

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246968 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441171**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.20 BUP 47/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.07 WUP 14/2025**

(51) MKP:

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

B27N 3/08 (2006.01)

B09B 3/00 (2022.01)

B65D 65/46 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

JAŚKIEWICZ SONIA, Tarnowo Podgórne, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

SONIA JAŚKIEWICZ, Tarnowo Podgórne, PL

MONIKA KNITTER, Poznań, PL

MONIKA DOBRZYŃSKA-MIZERA, Poznań, PL

PAWEŁ BRZEK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Biodegradowalny kompozyt na bazie wyłódków buraczanych oraz sposób wytwarzania wyrobów z biodegradowalnego kompozytu

PL 246968 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt na bazie wyśłodków buraczanych modyfikowanych żelatyną lub klejem żelatynowym z dodatkami glicerolu, sorbitolu lub ksylitolu lub skrobi oraz sposób wytwarzania wyrobów z biodegradowalnego kompozytu, w szczególności różnego typu opakowań.

Jedna trzecia światowej produkcji cukru wytwarzana jest z buraków cukrowych. Polska jest trzecim co do wielkości producentem w Unii Europejskiej. Z 1 tony buraków cukrowych otrzymuje się ok. 150 kg cukru i ok. 250 kg wyśłodków buraczanych. Wyśłodki buraczane z racji skali produkcji cukru w Polsce stanowią istotny pod względem objętości, produkt odpadowy. Wyśłodki przede wszystkim wykorzystywane są jako pasza dla przeżuwaczy, jednak ze względu na znaczną ich ilość, poszukuje się nowych rozwiązań pozwalających na zagospodarowanie tego odpadu.

Wyśłodki buraczane są cennym rodzajem biomasy, ponieważ zawierają dużą ilość składników węglowodanowych: celulozę (20–30%) i hemicelulozę (24–36%), oraz niewęglowodanowych: ligniny (20%), i białka. Z tego względu mogłyby być istotnym źródłem wielu surowców stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Ponieważ koniecznie jest poszukiwanie alternatywnych źródeł w zakresie pozyskiwania surowców, rozpoczęto badania dotyczące potencjału wyśłodki w tworzeniu materiału biodegradowalnego.

Projekt ten ma na celu podkreślenie faktu, jak wiele przedmiotów codziennego użytku jest wytwarzanych z obciążających środowisko materiałów trwałych, w sytuacji gdy mogłyby być wytwarzane z lokalnych, nietoksycznych i biodegradowalnych substancji. Dostosowanie procesu do charakteru surowca sprawiły, że materiały powstałe z połączenia ich z innymi substancjami naturalnymi i opracowaniem technologii wytwarzania doprowadziły do uzyskania trwałych materiałów o dużym potencjale projektowym.

Do plastyfikacji wyśłodków buraczanych można stosować alkohole polihydroksylowe (poliole), które charakteryzują się posiadaniem w swojej cząsteczce więcej niż jednej grupy hydroksylowej (-OH). Substancje te można podzielić na alkohole cukrowe (cukrole) oraz węglowodany. Do alkoholi cukrowych zalicza się m.in.: glikol, glicerol, erytrytol, ksylitol, inozytol, mannitol, sorbitol, perseitol, wolemitol i beta-sedoheptiol. Do węglowodanów natomiast glukozę, fruktozę i sacharozę. Ich obecność w składzie kompozytu zapewnia modyfikację, w tym plastyfikację (zmiękczenie), matrycy prowadzącą do polepszenia kompatybilności i właściwości mechanicznych uzyskanych kompozytów.

Glicerol (inaczej propan-1,2,3,-triol lub gliceryna) to bezbarwna, bezwonna, lekko słodka substancja, która w temperaturze pokojowej jest gęstą cieczą. Glicerol może być pochodzenia roślinnego (otrzymywany na drodze reakcji zmydlania tłuszczów) lub syntetycznego (otrzymywany poprzez utlenienie propylenu lub jako produkt uboczny w trakcie produkcji biopaliw). Jego odmiany – kosmetyczna, farmaceutyczna, apteczna, spożywcza, techniczna, paszowa czy warzywna – różnią się stopniem zanieczyszczenia, pochodzeniem lub stężeniem czystej substancji. Wszystkie opisane powyżej odmiany mogą służyć do plastyfikacji wyśłodki buraczanej, najkorzystniej jednak, gdy stosowany jest glicerol pochodzenia roślinnego o farmaceutycznej czystości.

