

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234519**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424567**

(22) Data zgłoszenia: **12.02.2018**

(51) Int. Cl.
C05G 3/00 (2006.01)
C09K 17/52 (2006.01)
A01G 24/22 (2018.01)
A01G 24/30 (2018.01)

(54)

Sposób wytwarzania materiału rolniczego lateksowo-celulozowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.08.2019 BUP 18/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MIROSŁAWA PROCHOŃ, Łódź, PL

MARTA WITCZAK, Łódź, PL

ANNA BIERNACKA, Bedoń Przykościelny, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 234519 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału rolniczego lateksowo-celulozowego, przeznaczonego do wspomagania wzrostu roślin uprawnych oraz ich ochrony. Sposób umożliwia zagospodarowanie pierza ptasiego stanowiącego produkt odpadowy z przemysłu drobiarskiego, bogatego w białko-keratynę.

W czasopismach, jak na przykład w czasopiśmie *Acta Biomaterialia*, 6, 1337–1341, 2010, spotyka się informacje na temat zastosowania materiałów polimerowych zawierających polisacharydy lub białka. Jednakże najczęściej informacje te dotyczą zastosowania polisacharydów lub białek pochodzenia naturalnego i w formie czystej, rzadziej badane są pod tym względem odpadowe polimery naturalne, stanowiące rzeczywisty problem środowiskowy, jak na przykład odpady przemysłu skórzanego czy drobiarskiego.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost ilości produktu odpadowego przemysłu drobiarskiego w postaci pierza ptasiego, które stanowi około 7% masy ciała drobiu. Około 90% masy piór ptasich stanowi keratyna, materiał zaliczany do grupy białek włókienkowatych, który charakteryzuje się znaczną odpornością na działanie zarówno czynników chemicznych, mechanicznych, jak i enzymów proteolitycznych. Keratyna pochodząca z różnych źródeł, z piór ptasich, wełny owczej, sierści bydłowej czy włosów ludzkich, charakteryzuje się różną zawartością aminokwasów oraz zróżnicowanym ich składem, co w konsekwencji wpływa na zróżnicowanie właściwości finalnych tego białka, jak zawartość polarnych, niepolarnych czy jonowych lub niejonowych ugrupowań aminokwasowych. Włókna keratyny piór ptasich są lekkie i bardzo wytrzymałe mechanicznie, również na działanie sił aerodynamicznych. Średnica włókien piór ptasich zawiera się w zakresie 5000–50000 nm. Bardzo istotny jest fakt, iż w keratynie piór ptasich jest blisko 40% hydrofilowych grup i aż 60% hydrofobowych. Te właściwości keratyny piór ptasich wskazują, że włókna tej keratyny będą bardziej kompatybilne z matrycami polimerowymi o charakterze hydrofobowym.

W czasopiśmie *Polymer Degradation and Stability*, 76, 275, 2002 ujawniono, że dodatek nierozpuszczalnych w wodzie aminokwasów, pozyskanych w wyniku alkalicznej hydrolizy piór ptasich, do mieszkanki elastomerowej poprawia w znacznym stopniu właściwości antyutleniające materiałów gumowych.

W czasopismach *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4326, 2000) oraz *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 31, 439, 1996 ujawniono sposób uzyskania keratyny piór ptasich, polegający na przemyciu piór wodą w temperaturze 60°C, wysuszeniu i pocięciu na kawałki długości 75–700 µm. Tak przygotowany materiał ekstrahuje się przez 12 godzin eterem naftowym, w celu usunięcia resztek tłuszczów. Wyekstrahowaną keratynę zastosowano do uzyskania filmów z plastyfikatorami, sorbitolem (alkoholem heksahydroksylowym), glikolem polietylenowym oraz gliceryną. Użyte filmy polimerowe wykazywały podwyższoną zdolność sorpcji wody.

Z opisu patentowego US 570530 znane jest zastosowanie włókien keratynowych jako fazy wzmacniającej w kompozytach, w których matrycę stanowił kompozyt skrobiowo-chitozanowy.

Z badań opisanych w czasopiśmie *Polymers*, 6, 684–705, 2014 wiadomo, iż dodatek włókien keratynowych do matrycy polimerowej wpływa na polepszenie stabilności termicznej wytworzonego materiału oraz jego właściwości termomechanicznych.

