



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 116

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 06 81
(21) PV 4198-81

(51) Int. Cl. C 08 L 23/06
C 08 L 27/06
C 08 L 89/06

(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu ORLITA ALOIS dr.CSc., OTROKOVICE
TKÁČ JOSEF ing.CSc., OTROKOVICE
URBANOVÁ EVA, GOTTWALDOV
ERBEN FRANTIŠEK, GOTTWALDOV

(54) Materiál pro výrobu folií a nebo tvarovaných výrobků z plastů

Vynález se týká problematiky výroby folií a tvarovaných nádobek z plastů, které se po použití rozkládají, ať již v půdě nebo na deponiích. Účelem vynálezu je zvýšit degradabilitu z biodegradability plastových folií a zemědělských nádobek poté, kdy skončila jejich užitná funkce. Uvedeného účelu se podle vynálezu dosahuje tím, že plastu, z nichž jsou fólie z nádobky vyráběny, sestávají ze 40 až 80 hmotnostních procent polyethylenu nebo polyvinylchloridu a 20 až 60 hmotnostních procent biopolymeru s obsahem dusíku v molekule, respektive směsi takových biopolymerů, v případné kombinaci s živočišnými lipidy nebo dřevěnými pilinami. Tyto biopolymery s obsahem dusíku zahrnují bíkovinné látky, které vznikají v kožedělném průmyslu jako odpad, zejména nečiněnou kolagenní hmotou, želatinu, klíhu, hydrolyzáty z nečiněných i činěných odpadů, brusný prach z usní, čísněné postružiny, sušený aktivovaný kal z čistírny koželužských odpadních vod, pepřípadě aktivovaný kal z čistírny městských odpadních vod.

Vynález řeší materiál pro výrobu fólií a/nebo tvarovaných výrobků z plastů, obsahující přísadu látek, které zvyšují degradabilitu a biodegradabilitu plastů.

Obecně je známo, že výrobky z plastických hmot mimo své výborné užitné vlastnosti jsou charakterizovány i tím, že po splnění své funkce přetrvávají dlouhodobě bez zjevné degradace např. na skládkách odpadů ale i v zemědělsky obdělávané půdě apod. Tato vlastnost je typická pro plastické hmoty, poněvadž na rozdíl od přírodních organických látek, nejsou plasty tak snadno degradovány mikroorganismy, tj. nejsou rozkládány systémem enzymů a metabolizovány.

Tato odolnost a houževnatost je na jedné straně výhodnou užitnou vlastností plastických hmot, na druhé straně jsou však hledány možnosti a způsoby jejich vhodné a účinné degradace po splnění užitné funkce. Doposud se pro zvýšení degradace používá jednak fyzikálních metod, spočívajících ve zvýšení degradability přidavkem fotooxidačních a termooxidačních komponent do plastu jako příklad přidavkem oxidů železa, chinonu, dithiokarbamatů a podobně nebo je snaha zvýšit degradabilitu, resp. biodegradabilitu například přidavkem škrobu k plastovému polymeru (Japan Kokai 75,101442).

Nevýhodou některých výše zmíněných přísad je, že sice napomáhají fyzikální degradaci, avšak inhibičním vlivem na rozvoj mikroorganismů brzdí do určité míry následný proces biologické degradace, což je zejména případ dithiokarbamatů z vyšších koncentrací sloučenin železa. V případě škrobu může dále vzrůstat deficit mezi množstvím uhlíkatých látek, které jsou v přebytku a dusíku, kterého je nedostatek.

Uvedené nedostatky řeší materiál pro výrobu fólií a/nebo tvarovaných výrobků z plastů, obsahující přísadu látek, které zvyšují degradabilitu a biodegradabilitu plastů, který podle vynálezu sestává ze 40 až 80 hmotnostních procent polyetylenu nebo polyvinylchloridu, v němž je zamícháno 20 až 60 hmotnostních procent biopolymeru s obsahem dusíku v molekule, respektive směsi takových biopolymerů, v případné kombinaci s živočišnými lipidy nebo dřevěnými pilinami. Účinek podle vynálezu se zvyšuje, když biopolymery s obsahem dusíku v molekule zahrnují bílkovinné látky, které vznikají v kožedělném průmyslu jako odpad, zejména nečiněnou kolagenní hmotu, želatinu, klíč, hydrolyzáty z nečiněných i činěných odpadů, brusný prach z usní, činěné postružiny, sušený aktivovaný kal z čistírny městských odpadních vod.