Ksylitol – zredukowana pochodna ksyozy – jest związkami organicznym o słodkim smaku. Występuje w postaci białego proszku i jest stosowany w przemyśle spożywczym do słodzenia jako zamiennik cukru, głównie gum do żucia i cukierków ze względu na działanie przeciwpróchnicze. Może służyć do plastyfikacji wyśłodków buraczanych.

Sorbitol również występuje w postaci białego proszku. Jest on zarejestrowany jako dodatek do żywności pod numerem E420 (i). Ma słodki smak i jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jest jako dodatek do żywności, gdzie pełni funkcje słodzące oraz utrzymujące wilgoć. Może służyć do plastyfikacji wyśłodków buraczanych.

Żelatyna jest białkiem uzyskanym w wyniku częściowej hydrolizy kolagenu pochodzącego najczęściej z kości, skóry oraz ścięgien zwierzęcych. Temperatura topnienia żelatyny oscyluje między 40°C a 70°C w zależności od jej rodzaju i pochodzenia. Poniżej tej temperatury żeluje, tworząc półprzezroczyste elastyczne ciało stałe, które jest łatwo rozpuszczalne w wodzie. Ze względu na swoje właściwości wykorzystywana jest jako emulgator, środek żelujący lub środek zagęszczający. Znajduje zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. W ostatnich latach żelatyna zyskuje na popularności jako składnik stosowany w biomateriałach. W kompozytach z wyśłodkami buraczanymi żelatyna pozwala na lepsze połączenie składników, zwiększając wytrzymałość mechaniczną materiału. Jej udział zwiększa również hydrofobowość.

Kwas octowy (inaczej: kwas etanowy) jest bezbarwną, żrącą cieczą o charakterystycznym intensywnym zapachu. Jego główne zastosowanie jest w szeroko rozumianej syntezie chemicznej oraz branży spożywczej jako konserwant. W powszechnej sprzedaży dostępny jest jego 10% roztwór wodny. W połączeniu z żelatyną tworzy klej żelatynowy, który może stanowić lepiszcze w kompozytach na bazie wysłodki buraczanej poprawiające właściwości wytrzymałościowe i hydrofobowość kompozytów.

Skrobia jest polisacharydem pochodzenia roślinnego. Zbudowana jest z amylopektyny i amylozy, które są wielocukrami składającymi się z monomerów D-glukozy połączonych wiązaniami α -glikozydowymi. Stosunek tych składników zależy od rośliny, z której została pozyskana oraz warunków wzrostu. Amylopektyna przeważa w tej mieszaninie, stanowiąc od 65% do 99% jej udziału masowego. Skrobia pod wpływem wody w temperaturze 65°C pęcznieje tworząc roztwór koloidalny nadający się do klejenia lub zagęszczania. Ta jej właściwość jest często wykorzystywana w branżach spożywczej, farmaceutycznej, włókienniczej czy kosmetycznej.

W stanie techniki znane są różnego typu rozwiązania bazujące na składnikach roślinnych przeznaczone do wytwarzania różnego rodzaju pojemników. Rozwiązanie ujawnione w opisie patentowym DE19506694 dotyczy pojemnika opakowaniowego z masy celulozowej o przekroju wielokątowym. Do wytworzenia zawiesziny tej masy wykorzystuje się miazgę i łatwo biodegradowalny materiał (np. celulozę, zrębki drzewne, korę).

W opisie patentowym KR20000057885 natomiast przedstawiono biodegradowalną kompozycję, która zawiera 60–90% wag. proszku roślinnego zawierającego łuski ryżowe i 10–40% wag. biodegradowalnego materiału zawierającego spoiwo i wodę. Środek wiążący zawiera kalafonię, damar, kopal, żelatynę, skrobię, szelak lub ich mieszaninę w proszku.

Sposób wytwarzania i skład biodegradowalnego pojemnika na odpady według publikacji KR20090035823 obejmuje m.in. etapy mieszania dowolnej skrobi lub skrobi zmieszanej z co najmniej dwoma rodzajami wybranymi spośród skrobi roślinnych, takich jak proszek kukurydziany otrzymany przez sproszkowanie łodygi kukurydzy, tapioki, kukurydzy, ryżu, ziemniaków i słodkich ziemniaków, miazgi oraz maltitolu jako środka spieniającego i plastyfikatora.

