1% wagowych rozpuszczalnego w wodzie polimeru wybranego spośród polioctanu winylu, polialkoholu winylowego i kopolimerów etylenu i alkoholu winylowego o temperaturze topnienia zgodnej ze stanem stopionym składników skrobiowych, od 0 do 20% wagowych plastyfikatora poliolowego, korzystnie glicerolu, od 0,1 do 1,5% wagowych kwasu tłuszczowego lub soli C12-22, korzystnie kwasu stearynowego i od 0 do 12% dodanej wody.

Z australijskiego opisu patentowego nr AU2010247027B8 znana jest biodegradowalna, oparta na poliolefinie kompozycja materiału zawierająca wprowadzone do niej cząstki termoplastycznej skrobi. Materiał zawiera od 5% do 45% skrobi termoplastycznej – TPS, od 55% do 95% poliolefiny lub mieszanin poliolefin i od 0,5% do 8% kompatybilizatora. Opisano również sposób formowania folii i zespołów opakowaniowych wykonanych z materiału polimerowego.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US5861461A znana jest kompozycja tworzywa sztucznego o lepszej biodegradowalności i właściwościach fizycznych, zawierająca matrycę polimerową, będącą mieszkanką polietylenu i biodegradowalnego poliestru alifatycznego, skrobi, środka sprzęgającego, inicjatora rodnikowego, plastyfikatora skrobi, środka destrukuryzującego skrobię i środka autoutleniającego.

Celem wynalazku jest otrzymanie kompozycji polimerowej o polepszonych cechach biodegradowalnych i zwiększonych właściwościach higroskopijnych.

Istotą sposobu wytwarzania kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania w procesie uplastycznienia jednoślimakowego z zastosowaniem głowicy wytłaczarskiej granulacyjnej, według wynalazku, jest to, że do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości od 46% do 69% wagowych. Następnie dodaje się karbonizowane włókno roślinne w postaci proszku w ilości od 15% do 20% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości od 2% do 5% wagowych, glicerynę bezwodną w ilości od 4% do 8% wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości od 2% do 6% wagowych. Następnie całość miesza się mieszadłem planetarnym z prędkością 35 obr/min i jednocześnie nagrzewa się za pomocą grzałek patronowych umieszczonych w korpusie cylindra mieszalnika planetarnego do temperatury 40°C w czasie 20 min. Po wymieszaniu mieszaninę podaje się do leja zasypowego układu uplastyczniającego wytłaczarki jednoślimakowej posiadającej cztery strefy grzejne i jednocześnie do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości od 5% do 18% wagowych, po czym nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 160°C, w strefie drugiej do temperatury 170°C, w strefie trzeciej do temperatury 180°C, a w strefie czwartej do temperatury 190°C i wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską granulacyjną z jedną strefą grzejną o temperaturze 200°C przy obrotach ślimaka

$2,8 \text{ s}^{-1}$. Następnie chłodzi się wytlóczyne w płaszczu wodnym do temperatury 60°C i wprowadza się do głowicy tnącej i rozdrabnia się do postaci granulatu.

Korzystnie jest, gdy do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości 62% wagowych, po czym dodaje się karbonizowane włókno roślinne w postaci proszku w ilości 17% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości 3% wagowych, glicerynę bezwodną w ilości 5% wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości 3% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości 10% wagowych.

Opcjonalnie tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych jest polikaprolakton albo poliglikolid albo skrobia termoplastyczna.

Opcjonalnie karbonizowanym włóknem roślinnym jest włókno konopne albo włókno lniane albo włókno z łądyg rzepaku.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że umożliwia wytworzenie termoplastycznej kompozycji polimerowej zawierającej dodatki pochodzące z rozdrobionych roślin – odpadów po procesie przetwórstwa rolnego. W przeciwieństwie do tradycyjnych tworzyw sztucznych, które pochodzą z ropy naftowej, kompozycja polimerowa według wynalazku jest w pełni otrzymana ze składników pochodzenia naturalnego. Porofor naturalny pozwala uzyskać strukturę porowatą, co przyspiesza inicjację procesu biodegradacji. Kolejnym korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że kompozycja z uwagi na zawartość minerału lessowego – ekspandowanego wermikulitu posiada także zwiększoną higroskopijność. Wytworzone z kompozycji wyroby absorbują wilgoć. Wykorzystanie materiałów odnawialnych w postaci dodatku naturalnego węgla pochodzącego z karbonizowanych włókien, pozwala także na zmniejszenie ilości dwutlenku węgla poprzez usunięcie go z atmosfery.

