

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247288 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443392**

(22) Data zgłoszenia: **2023.01.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.07.08 BUP 28/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

B29C 48/00 (2019.01)

B29C 70/58 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

GRZEGORZ JANOWSKI, Rzeszów, PL

WIESŁAW FRAŃCZ, Rzeszów, PL

ŁUKASZ BAŃ, Rzeszów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Okarmus, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

**Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny oraz sposób wytwarzania
biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego**

PL 247288 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalny kompozyt termoplastyczny oraz sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, mające zastosowanie zwłaszcza w wyrobach obciążonych w trakcie użytkowania, przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

Z publikacji Singh S., Mohanty A.K. pt.: „Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation”, *Composites Science and Technology*, 67 (2007), 1753–1763 znany jest kompozyt o osnowie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmienną zawartością włókien drzewnych, który był przetwarzany na mini-wyłaczarce i mini-wtryskarce. Jako matryca polimerowa został w nim zastosowany PHBV o nazwie handlowej Biopol, zaś jako wypełniacz zostały zastosowane włókna drzewne o długości włókna od 1,6 mm do 1,65 mm i średnicy w zakresie od 0,3 mm do 0,4 mm. Wytworzone biokompozyty o osnowie PHBV zawierały od 10% mas. do 40% mas. włókien drzewnych.

Z opisu patentowego PL 234621 B1 znany jest sposób otrzymywania termoplastycznych kompozytów wzmacnianych włóknami krótkimi polegający na mieszaniu osnowy polimerowej i włókien krótkich celulozy i kompatybilizatora. W tym znanym sposobie, w dwóch granulatach kompozytowych A i B modyfikuje się interfares osnowa polimerowa – włókna celulozowe przy pomocy kompatybilizatora lub antykompatybilizatora, przy czym granulata kompozytowa A i B otrzymuje się poprzez mieszanie w stanie stopionym osnowy polimerowej z włóknami celulozowymi w stosunku od 70:30% wagowych do 50:50% wagowych, przy udziale, w granulacie A kompatybilizatora, którym jest wosk polimerowy mieszalny z polimerem osnowy w ilości 0,5–3% wagowych w stosunku do polimeru osnowy, zaś w granulacie B przy udziale antykompatybilizatora, którym jest wosk polimerowy niemieszalny z polimerem osnowy w ilości 0,25–3% wagowych w stosunku do polimeru osnowy, następnie granulaty A i B miesza się w stanie stopionym w stosunku od 1:1 do 3:1 w czasie dalszego przetwórstwa wtryskowego lub ekstruzji, otrzymując kompozyt o zróżnicowanej interfares włókno-osnowa.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN 102850741 A, znany jest natomiast materiał kompozytowy biodegradowalny o osnowie polihydroksyalkanianu, który zawiera 30–80 części homopolimeru hydroksyalkanianu, 20–70 części kopolimeru hydroksyalkanianu, 15–40 części włókien pochodzenia roślinnego, 1,5–6 części kompatybilizatora, 0,5–10 części przeciwutleniacza oraz 1–6 części środka ułatwiającego przetwórstwo.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN 109467896 A znany jest materiał, który zawiera 48 do 53 cz. wag. PHBV, 50 do 55 cz. wag. białka orzeszków ziemnych w formie proszku, 14 do 15 cz. wag. włókna kokosowego, 30 do 40 cz. wag. skrobi, 20 do 24 cz. wag. chityny, 1,5 do 1,9 cz. wag. włókna jutowego, 3 do 6 cz. wag. włókna drzewnego, 1,5 do 2,2 cz. wag. silanowego środka sprzęgającego, 20 do 30 cz. wag. bursztynianu polibutylenu, 2 do 3 cz. wag. sorbinianu potasu, 2 do 3 cz. wag. kwasu dehydrooctowego, 1,4 do 1,6 cz. wag. ftalanu dioktylu, 2,3 do 3,6 cz. wag. stearynianu cynku, 8 do 12 cz. wag. twardej gliny, 5 do 9 cz. wag. kaolinu, 7 do 11 cz. wag. sepiolitu i 1 do 1,4 cz. wag. 2,6-di-tert-4-metylofenolu.

