

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246560 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444312**

(22) Data zgłoszenia: **2023.04.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.14 BUP 33/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

B65D 65/46 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL
UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
EMIL SASIMOWSKI, Lublin, PL
ŁUKASZ MAJEWSKI, Lublin, PL
MARTA GROCHOWICZ, Lublin, PL
ŁUKASZ SZAJNECKI, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Biodegradowalna kompozycja polimerowa do wytłaczania i wtryskiwania

PL 246560 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalna kompozycja polimerowa przeznaczona do wytwarzania kształtek, zwłaszcza opakowań, jednorazowych naczyń i sztuczków ulegających naturalnemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych.

Stosowanie kompozycji polimerowych z napelniającymi pozwala na otrzymywanie wytworów o pożądanych właściwościach oraz umożliwia redukcję kosztów materiałowych wytwarzania przy zachowaniu pożądanych właściwości otrzymywanych wytworów. Najbardziej popularne w masowych zastosowaniach są kompozycje na podstawie polimerów pochodzenia petrochemicznego z różnego rodzaju napelniającymi mineralnymi takimi jak: mika, talk, kaolin, wollastonit, węglan wapnia, krzemionka i montmorillonit. Z uwagi na coraz większą świadomość ekologiczną oraz sukcesywnie wprowadzane ograniczenia prawne w stosowaniu polimerów pochodzenia petrochemicznego, obserwuje się wzrost zainteresowania kompozycjami polimerowymi opartymi na polimerach biodegradowalnych pochodzenia biotechnologicznego zawierających napelniacze pochodzenia naturalnego. Materiały te ulegają procesowi degradacji wywołanej działaniem czynników biologicznych, przede wszystkim enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy. Ich stosowanie jest jednak nadal ograniczone z uwagi na technicznie trudny proces ich pozyskiwania i przetwarzania, co skutkuje wielokrotnie wyższą ceną w porównaniu do kompozycji opartych na polimerach petrochemicznych. Dlatego opracowywane są nowe polimery biodegradowalne oraz oparte na nich kompozycje zawierające napelniacze naturalne. Wykorzystywane napelniacze są najczęściej produktami ubocznymi pochodzącymi z rolnictwa, przemysłu spożywczego oraz drzewnego, co pozwala na rozwiązanie części problemów związanych z ich utylizacją. Napelniacze tego rodzaju oprócz unikalnych właściwości pozwalają znacząco ograniczyć zużycie polimeru stanowiącego podstawę i przez to znacznie obniżyć cenę kompozycji. Najczęściej stosowanymi metodami przetwarzania biodegradowalnych kompozycji polimerowych z napelniającymi naturalnymi jest wyciskanie oraz wtryskiwanie. Poprzez wyciskanie wytwarza się zarówno gotowe wyroby, jak i granulaty kompozytowe będące materiałem wejściowym do kolejnych procesów przetwórstwa np. wtryskiwania kształtek.

Wytwarzanie biodegradowalnych kompozycji polimerowych z napelniającymi pochodzenia naturalnego ma wiele zalet, ale jednocześnie wymaga specjalnego projektowania zarówno samej kompozycji, jak i procesu przetwarzania.

Z opisu patentowego [PL171872B1](#) znany jest biodegradowalny materiał zawierający 30–85% wagowych biodegradowalnego tworzywa syntetycznego na podstawie polisacharydu, a jako dodatek biodegradowalny materiał ten zawiera 15–70% wagowych skrobi lub niemodyfikowanej celulozy oraz substancje pomocnicze. Materiał ten otrzymuje się przez stopienie w podwyższonej temperaturze, następnie dodaje się skrobię lub celulozę. Mieszanina ma początkowo postać dyspersji skrobi o zawartości wody co najwyżej 25% lub postać dyspersji celulozy w stopionym tworzywie polisacharydowym.

Znane jest z opisu patentowego [PL174592B1](#) tworzywo ekologiczne pochodzenia biologicznego do wytwarzania naczyń i opakowań jednorazowego użytku oraz sposób wytwarzania wyrobów z tego tworzywa. Suche tworzywo zawiera produkty przemiału zbóż w ilości 50–95% wagowych suchej masy, produkty przemiału ziemniaków, soi i innych roślin w ilości 0–90% wagowych suchej masy i jako lepiszcze białko zwierzęce w ilości do 30% wagowych suchej masy oraz dodatki smakowe, zapachowe, konserwujące i barwniki. Kształtki z tworzywa według wynalazku wytłacza się, a następnie wypieka tradycyjnymi metodami, po czym powleka się warstwą impregnacyjną z przetworzonych białek zwierzęcych.