Inne rozwiązanie, znane z publikacji JP2000327839 przewiduje materiał, który korzystnie składa się z 60–75% wag. surowca roślinnego i 40–25% wag. otrębów, każdy w stanie rozdrobnionego proszku o wielkości 30–400 mesh. Pożądane jest, aby sproszkowany surowiec roślinny był wybierany spośród łusek, bambusów, trzciny cukrowej, słomek, pulpy i mieszanych proszków – co najmniej dwóch z nich.

Opis patentowy KR100824981 natomiast przedstawia biodegradowalny pojemnik wytworzony ze skrobi, produkowany w taki sposób, aby zmaksymalizować zawartość skrobi, zwiększyć wodoodporność, olejoodporność, kwasoodporność i wytrzymałość na ściskanie oraz zapewnić doskonałą biodegradowalność.

Publikacja JP3263435 ujawnia rozwiązanie, w którym co najmniej jeden z surowców wybrany z grup takich zbóż jak ryż polerowany, ryż nieszlifowany, jęczmień, proso japońskie, proso, kukurydza, fasola itp. lub skrobia, białko roślinne, włóknisty proszek (np. celuloza). Proszek i ziarna umieszcza się w szczelnie zamkniętej formie. Podczas nagrzewania formy wzrasta ciśnienie wewnętrzne. Po utrzymaniu tego stanu wysokiego ciśnienia przez pewien czas, forma jest rozhermetyzowana.

Opis patentowy KR20020025108 ujawnia natomiast wytwarzanie naczyń biodegradowalnych, poprzez zmieszanie 40–90% wag. proszków uprawnych; 5–25% wag. skrobi; 5–30% wag. celulozy spożywczej; 1–14% wag. zagęszczacza oraz 30–50% wag. wody. Składniki miesza się w odpowiednich proporcjach i suszy, a następnie formuje do kształtu gotowego wyrobu.

Z opisu FR2745818A1 ujawniono kompozyt, który poza wysłodkami buraczanymi w ilości od 5 do 90% wagowo o zawartości wody od 5 do 15%, zawiera dodatkowo 1 do 70% wagowo otrębów pszennych, od 1 do 70% masy pulpy winogronowej, od 1 do 30% masy włókien o wysokiej wytrzymałości, takich jak włókna węglowe i szklane oraz od 10 do 80% masy spoiwa w postaci różnego typu konwencjonalnych klejów, materiałów termoplastycznych typu kopolimery winylu, polipropylenu lub poliamidu, polimerów termoutwardzalnych tj. izocyjaniany, moczniki, melaminy, kleje formalinowe i skrobiowe. Rozwiązanie według wynalazku proponuje uproszczony skład kompozycji i zawiera tylko biodegradowalne składniki. Przewiduje również odmienny sposób mieszania składników.

Publikacja US2013115397A1 przedstawia proces wytwarzania produktów na bazie wysłodków buraczanych, ale w rozwiązaniu tym proponuje się mieszanie wysłodki buraczanej z wodą, by utworzyć "papkę". Taka postać materiału jest następnie formowana w procesie prasowania. Jako, że materiał wstępny ma w swojej objętości dużą ilość wody wymusza to zastosowanie bardzo długiego, dwuetapowego procesu formowania prowadzącego do całkowitego wysuszenia wytwarzanego wyrobu.

W związku z powyższym proces ten jest mało wydajny. Rozwiązanie według wynalazku bazuje na pelecie (materiale wstępnie suszonym), a metody jego przetwarzania zalicza się do wysokowydajnych, standardowych metod przetwórczych, szczególnie w przypadku procesu wtryskiwania, w którym czas wytwarzania jednego wyrobu waha się od kilku sekund do maksymalnie kilku minut (w zależności od gabarytów wyrobu). Twórcy rozwiązania US2013115397A1 co prawda przewidzieli dodatki modyfikatorów, ale nie sprecyzowali konkretnego składu kompozytów i nie zaproponowali sposobu homogenizacji (mieszania) składników, co w konsekwencji skutkuje wytworzeniem materiałów o niejednorodnej strukturze, a zatem o pogorszonych właściwościach mechanicznych.

