

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247259 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434164**

(22) Data zgłoszenia: **2020.06.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.06 BUP 36/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.02 WUP 22/2025**

(51) MKP:

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
GRZEGORZ JANOWSKI, Rzeszów, PL
WIESŁAW FRĄCZ, Rzeszów, PL
ŁUKASZ BAŃ, Rzeszów, PL
ANNA CZERNIECKA-KUBICKA, Rzeszów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ilona Szuba, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego

PL 247259 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego.

Z publikacji Kellera A. pt.: „Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites”. *Composites Science and Technology*, 63 (2003), 1307–1316, znany jest kompozyt poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) z włóknem konopnym, wytwarzany z wykorzystaniem współbieżnej wylączarki dwuślimakowej. Włókna konopne, wykorzystywane do wytwarzania kompozytu, były nierównomiernej długości, mieszczącej się w zakresie od 5 mm do 25 mm. Jako matryca polimerowa został użyty PHBV o nazwie handlowej Biopol D400 GN, mający postać granulatu. Z powodu nieregularnego wprowadzania napełniacza, ręczne dozowanie, splątanych, stosunkowo długich włókien, nie tylko skutkowało otrzymaniem niejednorodnego granulatu, ale także powodowało blokady przepływu w obszarze wlotu dyszy, szczególnie przy wyższych zawartościach włókien. W tej samej publikacji została również przedstawiona próba, w której prowadzono przędzenie długich nici z włókien konopnych w celu otrzymania większego stopnia homogenizacji oraz stabilnej pracy. Minimalna stosowana prędkość obrotowa wylączarki, z uwagi na ryzyko zablokowania włókien w obszarze wlotu kompozytu do dyszy wynosiła 50 obrotów na minutę. W trakcie prowadzenia procesu zauważono skracanie włókien oraz zatracanie prostoliniowej ich geometrii. Otrzymano kompozyt o udziale objętościowym włókien wynoszącym 32%. Przeprowadzona próba jednoosiowego rozciągania wykazała, że stosując włókna konopne w matrycy PHBV nie zwiększyła się wytrzymałość na rozciąganie.

Z opisu patentowego PL 234621 B1 znany jest sposób otrzymywania termoplastycznych kompozytów wzmacnianych włóknami krótkimi polegający na mieszanii osnowy polimerowej i włókien krótkich celulozy i kompatybilizatora. W tym znanym sposobie, w dwóch granulatach kompozytowych A i B modyfikuje się interfazę 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 воск 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 воск 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 stopionymi stosunku od 1:1 do 3:1 w czasie dalszego przetwórstwa wtryskowego lub ekstruzji, otrzymując kompozyt o zróżnicowanej interfaście 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 110655769 A, znany jest w pełni biodegradowalny materiał o wysokiej wytrzymałości, który jest wytwarzany ze zmieszania składników w następujących częściach wagowych: 100 części biodegradowalnej żywicy matrycowej, od 1 do 60 części zmodyfikowanych włókien pochodzenia naturalnego, od 1 do 8 części kompatybilizatora, od 1 do 5 części środka lub ryfikującego oraz od 0 do 5 części kompatybilizatora. Biodegradowalna żywica matrycowa jest jedną albo kompozycją więcej niż dwóch żywic ze zbioru: PBAT, PCL, PLA, PBS, PBSA, PPC, PBST, PHB, PHA, PVA, PHBV, zaś zmodyfikowane włókno pochodzenia naturalnego zawiera hydrofobową modyfikację włókien pochodzenia naturalnego lub/i modyfikację włókien z użyciem kompatybilizatora. Włókna pochodzenia naturalnego to fibryle, i są to włókna co najmniej jedno ze zbioru: włókna konopne, włókna lniane, włókna szałowe i włókna palmowe.

Istotnym problemem jest stale zwiększająca się ilość odpadów z tworzyw polimerowych nie tylko na terenie Polski, ale również na terenie innych państw na świecie. 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 wylączanych. Z uwagi na stosunkowo wysokie koszty wytworzenia, PHBV jest rzadko stosowany na wyroby wylączane lub formowane wtryskowo, przez co ma obecnie niewielkie możliwości komercjalizacji.

Celem wynalazku było wytworzenie, nowym sposobem, biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, który będzie tani w produkcji, a jego przetwórstwo będzie łatwe, przez co znajdzie szerokie zastosowanie do wytwarzania produktów, zwłaszcza produktów codziennego użytku, a dzięki jego biodegradowalności, bez wydzielania do środowiska toksycznych związków, umożliwi jego bezpieczną utylizację.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, zawierającego osnowę polimerową w postaci poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) w ilości od 55 do 85 cz. wag. oraz napełniacz w postaci włókien konopnych o długości od 0,9 mm do 1,1 mm w ilości od 15 do 45 cz. wag, według wynalazku charakteryzuje się tym, że poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm^3 oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C , przy czym miesza się ze sobą poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz włókna konopne w mieszalniku bębnowym o średnicy co najwyżej 0,3 m, przy czym mieszanie prowadzi się z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę w temperaturze pokojowej, a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C przez 3 godziny, po czym mieszaninę podaje się do wyciarkarki jednoślindakowej albo do wyciarkarki dwuślindakowej współbieżnej i wytłacza się ją, a następnie wytłoczyny granuluje się.

