

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442715 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442715**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.06 BUP 19/2024**

(51) MKP:

C08B 15/00 (2006.01)

D06M 13/513 (2006.01)

D06M 13/152 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y):

ANNA MASEK, Łódź, PL

STEFAN CICHOSZ, Zgierz, PL

MATEUSZ PEŚKO, Łowicz, PL

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, który polega na tym, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu 3-(meta-kryloksypropylo)trimetoksylanu i kwercetyny w drodze zmieszania w planetarnym młynie kulowym w czasie 2 godzin przy szybkości mielenia 300 rpm. Następnie celulozę poddaje się suszeniu w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$ w czasie 24 godzin. Wysuszony osad celulozy poddaje się oczyszczeniu w drodze utworzenia jego dyspersji w acetonie, po czym osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i w końcu suszy się do stałej masy.

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, prowadzący jednocześnie do podwyższenia temperatury ich degradacji oraz nadania im właściwości antyutleniających. Tak przygotowane naturalne włókna celulozy przeznaczone są głównie do zastosowania w przemyśle tworzyw sztucznych jako aktywny bionapełniacz o działaniu antyutleniającym.

Z opisu zgłoszenia wynalazku US3135627A znany jest sposób zwiększenia odporności termicznej materiałów celulozowych w drodze impregnacji morfiną.

W opisie zgłoszenia wynalazku US3230170A ujawniono sposób zwiększenia odporności termicznej materiałów celulozowych przy wykorzystaniu mieszaniny morfiny oraz pentaerytrytolu, użytej w odpowiednim stosunku wagowym względem użytej ilości włókien naturalnych, a także mieszaniny melaminy oraz diglikolu - aminy/piperazyny/formamidu dimetylu, w odpowiednim stosunku wagowym względem użytej ilości włókien naturalnych.

Zgodnie z opisem zgłoszenia wynalazku US 3211516A możliwe jest również zwiększenie odporności termicznej materiałów celulozowych na drodze modyfikacji przy użyciu diamin zawierających łańcuchy alkilowe o długości od 1-6 atomów węgla. Jednocześnie zastrzeżono, że w procesie modyfikacji mogą zostać użyte związki fenolowe oraz proteiny.

Ponadto z opisu zgłoszenia wynalazku US3931027A jest znana także możliwość zwiększenia odporności termicznej materiałów celulozowych w drodze impregnacji tego materiału żywicą polimerową.

Z opisu zgłoszenia wynalazku P. 435848 jest znany sposób zwiększania odporności termicznej naturalnych polisacharydów, zwłaszcza naturalnych włókien celulozy, polegający na tym, że najpierw włókna osusza się do zawartości w nich wilgoci $2,5 \pm 0,7\%$, następnie na osuszone włókna działa się kilkakrotnie acetonem, użytym za każdym razem w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w jednakowym czasie 24 godziny i jednakowej temperaturze 40°C , z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu acetonem. Po działaniu acetonem na

włókna działa się kilkakrotnie 96% etanolem, za każdym razem użytym w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w temperaturze 40°C, w czasie 65 godzin podczas pierwszego etapu działania etanolem i w czasie 24 godzin podczas następnych etapów działania etanolem, z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu etanolem. Po obróbce acetonem i etanolem włókna suszy się 16 – 24 godziny w temperaturze 70 - 100°C.

Natomiast w opisie zgłoszenia wynalazku P. 435849 ujawniono sposób zwiększania odporności termicznej naturalnych polisacharydów, zwłaszcza naturalnych włókien celulozy, polegający na tym, że po działaniu na włókna acetonem jak w zgłoszeniu P. 435848, na włókna działa się kilkakrotnie 99,7% toluenem, za każdym razem użytym w ilości 30 części objętościowych na 1 część wagową włókien, w temperaturze 40°C, w czasie 65 godzin podczas pierwszego etapu działania toluenem i w czasie 24 godzin podczas następnych etapów działania toluenem, z oddestylowaniem rozpuszczalnika pod próżnią po każdym działaniu toluenem i po obróbce acetonem i toluenem włókna suszy się w czasie 16 - 24 godzin w temperaturze 70 - 100 °C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu zwiększania odporności termicznej oraz jednocześnie nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celuloz.

Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, **według wynalazku** polega tym, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksyilanu i kwercetyny w drodze zmieszania tych składników w planetarnym młynie kulowym, korzystnie zawierającym w każdej komorze 10 stalowych kulek, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan : kwercetyna = 20 : 60 : 3, w czasie 2 godzin, przy szybkości mielenia 300 rpm. Następnie celulozę poddaje się suszeniu w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$, korzystnie 120°C, w czasie 24 godzin, podczas którego następuje sprzęganie silanu i kwercetyny na powierzchni celulozy. Wysuszony osad poddaje się oczyszczeniu w drodze utworzenia jego dyspersji w acetonie stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy, korzystnie w trakcie ciągłego mieszania w ciągu 1 godziny. Następnie osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i w końcu suszy do stałej masy w temperaturze 70°C.

Naturalne włókna celulozy po modyfikacji według wynalazku odznaczają się zwiększoną stabilnością termiczną oraz właściwościami przeciwutleniającymi, dzięki czemu z powodzeniem mogą być wykorzystane jako napełniacz aktywny w przemyśle tworzyw sztucznych. W sposobie według wynalazku, prostym w realizacji, prowadzonym w sposób mechaniczny wykorzystuje się jedynie substancje pochodzenia naturalnego lub takie, które nie powodują obciążenia dla środowiska.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym Fig. 1 przedstawia wyniki analizy właściwości włókien celulozowych modyfikowanych sposobem według wynalazku i włókien niemodyfikowanych, a) w widma w podczerwieni, b) krzywe termograwimetryczne, zaś Fig. 2 przedstawia wykresy właściwości kompozycji polimerowych, a) indeksu karbonylowego i b) współczynnika starzenia, zawierających niemodyfikowane i modyfikowane włókna celulozy.

Przykład 1.

Włókna celulozy zostały poddane działaniu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksylanu oraz kwercetyny, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan : kwercetyna = 20 : 60 : 3, w drodze mieszania w planetarnym młynie kulowym, którego każda komora zawierała 10 stalowych kulek, w ciągu 2 godzin z szybkością 300 rpm. Następnie, celulozę poddano suszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze 120°C, podczas którego nastąpiło sprzęganie silanu i kwercetyny na powierzchni celulozy. Wysuszony osad oczyszczono przez utworzenie dyspersji celulozy w acetonie, stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy, podczas ciągłego mieszania w czasie 1 godziny. Następnie osad odsączono i przemyto wodą destylowaną użytą w ilości 50 ml /1 g celulozy. Osad wysuszono w temperaturze 70°C.

Wykonano widma w podczerwieni otrzymanego proszku celulozy zmodyfikowanej oraz celulozy niemodyfikowanej (ref) przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z analizą Fouriera (FT-IR) (rozdzielczość 4 cm⁻¹, 64 skany). Wykorzystano spektrometr Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fischer Scientific Instruments, Waltham, MA, USA) wyposażony w przystawkę Smart Orbit ATR.

Zbadano także odporność termiczną proszku celulozy zmodyfikowanej oraz celulozy niemodyfikowanej przy użyciu analizy termograwimetrycznej (TGA) w zakresie temperatur 25 - 1000°C w powietrzu syntetycznym (szybkość grzania: 20°C/minutę, przepływ gazu 60 cm³/minutę). Zastosowano aparat: Mettler Toledo TGA/DSC 1

STARe (Mettler Toledo, Greifensee, Szwajcaria). Naważki proszku celulozy modyfikowanej i niemodyfikowanej poddanych badaniom zostały uprzednio wysuszone przez 24 godziny w temperaturze 100°C.

Na podstawie analizy widma w podczerwieni (Fig. 1a rysunku) zaobserwowano zmiany w strukturze chemicznej włókien celulozy modyfikowanej, które widoczne są szczególnie w zakresie 1500-1800 cm⁻¹, gdzie w przypadku próbki modyfikowanej pojawia się dodatkowy pik (ok. 1650 cm⁻¹). Pasma to może być przypisane do ugrupowań C=C lub C=O obecnych w strukturze kwercetyny szczepionej chemicznie na powierzchni włókien celulozy.