Z czasopism *Polymer*, 468, 2233, 2005, *International Journal of Environmental and Pollution*, 23, 2, 162, 2005 oraz *Composites: Part B*, 38, 405, 2007 wiadomo, iż w wyniku spolimeryzowania metakrylanu metylu (MMA) z pociętymi piórami ptasimi uzyskuje się wzrost modułu Younga polimetakrylanu metylu (PMMA) o 29%, a wytrzymałość na rozciąganie tego PMMA jest rzędu 28–34 MPa, co jest wynikiem dobrej kompatybilności włókien białka do polimeru. Ten polimer wykazuje duże powinowactwo do włókien keratyn, co jest odzwierciedleniem doskonałej jego dyspersji pomiędzy obiema hydrofobowymi fazami.

W czasopismach *Composite Science and Technology*, 65, 3–4, 683, 2005 i *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 1518, 2005 opisano uzyskanie kompozytów polietylenu HDPE (polietylen o wysokiej gęstości) z włóknami keratyny piór ptasich. Wprowadzenie 20 części wagowych włókien białkowych wpłynęło na zmniejszenie elastyczności uzyskanych kompozytów w porównaniu z kompozytami niezawierającymi włókien, ale jednocześnie następowała poprawa ich biodegradacji.

Zdefragmentaryzowane pióra ptasie, zgodnie z czasopismami *Bioresource Technology*, 97, 233, 2006 i *Composites Science and Technology*, 65, 173, 2005, zastosowano jako napelniacz polietylenu LDPE (polietylen o niskiej gęstości). Zaobserwowano poprawę parametrów mechanicznych polietylenu

– moduł elastyczności wzrastał średnio o 0,05 GPa po wprowadzeniu 20 części wagowych włókien białkowych w strukturę elastomerową.

Z artykułu *Polypropylene Reinforced with Chicken Feathers* na konferencję *14th International Conference on Composite Materials, San Diego, CA, July, 14, 18, 2003* wiadomo, że wprowadzenie piór do polipropylenu, przy użyciu jako dyspergatora 2% bezwodnika maleinowego powoduje poprawę twardości uzyskanych kompozytów.

Kompozyt polipropylenu napełniony keratyną piór ptasich, opisany w czasopiśmie *Composites Science and Technology*, 66, 102, 2006 i *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 6, 3771, 2004, wykazywał lepsze właściwości mechaniczne niż napełniony włóknami celulozy. Opisano także kompozyty modyfikowane bezwodnikiem maleinowym polipropylenu (MaPP) z udziałem włókien naturalnych, w tym z keratyną piór ptasich. Najlepsze właściwości mechaniczne tych kompozytów obserwowano przy 8% dodatku MaPP.

Z opisu patentowego PL 210962 jest znane zastosowanie wysuszonego hydrolizatu keratyny piór ptasich, zmieszanego z tlenkiem cynku, jako napełniacza karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.

W czasopiśmie *Przetwórstwo Tworzyw* 6(150), 687, 2012 opisano sposób uzyskania błon bio-kompozytów z karboksylowanego lateksu butadienowo-styrenowego, zawierających hydrolizaty keratyny, oraz korzystny wpływ zastosowanych hydrolizatów na właściwości mechaniczne uzyskanych bio-kompozytów. Uzyskane mieszanki lateksowe charakteryzowały się małą lepkością.

Natomiast z opisu patentowego PL 226430 znany jest sposób wytwarzania materiału rolniczego celulozowo-elastomerowego, przeznaczonego zwłaszcza do ściółkowania gleby, pokrywania tuneli, do bezpośredniej osłony roślin, polegający na tym, że tkaninę bawełnianą o gramaturze 115–145 g/cm² pokrywa się mieszką lateksową zawierającą karboksylowany lateks butadienowo-styrenowy, hydrolizat enzymatyczny keratyny sierści bydłowej lub jego addukt ze stearyną techniczną oraz żelatynę, po czym powleczoną tkaninę suszy się w temperaturze 50°C w czasie 30 minut i poddaje sieciowaniu w temperaturze 150°C w czasie 1 godziny. Mieszkę lateksową przygotowuje się przez sporządzenie 10% roztworu hydrolizatu enzymatycznego keratyny lub jego adduktu ze stearyną techniczną, w wodzie destylowanej w drodze mieszania w temperaturze 40°C w czasie 10 minut, następnie zmieszanie przygotowanego roztworu z karboksylowanym lateksem butadienowo-styrenowym, w temperaturze 40°C w czasie 30 minut oraz dodanie 5% roztworu wodnego żelatyny.

