

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243600 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434271**

(22) Data zgłoszenia: **2020.06.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.13 BUP 37/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.18 WUP 38/2023**

(51) MKP:

**C08L 67/04** (2006.01)

**C08L 3/02** (2006.01)

**C08K 5/09** (2006.01)

**C08K 5/13** (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:

**Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL**

(54) Tytuł:

**Termoplastyczna kompozycja polimerowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na utlenianie i działanie czynników środowiskowych**

**PL 243600 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest termoplastyczna kompozycja polimerowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na utlenianie i działanie czynników środowiskowych na bazie biodegradowalnych termoplastów z grupy obejmującej polilaktyd – PLA i skrobię termoplastyczną – TPS.

Podwyższona temperatura, siły ścinające, promieniowanie UV i ilość dostępnego tlenu są głównymi czynnikami wywołującymi degradację podczas procesu przetwarzania i użytkowania polimerów. W celu zapobiegania niekorzystnym zjawiskom degradacji do materiałów polimerowych dodaje się stabilizatory. W praktyce przemysłowej zwykle stosowane są fenolowe przeciwutleniacze z zawadą przestrzenną oraz wtórne stabilizatory typu fosforowego lub siarkowego. Wpływ tradycyjnych fenolowych stabilizatorów na zdrowie człowieka i środowisko naturalne, może być negatywny, dlatego coraz większym zainteresowaniem cieszy się możliwość zastosowania naturalnych przeciwutleniaczy jako potencjalnych stabilizatorów polimerów.

Z opisu patentowego PL 234 166 B1 znane jest zastosowanie naturalnych kwasów fenolowych z grupy kwasów hydroksycynamonowych (kwas ferulowy i kwas kawowy) jako substancji przeciwstarzeniowych w kompozycjach poliestrowych przeznaczonych na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na działanie promieniowania UV, sporządzonych na bazie poliestrów alifatycznych – polihydroksyalkanianu i polilaktydu.

Ponadto z opisu patentowego PL 234 165 B1 znane jest zastosowanie kwasów hydroksycynamonowych, tj. kwasu ferulowego, kwasu kofeinowego oraz kwasu kawowego jako substancji przeciwstarzeniowych w kompozycjach elastomerowych przeznaczonych na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na działanie promieniowania UV, wykonanych na bazie kauczuku etylenowo-norborneowego.

Zgodnie z zasadami zielonej chemii powinno się dążyć do wyeliminowania wszystkich toksycznych dodatków z technologii polimerów oraz zastąpienia ich efektywnymi, przyjaznymi środowisku związkami, najlepiej pochodzenia naturalnego.

Celem wynalazku jest opracowanie proekologicznej termoplastycznej kompozycji polimerowej o podwyższonej odporności na utlenianie i działanie czynników środowiskowych.

Istotą wynalazku jest termoplastyczna kompozycja polimerowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na utlenianie i działanie czynników środowiskowych, zawierająca termoplastyczny polimer biodegradowalny oraz substancję przeciwstarzeniową, charakteryzującą się tym, że jako substancję przeciwstarzeniową zawiera naturalny przeciwutleniacz z grupy naturalnych kwasów fenolowych obejmującej kwas cynamonowy oraz kwas waniliowy, w ilości od 0,5–4 części wagowych na 100 części wagowych polimeru, zaś jako termoplastyczny polimer biodegradowalny zawiera polimer z grupy obejmującej polilaktyd oraz skrobię termoplastyczną. Korzystnie przeciwutleniacz z grupy kwasów fenolowych występuje w ilości 1 części wagowej na 100 części wagowych polimeru.

Kompozycja polimerowa według wynalazku, zawierająca naturalny stabilizator z grupy kwasów fenolowych z grupy obejmującej kwas cynamonowy oraz kwas waniliowy, charakteryzuje się podwyższoną odpornością na utlenianie oraz podwyższoną odpornością na działanie czynników środowiskowych, a także mniejszym negatywnym wpływem na środowisko naturalne.

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

### Przykład 1

Przygotowano kompozycję o składzie:

- polilaktyd (PLA) – 100 części
- kwas waniliowy – 1 część

Próbki kompozycji polimerowej wyłoczono za pomocą wyciarki jednoślizakowej w temperaturze 180°C. Pomiar stabilności termicznej kompozytów wykonano 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 zeszczenia, temperaturę topnienia fazy krystalicznej, temperaturę krystalizacji oraz temperaturę utleniania.

