

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 245281 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432853**

(22) Data zgłoszenia: **2020.02.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.16 BUP 20/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.17 WUP 25/2024**

(51) MKP:

**B29B 9/02** (2006.01)

**B29B 9/12** (2006.01)

**B29C 48/03** (2019.01)

**B29C 48/04** (2019.01)

**C08K 7/04** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL**  
**DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL**  
**JACEK ANDRZEJEWSKI, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmocnianego długimi włóknami**

**PL 245281 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmacnianego długimi włóknami bazaltowymi.

Polimery otrzymywane ze źródeł odnawialnych m.in. takie jak poli(kwas mlekowy) inaczej zwany polilaktydem ze względu na swoją zdolność do biodegradacji znajdują zastosowanie jako materiały opakowaniowe lub jednorazowego użytku. Polilaktyd (PLA), jest termoplastycznym poliestrem o stosunkowo dużej sztywności i wytrzymałości, jednak jego niska udarność oraz odporność termiczna wymaga zastosowania specyficznych metod modyfikacji w celu wytworzenia z niego kompozytów o korzystnych właściwościach mechanicznych i termicznych. Dlatego też, wprowadza się do osnowy termoplastycznego polilaktydu włókna pochodzenia naturalnego w celu uzyskania materiału kompozytowego o określonych właściwościach mechanicznych. Do popularnie stosowanych włókien pochodzenia naturalnego zalicza się włókna lnu, konopi, bawełny, sizalu czy juty.

Błędzki i inni (*Polimery* 2008, 53, 7–8, 564–570), opisuje technologię wytwarzania kompozytu na osnowie PLA wzmacnianego włóknem wiskozy i abaki poprzez zastosowanie procesu dwustopniowego wytłaczania obejmującego powlekanie ciągłego włókna warstwą polimeru w wytłaczarce dwuślimakowej oraz następującą po tym procesie homogenizację tak uzyskanego granulatu w wytłaczarce jednoślismakowej. Natomiast w opisie patentowym PL208532 B1 autorzy przedstawili sposób wytwarzania kompozytu polimeru termoplastycznego z włóknami naturalnymi poprzez mieszanie fragmentów włókien naturalnych o długości 0,0003–0,010 m z termoplastycznym polimerem w ilości 25 do 80 jednostek wagowych, a następnie podgrzewanie mieszaniny i jej wytłaczanie. Zastosowane włókna naturalne to: sizal, konopie, len, ramia i kenaf.

Z kolei opis patentowy PL186577 B1 zakłada sposób wytwarzania kompozytu z polimeru termoplastycznego, do którego dodaje się włókna naturalne takie jak len i konopie o długości od 0,5 mm do 3 mm w ilości do 25 części wagowych na 100 części polimeru, miesza się, wytłacza w dolnym zakresie temperatury topnienia polimeru, a następnie poddaje się granulacji przy czym czas przebywania mieszaniny w strefie grzejnej wytłaczarki wynosi od 20 do 35 sekund.

W opisie patentowym CN101003667A przedstawiono kompozyt na osnowie poli(kwasu mlekowego), wzmacnianego krótkimi lub długimi włóknami naturalnymi z konopi, bawełny, bambusa, rami, lnu, juty, sizalu, jedwabiu oraz kokosa, modyfikowanymi środkami sprzęgającymi, zawierający dodatkowo, przeciwutleniacze, mineralne środki nukleujące, środki poślizgowe. Kompozyt wytworzono przy użyciu wytłaczarki, krótkie włókna naturalne podawano przy użyciu podajnika bocznego, natomiast włókna długie w postaci przędzy wprowadzano bezpośrednio do wytłaczarki lub z dedykowanego portu bocznego.