Korzystnie przed zmieszaniem włókien konopnych z poli(kwasem 3-hydroksymasłowym-co-3-hydroksywalerianowym), te włókna konopne namacza się w roztworze wodnym wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym od 2% do 10% przez 1 godzinę, a następnie przemywa się je wodą, do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się i kolejno suszy się je w temperaturze 90°C do uzyskania suchej masy, po czym włókna przesiewa się na sicie.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w wyciarkarce jednoślindakowej stosuje się temperaturę głowicy wyciarkarskiej od 170°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarkarki od 145°C do 175°C , zaś wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 5,5 m/min do 9,5 m/min albo w wyciarkarce dwuślindakowej współbieżnej stosuje się temperaturę głowicy wyciarkarskiej od 160°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarkarki od 145°C do 175°C , przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 1 m/min do 3 m/min.

Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, wytworzony sposobem według wynalazku znajduje szerokie zastosowanie do produkcji wyrobów wytwarzanych za pomocą technologii formowania wtryskowego oraz wytłaczania. Ten biodegradowalny kompozyt termoplastyczny nie ulega szybkiemu zużyciu, może pełnić funkcję wyrobu obciążonego w trakcie użytkowania, może mieć bezpośredni kontakt z organizmami żywymi. Może on 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 krótkich włókien konopnych umożliwia uzyskanie jednorodnej struktury kompozytu, wpływający pozytywnie na właściwości mechaniczne oraz minimalizując skurcz przetwórczy. 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 z włóknami konopnymi, z uwagi na podobną wielkość obu składników. Włókna konopne są zmodyfikowane powierzchniowo roztworem wodnym wodorotlenku sodu w celu poprawienia ich adhezji do matrycy polimerowej, przez co poprawione są właściwości mechaniczne otrzymywanych biokompozytów. Biodegradowalny kompozyt termoplastyczny, w porównaniu do czystego PHBV charakteryzuje się znacznie większym modułem sprężystości przy rozciąganiu, większą wytrzymałością na rozciąganie, podwyższoną twardością oraz udarnością, mniejszym skurczem przetwórczym oraz jednorodnością mikrostruktury. Właściwości mechaniczne oraz skurcz przetwórczy otrzymanych wyrobów wytłaczanych oraz wtryskiwanych zależą, od ilości zastosowanego napełniacza w matrycy polimerowej, metody wytłaczania oraz metody modyfikacji powierzchniowej włókien.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne, stanowiące mieszaninę tych włókien o długości od 0,9 mm do 1,1 mm, namacza się przez 1 godzinę w wodnym, roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 10%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy, po czym przesiewa się je przez sito. Następnie 85 cz. wag. poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) (PHBV) i 15 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien

konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 2 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączony biodegradowalny kompozyt termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3993 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 38,1 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 12,3 kJ/m², twardością 106 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,1%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,2%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji prowadzi się tak, 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien konopnych, stanowiącym mieszaninę tych włókien o długości od 0,9 mm do 1,1 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C.

Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 2 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wylączony biodegradowalny kompozyt termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3816 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 37,6 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 11 kJ/m², twardością 101 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,3%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,2%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne, stanowiące mieszaninę tych włókien o długości od 0,9 mm do 1,1 mm, namacza się przez 1 godzinę w wodnym roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 2%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy, po czym przesiewa się je przez sito. Następnie 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 2 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylączony biodegradowalny kompozyt termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 3856 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 37 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 11,2 kJ/m², twardością 100 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 1,15%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3,2%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne, stanowiące mieszaninę tych włókien

o długości od 0,9 mm do 1,1 mm, namacza się przez 1 godzinę w wodnym roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 10%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy, po czym przesiewa się je przez sito. Następnie 85 cz. PHBV i 15 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 170°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 165°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 5242 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 39 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 12,5 kJ/m², twardością 106 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 0,9%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2% oraz skurczem przetwórczym na grubości 3%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w piątym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne, stanowiące mieszaninę tych włókien o długości od 0,9 mm do 1,1 mm namacza się przez 1 godzinę w wodnym roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 10%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy, po czym przesiewa się je przez sito. Następnie 70 cz. PHBV i 30 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 6992 MPa, wytrzymałością, na rozciąganie 43 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 14 kJ/m², twardością 116 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 0,65%, skurczem przetwórczym poprzecznym 1,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 2,7%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w szóstym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne, stanowiące mieszaninę włókien o długości od 0,9 mm do 1,1 mm, namacza się przez 1 godzinę w wodnym roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 10%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy, po czym przesiewa się je przez sito. Następnie 55 cz. PHBV i 45 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym w temperaturze pokojowej, przy prędkości obrotowej 30 obrotów na minutę, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego, wylączarki jednoślindakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 180°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 155°C, 165°C, 175°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 7,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną, wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się. Otrzymany biodegradowalny kompozyt polimerowy charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 7162 MPa, wytrzymałością na rozciąganie 25,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 11 kJ/m², twardością 110 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 0,6%, skurczem przetwórczym poprzecznym 1,65% oraz skurczem przetwórczym na grubości 2,7%, podczas gdy czysty PHBV charakteryzuje się modułem sprężystości przy rozciąganiu 2617 MPa, wytrzymałością na rozciąganie