### Przykład 2

Przygotowano kompozycję o składzie:

polilaktyd (PLA) – 100 części

kwasy cyjanonowy – 1 część

Dalej postępowano jak w przykładzie 1.

### Przykład 3

Przygotowano kompozycję o składzie:

skrobia termoplastyczna BIOPLAST GS 2189 (TPS) – 100 części

kwasy waniliowy – 1 część

Dalej postępowano jak w przykładzie 1.

### Przykład 4

Przygotowano kompozycję o składzie:

skrobia termoplastyczna BIOPLAST GS 2189 (TPS) – 100 części

kwasy cyjanonowy – 1 część

Dalej postępowano jak w przykładzie 1.

W poniższej tabeli zestawiono wyniki analizy stabilności termicznej, wykonanej metodą DSC próbek PLA oraz TPS przygotowanych według metodyki opisanej w przykładach 1–4. Wyznaczono następujące parametry:  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{cc}$  – temperatura krystalizacji,  $T_m$  – temperatura topnienia,  $T_o$  – temperatura utlenienia.

Odporność na utlenianie polimeru jest większa im temperatura utlenienia jest wyższa (początek piku utleniania).

Porównawczo podano również dane dotyczące referencyjnego polilaktydu i skrobi termoplastycznej bez dodatku kwasów fenolowych.

| <i>Próbka</i>       | $T_g$ [°C]                   | $T_{cc}$ [°C] | $T_m$ [°C]    | $T_o$ [°C]    |
|---------------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>PLA</b>          | <b>58,59</b>                 | <b>108,89</b> | <b>145,42</b> | <b>226,52</b> |
| PLA/Kwas waniliowy  | 57,70                        | 109,68        | 147,49        | 279,49        |
| PLA/Kwas cyjanonowy | 57,22                        | 108,41        | 145,27        | 270,63        |
|                     |                              |               |               |               |
| <b>TPS</b>          | <b>49,67</b><br><b>55,74</b> | <b>97,94</b>  | <b>152,43</b> | <b>212,68</b> |
| TPS/Kwas waniliowy  | 50,67<br>56,56               | 99,08         | 153,50        | 260,19        |
| TPS/Kwas cyjanonowy | 50,49<br>56,44               | 99,43         | 153,80        | 252,14        |

$T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_{cc}$  – temperatura krystalizacji,  $T_m$  – temperatura topnienia,  $T_o$  – temperatura utlenienia (początek piku)

Dodatek naturalnych kwasów fenolowych nie wpłynął na zmiany temperatur zeszklenia, krystalizacji i topnienia obydwu biodegradowalnych polimerów termoplastycznych. Próbki wykonane na bazie skrobi termoplastycznej posiadały dwie temperatury zeszklenia  $T_g$ , co jest typowe dla tego polimeru.

Próbki PLA i TPS charakteryzowały się wyraźnie podwyższoną temperaturą utlenienia  $T_o$ . Próbka PLA/Kwas waniliowy posiadała  $T_o$  wyższą o 52,97°C od próbki referencyjnej PLA, a próbka PLA/Kwas cyjanonowy o 44,11°C. Temperatury utlenienia próbek wykonanych na bazie skrobi termoplastycznej były odpowiednio wyższe w odniesieniu do próbki wzorcowej TPS o 47,51°C (TPS/Kwas waniliowy) oraz o 39,46°C (TPS/Kwas cyjanonowy). Wyraźnie wyższe temperatury próbek PLA i TPS zawierających naturalne kwasy fenolowe świadczą o podwyższonej odporności kompozycji polimerowych na utlenianie i działanie czynników środowiskowych.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Termoplastyczna kompozycja polimerowa przeznaczona na wyroby polimerowe o podwyższonej odporności na utlenianie i działanie czynników środowiskowych, zawierająca termoplastyczny polimer biodegradowalny oraz substancję przeciwstarzeniową, **znamienna tym**, że jako substancję przeciwstarzeniową zawiera naturalny przeciwutleniacz z grupy naturalnych kwasów fenolowych obejmującej kwas cynamonowy oraz kwas waniliowy, w ilości od 0,5–4 części wagowych na 100 części wagowych polimeru, zaś jako termoplastyczny polimer biodegradowalny zawiera polimer z grupy obejmującej polilaktyd oraz skrobię termoplastyczną.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że naturalny przeciwutleniacz z grupy kwasów fenolowych występuje w ilości 1 części wagowej na 100 części wagowych polimeru.