Autorzy wynalazku opisanego w US20100320637A1 przedstawili sposób wytwarzania granulatu kompozytowego polimer/włókno naturalne oraz granulatu, przeznaczonego do stosowania w formowanych kompozytach strukturalnych zawierających termoplastyczne polimery i włókna. Metoda ta obejmuje zgrzeblenie lub czesanie włókien naturalnych i tworzenie z nich taśmy niedoprzędu lub rowingu który jest łączony z polimerem lub środkiem sprzęgającym w stanie stopionym lub rozpuszczonym. Włókna mogą być albo zdyspergowane w polimerze w procesie wytłaczania, albo mogą występować jako wewnętrzny rdzeń otoczony zewnętrzną osłoną z polimeru i/lub środka sprzęgającego. Zastrzeżone w wynalazku włókna obejmują włókna bawełny, konopi, juty, lnu, ramii, sizalu i celulozowe włókna drzewne.

Z kolei w wynalazku opisanym w US20030086995A1 przedstawiono sposób wytwarzania ciągłego granulatu z włókien, mieszanki włókien ciętych z włókien termoplastycznych i włókien wzmacniających, w której pasek włókien składający się z mieszanki włókien ciętych jest prowadzony przez strefę podgrzewania, a następnie wytłaczany przez dyszę grzewczą a pasmo jest cięte na ciągłe sekcje granulatu. Średnia długość włókna wzmacniającego wynosi od 30 do 200 mm. Opisywanymi włóknami wzmacniającymi są włókna naturalne, włókna syntetyczne lub włókna mineralne, a materiał matrycy i włókien termoplastycznych korzystnie składa się z polipropylenu, polietylenu lub poliamidu.

W przypadku zastosowania jako osnowy zmodyfikowanego termoplastycznego polilaktydu, znane jest również w stanie techniki polskie rozwiązanie opisane w P.426847 dotyczące sposobu zwiększenia stabilności termomechanicznej polilaktydu albo jego kompozytów poprzez zastosowanie rozdrobnionej skały bazaltowej w postaci pyłu lub proszku. Ponadto dostępne jest w stanie techniki polskie zgłoszenie patentowe P.431294 dotyczące sposobu modyfikacji polilaktydu i jego kompozytów przy użyciu żywic siloksanowo-silseskiwoksanowych.

W stanie techniki nie ustalono metod ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmacnianego długimi włóknami pochodzenia mineralnego takimi jak włókno bazaltowe. W odróżnieniu do metody przedstawionej przez Błedzkiego proponowane rozwiązanie zakłada zastosowanie jako wzmocnienia kompozytu z PLA długich włókien bazaltowych, co umożliwia prowadzenie procesu uplastyczniania w znacznie wyższych wartościach temperatury niż w przypadku włókien naturalnych, ze względu na wysoką stabilność termiczną włókien bazaltowych. Kolejną zaletą jest fakt, że włókna bazaltowe chłoną znacznie mniej wilgoci z otoczenia niż włókna naturalne, zatem proces ich suszenia jest znacznie krótszy i bardziej uzasadniony kosztowo. Dodatkowo włókna bazaltowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, co znacznie upraszcza proces technologiczny gdyż są mniej podatne na zerwanie podczas przetwarzania w porównaniu do włókien naturalnych. Zastosowanie wstępnego naciągu rowingu bazaltowego i wydłużenie drogi przesycania, przy jednoczesnym zwiększeniu wartości ciśnienia materiału polimerowego, bez ryzyka zakłócenia stabilności procesu technologicznego na skutek zrywania się włókien długich, umożliwi wytworzenie granulatu kompozytowego o znacznie wyższym stopniu napełnienia. Wynika to z odporności włókien bazaltowych na zerwanie na skutek znacznych oporów występujących w trakcie procesu przesycania w głowicy wytłaczarskiej.