Sposób wytwarzania materiału rolniczego lateksowo-celulozowego, przeznaczonego zwłaszcza do wspomagania wzrostu roślin uprawnych oraz ich ochrony, w drodze pokrycia materiału z włókien celulozowych mieszką lateksową, **według wynalazku** polega na tym, że tkaninę jutową pokrywa się mieszaniną lateksu kauczuku naturalnego wysokoamoniakalnego z piórami ptasimi stosując 300 g mieszanki lateksowej na 1 m² tkaniny, po czym powleczoną jutę suszy się w temperaturze 50°C w czasie 60 minut aż do uzyskania stałej masy. Stosuje się tkaninę jutową o gramaturze nie mniejszej niż 105 g/cm². Stosuje się pióra ptasie przemyte wodą, wysuszone, rozdrobnione na odcinki o długości nie większej niż 125 µm i wytermostatowane w temperaturze sporządzania ich mieszaniny z lateksem. Aby sporządzić mieszaninę lateksu z piórami, do wysokoamoniakalnego lateksu kauczuku naturalnego dodaje się przemyte, wysuszone, rozdrobnione i wytermostatowane pióra ptasie, stosując równowagowe ilości lateksu i piór ptasich i homogenizuje składniki w temperaturze nie wyższej niż 40°C, względnie do wysokoamoniakalnego lateksu kauczuku naturalnego dodaje się wodę dejonizowaną, a następnie przemyte, wysuszone, rozdrobnione i wytermostatowane pióra ptasie, stosując równowagowe ilości lateksu, wody i piór ptasich, po czym homogenizuje się składniki w temperaturze nie wyższej niż 40°C. Jutę pokrywa się mieszaniną lateksu i piór ptasich przy użyciu wałka malarskiego lub powlekarki.

Materiał rolniczy otrzymany sposobem według wynalazku, zawierający dodatek piór ptasich wykazuje lepszą odporność na biorozkład w stosunku do produktu zawierającego lateks bez dodatku piór. Juta pokryta mieszaniną lateksu i piór ptasich, zastosowana do ściółkowania gleby umożliwia szybszy wzrost roślin na terenach zubożonych zarówno w składniki mineralne jak i charakteryzujących się deficytem wody, przy czym możliwe jest kontrolowane i stopniowe uwalnianie do gleby składników zawartych w zmodyfikowanej jucie. Dodatek keratyny piór ptasich stanowi naturalny nawóz wspomagający wzrost roślin. Jednocześnie użycie w sposobie według wynalazku piór ptasich redukuje ilość pierza stanowiącego uciążliwy dla środowiska naturalnego produkt odpadowy z przemysłu drobiarskiego.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Produkt odpadowy w postaci piór ptasich przemyto wodą, wysuszono i następnie zmielono za pomocą młynka kulowego w czasie 3 minut przy częstotliwości 30 Hz. Uzyskany produkt w postaci proszku przesiano przez sita o średnicy 200 mm oraz średnicy oczek 0,125 mm (przy użyciu analitycznej wytrząsarki sitowej o następujących parametrach: amplituda drgań 1,5 mm, interwał 10 sekund, czas 5 minut). Tak przygotowany produkt użyto jako napelniacz lateksu kauczuku naturalnego wysokoamoniakalnego LATZ – HNH3.

Przygotowano mieszaninę lateksową o składzie w częściach wagowych:

lateks LATZ – HNH3	– 50,0 części
przygotowany napelniacz	– 50,0 części.

W celu przygotowania mieszaniny lateksowej do lateksu wprowadzono wytermostatowany w temperaturze 25°C napelniacz, a następnie składniki wymieszano ze sobą za pomocą homogenizatora w temperaturze 25°C. Uzyskaną mieszaninę nałożono za pomocą wałka na tkaninę jutową o gramaturze 180 g/cm² i o wymiarach oczek 8x8 mm i pozostawiono na 60 minut w temperaturze 50°C aż do wysuszenia do stałej masy. Wytworzony produkt charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie 30,5 MPa, wydłużeniem względnym w chwili zerwania 1,2% oraz twardością wg Shore'a 55,2 w skali 00.