Przykład 1

Kompozycja polimerowa została wytworzona w procesie wytłaczania w procesie uplastycznia jednoślimakowego z zastosowaniem głowicy wytłaczarskiej granulacyjnej. Do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości 62% wagowych. Tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych był polikaprolakton 440752 firmy Merck Life Science Sp.z.o.o. w postaci płatków. Następnie dodano karbonizowane włókno pochodzące z łądyg konopi siewnych po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 460°C w atmosferze azotu w postaci proszku w ilości 17% wagowych, wermikulit ekspandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,3 mm w ilości 3% wagowych, glicerynę bezwodną cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 5% wagowych i alkohol etylowowinylowy firmy Chem Distribution mający 44% molowych etylenu w ilości 3% wagowych. Następnie całość mieszano mieszadłem planetarnym z prędkością 35 obr/min i jednocześnie nagrzewano za pomocą grzałek patronowych umieszczonych w korpusie cylindra mieszalnika planetarnego do temperatury 40°C w czasie 20 min. Mieszanie po wymieszaniu i podgrzaniu podano do leja zasypowego układu uplastyczniającego wytłaczarki jednoślimakowej posiadającej cztery strefy grzejne i jednocześnie do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 10% wagowych, po czym nagrzano mieszanie w strefie pierwszej do temperatury 160°C , w strefie drugiej do temperatury 170°C , w strefie trzeciej do temperatury 180°C , a w strefie czwartej do temperatury 190°C i wytłaczano mieszanie przez głowicę wytłaczarską granulacyjną z jedną strefą grzejną o temperaturze 200°C przy obrotach ślimaka $2,8 \text{ s}^{-1}$. Następnie wytlóczyne schłodzono w płaszczu wodnym do temperatury 60°C i wprowadzono do głowicy tnącej i rozdrobniono do postaci granulatu.

Otrzymano wytwór w postaci granulatu w formie walców o średnicy 3 mm i długości 5 mm mający strukturę porowatą w całym przekroju wytlóczyzny z widocznymi wtrąceniami w postaci proszku z karbonizowanych konopi siewnych. Otrzymany granulát charakteryzował się gęstością pozorną równą 760 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 38 MPa, modułem Younga równym 3630 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 3,2%.

Przykład 2

Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w postaci proszku w ilości 46% wagowych, którym był poliglikolid firmy Pol-Aura Odczynniki Chemiczne, następnie dodano włókno karbonizowane z lnu po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 900°C w atmosferze azotu w postaci proszku w ilości 20% wagowych, wermikulit eks-

pandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,4 mm w ilości 2% wagowych, glicerynę bezwodną cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 8% wagowych i alkohol etylowowinylowy firmy Chem Distribution mający 44% molowych etylenu w ilości 6% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 18% wagowych.

Otrzymano wytwór w postaci granulatu w formie walców o średnicy 4 mm i długości 6 mm mający strukturę porowatą w całym przekroju wytłoczyny z widocznymi wtrąceniami w postaci proszku z karbonizowanego lnu. Otrzymany granulát charakteryzował się gęstością pozorną równą 794 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 45 MPa, modułem Younga równym 3820 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 3,8%.

Przykład 3

Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w postaci skrobi termoplastycznej firmy Grupa Azoty w Tarnowie w postaci proszku w ilości 69% wagowych, następnie dodano włókno karbonizowane z łodyg rzepaku po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 460°C w atmosferze azotu w postaci proszku w ilości 15% wagowych, wermikulit ekspandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,35 mm w ilości 5% wagowych, gliceryna bezwodna cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 4% wagowych i alkohol etylowowinylowy firmy Chem Distribution mający 44% molowych etylenu w ilości 2% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 5% wagowych.

Otrzymano wytwór w postaci granulatu w postaci dysków sferycznych o średnicy 4 mm i grubości 3 mm mający strukturę porowatą w całym przekroju wytłoczyny z widocznymi wtrąceniami w postaci proszku z karbonizowanych łodyg rzepaku. Otrzymany granulát charakteryzował się gęstością pozorną równą 624 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 28 MPa, modułem Younga równym 2830 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 2,2%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej w procesie wytłaczania w procesie uplastycznia jednoślismakowego z zastosowaniem głowicy wytłaczarskiej granulacyjnej **znamienny tym**, że do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości od 46% do 69% wagowych, po czym dodaje się karbonizowane włókno roślinne w postaci proszku w ilości od 15% do 20% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości od 2% do 5% wagowych, glicerynę bezwodną w ilości od 4% do 8% wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości od 2% do 6% wagowych, następnie całość miesza się mieszadłem planetarnym z prędkością 35 obr/min i jednocześnie nagrzewa się za pomocą grzałek patronowych umieszczonych w korpusie cylindra mieszalnika planetarnego do temperatury 40°C w czasie 20 min, po czym mieszaninę podaje się do leja zasypowego układu uplastyczniającego wytłaczarki jednoślismakowej posiadającej cztery strefy grzejne i jednocześnie do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości od 5% do 18% wagowych, po czym nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 160°C , w strefie drugiej do temperatury 170°C , w strefie trzeciej do temperatury 180°C , a w strefie czwartej do temperatury 190°C i wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską granulacyjną z jedną strefą grzejną o temperaturze 200°C przy obrotach ślimaka $2,8 \text{ s}^{-1}$, następnie chłodzi się wytłoczoną w płaszczu wodnym do temperatury 60°C , po czym wprowadza się do głowicy tnącej i rozdrabnia się do postaci granulatu.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości 62% wagowych, po czym dodaje się karbonizowane włókno roślinne w postaci proszku w ilości 17% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości 3% wagowych, glicerynę bezwodną w ilości 5% wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości 3% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości 10% wagowych.
3. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych jest polikaprolakton.

4. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych jest poliglikolid.
5. Sposób, według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych jest skrobia termoplastyczna.
6. Sposób, według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że karbonizowanym włóknem roślinnym jest włókno konopne.
7. Sposób, według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że karbonizowanym włóknem roślinnym jest włókno lniane.
8. Sposób, według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że karbonizowanym włóknem roślinnym jest włókno z łodyg rzepaku.