Ze względu na unikalność procesu technologicznego proponowane rozwiązanie cechuje się:

- zastosowaniem podwójnej modyfikacji termoplastycznej biodegradowalnej osnowy polimerowej poprzez jednoczesne wprowadzenie do niej pyłu bazaltowego i włókna bazaltowego w postaci rowingu w procesie wytłaczania,
- rozwiązanie zakłada wprowadzenie modyfikatora proszkowego wraz z materiałem polimerowym do leja zasypowego maszyny, gdzie obydwa składniki dozowane są za pomocą zautomatyzowanych podajników, korzystnie grawimetrycznych umieszczonych w strefie zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki;
- w przypadku podawania ciągłego włókna do głowicy wytłaczarskiej może ono być wprowadzane bezpośrednio z urządzenia suszącego poprzez przewód, w którym włókno przedmuchiwane jest za pomocą powietrza, korzystnie o temperaturze powyżej 70°C,
- przesycanie rowingu bazaltowego za pomocą uplastycznionego polilaktydu odbywa się w głowicy kątowej lub krzyżowej przeznaczonej do współwytłaczania lub powlekania, korzystnie przy zastosowaniu drogi przesycania (współwytłaczania) o długości 40 mm oraz ciśnieniu we wnętrzu głowicy min. 2 MPa.
- powstająca wytłoczyna odbierana jest poprzez odciąg taśmowy lub system rolek oraz jest chłodzona, korzystnie przy użyciu powietrznego systemu chłodzenia,
- następnie wytłoczyna poddawana jest procesowi cięcia przy użyciu granulatora, korzystnie o geometrii cięcia umożliwiającej rozdzielenie ciętych granulek pomiędzy sobą bez występowanie zjawiska wyrywania włókien z osnowy polimerowej lub nawijana jest na szpule i poddawana granulacji w późniejszym etapie.

Istotą wynalazku jest zastosowanie metody podwójnej modyfikacji biodegradowalnego polimeru, w szczególności polilaktydu, poprzez jednoczesne wprowadzenie do niego napełniacza proszkowego oraz długich włókien bazaltowych w postaci rowingu.

Sposób ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmacnianego długimi włóknami bazaltowymi, polega na tym, że do biodegradowalnego polimeru, korzystnie polilaktydu, podczas procesu wytłaczania (przeprowadzanego znanymi metodami) wprowadza się jednocześnie modyfikator proszkowy, korzystnie pył bazaltowy oraz długie bazaltowe włókno ciągłe, przy czym maksymalna temperatura wytłaczania nie przekracza 250°C. Istotnym jest aby bazaltowe włókno ciągłe wprowadzone było do osnowy polimerowej przy użyciu kątowej lub krzyżowej głowicy powlekającej, korzystnie przy zastosowaniu min. 40 mm długości współwytłaczania przy ciśnieniu min. 2 MPa.

Korzystnym jest kiedy ciągłe włókno przed wprowadzeniem do głowicy wytłaczarskiej poddaje się suszeniu w formie przedmuchiwana za pomocą powietrza, korzystnie o temperaturze powyżej 70°C.

W wariantach sposobu dopuszcza się, że zarówno proszkowy modyfikator jak i włókno bazaltowe poddane są modyfikacji powierzchniowej.

Działania według sposobu mogą korzystać z specyficznych rozwiązań konstrukcyjnych linii wytłaczarskiej. Przykładowo wprowadzanie modyfikatora proszkowego wraz z materiałem polimerowym do leja zasypowego wytłaczarki, może odbywać się za pomocą zautomatyzowanych podajników, korzystnie grawimetrycznych, umieszczonych w strefie zasilania układu uplastyczniającego.

A połączenie głowicy wytłaczarskiej z urządzeniem suszącym poprzez specjalny przewód może umożliwić przedmuchiwanie wiązki włókien za pomocą suchego powietrza.

Wytworzona w procesie wytłaczania wytłoczyna, zawierająca włókno długie i modyfikator proszkowy może zostać poddana procesowi cięcia przy użyciu granulatora lub nawijana jest na szpule i poddawana granulacji w późniejszym etapie.

Sposób według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach.