Z opisu patentowego P.412125 znana jest także wieloskładnikowa kompozycja do wytwarzania ekologicznych i biodegradowalnych kształtek opakowań lub naczyń jednorazowego użytku zawierająca produkty pochodzenia rolno-spożywczego zawierająca zmielony pelet buraczany. Skład kompozycji według wynalazku, jak również zastosowane technologie łączenia składników materiału są odmienne.

Z publikacji Rouilly, A., Geneau-Sbartai, C., & Rigal, L. (2009). Thermomechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *Bioresource technology*, 100(12), 3076–3081 znane są kompozyty na bazie wysłodków buraczanych oraz plastyfikatora takiego jak: glicerol, ksylitol, sorbitol, gdzie plastyfikator stosowany jest w ilości 30 części wag. na 100 części wysłodków buraczanych.

W artykule tym analizowano wysłodkę buraczaną modyfikowaną różnymi plastyfikatorami w tym glicerolem (20–40% wag.) a także ksylitolem oraz sorbitolem w ilości 30% wag. Opisane w artykule kompozyty to kompozyty dwuskładnikowe, rozwiązanie według wynalazku natomiast proponuje formułację trójskładnikową z opcją powłoki, która pozytywnie wpływa na zahamowanie chłonności wody i paroprzepuszczalności.

Z opisu wynalazku P.433049A1 znany jest biodegradowalny materiał do wytwarzania jednorazowych naczyń i opakowań zawierający ekstrudowane wyłtki jabłkowe lub wysłodki buraczane oraz skrobię, a także znany jest sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału z wyłtków jabłkowych lub wysłodków buraczanych do formowania wspomnianych produktów. Biodegradowalny materiał zawiera do 95% wagowych wysłodków buraczanych i skrobię w ilości od 5 do 50% wag., przy czym sposób formowania wyrobów z tych materiałów odbywa się poprzez obróbkę ciśnieniowo-termiczną w procesie ekstruzji w temperaturze 100–140°C. W przypadku ww. rozwiązania zastosowano skrobię termoplastyczną co nie jest tożsame z skrobią natywną stosowaną w rozwiązaniu według wynalazku. TPS (ang. *thermoplastic starch*) to materiał, który otrzymuje się poprzez poddanie naturalnej skrobi działaniu wysokiej temperatury i sił ścinających, co przekłada się na zmiany makroskopowe czyli w tym przypadku uzyskanie struktury amorficznej. Natomiast skrobia natywna cechuje się semikrystaliczną strukturą z wyraźnymi ziarnami o określonym kształcie i rozmiarze. W procesach wytwórczych materiałów polimerowych rodzaj struktury wewnętrznej ma wpływ na przetwórstwo, a co się z tym wiąże właściwości np. mechaniczne materiału.

Z publikacji Abbés, B., Lacoste, C., Bliard, C., Maalouf, C., Simescu-Lazar, E., Bogard, E., & Polidori, G. (2020). Novel extruded starch-beet pulp composites for packaging foams. *Materials*, 13(7), 1571 znany jest także kompozyt na bazie wysłodków buraczanych oraz skrobi. W części eksperymentalnej przedstawiono tu sposób wytwarzania kompozytu polegający na mechanicznym zmieszaniu wysłodków buraczanych w ilości 10 części wag., wody w ilości 3 części wag. oraz 10 części wag. mieszanki skrobiowo-glicerynowej 7/5, a następnie wyłtaczaniu przy użyciu wyłtaczarki dwuślimakowej. Należy tu podkreślić jednak, że badacze w specjalny sposób przygotowali pulpę buraczaną tj. była ona przechowywana w temperaturze -20°C a tuż przed użyciem wysłodkę zanurzono w wodzie w ilości 3,5 razy większej niż ich masa na 2 h, aby zapewnić całkowite spęcznienie, a następnie suszono je w temperaturze 50°C przez 48 h. Rozwiązanie według wynalazku ma na celu przede wszystkim uproszczenie procesów technologicznych, również tych wstępnych z tego powodu w sposobie według wynalazku wystarczające jest jedynie rozdrobnienie i segregacja suchego peletu.

