

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233575**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421336**

(22) Data zgłoszenia: **19.04.2017**

(51) Int.Cl.
C08L 67/02 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania elastycznego biotworzywa spienionego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
22.10.2018 BUP 22/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT
INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

RAFAŁ MALINOWSKI, Raciążek, PL
KATARZYNA JANCZAK,
Jabłonowo Pomorskie, PL
ANETA RASZKOWSKA-KACZOR, Toruń, PL
TOMASZ ŻUK, Toruń, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michalak

PL 233575 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznego biotworzywa spienionego, przeznaczonego głównie jako nowy materiał stosowany w budownictwie lub rolnictwie, a także jako materiał opakowaniowy lub ochronny wyrobów meblarskich, codziennego użytku, części przemysłu samochodowego, maszynowego, elektronicznego i narzędziowego.

W roku 2014 światowa produkcja tworzyw polimerowych przekroczyła poziom 300 mln ton i ciągle rośnie. Wynika to z coraz większego zapotrzebowania konsumentów na wyroby z tworzyw polimerowych, coraz większych zdolności produkcyjnych linii technologicznych, a także poszukiwania nowych tworzyw i materiałów o innowacyjnych właściwościach. Jest to jednakże powodem wzrastających problemów z recyklingiem tych tworzyw i ochroną środowiska naturalnego. Dlatego coraz częściej poszukuje się alternatywnych tworzyw polimerowych lub innych materiałów, które mogłyby ograniczyć lub wyeliminować te problemy. Do takich należą m.in. biotworzywa, tj. tworzywa biodegradowalne i/lub pozyskiwane z surowców odnawialnych, a głównie te biodegradowalne, które jednakże w wielu zastosowaniach muszą być dodatkowo modyfikowane z wykorzystaniem procesów fizycznych i/lub chemicznych.

Znany jest z opisu nr WO 2011153653 A1 biodegradowalny elastyczny materiał spieniony i sposób jego wytwarzania, przeznaczony do przemysłu obuwniczego, wytwarzany z kompozycji dowolnego rodzaju skrobi, a korzystnie skrobi kukurydzianej lub ziemniaczanej, polimeru biodegradowalnego, w tym alifatyczno-aromatycznego oraz plastyfikatora na bazie cytrynianu tributyłu, cytrynianu acetylotributyłu i ich mieszanin, zawierający również spieniające składniki dodatkowe w postaci mikrosfer ulegających fizycznemu rozszerzaniu. W opisie tym stwierdzono, że mikrosfery w ilości od 10% do 13% wagowych całej kompozycji zawierające jako czynnik rozprężający izooktan oraz izobutan są korzystne w procesie spieniania wyżej wymienionej kompozycji, przy czym gęstość materiału polimerowego uzyskanego w procesie wtryskiwania kompozycji z speniaczem jest zredukowana o co najmniej 50%.

Znany jest z opisu patentowego nr CN101386685 A sposób wytwarzania spienionego materiału na bazie alifatyczno-aromatycznego polimeru biodegradowalnego, polegający na fizycznym wprowadzeniu do jego osnowy polimerowej dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym oraz w warunkach zmiennych temperatury i ciśnienia.

Znany jest z opisu patentowego nr CN102229707 A sposób wytwarzania spienionego poli(adypinianu-ko-tereftalanu butylenu) polegający na fizycznym spienieniu zmodyfikowanego za pomocą wydłużaczy łańcuchów polimerowych, a głównie nadtlenkowych związków chemicznych korzystnie takich jak nadtlenku dikumylu, nadtlenku benzoilu, nadtlenku di-t-butyłu, nadtlenku laurylu lub nadtlenku 2,5-dimetylo-2,5-di-t-butylo heksanu, poli(adypinianu-ko-tereftalanu butylenu) poprzez zastosowanie dwutlenku węgla. Według opisu spienianie materiału przebiega również w obecności środków nukleujących, przeciwutleniających, zmniejszających palność, plastyfikatorów lub barwników, a wytworzony materiał charakteryzuje się gęstością od 0,039 g/cm³ do 0,12 g/cm³ oraz średnią średnicą porów od 10 μm do 100 μm.