Otrzymany produkt wykazywał lepszą odporność na biorozkład w porównaniu z produktem zawierającym jedynie sam lateks. Tym samym możliwe było kontrolowane i stopniowe uwalnianie jego składników do gleby. Zastosowany do ściółkowania gleby w uprawie traw na terenach zubożonych zarówno w składniki mineralne jak i charakteryzujących się deficytem wody przyspieszał wzrost traw w wyniku stopniowego uwalniania do gleby keratyny piór ptasich stanowiącej naturalny nawóz i wspomagającej wzrost roślin.

Przykład II

Napelniacz w postaci piór ptasich przygotowano jak w przykładzie I.

Tak przygotowany produkt użyto jako napelniacz lateksu kauczuku naturalnego wysokoamoniakalnego LATZ – HNH3.

Przygotowano mieszaninę lateksową o składzie w częściach wagowych:

lateks LATZ – HNH3	– 34,0 części
woda dejonizowana	– 33,0 części
przygotowany napelniacz	– 33,0 części.

W celu przygotowania mieszaniny lateksowej do lateksu wprowadzono najpierw dejonizowaną wodę, a następnie wytermostatowany w temperaturze 25°C napelniacz, po czym składniki wymieszano ze sobą za pomocą homogenizatora w temperaturze 25°C. Uzyskaną mieszaninę nałożono za pomocą wałka na tkaninę jutową o gramaturze 180 g/cm² i o wymiarach oczek 8x8 mm i pozostawiono na 60 minut w temperaturze 50°C aż do wysuszenia do stałej masy. Wytworzony produkt charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie 28,5 MPa, wydłużeniem względnym w chwili zerwania 1,1% a także twardością wg Shore'a 47,2 w skali 00.

Otrzymany produkt wykazywał lepszą odporność na biorozkład w porównaniu z produktem zawierającym jedynie sam lateks. Tym samym możliwe było kontrolowane i stopniowe uwalnianie jego składników do gleby. Zastosowany do ściółkowania gleby w uprawie traw na terenach zubożonych zarówno w składniki mineralne jak i charakteryzujących się deficytem wody przyspieszał wzrost traw w wyniku stopniowego uwalniania do gleby keratyny piór ptasich stanowiącej naturalny nawóz i wspomagającej wzrost roślin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału rolniczego lateksowo-celulozowego, przeznaczonego zwłaszcza do wspomagania wzrostu roślin uprawnych oraz ich ochrony, w drodze pokrycia materiału z włókien celulozowych mieszaną lateksową, **znamienny tym**, że tkaninę jutową pokrywa się mieszaniną wysokoamoniakalnego lateksu kauczuku naturalnego z piórami ptasimi stosując 300 g mieszanki lateksowej na 1 m² tkaniny, po czym powleczonej tkaninę jutową suszy się w temperaturze 50°C w czasie 60 minut aż do uzyskania stałej masy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się tkaninę jutową o gramaturze nie mniejszej niż 105 g/cm².

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się pióra ptasie przemyte wodą, wysuszone, rozdrobnione na odcinki o długości nie większej niż 125 μm i wytermostatowane w temperaturze sporządzania ich mieszaniny z lateksem.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę wysokoamoniakalnego lateksu kuczuku naturalnego z piórami ptasimi sporządza się w drodze dodania przemytych, wysuszonych, rozdrobnionych i wytermostatowanych piór ptasich do lateksu, przy użyciu równowagowych ilości lateksu i piór i następnie homogenizacji składników w temperaturze nie wyższej niż 40°C.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę wysokoamoniakalnego lateksu kuczuku naturalnego z piórami ptasimi sporządza się w drodze dodania do lateksu najpierw wody dejonizowanej, a następnie przemytych, wysuszonych, rozdrobnionych i wytermostatowanych piór ptasich, przy użyciu równowagowych ilości lateksu, wody i piór i następnie homogenizacji składników w temperaturze nie wyższej niż 40°C.