Jeszcze inna publikacja Karpaky, H., Maalouf, C., Bliard, C., Gacoin, A., Lachi, M., & Polidori, G. (2019). Mechanical and thermal characterization of a beet pulp-starch composite for building applications. In *E3S web of conferences* (Vol. 85, p. 08005). EDP Sciences, przedstawia kompozyt na bazie wysłodków buraczanych i skrobi, gdzie skrobia stanowi 10–40% wag. względem wysłodków buraczanych. Ujawnia ona specyficzny proces produkcji jak i etap wstępny. Proces przygotowania surowca czyli wysłodki buraczanej polegał w pierwszym kroku na namoczeniu jej w wodzie destylowanej w celu zapewnienia nasycenia przy stosunku masowym woda/wysłodka – 2,5 a w drugim na wymieszaniu ze skrobią natywną. W trzecim kroku całość kompozycji umieszczono w autoklawie, aby rozpuścić skrobię

pod ciśnieniem pary wodnej. Technologia formującą/produkcji było prasowanie na maszynie wytrzymałościowej pod określonym ciśnieniem (0,044 MPa) co jest zupełnie inną technologią od tej ujawnionej według zgłoszenia wynalazku P.433049A1 tj. – wyłaczania dwuślimakowego (brak sił ścinających). Finalnie wyroby poddano procesowi liofilizacji co stanowi również odmienny sposób postępowania z końcowym produktem. Warto podkreślić, że technologia według wynalazku jest dużo prostsza i wykorzystuje standardowe urządzenia i oprzyrządowanie.

Rozwiązanie zakłada sposób produkcji wyrobów z biodegradowalnego kompozytu na bazie pulpy pochodzenia roślinnego w postaci wystodków, w szczególności opakowań, pojemników, naczyń jednorazowych czy doniczek.

Istotne różnice pomiędzy znanymi kompozytami czy wyrobami wynikają z technologii przetworzenia materiału i mają na celu przede wszystkim uproszczenie procesów technologicznych, a nadto rozwiązanie problemu skłonność do chłonięcia wody przez kompozyt.

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalny kompozyt na bazie wystodków buraczanych z przeznaczeniem, w szczególności do produkcji różnego typu opakowań, który stanowi pulpa roślinna wystodków buraczanych w ilości 60–70% wag., modyfikowana żelatyną lub klejem żelatynowym w ilości od 10 do 20% wag. z dodatkami glicerolu, ksylitolu, sorbitolu lub skrobi w ilości od 20 do 30% wag., przy czym w przypadku kleju żelatynowego stanowi go mieszanka żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1. Należy wyjaśnić, iż warianty wynalazku obejmują również wszystkie możliwe mieszaniny modyfikatorów.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania wyrobów z biodegradowalnego kompozytu na bazie wystodków buraczanych określonego powyżej. Technologię wytwarzania produktów na bazie kompozytów należy rozpocząć od rozdrobnienia surowca wyjściowego w postaci suchego peletu wystodków buraczanych w ilości 60–70% wag, pozyskiwanych jako produkt uboczny w procesach wytwarzania cukru i segregacji uzyskanego pyłu na frakcje. Wybór ziaren o zbliżonym wymiarze (frakcji) do dalszej obróbki umożliwia uzyskiwanie homogenicznych (jednorodnych) materiałów oraz ułatwia przetwórstwo. Maksymalna średnica ziaren powinna być mniejsza od średnicy stosowanej dyszy wtryskowej lub ustnika głowicy wyłaczarskiej w zależności od wybranej technologii. Do wytworzenia kompozytów można zakwalifikować wszystkie pozyskane wielkości ziaren, korzystnie jednak jest gdy średnica ziaren wystodków buraczanych nie przekracza 2 mm. Do wystodków dodaje się żelatynę lub kleje żelatynowy w ilości od 10 do 20% wag. z dodatkiem glicerolu, ksylitolu, sorbitolu lub skrobi w ilości od 20 do 30% wag., przy czym klej żelatynowy stanowi mieszankę żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1.

Następnie wykonuje się wstępne mieszanie mechaniczne składników w proporcjach według przepisu technologicznego j/w i pozostawia mieszankę na co najmniej 24 godziny, aby składniki przesyciły się.