Ponadto, analizując wyniki stabilności termicznej badanych proszków, które przedstawione zostały na Fig. 1b rysunku, stwierdzono poprawę odporności termicznej celulozy modyfikowanej oraz zwiększenie temperatury początkowego rozkładu T_{05%} świadczącej o ubytku 5% masy analizowanej próbki. Dowodami tej tezy są dane zaprezentowane w tablicy 1 przedstawiającej wartości temperatur ubytku masy dla rozkładu termicznego (T_{x%} - temperatura, w której masa próbki zmniejszyła się o x%). Dla rozkładu w atmosferze tlenowej próbki celulozy modyfikowanej zaobserwowano zwiększenie wartości T_{05%} z 289°C do 310°C. Zauważono także, że w przypadku próbki celulozy modyfikowanej temperatury przypisane do kolejnych ubytków masy są wyższe niż w przypadku próbki celulozy niemodyfikowanej (ref.).

Tablica 1.

Próbka	T_{05%}	T_{10%}	T_{15%}	T_{20%}	T_{50%}	T_{90%}
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Ref.	289	318	329	335	348	465
Celuloza modyfikowana	310	326	330	334	366	*

* naważka nie ulega całkowitemu rozkładowi termicznemu (zawartość fazy nieorganicznej – hydroliza silanu)

Przykład 2.

Modyfikowane włókna celulozy przygotowano postępując jak w przykładzie 1. Następnie przygotowano 7 kompozycji o następujących składach:

kompozycja 1

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych

kompozycja 2

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

niemodyfikowane włókna celulozy - 5 części wagowych

kompozycja 3

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

niemodyfikowane włókna celulozy - 10 części wagowych

kompozycja 4

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

niemodyfikowane włókna celulozy - 15 części wagowych

kompozycja 5

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

modyfikowane włókna celulozy - 5 części wagowych

kompozycja 6

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

modyfikowane włókna celulozy - 10 części wagowych

kompozycja 7

kopolimer etylenowo-norbornenowy (TOPAS E-140) - 100 części wagowych,

modyfikowane włókna celulozy - 15 części wagowych.

Próbki kompozycji wytworzono za pomocą mikromieszarki w temperaturze 110°C (przy szybkości obrotów 50 obrotów/minutę w czasie 20 minut). Przed wprowadzeniem

włókien celulozy do kompozycji zostały one wysuszone w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Następnie przygotowana kompozycja została wprowadzona na walcarkę (temperatura pokojowa, frykcja: 1:1,1; 30 s). Przetworzona mieszanka została później, sprasowana (160°C, $1,25 \times 10^4$ kPa, 10 min) w stalowej formie pomiędzy dwoma warstwami folii teflonowej.

Wytworzone próbki poddano procesowi starzenia UV, który trwał 400 godzin i został przeprowadzony w komorze starzeniowej Atlas UV 2000 (Atlas Material Testing Technology LLC, Mr. Prospect, IL, USA). Test ekspozycji na promieniowanie UV podzielono na dwa naprzemiennie powtarzające się cykle: a) moc promieniowania 0,7 W/m², 8 h, 60°C; b) moc promieniowania 0,4 W/m², 4 h, 50°C.

Zbadano właściwości wytworzonych kompozycji przed i po przeprowadzeniu procesu starzenia. Zmiany w strukturze chemicznej próbek potwierdzono przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z analizą Fouriera (FT-IR) (rozdzielczość 4 cm⁻¹, 64 skany). Wykorzystano spektrometr Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fischer Scientific Instruments, Waltham, MA, USA) wyposażony w przystawkę Smart Orbit ATR.

Następnie przeprowadzono pomiar właściwości mechanicznych wytworzonych kompozycji za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell. Badane próbki zostały wycięte w kształcie wiosełek wg normy ISO-37.