Technicko-ekonomický účinek vynálezu dlužno spatřovat v tom, že do základních plastů jsou zabudovány přísady, které mají pozitivní vliv jak na fyzikální degradabilitu, probíhající při venkovní expozici plastů, tak na biologickou degradaci, probíhající až už v deponiích odpadů nebo u zemědělských fólií v půdě po skončení jejich užité funkce.

V materiálu podle vynálezu se používá 40 až 80 hmotnostních procent polyetylenu nebo polyvinylchloridu, v němž je zamícháno 20 až 60 hmotnostních procent přísad na bázi biopolymerů s obsahem dusíku, v případné kombinaci s živočišnými lipidy nebo dřevěnými pilinami.

U zmíněných přísad se jedná o přísady na bázi biopolymerů s obsahem dusíku. Například při výrobě zemědělských fólií s řízenou životností jsou jako vhodné přísady bílkovinné látky, které vznikají v kožedělném průmyslu jako odpad při zpracování kůží na useň. Je to jednak nečiněná kolagenová hmota, želatina, klíč, hydrolyzát z činěných i nečiněných odpadů například pod označením hydrolyzát glutinu, případně i brusný prach z usní, respektive činěné postružiny. Jako doplněk lze využít i kožní tuk, který představuje vhodné stimulanty pro rozvoj plísní, respektive i jemně mleté dřevěné piliny.

Vhodným substrátem se jeví i sušený aktivovaný kal z čistírny koželužských odpadních vod, popřípadě aktivovaný kal z čistírny městských odpadních vod. Přídavek těchto komponent je vhodný zejména jako doplněk k použitému bílkovinnému substrátu. Při tomto komplexním doplněku k polymeru plastu dochází k optimálním vlastnostem materiálu. Tak například přidavkem sušeného aktivovaného kalu získá fólie tmavé zbarvení a vysoký sklon k fragmentaci v průběhu venkovní to je sezonní expozice a přidavkem biopolymeru s obsahem dusíku a jiných biogenních prvků se zaručuje vyhovující biologická napadnutelnost tohoto typu fólie.

Z materiálu podle vynálezu lze vyrobit například zemědělskou nebo školkařskou fólii, respektive nádoby, které mimo to, že v průběhu sezonního použití zkřehnou a rozpadávají se, jsou napadány komplexní půdní mikroflorou, která stráví téměř dvě třetiny hmoty výrobku, poněvadž je tvořena přísadou biopolymerů, především bílkovin.

Následujících několik příkladů ilustruje materiálová složení pro fólie či nádoby z plastů s obsahem biopolymerů podle vynálezu.

Příklad 1

Při přípravě technologické směsi, to je při zpracovávání v hnětiči, bylo smícháno 8 kg polyetylenového polymeru včetně změkčovadel a dalších technologicky vhodných přísad, s jedním kilogramem jemně rozemletého nečiněného kožního prášku a jedním kilogramem jemně mletých dřevěných pilin, tedy dřevní moučky. Směs byla míchána při teplotě kolem 180°C po dobu asi 15 minut, kdy došlo k jejímu roztavení a zhomogenizování.

Folie vyrobená z této směsi byla napadena mikroflorou již v průběhu venkovní expozice v údobí od května do října. Původně průhledná fólie nabývala postupně matného vzhledu, její povrch zdrsňel a ztrácela se její pevnost. V další sezoně pokračoval její biologický rozpad progresivně.

Příklad 2

Ve válcovém hnětiči bylo homogenizováno 6 kg technologické směsi polyvinylchloridu, k němuž byly přidány 4 kg práškového klišu. Směs byla míchána a homogenizována a po roztavení zpracována známým způsobem na fólii a lisováním upravena do tvaru školkařských nádobek. Do těchto školkařských nádobek byla vložena zemina. Ve styku s tímto substrátem a s mikroflorou došlo během expozice od března do listopadu ke zkřehnutí a postupnému rozlamování nádobkové hmoty.

Příklad 3

Za podmínek uvedených v příkladu 1 bylo ke 40 kg technologické směsi polyetylenového polymeru přidáno 30 kg rozemletého, sušeného aktivovaného kalu z čistírny koželužských odpadních vod a 30 kg práškové technické želatiny. Fólie vyrobená ze směsi obsahující aktivovaný kal má tmavé zbarvení. Tato fólie byla vystavena atmosférickému působení za podmínek uvedených v příkladu 1; byla intenzivně napadána mikroorganismy, maximálně křehla a rozpadla se na fragmenty, které byly dále napadány mikroorganismy, obsaženými v zemině. Fólie s obsahem sušeného aktivovaného kalu patří všeobecně k nejvíce degradabilním ze skupiny fólií podle vynálezu.