Znany jest z opisu patentowego nr US5272181 A sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału spienionego polegający na wymieszaniu skrobi szczepionej kopolimerem z drugim rodzajem skrobi, a następnie dodaniu od 10% do 50% wody w postaci ciekłej lub gazowej jako czynnika porotwórczego i przetworzeniu takiej mieszaniny z wykorzystaniem wyciśkarki jednoślismakowej wyposażonej w głowicę, w której następuje rozprężenie mieszaniny z powstawaniem struktury spienionej.

Znana jest z opisu patentowego nr US9522985 B2 pianka poliestrowa elastomerowa wytwarzana w procesie impregnacji pod wysokim ciśnieniem gazem obojętnym, korzystnie dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym, charakteryzująca się strukturą półotwartych lub częściowo zamkniętych komórek, przy czym całkowicie zamknięte ugrupowania komórek stanowią nie więcej niż 40% masy pianki o gęstości od 0,03 g/cm³ do 0,3 g/cm³.

Znana jest również z opisu patentowego nr US20130011657 A1 elastyczna pianka poliestrowa wytwarzana z elastomeru poliestrowego o temperaturze topnienia od 180°C do 240°C metodą fizyczną przy użyciu gazu obojętnego, korzystnie dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Pianka posiada strukturę komórkową o średnicy komórek od 10 μm do 100 μm oraz gęstość pozorną od 0,01 g/cm³ do 0,20 g/cm³.

Sposób wytwarzania elastycznego biotworzywa spienionego według wynalazku charakteryzuje się tym, że w etapie pierwszym będący elastycznym biotworzywem poli(adypinian-ko-tereftalan buty-

lenu) (PBAT) w postaci granulatu o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 65 kDa, temperaturze topnienia fazy krystalicznej do 122°C oraz masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia do 10 g/10 min mierzonym w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, korzystnie promieniowaniu elektronowemu o dawkach w zakresie od 20 kGy do 100 kGy, przy czym dawka jednorazowa nie jest większa niż 20 kGy, przez co zwiększa się lepkość granulatu PBAT, a tym samym zwiększa się wagowo średni ciężar cząsteczkowy do 150 kDa i temperaturę topnienia fazy krystalicznej do 125°C, a także zmniejsza się masowy wskaźnik (MFR) szybkości płynięcia z 10 g/10 min do 4 g/10 min mierzony w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, natomiast w etapie drugim PBAT poddaje się modyfikacji chemicznej poprzez dodanie do napromienionego w etapie pierwszym PBAT egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$, w postaci proszku w ilości od 1% do 4% wagowych na 100% wagowych mieszaniny granulatu PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego, po czym mieszaninę napromienionego PBAT wraz z dodanym egzotermicznym speniaczem chemicznym 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) wprowadza się przy użyciu dozownika wolumetrycznego do strefy zasilania wylączarki ślimakowej, korzystnie wylączarki jedno-ślimakowej wyposażonej w ślimak o długości $L/D=25$, średnicy $D=19$ mm, z końcówką mieszającą i o zredukowanej objętości kanału uplastyczniającego 3:1, przy czym proces uplastyczniania napromienionego PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) prowadzi się w temperaturach stref grzewczych cylindra wylączarki i głowicy wynoszących odpowiednio od 120, 125, 165 i 140°C do 130, 135, 175 i 160°C przy stałej prędkości obrotowej ślimaka ustalonej w zakresie od 40 min^{-1} do 100 min^{-1} , przy czym w układzie uplastyczniającym wylączarki mieszaninę napromienionego PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) poddaje się intensywnemu homogenizowaniu oraz działaniu sił ścinających i ciepła w wyniku czego następuje rozkład cieplny egzotermicznego spieniacza chemicznego z wytworzeniem mieszaniny gazów, głównie azotu i pary wodnej, tworzących sprężone mikropęcherze równomiernie rozprowadzone w osnowie napromienionego elastycznego biotworzywa PBAT, które z kolei rozprężają się po wyjściu z głowicy wylączarki tworząc strukturę spienioną, którą następnie chłodzi się w temperaturze poniżej 22°C.