35,5 MPa, udarnością wg Charpy z karbem 8,5 kJ/m², twardością 84,5 N/mm², skurczem przetwórczym wzdłużnym 2,5%, skurczem przetwórczym poprzecznym 2,7% oraz skurczem przetwórczym na grubości 4,85%.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w siódmym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien konopnych, o długości wynoszącej 0,9 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym przy prędkości 23 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 3 m/min; Po przejściu przez kąpiel wodną, wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w ósmym przykładzie realizacji prowadzi się tak, 70 cz. wag. PHBV i 30 cz. wag. włókien konopnych, o długości wynoszącej 1,1 mm, miesza się w mieszalniku bębnowym przy prędkości 37 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o strefach uszczelniająco-transportowo-rozcierających. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 160°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 145°C, 155°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C, 160°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 1 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w dziewiątym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że włókna konopne o długości 0,9 mm namacza się przez 1 godzinę w wodnym roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym 6%. Po tym czasie, włókna konopne przemywa się wodą, odsącza się je i następnie suszy się je w temperaturze 90°C do czasu uzyskania suchej masy. Następnie 70 cz. wag. PHBV o gęstości 1250 kg/cm³ oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C w formie proszku i 30 cz. wag. zmodyfikowanych powierzchniowo włókien konopnych miesza się w mieszalniku bębnowym, z prędkością 23 obrotów na minutę, w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślimakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 9,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w dziesiątym przykładzie realizacji prowadzi się tak, 85 cz. wag. PHBV i 15 cz. wag. włókien konopnych o długości 1,1 mm miesza się w mieszalniku bębnowym z prędkością 37 obrotów na minutę w temperaturze pokojowej, a następnie powstałą mieszaninę suszy się przez 3 godziny w temperaturze 90°C, Wysuszoną mieszaninę dozuje się do leja zasypowego wylączarki jednoślimakowej. Podczas wylączania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wylączarskiej wynoszącą 175°C oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki wynoszące kolejno: 150°C, 160°C, 170°C. Wylączanie prowadzi się przy stałej prędkości ślimaka wynoszącej 5,5 m/min. Po przejściu przez kąpiel wodną wylóczyny biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego granuluje się.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu polimerowego, według wynalazku, w jedenastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie ósmym, z tym, że włókna konopne stosuje się o długości 1 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania biodegradowalnego kompozytu termoplastycznego, zawierającego osnowę polimerową w postaci poli(kwasu 3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksywalerianowego) w ilości od 55 do 85 cz. wag. oraz napelniacz w postaci włókien konopnych o długości od 0,9 mm do 1,1 mm w ilości od 15 do 45 cz. wag, **znamienny tym**, że poli(kwas 3-hydroksymasłowy

- co-3-hydroksywalerianowy) stosuje się w formie proszku o gęstości 1250 kg/cm^3 oraz temperaturze mięknięcia według Vicata 166°C , przy czym miesza się ze sobą poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) oraz włókna konopne w mieszalniku bębnowym o średnicy co najwyżej $0,3 \text{ m}$, przy czym mieszanie prowadzi się z prędkością od 23 obrotów na minutę do 37 obrotów na minutę w temperaturze pokojowej, a następnie mieszaninę suszy się w temperaturze co najwyżej 90°C przez 3 godziny, po czym mieszaninę podaje się do wyciarkarki jednoślindakowej albo do wyciarkarki dwuślindakowej współbieżnej i wytłacza się ją, a następnie wytłoczyny granuluje się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed zmieszczeniem włókien konopnych z poli(kwasem 3-hydroksymasłowym-co-3-hydroksywalerianowym), te włókna konopne namacza się w roztworze wodnym wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym od 2% do 10% przez 1 godzinę, a następnie przemywa się je wodą, do uzyskania odczynu obojętnego, odsącza się i kolejno suszy się je w temperaturze 90°C do uzyskania suchej masy, po czym włókna przesiewa się na sicie.
 3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w wyciarkarce jednoślindakowej stosuje się temperaturę głowicy wyciarkarskiej od 170°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarkarki od 145°C do 175°C , zaś wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od $5,5 \text{ m/min}$ do $9,5 \text{ m/min}$.
 4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w wyciarkarce dwuślindakowej współbieżnej stosuje się temperaturę głowicy wyciarkarskiej od 160°C do 180°C oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarkarki od 145°C do 175°C , przy czym wytłaczanie prowadzi się z prędkością ślimaka od 1 m/min do 3 m/min .