Kolejnym, korzystnym etapem wytwarzania wyrobów na bazie kompozytów jest ich mieszanie w stanie stopionym z wykorzystaniem takich urządzeń jak np. wyłaczarka jednoślimakowa, wyłaczarka dwuślimakowa, wyłaczarka wieloślimakowa czy mieszalnik okresowy, w podwyższonej temperaturze. Temperatury przetwarzania mieszczą się w zakresie od 40 do 200°C, korzystnie od 80 do 140°C. Prędkość obrotowa, w przypadku mieszania z wykorzystaniem wyłaczarek lub mieszalnika okresowego powinna wynosić od 5 do 200 obr./min, korzystnie od 40 do 80 obr./min. Należy podkreślić, że etap mieszania w stanie stopionym wzmacnia homogeniczność składników mieszanki, jednak nie jest etapem koniecznym do wytworzenia wyrobów.

Kształtowanie wyrobów odbywa się w formach nadających żadaną geometrię w technologii prasowania lub wtryskiwania. Proces prasowania polega na umieszczeniu odpowiedniej ilości mieszanki lub granulatu w metalowej formie nadającej kształt wyrobu. Następnie forma wprowadzana jest między płyty prasy, gdzie w pierwszym etapie mieszanka z wystodków buraczanych jest podgrzewana, a następnie zasadniczo formowana. Po uformowaniu należy ostudzić formę wraz z materiałem do bezpiecznej temperatury i odformować wyrób. W przypadku technologii wtryskiwania mieszanka wprowadzana jest do układu uplastyczniającego wtryskarki, uplastyczniana, a następnie wtryskiwana do chłodzonej formy wtryskowej. Po ochłodzeniu wypraski odbywa się jej odformowanie. Kształtowanie wyrobów, zarówno w technologii prasowania jak i wtryskiwania, odbywa się w zakresie temperatur od 40 do 200°C, korzystnie od 80 do 140°C. Ciśnienie prasowania wynosi od 15 bar do 700 bar, korzystnie od 40 bar do 80 bar. Ciśnienie wtryskiwania wynosi od 50 bar do 1500 bar, korzystnie od 300 bar do 600 bar.

Kompozyty wytwarzane ze składników pochodzenia naturalnego często wykazują silne właściwości higroskopijne, co negatywnie wpływa na ich właściwości użytkowe. W związku z tym zaleca się

podejmowanie czynności mających na celu ograniczenie chłonności cieczy, w szczególności wody, przez biomateriał. Jedną z możliwości jest modyfikowanie składu mieszanki poprzez dodatek odpowiedniej ilości żelatyny lub kleju żelatynowego. W przypadku stosowania kleju żelatynowego wykonuje się go poprzez zmieszanie żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1. Obydwa składniki miesza się na zimno, a następnie podgrzewa do 80°C przez około 20 minut. Tak wytworzony klej wprowadza się do mieszanki na bazie wysłodków, a następnie formuje wyrób. Drugim sposobem modyfikacji właściwości higroskopijnych kompozytów jest wytwarzanie powłok na powierzchniach formowanych wyrobów. Może odbywać się to w trakcie procesu prasowania czy wtryskiwania lub po ukształtowaniu wyrobu. Pokrycie może być jedno- lub dwustronne. Wytworzenie powłoki w czasie trwania procesu kształtowania wyrobów z wysłodków wymaga wcześniejszego przygotowania folii z materiału powłokotwórczego o grubości między 10 a 1500 μm , wykonanej z polimerowego materiału biodegradowalnego, m.in. poli(L-laktydu), poli(D-laktydu), kopolimerów (L-laktydu) i (D-laktydu) w dowolnym stosunku, polialkoholu winylowego, skrobi termoplastycznej, Mater-bi, itp. Folia każdorazowo jest umieszczana przed procesem w formie wtryskowej lub prasowniczej, a następnie proces jest prowadzony zgodnie z wyżej opisaną technologią. Podczas kształtowania w podwyższonej temperaturze następuje nadtopienie folii i jej trwałe, adhezyjne połączenie z materiałem. Geometria formy powinna umożliwiać stabilne umocowanie nanoszonej folii, a przepływ materiału nie może naruszać jej ciągłości podczas procesu. Metoda ta możliwa jest do zastosowania dla prostszych geometrii gniazda formującego. Do nanoszenia warstwy po procesie można wykorzystać metodę rozpuszczalnikową. W tym celu należy przygotować roztwór materiału powłokotwórczego oraz jego rozpuszczalnika. Po naniesieniu roztworu, rozpuszczalnik należy odparować. Do wytwarzania powłok metodą rozpuszczalnikową można wykorzystać różnego rodzaju tłuszcze, tj. estry glicerolu i wyższych kwasów karboksylowych, zarówno pochodzenia zwierzęcego, jak i roślinnego, np. kwas stearynowy. Możliwe jest również wykonanie powłok z wykorzystaniem różnego rodzaju białek, np. glutenu.