Grubość warstwy napromienianego poli(adypinian-ko-tereftalanu butylenu) (PBAT) nie przekracza 20 mm.

Wytworzone sposobem według wynalazku elastyczne biotworzywo spienione składające się z: elastycznego biotworzywa poli(adypinianu-ko-tereftalanu butylenu) (PBAT) i egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$ charakteryzuje się zredukowaną gęstością o około 40% w stosunku do elastycznych biotworzyw niespienionych, dobrymi właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do ich zredukowanej gęstości oraz większą sprężystością. Sposób wytwarzania elastycznego biotworzywa spienionego według wynalazku umożliwia również zmniejszenie kosztów wytwarzania nowych materiałów, gdyż oprócz środków spieniających nie są stosowane jakiegokolwiek inne składniki dodatkowe, a szczególnie tzw. wydłużacze łańcuchów polimerowych zwiększające lepkość tworzywa, takie jak te występujące pod nazwami handlowymi: CESA, Joncryn lub Biostrength. Zmiana lepkości elastycznego biotworzywa następuje wyłącznie w wyniku działania wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego, korzystnie promieniowania elektronowego, które w zależności od wielkości zastosowanej dawki zwiększa lepkość tworzywa wyrażoną zmniejszającą się szybkością jego płynięcia w ujęciu masowym, w zakresie od 10% do 55%. Możliwość zmiany lepkości elastycznego biotworzywa w wyniku jego napromieniania zapewnia kontrolę struktury komórkowej spienionego materiału i jego ostatecznych właściwości użytkowych.

P r z y k ł a d 1. Elastyczne biotworzywo jako poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu) (PBAT) w postaci granulatu, o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 65 kDa, temperaturze topnienia fazy krystalicznej 122°C oraz masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 9,9 g/10 min mierzonym w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, poddaje się w etapie pierwszym działaniu wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego, a konkretnie promieniowania elektronowego o dawce 20 kGy zwiększającego jego lepkość, a tym samym wagowo średni ciężar cząsteczkowy do 84 kDa i temperaturę topnienia fazy krystalicznej do 123°C, a także zmniejszającego masowy wskaźnik (MFR) szybkości płynięcia do 8,7 g/10 min mierzony w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, przy czym grubość warstwy napromienianego elastycznego biotworzywa wynosi 20 mm. W etapie drugim dodaje się do niego egzotermiczny speniacz chemiczny 4,4'-oksybis(hydrazidu

benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$, w postaci proszku w ilości 1% wagowego na 100% wagowych mieszaniny granulatu PBAT i egzotermicznego spieniacza. Następnie mieszaninę obu składników, tj. napromienionego elastycznego biotworzywa i egzotermicznego spieniacza chemicznego wprowadza się przy użyciu dozownika wolumetrycznego do strefy zasilania wytłaczarki jednoślimakowej wyposażonej w ślimak o długości $L/D=25$, średnicy $D=19$ mm, z końcówką mieszającą i o zredukowanej objętości kanału uplastyczniającego 3:1, w której układzie uplastyczniającym poddaje się ją intensywnemu homogenizowaniu oraz działaniu sił ścinających i ciepła. Proces uplastyczniania prowadzi się w temperaturach stref grzewczych cylindra wytłaczarki i głowicy wynoszących odpowiednio 120, 125, 165 i 140°C, przy stałej prędkości obrotowej ślimaka wynoszącej 40 min⁻¹, wskutek czego następuje rozkład cieplny egzotermicznego spieniacza chemicznego z wytworzeniem mieszaniny gazów, głównie azotu i pary wodnej, tworzących sprężone mikropęcherze równomiernie rozprowadzone w osnowie polimerowej elastycznego biotworzywa PBAT, które to mikropęcherze po wyjściu z głowicy wytłaczarki ślimakowej rozprężają się tworząc strukturę spienioną elastycznego biotworzywa, które jest chłodzone na odciągu taśmowym przy użyciu nadmuchu zimnego powietrza o temperaturze 18°C.