Příklad 4

Za podmínek uvedených v příkladu 1, tedy v průběhu zpracovávání polyetylenového polymeru v hnětiči, bylo k 50 kg technologické směsi navíc přidáno 25 kg práškového hydrolyzátu z nečiněných a vyčiněných kožních odpadů, tzv. hydrolyzát Glutinu. Při podrobení expozici podle příkladu 1 se chovala fólie shodným způsobem.

Příklad 5

Za podmínek uvedených v příkladu 1 byla v hnětiči zhomogenizována technologická směs polyetylenového polymeru v množství 40 kg s 25 kg práškového klišu, 25 kg práškového, sušeného aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod, za současného přilévání 10 kg kožního tuku ve formě tekutiny do hnětiče.

Výsledná fólie podle tohoto příkladu se chovala analogicky s fólií podle příkladu 3.

V tabulkách jsou přehledně shrnuty výsledky některých srovnávacích měření u polyetylenových fólií a u polyetylenových fólií s přísadami podle vynálezu.

Tab. 1 Přírůstky karbonylových skupin zjištěné IR spektrofotometrií u fólií z polyetylenu s degradabilními přísadami v přirozených povětrnostních podmínkách /jako $\Delta A.s^{-1}$, t.j. podíl absorbance při 1710 cm^{-1} a tloušťky fólie v mm/.

exposice		Polyetylenová folie (100 hmotnostních dílů)			
dní	kJ.cm^{-1}	bez přísad	10 želatina	10 kožní prášek + 10 aktivovaný kal	10 želatina + 10 aktivovaný kal + $0,3\text{ Fe}_2\text{O}_3$
			hmotnostní díly		
48	90	0,375	0,50	0,41	1,07
80	159	0,930	1,47	1,78	--
137	255	2,720	3,04	5,08	5,25
175	300	3,360	4,16	6,00	--
tloušťka mm		0,155	0,160	0,135	0,190

Přírůstek karbonylových skupin v makromolekule polyetylenové fólie s přidavkem biopolymerů podle vynálezu dokládá dosažení vyššího oxidačního stupně polymeru během expozice v povětrnostních podmínkách a tak charakterizuje, ve srovnání se vzorkem bez přidavků, vyšší sklon fólie k degradabilitě.

- 6 -

Tab. 2 Tažnost vzorků a biologická napadnutelnost po expozici v atmosférické stanici

exposice dní	Vzorek, tj. polyetylenová fólie /100 hmotnost. dílů/ bez přísad					
	10 škrob	10 žela tina	50 klíh+ 5 kožní tuk	60 želatina + 40 aktivovaný kal	50 klíh+ 50 aktivovaný kal + 10 kožní tuk	
	hmotnostní díly					
	tažnost v %					
0	556	nebylo stanoveno	178	84	33	45
150	84		9	Příliš křehké, nelze stanovit		
	Biologická napadnutelnost /porost povrchu fólie plísňemi/					
0	do 5 %	do 10 %	zcela porost- lé "	zcela porost- lé "	zcela po- rostlé "	zcela porostlé "
150	do 10 %	do 20 %	zcela porost- lé "	zcela porost- lé "	zcela po- rostlé "	zcela porostlé "

Mimoto dochází u fólie se škrobem jenom k vyhledávání zrníček škrobu na povrchu fólie a biodegradace neprostupuje do hloubky.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Materiál pro výrobu fólií a/nebo tvarovaných výrobků z plastů, obsahující přísadu látek, které zvyšují degradabilitu a biodegradabilitu plastů, vyznačený tím, že sestává ze 40 až 80 hmotnostních dílů polyetylenu nebo polyvinylchloridu, v němž je zamícháno 20 až 60 hmotnostních dílů bílkovinné látky, které vznikají v kožedělném průmyslu jako odpad, zejména nečiněné kolagenní hmoty, želatiny, klišu, hydrolyzátu z nečiněných i činěných odpadů, brusného prachu z usní, činěných postružin, sušeného aktivovaného kalu z čistírny koželužských odpadních vod, popřípadě aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod, respektive směsi takových bílkovinných látek, v případné kombinaci s živočišnými lipidy nebo dřevěnými pilinami.