Obecność w składzie kompozytów żelatyny, kleju żelatynowego lub wytworzenie na powierzchniach powłok pozytywnie wpływa na zahamowanie chłonności wody i zmniejszenie paroprzepuszczalności, jednak należy podkreślić, że etap ten jest opcjonalny.

Przykład I:

Wytworzono kompozyt zawierający 60% wag. wysłodków buraczanych, 30% wag. gliceryny oraz 10% wag. żelatyny (60WB+30G+10Ż). Zastosowano dwuetapowy proces mieszania. Pierwszy etap składał się z mieszania w stanie stałym odpowiednich ilości składników, po czym pozostawiono mieszaninę na 24 h.

Kolejnym etapem było mieszanie w stanie stopionym. Proces wytłaczania przeprowadzono na wytłaczarce dwuślimakowej w temperaturze 140°C przy prędkości obrotowej ślimaka równej 50 obr/min. Wytłoczyna została ochłodzona w powietrzu i pocięta przy użyciu granuladora nożowego. Po zakończeniu procesu mieszania, przystąpiono do procesu prasowania, którego celem było uformowanie gotowych wyrobów w postaci płytek o grubości 2 i 4 mm oraz wymiarach 120 x 120 mm. Wytworzono również folie o grubościach mieszczących się w zakresie od 100 do 400 μm . Proces ten polegał na umieszczeniu materiału w postaci granulatu w metalowej formie, którą następnie wprowadzano między rozgrzane płyty prasy hydraulicznej (140°C), gdzie najpierw wstępnie nagrzewano mieszaninę z wysłodków buraczanych, a potem zasadniczo prasowano pod naciskiem 70 kN. Pod zadany nacisk chłodzono formę wraz z materiałem do osiągnięcia 80°C, po czym odformowano gotowy wyrób. Wytworzone próbki badano w statycznej próbie rozciągania, próbie Charpy'ego oraz metodą grawimetryczną (oznaczenie paroprzepuszczalności). Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki pomiarów statycznej próby rozciągania, udarności oraz paroprzepuszczalności

Skład kompozytu	Moduł Young'a [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Udarność [kJ/m ²]	Przepuszczalność pary wodnej [g/m s Pa]
60WB+30G+10Ż	24,76±5,0	1,81±0,13	16,8±1,09	2,91±0,32	16,5·10 ⁻¹⁰
	1				

Przykład II:

Wytworzono kompozyt zawierający 60% wag. wyśłodków buraczanych, 30% wag. gliceryny oraz 10% wag. żelatyny wraz z powłoką z polilaktydu (60WB+30G+10Ż_PLA). Zastosowano dwuetapowy proces mieszania. Pierwszy etap składał się z mieszania w stanie stałym odpowiednich ilości składników, po czym pozostawiono mieszaninę na 24 h. Kolejnym etapem było mieszanie w stanie stopionym. Proces wytlaczania przeprowadzono na wytłaczarce dwuślimakowej w temperaturze 140°C przy prędkości obrotowej ślimaka równej 50 obr/min. Wytłoczyna została ochłodzona w powietrzu i pocięta przy użyciu granulatora nożowego. Po zakończeniu procesu mieszania, przystąpiono do procesu prasowania, którego celem było uformowanie gotowych wyrobów w postaci płytek o grubości 2 i 4 mm oraz wymiarach 120 x 120 mm wraz z powłoką. Proces rozpoczęto od umieszczenia przyciętej na wymiar formy folii z polilaktydu o grubości 200 μm w formie prasowniczej, następnie dodano mieszaninę z wyśłodków buraczanych. Tak przygotowaną formę wprowadzano między rozgrzane płyty prasy hydraulicznej (140°C), gdzie najpierw wstępnie nagrzewano, a potem prasowano materiał pod naciskiem 70 kN. Pod zadaniem naciskiem chłodzono formę wraz z materiałem do osiągnięcia 80°C, po czym odformowano gotowy wyrób. Wytworzone próbki badano metodą grawimetryczną (oznaczenie paroprzepuszczalności), a wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2
Wyniki pomiarów paroprzepuszczalności