P r z y k ł a d 2. Elastyczne biotworzywo jako poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu) (PBAT) w postaci granulatu, o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 65 kDa, temperaturze topnienia fazy krystalicznej 122°C oraz masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 9,9 g/10 min mierzonym w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, poddaje się w etapie pierwszym działaniu wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego, a konkretnie promieniowania elektronowego o dawce 60 kGy zwiększającego jego lepkość, a tym samym wagowo średni ciężar cząsteczkowy do 114 kDa i temperaturę topnienia fazy krystalicznej do 123°C, a także zmniejszającego masowy wskaźnik (MFR) szybkości płynięcia do 5,5 g/10 min mierzony w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, przy czym grubość warstwy napromienianego elastycznego biotworzywa wynosi 20 mm. W etapie drugim dodaje się do niego egzotermiczny speniacz chemiczny 4,4'-oksybis(hydrazidu benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$, w postaci proszku, w ilości 2,5% wagowego na 100% wagowych mieszaniny granulatu PBAT i egzotermicznego spieniacza. Następnie mieszaninę obu składników, tj. napromienionego elastycznego biotworzywa i egzotermicznego spieniacza chemicznego wprowadza się przy użyciu dozownika wolumetrycznego do strefy zasilania wytłaczarki jednoślimakowej wyposażonej w ślimak o długości $L/D=25$, średnicy $D=19$ mm, z końcówką mieszającą i o zredukowanej objętości kanału uplastyczniającego 3:1, w której układzie uplastyczniającym poddaje się ją intensywnemu homogenizowaniu oraz działaniu sił ścinających i ciepła. Proces uplastyczniania prowadzi się w temperaturach stref grzewczych cylindra wytłaczarki i głowicy wynoszących odpowiednio 125, 130, 170 i 150°C, przy stałej prędkości obrotowej ślimaka wynoszącej 60 min⁻¹, wskutek czego następuje rozkład cieplny egzotermicznego spieniacza chemicznego z wytworzeniem mieszaniny gazów, głównie azotu i pary wodnej, tworzących sprężone mikropęcherze równomiernie rozprowadzone w osnowie polimerowej elastycznego biotworzywa PBAT, które to mikropęcherze po wyjściu z głowicy wytłaczarki ślimakowej rozprężają się tworząc strukturę spienioną elastycznego biotworzywa, które jest chłodzone na walcach termostatowanych w temperaturze 10°C.

P r z y k ł a d 3. Elastyczne biotworzywo jako poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu) (PBAT) w postaci granulatu, o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 65 kDa, temperaturze topnienia fazy krystalicznej 122°C oraz masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia 9,9 g/10 min mierzonym w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, poddaje się w etapie pierwszym działaniu wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego, a konkretnie promieniowania elektronowego o dawce 100 kGy zwiększającego jego lepkość, a tym samym wagowo średni ciężar cząsteczkowy do 143 kDa i temperaturę topnienia fazy krystalicznej do 124°C, a także zmniejszającego masowy wskaźnik (MFR) szybkości płynięcia do 4,3 g/10 min mierzony w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, przy czym grubość warstwy napromienianego elastycznego biotworzywa wynosi 20 mm. W etapie drugim dodaje się do niego egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazidu benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{14}O_5N_4S_2$, w postaci proszku, w ilości 4% wagowych na 100% wagowych mieszaniny granulatu PBAT i egzotermicznego spieniacza. Następnie mieszaninę obu składników, tj. napromienionego elastycznego biotworzywa i egzotermicznego spieniacza chemicznego wprowadza się przy użyciu dozownika wolumetrycznego do strefy zasilania wytłaczarki jednoślimakowej wyposażonej w ślimak o długości $L/D=25$, średnicy $D=19$ mm, z końcówką mieszającą i o zredukowanej objętości kanału uplastyczniającego 3:1, w której układzie uplastyczniającym poddaje się ją intensywnemu homogenizowaniu oraz działaniu sił ścinających i ciepła. Proces upla-

