

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244175 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435891**

(22) Data zgłoszenia: **2020.11.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.05.09 BUP 19/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAŁGORZATA LATOS-BRÓZIO, Julianów, PL

ANNA MASEK, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja polimerowa na bazie termoplastycznego polimeru biodegradowalnego

PL 244175 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polimerowa na bazie termoplastycznego polimeru biodegradowalnego, przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na utlenianie oraz podwyższonej odporności na czynniki powodujące ich degradację wywołaną utlenianiem.

Materiały polimerowe podczas przetwórstwa i użytkowania narażone są na działanie czynników degradujących, takich jak podwyższona temperatura, promieniowanie UV i obecność tlenu. Aby zapobiec niekorzystnym zjawiskom utleniania i degradacji do kompozycji polimerowych dodaje się stabilizatory. Do stabilizacji polimerów w praktyce przemysłowej zwykle stosuje się fenolowe przeciwutleniacze z zawadą przestrzenną i wtórne stabilizatory typu fosforowego lub siarkowego. Ze względu na możliwy negatywny wpływ fenolowych przeciwutleniaczy na zdrowie człowieka i stan środowiska naturalnego, coraz większym zainteresowaniem cieszy się stosowanie związków pochodzenia naturalnego jako zamienników tradycyjnych stabilizatorów polimerów.

Z opisu patentowego PL 234165 znane jest zastosowanie naturalnego przeciwutleniacza z grupy polifenoli w postaci kwasów hydroksycynamonowych, jak kwas ferulowy, kwas kofeinowy lub kwas kawowy, jako substancji przeciwstarzeniowej w kompozycji polimerowej na bazie kauczuku etylenowo-norbornenowego.

Z opisu patentowego PL 234166 B1 znane jest zastosowanie naturalnego przeciwutleniacza z grupy polifenoli w postaci kwasów hydroksycynamonowych, jak kwas ferulowy, kofeinowy i kawowy, jako substancji przeciwstarzeniowej w kompozycji poliestrowej na bazie poliestru alifatycznego, jak polilaktyd lub polihydroksyalkanian.

Ponadto z opisu patentowego PL434271 znane jest zastosowanie naturalnego przeciwutleniacza z grupy obejmującej kwas cynamonowy oraz kwas waniliowy jako substancji przeciwstarzeniowej w kompozycji polimerowej na bazie polilaktydu lub skrobi termoplastycznej.

Celem wynalazku jest opracowanie składu nowej prośrodowiskowej kompozycji polimerowej na bazie termoplastycznego polimeru biodegradowalnego, o podwyższonej odporności na utlenianie oraz podwyższonej odporności na czynniki powodujące jej degradację wywołaną utlenianiem, w porównaniu z polimerem biodegradowalnym stosowanym w tej kompozycji.

Kompozycja polimerowa na bazie termoplastycznego polimeru biodegradowalnego, zawierająca naturalny przeciwutleniacz, **według wynalazku** jako bazę polimerową zawiera polilaktyd lub polihydroksymaślan, zaś jako naturalny przeciwutleniacz kwas bursztynowy w ilości 0,5–2 części wagowych na 100 części wagowych polimeru. Kompozycja zawiera korzystnie 1–2 części wagowych kwasu bursztynowego na 100 części wagowych polimeru.

Wyroby z kompozycji według wynalazku charakteryzują się podwyższoną odpornością na utlenianie, podwyższoną odpornością na czynniki powodujące ich degradację wywołaną utlenianiem oraz mniejszym negatywnym wpływem na środowisko naturalne, w porównaniu z wyrobami z samego polimeru biodegradowalnego stosowanego w tej kompozycji. Kwas bursztynowy stosowany w kompozycji według wynalazku jest łatwiej dostępny i użycie jego jest bardziej ekonomiczne niż kwasów pochodzenia naturalnego stosowanych w znanych kompozycjach na bazie polimerów biodegradowalnych.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady. Części podane w przykładach oznaczają części wagowe.

Przykład 1

Przygotowano kompozycję o składzie:

polilaktyd (PLA) –	100 części,
kwas bursztynowy	1 część.