Skład kompozytu	Przepuszczalność pary wodnej [g/m ² sPa]
60WB+30G+10Ż_PLA	1,49·10 ⁻¹⁰

Przedstawione powyżej przykłady jedynie ilustrują kilka z wielu możliwych wariantów składu kompozytu jak np.:

- pulpa roślinna z wyśłodków buraczanych modyfikowana glicerolem 10% wag., ksylitolem 10% wag., sorbitolem 10% wag. i skrobią 10% wag. z dodatkiem 10% wag. kleju żelatynowego, stanowiącego mieszaninę żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biodegradowalny kompozyt na bazie wyśłodków buraczanych **znamienny tym**, że stanowi go pulpa roślinna wyśłodków buraczanych w ilości od 60 do 70% wag. modyfikowana żelatyną lub klejem żelatynowym w ilości od 10 do 20% wag., z dodatkiem glicerolu, ksylitolu, sorbitolu lub skrobi w ilości od 20 do 30% wag., przy czym klej żelatynowy stanowi mieszaninę żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1.
2. Sposób wytwarzania wyrobów z biodegradowalnego kompozytu na bazie wyśłodków buraczanych określonego w zastrz. 1 **znamienny tym**, że w pierwszej kolejności rozdrabnia się surowiec wyjściowy w postaci suchego peletu wyśłodków buraczanych, korzystnie do średnicy nie przekraczającej 2 mm i segreguje się uzyskany pył na frakcje, następnie wykonuje wstępne mieszanie mechaniczne wszystkich składników, tj. pulpy roślinnej wyśłodków buraczanych w ilości od 60 do 70% wag. modyfikowanej żelatyną lub klejem żelatynowym w ilości od 10 do 20% wag., z dodatkiem glicerolu, ksylitolu, sorbitolu lub skrobi w ilości od 20 do 30% wag. przy czym klej żelatynowy stanowi mieszaninę żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1, pozostawia mieszaninę na co najmniej 24 godziny, po czym formuje się wyroby w technologii prasowania lub wtryskiwania, w zakresie temperatur od 40 do 200°C, korzystnie od 80 do 140°C, przy ciśnieniu prasowania od 15 bar do 700 bar, korzystnie od 40 bar do 80 bar lub ciśnieniu wtryskiwania od 50 bar do 1500 bar, korzystnie od 300 bar do 600 bar.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że po wstępnym mieszanii i pozostawieniu mieszanki na co najmniej 24 godziny, a przed procesem formowania wyrobów, przeprowadza się mieszanie składników w stanie stopionym z wykorzystaniem takich urządzeń jak w szczególności wytłaczarka jednoślimakowa, wytłaczarka dwuślimakowa, wytłaczarka wieloślimakowa czy mieszalnik okresowy w temperaturze w zakresie od 40 do 200°C, korzystnie od 80 do 140°C, przy czym prędkość obrotowa, w przypadku mieszania

z wykorzystaniem wycłaczarek lub mieszalnika okresowego powinna wynosić od 5 do 200 obr./min, korzystnie od 40 do 80 obr./min.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3 **znamienny tym**, że w przypadku stosowania kleju żelatynowego zgodnie z zastrz. 1, klej ten wykonuje się poprzez zmieszanie żelatyny i wodnego roztworu kwasu octowego dziesięcioprocentowego w stosunku 1:1, przy czym składniki miesza się na zimno, a następnie podgrzewa do 80°C przez około 20 minut.
5. Sposób według zastrz. 2, 3 albo 4 **znamienny tym**, że na powierzchniach formowanych wyrobów wytwarza się jedno- lub dwustronne powłoki o grubości między 10 a 1500 μm wykonane z polimerowego materiału biodegradowalnego, w szczególności poli(L-laktydu), poli(D-laktydu), kopolimerów (L-laktydu) i (D-laktydu) w dowolnym stosunku.