Zmiany struktury chemicznej w/w kompozycji zostały przedstawione w postaci indeksu karbonylowego próbek po starzeniu na Fig. 2a rysunku. Indeks karbonylowy stanowi stosunek absorbancji piku odpowiadającego grupom karbonylowym powstającym w trakcie utleniania/degradacji polimeru (ok. 1750 cm⁻¹) do intensywności piku przypisanego wiązaniami C-H w łańcuchu węglowym polimeru (ok. 2900 cm⁻¹). Im wyższa wartość indeksu karbonylowego, tym bardziej znaczące utlenienie próbki kompozycji. Dlatego też, na podstawie danych przedstawionych na Fig. 2a rysunku, zaobserwowano mniejszą degradację próbek napełnionych modyfikowanymi włóknami celulozy w porównaniu z degradacją próbek zawierających niemodyfikowane włókna naturalne. Ponadto utlenienie kompozycji zawierającej dodatek modyfikowanej celulozy jest mniejsze niż dla próbki kompozycji bez tego dodatku.

Zmiany właściwości mechanicznych przygotowanych próbek zostały przedstawione na Fig. 2b rysunku, która obrazuje zmiany współczynnika starzenia. Współczynnik

starzenia stanowi iloraz iloczynów wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu po i przed starzeniem. Dokładne wartości wytrzymałości na rozciąganie (TS) i wydłużenia przy zerwaniu (Eb) dla analizowanych kompozycji przed i po przeprowadzonym procesie starzenia UV zostały podane w tablicy 2. Im współczynnik starzenia bliższy jedności, tym mniej zmienione są właściwości mechaniczne kompozycji po przeprowadzonym procesie starzenia. W związku z powyższą informacją oraz danymi przedstawionymi na Fig. 2b, stwierdzono zachowanie właściwości mechanicznych po przeprowadzonym procesie starzenia w przypadku kompozycji zawierających modyfikowane włókna celulozy.

Tablica 2.

<i>Próbka</i>	<i>Ilość napętniacza [cz. wag.]</i>	<i>Przed starzeniem</i>		<i>Po 400 h starzenia UV</i>	
		<i>TS [MPa]</i>	<i>Eb [%]</i>	<i>TS [MPa]</i>	<i>Eb [%]</i>
Ref.	-----	41 ± 2	980 ± 30	11,3 ± 0,8	360 ± 30
celuloza niemodyfikowana	5	39 ± 1	980 ± 20	7,2 ± 0,8	180 ± 50
	10	34 ± 6	870 ± 50	7,2 ± 0,3	110 ± 40
	15	20 ± 3	590 ± 50	8,4 ± 0,2	80 ± 10
celuloza modyfikowana	5	14 ± 4	500 ± 60	10 ± 1	340 ± 50
	10	11 ± 1	380 ± 50	9 ± 2	300 ± 70
	15	10 ± 2	400 ± 40	10 ± 1	330 ± 60

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania odporności termicznej oraz nadania właściwości przeciwstarzeniowych naturalnym polisacharydom, zwłaszcza naturalnym włóknom celulozy, **znamienny tym**, że najpierw włókna celulozy poddaje się działaniu 3-(metakryloksypropylo)trimetoksylanu i kwercetyny w drodze zmieszania w planetarnym młynie kulowym, przy zachowaniu stosunku wagowego celuloza : silan : kwercetyna = 20 : 60 : 3, w czasie 2 godzin przy szybkości mielenia 300 rpm, następnie celulozę poddaje się suszeniu w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$ w czasie 24 godzin, wysuszony osad celulozy poddaje się oczyszczeniu w drodze utworzenia jego dyspersji w acetonie stosując 25 ml acetonu/1 g celulozy, po czym osad odsącza się, przemywa wodą destylowaną i w końcu suszy się do stałej masy w temperaturze 70°C .

2. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że stosuje się młyn kulowy zawierający w każdej komorze 10 stalowych kulek.

3. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że celulozę po zmieszaniu z silanem i kwercetyną suszy się w temperaturze 120°C .

4. Sposób według zastrz.1, **znamienny tym**, że dyspersję osadu celulozy w acetonie tworzy się w trakcie ciągłego mieszania w ciągu 1 godziny.