Z opisu zgłoszenia wynalazku CA 2641922 A1 znany jest materiał, który zawiera poli(hydroksymaślan) (PHB) lub polikaprolaktan (PCL) jako matrycę polimerową oraz jako wypełniacz w ilości masowej od 5% do 70% włókna naturalne takie jak: szał, wyłoki trzciny cukrowej, orzech kokosa, piasawa, soja, juta, ramia, curaua. Również jako wypełniacz stosowane mogą być od 5 do 70% udziału wagowego: mączka lub pył drzewny, skrobia, łuski ryżowe.

Z opisu zgłoszenia wynalazku US 2009023836 A1 znany jest materiał, który zawiera poli(hydroksymaślan) (PHB) lub poli(kwas mlekowy) (PLA) jako matrycę polimerową oraz jako wypełniacz w ilości masowej od 5% do 70% włókna naturalne takie jak: szał, wyłoki trzciny cukrowej, orzech kokosa, piasawa, soja, juta, ramia, curaua. Również jako wypełniacz stosowane mogą być od 5 do 70% udziału wagowego: mączka lub pył drzewny, skrobia, łuski ryżowe.

Z amerykańskiego opisu zgłoszeniowego US 2020270458 A1 znany jest biodegradowalny materiał policeramiczny o przyspieszonej degradacji. Materiał zawiera od 40 do 60% wag. mak naturalnych, skrobie naturalną w ilości od 0,5 do 5% wag., naturalny środek żelujący w ilości od 0,1 do 2% wag., naturalny stabilizator w ilości od 0,5 do 40%, naturalny woskowy hydroizolator w ilości od 3 do 25% wag., konserwant w ilości od 1 do 3% wag. Mąka jest wybrana z grupy obejmującej mąkę orkiszową.

Z europejskiego opisu patentowego EP 0836627 B1 znany jest materiał otrzymywany poprzez zmieszanie 72,7% wagowych epoksydowanego oleju konopnego o zawartości tlenu wynoszącej 10,5%

wagowych z 27,3% wagowych bezwodnika trimelitowego. Uzyskaną mieszaninę miesza się z 92% wagowych wysuszonej łuski orkiszowej, a następnie sprasowuje pod ciśnieniem 1,5 MPa w temperaturze 170°C przez 8 minut.

Istotnym problemem jest stale zwiększająca się ilość odpadów z tworzyw polimerowych. Materiały z tworzyw polimerowych, są w większości pochodzenia petrochemicznego i nie ulegają biodegradacji oraz z różnym skutkiem poddawane są recyklingowi. PHBV, należący do grupy polihydroksyalkanianów (PHA) jest polimerem pochodzenia naturalnego, w pełni biodegradowalnym, obojętnym w organizmach żywych oraz mającym właściwości zbliżone do polipropylenu – materiału szeroko stosowanego w wyrobach wtryskowych i wytłaczanych. Z uwagi na stosunkowo wysokie koszty wytworzenia, PHBV jest rzadko stosowany na wyroby wytłaczane lub formowane wtryskowo, przez co ma obecnie niewielkie możliwości wdrożenia.

Celem wynalazku było wytworzenie biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, który będzie tani w produkcji, a jego przetwórstwo będzie łatwe i możliwe do prowadzenia metodą wytłaczania oraz formowania wtryskowego, przez co znajdzie szerokie zastosowanie do wytwarzania produktów, takich jak w szczególności produkty codziennego użytku, a dzięki jego biodegradowalności, bez wydzielania do środowiska toksycznych związków, umożliwi jego bezpieczną utylizację, a ponadto będzie nadawał się do recyklingu.

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny zawierający osnowę polimerową w postaci poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz napełniacz, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawartość poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) wynosi od 55 do 85 części wagowych, a napełniacz jest w postaci zmielonych łusek orkiszu o wielkości cząstek wynoszącej od 1 µm do 2500 µm, a jego zawartość wynosi od 15 do 45 części wagowych.