Znany jest z opisu patentowego [PL195130B1](#) materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań, składający się z 95–100% wagowych sypkich otrębów, zwłaszcza pszennych, stanowiących wyselekcjonowaną z otrębów frakcję o uziarnieniu od 0,01 do 2,80 mm, zawierających od 7% do 45% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci oraz ewentualnie do 5% wagowych mieszaniny substancji impregnujących i/lub dodatków smakowych i/lub zapachowych i/lub niewłóknistych napelniających, i/lub środków utrzymujących wilgoć, i/lub dodatków barwiących. Materiał ten wykorzystywany jest do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań z wykorzystaniem produktów przemiału zbóż. Uplastycznienie materiału odbywa się w formie, a osiąga się je przez docisk z zastosowaniem dużych sił.

Znany jest z opisu patentowego [PL230037B1](#) materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza sztuczków. Materiał ten składa się z polilaktydu wymieszanego z 0,01% do 50% wagowych sypkich otrębów, zwłaszcza pszennych stanowiących wyselekcjonowaną z otrębów frakcję od 0,01 mm do 2,80 mm, zawierających od 0,01% do 7% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Znany jest z opisu patentowego [CN104559089B](#) sposób wytwarzania degradowalnej folii rolniczej z odpadów słomy ryżowej. Sposób wytwarzania obejmuje rozdrabnianie wysuszonej na słońcu słomy ryżowej na proszek przesiewany przy użyciu sita o rozmiarze oczek 200. Proszek słomy jest mieszany z poli(szczawianem butanodiolu) i poli(bursztynianem butylenu), w stanie stopionym w temperaturze 250–280°C najlepiej za pomocą wyciączarki dwuślismakowej, poddawany działaniu plazmy, i granulowany. W mieszaninie udział masowy składników wynosi 10–70% poli(szczawian butanodiolu), 10–70% poli(bursztynian butylenu) i 20–30% słomy ryżowej. Z granulatu znaną metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami otrzymywana jest degradowalna folia o grubość 6–25 mikrometrów.

Znany jest z opisu zgłoszenia patentowego [CN110564117A](#) degradowalny materiał kompozytowy, który zawiera następujące składniki o udziale masowym: 20–30 części polikaprolaktanu, 12–25 części łuski ryżowej, 10–20 części poli(bursztynianu butylenu), 3–8 części alantoiny, 3–7 części przeciwutleniacza, 1–6 części środka uniepalniającego, 2–7 części plastyfikatora, 3–5 części chityny, 9–15 części włókna bambusowego, 24–30 części strącanego węgla wapnia. Składniki mieszane są w kilku etapach w podwyższonej temperaturze a następnie uzyskany materiał kompozytowy jest umieszczany w formie i prasowany. Wytwory z materiału kompozytowego otrzymywane są w procesie prasowania, w którym wyróżniono następujące etapy: prasowanie wstępne, prasowanie zasadnicze, nagrzewanie formy z kształtką kolejno przy trzech wartościach temperatury przez określony czas.

Znana jest z opisu patentowego [KR20130002591B1](#) biodegradowalna folia do ściółkowania, wytwarzana z poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i poli(bursztynianu butylenu) jako materiału bazowego, do którego dodawany jest polilaktyd w celu poprawy właściwości fizycznych oraz polimer pochodzenia naturalnego. Udział masowy poszczególnych składników w kompozycji do wytwarzania folii wynosi: 0–10% polilaktidu, 20–50% poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i 30–70% poli(bursztynianu butylenu) oraz dodatkowo 0–10% wagowych naturalnego polimeru i/lub 0–10% środka funkcjonalnego w postaci drobnych cząstek minerałów nieorganicznych, krzemionki, ziemi okrzemkowej, kaolinu lub talku. Naturalnym polimerem w postaci proszku jest ryż, łuska ryżowa, kukurydza, ziemniak, batat, pszenica, tapioka lub ich mieszanina.

Znana jest z opisu zgłoszenia patentowego [JP2006307113A](#) kompozycja żywicy biodegradowalnej oraz sposób jej formowania. Kompozycję żywicy wytwarza się przez zmieszanie od 20 do 50 części masowym sproszkowanych łusek ryżowych o średnicy cząstek w zakresie od 10 µm do 50 µm, od 1 do 10 części masowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej w zakresie od 18000 do 25000, oraz 100 części masowych poli(bursztynianu butylenu) lub poli(bursztynian-co-adypinian butylenu).

Z opisu zgłoszenia patentowego [JP2002256250A](#) znana jest biodegradowalna kompozycja, która składa się z biodegradowalnego polimeru [w tym np. poli(bursztynianu butylenu)] wymieszanego z naturalnym materiałem w postaci proszku. Otręby pszenne, stanowią korzystnie 5–80% masowych całej biodegradowalnej kompozycji. Znana kompozycja przeznaczona jest do klejenia. W szczególności stosowana jest jako klej do drewna lub klej introligatorski.