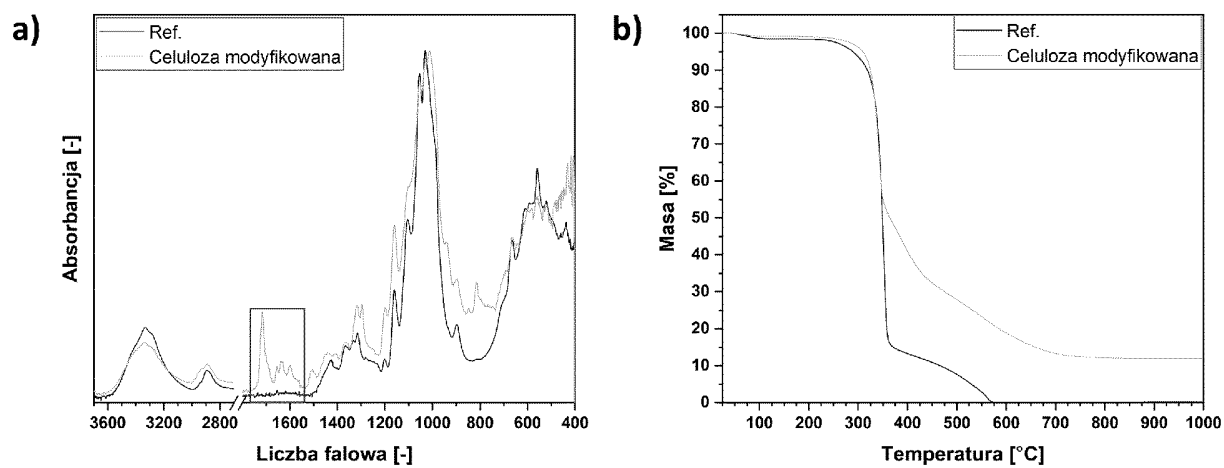


Fig. 1

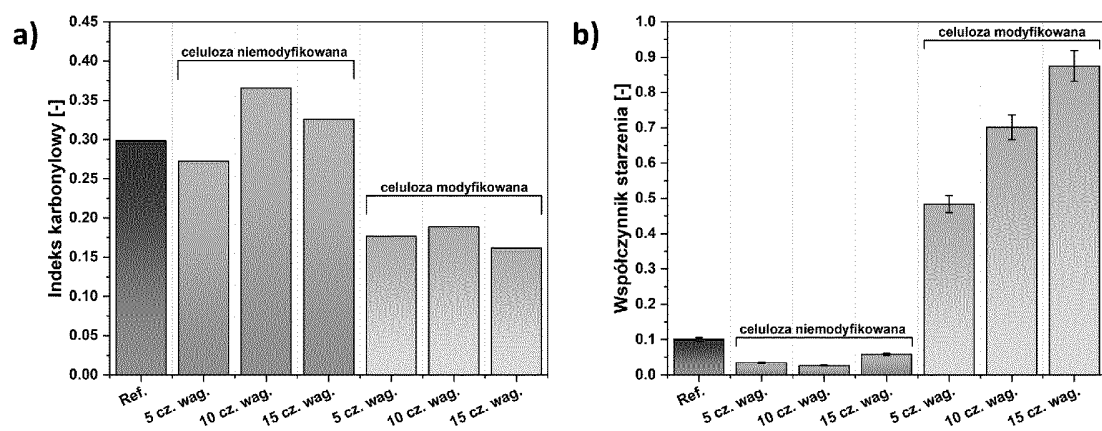
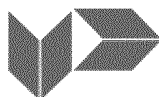


Fig. 2



URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.442715

Klasyfikacja zgłoszenia: C08B15/00 (2006.01), D06M13/513 (2006.01), D06M13/152 (2006.01) C08L1/02 (2006.01), C08K9/06 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C08B, D06M, C08K, C08L		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	S. Cichosz i inni, Polymer Bulletin (2019) 76: 2147–2162, "Universal approach of cellulose fibres chemical modification result analysis via commonly used techniques"	1-4
A	N. Stoyanova i inni, Antioxidants 2020, 9(3), 232, "Antioxidant and Antitumor Activities of Novel Quercetin-Loaded Electrospun Cellulose Acetate/Polyethylene Glycol Fibrous Materials"	1-4
A	US2004234760 A1 (RAYONIER PRODUCTS AND FINANCIAL SERVICES COMPANY), 25.11.2004r., str. 10 akapit [0116] - str. 11	1-4
A	PL435848 A1 (POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL), 19.05.2022r.	1-4
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 15.12.2022r.

Ekspert

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 03.11.2022r.