Sposób otrzymywania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że miesza się od 55 do 85 części wagowych poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz od 15 do 45 części wagowych napełniacza w postaci zmielonych łusek orkiszu o wielkości cząstek wynoszącej od 1 µm do 2500 µm, a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C, po czym mieszaninę podaje się do wytłaczarki ślimakowej i wytłacza się ją, a następnie wytłoczony granuluje się.

Korzystnie poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz zmielone łuski orkiszu miesza się w mieszalniku bębnowym o średnicy od 0,1 m do 2 m.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli mieszanie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmielonymi łuskami orkiszu, w mieszalniku bębnowym, prowadzi się z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli mieszanie poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmielonymi łuskami orkiszu prowadzi się w temperaturze pokojowej.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeżeli mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli zmielone łuski orkiszu, przed zmieszaniem z poli(kwasem 3-hydroksymasłowym-co-3-hydroksywalerianowym), przesiewa się na sicie.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeśli poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeśli do wytłaczania mieszaniny stosuje się wytłaczarkę jednoślیمakową, przy czym w wytłaczarce jednoślیمakowej stosuje się temperaturę głowicy wytłaczarskiej od 160°C do 175°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki od 150°C do 170°C.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli w wytłaczarce jednoślیمakowej wytłaczanie prowadzi się z prędkością obwodową ślimaka od 1,5 m/min do 3,5 m/min.

Nowy biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, wytworzony sposobem według wynalazku znajduje szerokie zastosowanie do produkcji wyrobów wytwarzanych za pomocą technologii formowania wtryskowego oraz wytłaczania. Ten nowy biodegradowalny kompozyt termoplastyczny nie ulega szybkiemu zużyciu, może pełnić funkcję wyrobu obciążonego w trakcie użytkowania, może mieć bezpośredni kontakt z organizmami żywymi, a ponadto może zostać wykorzystany do produkcji zwłaszcza palet z tworzyw sztucznych, skrzynek do przechowywania owoców lub warzyw, naczyń jednorazowego użytku, sztućców, pojemników na odpady szpitalne, patyczków do lodów, opakowań na wybrane produkty spożywcze, osłon na rośliny, elementów osłonowych i ochronnych z przeznaczeniem do wyrobów o wyższej wartości. Zastosowanie w sposobie otrzymywania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, według wynalazku, PHBV w formie proszku, a nie w formie powszechnie stosowanego granulatu,

korzystnie wpływa na równomierne wymieszanie polimeru ze zmielonymi łuskami orkiszu, z uwagi na podobną wielkość cząstek obu składników. Przesianie zmielonych łusek orkiszu na sicie, w celu rozproszenia większych skupisk, pozwala na możliwość lepszego wymieszania obu faz. Nowy biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, w porównaniu do czystego PHBV charakteryzuje się większym modułem sprężystości przy rozciąganiu, podwyższoną twardością, mniejszym skurczem przetwórczym. Moduł sprężystości przy rozciąganiu, twardość oraz skurcz przetwórczy otrzymanych wyrobów wytłaczanych oraz wtryskiwanych zależą od ilości zastosowanego napelnacza w matrycy polimerowej.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania, zawiera 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) oraz 15 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek których wymiary liniowe wynoszą od 1 μm do 2500 μm .

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania, zawiera 70 cz. wag. PHBV oraz 30 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek których wymiary liniowe wynoszą od 1 μm do 2500 μm .

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania, zawiera 55 cz. wag. PHBV oraz 45 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek których wymiary liniowe wynoszą od 1 μm do 2500 μm .

Sposób otrzymywania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że zmielone łuski orkiszu przesiewa się przez sito o wielkości oczka wynoszącej 2,5 mm, a następnie 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) i 15 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek których wymiary liniowe mieszczą się w zakresie od 1 μm do 2500 μm , miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej z prędkością 37 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wytłaczarki jednoślímakowej. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki wynoszące kolejno: 157°C, 155°C, 150°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości obwodowej ślímaka wynoszącej 1,5 m/min. Uzyskane wyłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granulują się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3478,75 MPa, twardością 106,2 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,8%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,39% oraz skurczem przetwórczym na grubości 2,45%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617,37 MPa, twardością 84,50 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,47%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,69% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,86%.