Próbkę kompozycji polimerowej wytlóczono za pomocą wylóczarki jednoślindakowej w temperaturze 180°C i przeprowadzono pomiar stabilności termicznej otrzymanego kompozytu za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC1. Badaną próbkę poddano chłodzeniu, a następnie ogrzewaniu w zakresie temperatury od 0 do 350°C. Na podstawie pomiarów wyznaczono temperaturę zeszklenia, temperaturę topnienia fazy krystalicznej, temperaturę krystalizacji oraz temperaturę utleniania kompozytu.

Przykład 2

Przygotowano kompozycję o składzie:

PLA –	100 części,
kwas bursztynowy –	2 części.

Dalej postępowano jak w przykładzie 1.

Przykład 3

Przygotowano kompozycję o składzie:

polihydroksymaślan (PHB) – 100 części,
kwas bursztynowy – 1 część.

Próbkę kompozycji polimerowej wytłoczono za pomocą wyciarki jednoślizkowej w temperaturze 160°C. Pomiar stabilności termicznej kompozytu wykonano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC1. Badaną próbkę poddano chłodzeniu, a następnie ogrzewaniu w zakresie temperatury od 0 do 300°C. Na podstawie pomiarów wyznaczono temperaturę zeszklenia, temperaturę topnienia fazy krystalicznej, temperaturę krystalizacji oraz temperaturę utleniania kompozytu.

Przykład 4

Przygotowano kompozycję o składzie:

PHB – 100 części,
kwas bursztynowy – 2 części.

Dalej postępowano jak w przykładzie 3.

W poniższej tabeli zestawiono wyniki analizy stabilności termicznej, wykonanej metodą DSC próbek wyrobów otrzymanych w przykładach 1–4. Wyznaczono następujące parametry: T_g – temperatura zeszklenia, T_{cc} – temperatura krystalizacji, T_m – temperatura topnienia, T_o – temperatura utleniania (początek piku). Odporność na utlenianie polimeru jest tym większa im wyższa jest temperatura utleniania (początek piku utleniania).

W tabeli tej podano także dla porównania T_g , T_{cc} , T_m i T_o samego PLA i samego PHB, bez dodatku kwasu bursztynowego.

Tabela

<i>Próbka</i>	<i>T_g [°C]</i>	<i>T_{cc} [°C]</i>	<i>T_m [°C]</i>	<i>T_o [°C]</i>
PLA	58,5	108,8	145,4	226,5
PLA/1 część wagowa kwasu bursztynowego	57,3	106,8	145,1	240,9
PLA/2 części wagowe kwasu bursztynowy 2 części wagowe	56,5	109,5	144,9	239,8
PHB	36,7	76,7	1) 127,8 2) 156,6	199,2
PHB/1 część wagowa kwasu bursztynowego	41,4	77,7	1) 124,5 2) 157,1	240,9
PHB/2 części wagowe kwasu bursztynowego	37,5	75,7	1) 121,7 2) 150,9	242,8

Dodatek kwasu bursztynowego nie wpłynął znacząco na zmiany temperatur zeszklenia, krystalizacji i topnienia obydwu polimerów. Próbki wykonane na bazie PHB posiadały dwie temperatury topnienia T_m , co jest typowe dla tego polimeru. Wyroby z kompozycji zawierających PLA i PHB charakteryzowały się wyraźnie podwyższoną temperaturą utleniania T_o . Próbki z kompozycji PLA/kwas bursztynowy, zawierające 1–2 części wagowych naturalnego stabilizatora, posiadały T_o wyższą o około 14°C od próbki referencyjnej samego PLA. Materiały wykonane z kompozycji na bazie PHB/kwas bursztynowy, zawierające 1–2 części wagowych kwasu, charakteryzowały się temperaturą utleniania wyższą o odpowiednio 41,7°C i 43,6°C. Wyraźnie wyższe temperatury utleniania T_o próbek z kompozycji zawierających PLA i PHB oraz kwas bursztynowy świadczą o podwyższonej odporności próbek z tych kompozycji na utlenianie, a co za tym idzie podwyższonej odporności na czynniki powodujące ich degradację wywołaną ich utlenianiem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja polimerowa na bazie termoplastycznego polimeru biodegradowalnego, zawierająca naturalny przeciwutleniacz, **znamienna tym**, że jako bazę polimerową zawiera polilaktyd lub polihydroksymaślan, zaś jako naturalny przeciwutleniacz zawiera kwas bursztynowy w ilości 0,5–2 części wagowych na 100 części wagowych polimeru.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 1–2 części wagowych kwasu bursztynowego na 100 części wagowych polimeru.