#### **Przykład 1**

Przy użyciu wytłaczarki polilaktyd poddaje się podwójnej modyfikacji poprzez wprowadzenie do leja zasypowego maszyny, biodegradowalnego granulatu polimerowego oraz pyłu bazaltowego za pomocą zautomatyzowanych podajników, korzystnie grawimetrycznych, umieszczonych w strefie zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki. Następnie uplastyczniony materiał transportowany jest do krzyżowej głowicy wytłaczarskiej przeznaczonej do współwytłaczania lub/i powlekania, o 50 mm drodze przesycania włókna przez polimer, gdzie wprowadzane jest długie włókno bazaltowe w postaci rowingu bezpośrednio z urządzenia suszącego poprzez specjalny przewód, w którym włókno przedmuchiwane jest za pomocą powietrza, korzystnie o temperaturze powyżej 70°C. W kolejnym etapie długie włókna bazaltowe pokrywane są termoplastycznym polilaktydem, a powstająca wytłoczyna zawierająca wewnątrz długie włókno bazaltowe i pył bazaltowy, chłodzona jest przy użyciu odciągu taśmowego wyposażonego w powietrzny system chłodzenia, a następnie poddawana procesowi cięcia przy użyciu granulatora lub nawijana jest na szpule i poddana granulacji w późniejszym etapie. Maksymalna temperatura wytłaczania nie powinna przekroczyć 250°C.

#### **Przykład 2**

Przy użyciu wytłaczarki polilaktyd poddaje się podwójnej modyfikacji poprzez wprowadzenie do leja zasypowego maszyny, granulatu polimerowego oraz silanizowanego pyłu bazaltowego o średniej wielkości cząstek 10,5 µm za pomocą zautomatyzowanych podajników, korzystnie grawimetrycznych, umieszczonych w strefie zasilania układu uplastyczniającego wytłaczarki. Następnie uplastyczniony materiał transportowany jest do krzyżowej głowicy wytłaczarskiej przeznaczonej do powlekania włókien lub/i prętów o długości kanału współwytłaczania 50 mm, gdzie wprowadzane jest długie silanizowane włókno bazaltowe w postaci rowingu bezpośrednio z urządzenia suszącego poprzez specjalny przewód w którym włókno przedmuchiwane jest za pomocą powietrza, korzystnie o temperaturze powyżej 70°C. W kolejnym etapie długie włókna bazaltowe pokrywane są termoplastycznym polilaktydem a powstająca wytłoczyna zawierająca wewnątrz długie włókno bazaltowe i pył bazaltowy, chłodzona jest przy użyciu odciągu taśmowego wyposażonego w powietrzny system chłodzenia, a następnie poddawana procesowi cięcia przy użyciu granulatora lub nawijana jest na szpule i poddana granulacji w późniejszym etapie. Maksymalna temperatura wytłaczania nie powinna przekroczyć 250°C.

### **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmocnianego długimi włóknami, w którym biodegradowalny polimer, korzystnie polilaktyd z dodatkami poddaje się procesowi wytłaczania, a następnie granulacji, **znamienny tym**, że do biodegradowalnego polimeru, korzystnie polilaktydu, podczas procesu wytłaczania wprowadza się jednocześnie modyfikator proszkowy, korzystnie pył bazaltowy oraz długie bazaltowe włókno ciągłe, przy czym maksymalna temperatura wytłaczania nie przekracza 250°C, przy czym bazaltowe włókno ciągłe wprowadza się do osnowy polimerowej przy użyciu kątowej lub krzyżowej głowicy powlekającej, korzystnie przy zastosowaniu min. 40 mm długości współwytłaczania przy ciśnieniu min. 2 MPa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że bazaltowe włókno ciągłe przed wprowadzeniem do głowicy wytłaczarskiej poddaje się suszeniu w formie przedmuchiwania włókna za pomocą osuszonego powietrza, korzystnie o temperaturze powyżej 70°C.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zarówno proszkowy modyfikator jak i włókno bazaltowe są poddane modyfikacji powierzchniowej.