Sposób otrzymywania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że zmielone łuski orkiszu przesiewa się przez sito o wielkości oczka wynoszącej 2,5 mm, a następnie 70 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) i 30 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek których wymiary liniowe mieszczą się w zakresie od 1 μm do 2500 μm , miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej z prędkością 30 obrotów na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wytłaczarki jednoślímakowej. Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej wynoszącą 168°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki wynoszące kolejno: 162°C, 160°C, 155°C. Wytłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości obwodowej ślímaka wynoszącej 2,5 m/min. Uzyskane wyłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granulują się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3719,73 MPa, twardością 101,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,55%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,1% oraz skurczem przetwórczym na grubości 1,73%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617,37 MPa, twardością 84,50 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,47%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,69% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,86%.

Sposób otrzymywania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że zmielone łuski orkiszu przesiewa się przez sito o wielkości oczka wynoszącej 2,5 mm, a następnie 55 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) i 45 cz. wag. zmielonych łusek orkiszu o zróżnicowanych wielkościach cząstek

których wymiary liniowe mieszczą się w zakresie od 1 μm do 2500 μm , miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej z prędkością 23 obroty na minutę, po czym powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wyszuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wyłaczarki jednoślindakowej. Podczas wyłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wyłaczarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wyłaczarki wynoszące kolejno: 170°C, 165°C, 160°C. Wyłaczanie prowadzi się przy stałej prędkości obwodowej ślimaka wynoszącej 3,5 m/min. Uzyskane wyłoczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granulują się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3599,66 MPa, twardością 94,3 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,16%, skurczem przetwórczym poprzecznym 1,9% oraz skurczem przetwórczym na grubości 1,25%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617,37 MPa, twardością 84,50 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,47%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,69% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,86%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny zawierający osnowę polimerową w postaci poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz napełniacz, **znamienny tym**, że zawartość poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) wynosi od 55 do 85 części wagowych, a napełniacz jest w postaci zmielonych łusek orkiszu o wielkości cząstek wynoszącej od 1 μm do 2500 μm , a jego zawartość wynosi od 15 do 45 części wagowych.
2. Sposób otrzymywania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że miesza się od 55 do 85 części wagowych poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) oraz od 15 do 45 części wagowych napełniacza w postaci zmielonych łusek orkiszu o wielkości cząstek wynoszącej od 1 μm do 2500 μm , a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C, po czym mieszaninę podaje się do wyłaczarki ślimakowej i wyłacza się ją, a następnie wyłoczyny granulują się.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że poli(kwas 3-hydroksymastłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz zmielone łuski orkiszu miesza się w mieszalniku bębnowym.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że mieszalnik bębnowy stosuje się o średnicy od 0,1 m do 2 m.
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że mieszanie poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmielonymi łuskami orkiszu, w mieszalniku bębnowym, prowadzi się z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę.
6. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 5, **znamienny tym**, że mieszanie poli(kwasu 3-hydroksymastłowego-co-3-hydroksywalerianowego) ze zmielonymi łuskami orkiszu prowadzi się w temperaturze pokojowej.
7. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 6, **znamienny tym**, że mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C.
8. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 7, **znamiennie tym**, że zmielone łuski orkiszu, przed zmieszaniem z poli(kwasem 3-hydroksymastłowym-co-3-hydroksywalerianowym), przesiewa się na sicie.
9. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 8, **znamiennie tym**, że poli(kwas 3-hydroksymastłowy-co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C.
10. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 9, **znamienny tym**, że do wyłaczania mieszaniny stosuje się wyłaczarkę jednoślindakową.
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że w wyłaczarce jednoślindakowej stosuje się temperaturę głowicy wyłaczarskiej od 160°C do 175°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyłaczarki od 150°C do 170°C.
12. Sposób według zastrz. 10 albo 11, **znamienny tym**, że w wyłaczarce jednoślindakowej wyłaczanie prowadzi się z prędkością obwodową ślimaka od 1,5 m/min. do 3,5 m/min.