styczniania prowadzi się w temperaturach stref grzewczych cylindra wytłaczarki i głowicy wynoszących odpowiednio 130, 135, 175 i 160°C, przy stałej prędkości obrotowej ślimaka wynoszącej 100 min⁻¹, wskutek czego następuje rozkład cieplny egzotermicznego spieniacza chemicznego z wytworzeniem mieszaniny gazów, głównie azotu i pary wodnej, tworzących sprężone mikropęcherze równomiernie rozprowadzone w osnowie polimerowej elastycznego biotworzywa PBAT, które to mikropęcherze po wyjściu z głowicy wytłaczarki ślimakowej rozprężają się tworząc strukturę spienioną elastycznego biotworzywa, które jest chłodzone na walcach termostатовanych w temperaturze 8°C.

Chociaż wynalazek został objaśniony za pomocą wybranych przykładów realizacji, to jest zrozumiałe, że możliwe są jego modyfikacje, ograniczające się do zawartej istoty ujawnionej w opisie i zastrzeżeniach patentowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznego biotworzywa spienionego, **znamienny tym**, że w etapie pierwszym będący elastycznym biotworzywem poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu) (PBAT) w postaci granulatu, o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 65 kDa, temperaturze topnienia fazy krystalicznej do 122°C oraz masowym wskaźniku (MFR) szybkości płynięcia do 10 g/10 min mierzonym w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, poddaje się fizyczno-chemicznej modyfikacji poprzez jego napromienianie za pomocą wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego, korzystnie promieniowaniu elektronowemu o dawkach w zakresie od 20 kGy do 100 kGy, przy czym dawka jednorazowa nie jest większa niż 20 kGy, przez co zwiększa się lepkość granulatu PBAT, a tym samym zwiększa się wagowo średni ciężar cząsteczkowy do 150 kDa i temperaturę topnienia fazy krystalicznej do 125°C, a także zmniejsza się masowy wskaźnik (MFR) szybkości płynięcia z 10 g/10 min do 4 g/10 min mierzony w temperaturze 190°C i pod obciążeniem 2,16 kg, natomiast w etapie drugim PBAT poddaje się modyfikacji chemicznej poprzez dodanie do napromienionego w etapie pierwszym PBAT egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) o wzorze sumarycznym C₁₂H₁₄O₅N₄S₂, w postaci proszku w ilości od 1% do 4% wagowych na 100% wagowych mieszaniny granulatu PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego, po czym mieszaninę napromienionego PBAT wraz z dodanym egzotermicznym speniaczem chemicznym 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) wprowadza się przy użyciu dozownika wolumetrycznego do strefy zasilania wytłaczarki ślimakowej, korzystnie wytłaczarki jednoślismakowej wyposażonej w ślimak o długości L/D=25, średnicy D=19 mm, z końcówką mieszającą i o zredukowanej objętości kanału uplastyczniającego 3:1, przy czym proces uplastyczniania napromienionego PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego prowadzi się w temperaturach stref grzewczych cylindra wytłaczarki i głowicy wynoszących odpowiednio od 120, 125, 165 i 140°C do 130, 135, 175 i 160°C, przy stałej prędkości obrotowej ślimaka ustalonej w zakresie od 40 min⁻¹ do 100 min⁻¹, przy czym w układzie uplastyczniającym wytłaczarki mieszaninę napromienionego PBAT i egzotermicznego spieniacza chemicznego 4,4'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu) poddaje się intensywnemu homogenizowaniu oraz działaniu sił ścinających i ciepła w wyniku czego następuje rozkład cieplny egzotermicznego spieniacza chemicznego z wytworzeniem mieszaniny gazów, głównie azotu i pary wodnej, tworzących sprężone mikropęcherze równomiernie rozprowadzone w osnowie napromienionego elastycznego biotworzywa PBAT, które z kolei rozprężają się po wyjściu z głowicy wytłaczarki tworząc strukturę spienioną, którą następnie chłodzi się w temperaturze poniżej 22°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że grubość warstwy napromienianego poli(adypinian-ko-tereftalanu butylenu) (PBAT) nie przekracza 20 mm.