Znana jest z opisu patentowego [PL239238B1](#) biodegradowalna kompozycja polimerowa składająca się z polimeru i napelnacza pochodzenia roślinnego. Składa się z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) stanowiącego podstawę kompozycji, wymieszanego z 10% do 50% masowych sypek otrąb pszennych o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm zawierających od 0,01% do 8% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Celem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej charakteryzującej się relatywnie niskim kosztem wytwarzania dzięki zastosowaniu napelnacza pochodzenia roślinnego w postaci rozdrobnionych łusek cebuli, przy zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych wytwarzanych z niej kształtek z zastosowaniem konwencjonalnych maszyn i metod przetwórczych.

Wynalazek dotyczy biodegradowalnej kompozycji polimerowej składającej się z polimeru oraz napelnacza pochodzenia roślinnego. Istotą wynalazku jest to, że kompozycja składa się z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) w ilości od 85% do 70% masowych stanowiącego podstawę kompozycji, wymieszanego z 15% do 30% masowych łusek cebuli rozdrobnionych do postaci proszku o maksymalnym wymiarze ziaren 0,5 mm, zawierających do 5% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Zaletą zastosowania biodegradowalnej kompozycji polimerowej według wynalazku jest to, że wytworzone z niej kształtki po wykorzystaniu ulegają naturalnemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych. Koszt wytworzenia kompozycji jest niższy w porównaniu do nienapelnionych tworzyw biodegradowalnych. Dodatkową zaletą kompozycji z uwagi na względy ekologiczne jak i ekonomiczne jest zagospodarowanie łusek cebuli stanowiących produkt uboczny w przemyśle przetwórstwa warzyw.

Pierwszy przykład otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki, polegał na tym, że za pomocą młyna nożowego łuski cebuli zostały rozdrobnione na drobny proszek o maksymalnych wymiarach ziaren 0,5 mm a następnie poddane procedurze suszenia w suszarce laboratoryjnej przez 24 h w temperaturze 60°C, po przeprowadzeniu której wilgotność wynosiła 5,0%. Następnie rozdrobnione łuski cebuli w postaci proszku w ilości 15% masowych zostały zmieszane mechanicznie w mieszalniku planetarnym z 85% masowych poli(bursztynianu butylenu) o nazwie handlowej BioPBS FZ71 PB wyprodukowanym w postaci granulatu przez firmę MCP. Otrzymana mieszanina w postaci sypkiej była wprowadzana do układu uplastyczniającego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej. Temperatura układu uplastyczniającego wylączarki oraz głowicy wylączarki wynosiła 140–145°C, proces wytłaczania prowadzono z prędkością obrotową ślimaków wylączarki 125 obr/min. Kompozycję polimerową wytłaczano w postaci żyłek, z których w wyniku pocięcia za pomocą granulatora otrzymano granulaty. Z biodegradowalnej kompozycji polimerowej w postaci granulatu wytwarzano następnie kształtki za pomocą konwencjonalnej wtryskarki ślimakowej. Proces wtryskiwania przeprowadzono za pomocą wtryskarki ślimakowej w następujących warunkach: temperatura układu uplastyczniającego wynosiła 125–160°C, ciśnienie wtryskiwania 80 MPa, ciśnienie docisku 60 MPa, temperatura formy wtryskowej 25°C. Wytworzono kształtki o znormalizowanych wymiarach i kształcie służące do badania wytrzymałości na rozciąganie zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2020-01.

Drugi przykład otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki przeprowadzono w analogiczny sposób jak w przykładzie pierwszym z tym, że rozdrobnione łuski cebuli w postaci proszku w ilości 30% masowych zostały zmieszane z 70% masowych poli(bursztynianu butylenu).

Wytrzymałość na rozciąganie kształtek z biodegradowalnej kompozycji o zawartości masowej łusek cebuli 15% oraz 30% wytworzonych według przedstawionych przykładów zmierzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:2012. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli.

Tabela
Wpływ udziału masowego składników biodegradowalnej kompozycji polimerowej
na jej wytrzymałość na rozciąganie zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:2012

Lp.	Udział masowy w kompozycji, %		Wytrzymałość na rozciąganie σ , MPa	Odchylenie standardowe s_{σ} , MPa
	poli(bursztynian butylenu)	łuski cebuli		
1	85	15	31,7	0,344
2	70	30	26,2	0,266

Zastrzeżenie patentowe

1. Biodegradowalna kompozycja polimerowa do wytłaczania i wtryskiwania składająca się z polimeru i napelnacza pochodzenia roślinnego, **znamienna tym**, że składa się z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) w ilości od 85% do 70% masowych stanowiącego podstawę kompozycji, wymieszanego z 15% do 30% masowych łusek cebuli rozdrobnionych do postaci proszku o maksymalnym wymiarze ziaren 0,5 mm, zawierających do 5% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.