

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237219**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428309**

(22) Data zgłoszenia: **21.12.2018**

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C08J 3/205 (2006.01)

(54)

**Modyfikowany biopolietylen oraz sposób otrzymywania
modyfikowanego biopolietylenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SZKOŁA GŁÓWNA SŁUŻBY POŻARNICZEJ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

EWA RUDNIK, Warszawa, PL

MAGDALENA WĘGRZYN, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Jolanta Rosińska

PL 237219 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest modyfikowany biopolietylen oraz sposób jego otrzymywania.

Polietylen jest obecny w wielu produktach codziennego użytku, między innymi w różnego rodzaju opakowaniach. Jest standardowo wytwarzany z surowców kopalnych, takich jak ropa naftowa i gaz ziemny. Biopolietylen, będąc w 100% wykonany z surowców odnawialnych, to doskonała alternatywa dla polietylenu. Stosowanie polietylenu wyprodukowanego ze źródeł odnawialnych przyczynia się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych.

Biopolietylen jest tworzywem uzyskiwanym z surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego, np. z trzciny cukrowej. Jego produkcja oparta jest na technologii fermentacyjnej konwersji biomasy (np. trzciny cukrowej) w etanol. Ten jest następnie destylowany i poddawany dehydratacji w celu otrzymania etylenu, z którego w procesie polimeryzacji powstaje biopolietylen. Jest on szeroko stosowany do wyrobu sztywnych (polietylen o dużej gęstości, HDPE) i elastycznych (polietylen o niskiej gęstości, LDPE) opakowań w sektorze dóbr konsumpcyjnych.

Znane jest stosowanie różnego rodzaju napełniaczy do polimerów, w tym do polietylenu, żywic epoksydowych, poliamidu, polistyrenu, polipropylenu, których dodatek już w niewielkich ilościach powoduje istotną poprawę właściwości mechanicznych tych polimerów.

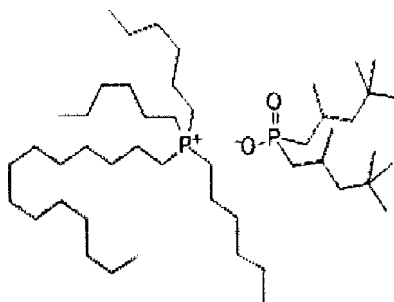
Przykładowo z opisu patentowego PL 212 501 znane są kompozyty polietylenu i polipropylenu, których właściwości mechaniczne modyfikowano przez dodatek nanonapełniaczy proszkowych. Kompozyty według wynalazku zawierały kopolimer etylen/n-okten szczepiony metakrylanem glicydydu oraz sferyczną nanokrzemionkę, także sfunkcjonalizowaną, o wymiarach cząstek od 50 do 180 nm. Otrzymane nanokompozyty charakteryzowały się większym modułem sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu, zwiększoną wytrzymałością na zginanie, podwyższoną udarnością i odpornością cieplną oraz większą wytrzymałością na rozciąganie.

W opisie patentowym PL 226 288 przedstawiono sposób otrzymywania polietylenu o podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie, który polegał na wyłaczaniu polietylenu z napełniaczem w postaci modyfikowanego węglem i azotem ditlenku tytanu.

Cieczami jonowymi (ang. *ionic liquids*, ILs) nazywane są związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Właściwość ta wynika najczęściej ze znacznej różnicy rozmiarów pomiędzy kationem organicznym o rozbudowanej, asymetrycznej strukturze i niewielkim anionem nieorganicznym (rzadziej organicznym). Główny obszar zastosowania cieczy jonowych to elektrochemia (elektrolity w bateriach litowo-jonowych, ogniwach słonecznych i paliwowych, kondensatorach i superkondensatorach, czujniki elektrochemiczne) oraz w chemii organicznej jako katalizatory i środowisko wielu przemysłowo prowadzonych reakcji chemicznych.

Biopolietylen według wynalazku poddaje się modyfikacji cieczą jonową, w której zarówno kation jak i anion zawierają atom fosforu. Zastosowanie do modyfikacji biopolietylenu wytypowanej cieczy jonowej poprawia niektóre jego właściwości mechaniczne oraz przyczynia się do ograniczenia palności tego polimeru. Zgodnie z wynalazkiem modyfikacji może być poddawany zarówno biopolietylen dużej gęstości (HDPE), jak również biopolietylen małej gęstości (LDPE).

Modyfikowany biopolietylen, według wynalazku, zawiera od 95,0 do 99,5% masowych biopolietylenu oraz od 5 do 0,5% masowych fosfoniowej cieczy jonowej, w postaci czwartorzędowej soli fosfoniowej z kationem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym i anionem bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowym, o określonej poniżej strukturze:



Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania modyfikowanego biopolietylenu, który według wynalazku polega na tym, że do biopolietylenu w ilości od 95,0 do 99,5% masowych dodaje

się fosfoniową cieczą jonową, w postaci czwartorzędowej soli fosfoniowej z kationem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym i anionem bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowym, w ilości od 5 do 0,5% masowych, miesza się i wytłacza.

Korzystnie biopolietylen z dodatkiem cieczy jonowej wytłacza się w temperaturze 180–225°C.

Podczas wytłaczania utrzymuje się stałą temperaturę głowicy wytłaczarki (200°C) oraz temperaturę kolejnych stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki (180–225°C). Wytłaczanie standardowo prowadzi się w wytłaczarce dwuślimakowej, przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 80 min⁻¹, co pozwala otrzymać kompozycje o wysokim stopniu homogeniczności.

Zmodyfikowany sposobem według wynalazku biopolietylen po procesie wytłaczania schładza się, granuluje, a następnie suszy.

Kompozycje otrzymane sposobem według wynalazku mogą być stosowane do wytwarzania różnego rodzaju pojemników, zbiorników na śmieci, kompostowników, skrzynek na butelki, beczek, opakowań.

Przedmiot zgłoszenia ilustrują podane niżej przykłady, nieograniczające zakresu wnioskowanej ochrony.

Przykład I

99,5% mas. biopolietylenu dużej gęstości (SGF 4960, firmy Braskem, gęstość: 0,962 g/cm³, wytwarzany z surowca odnawialnego: etanolu z trzciny cukrowej) zmieszano w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym z 0,5% mas. cieczy jonowej: bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym, C₄₈H₁₀₂O₂P₂, (CYPHOS IL 104). Następnie dozowano mieszanekę biopolietylenu wraz z cieczą jonową do leja zasypowego współbieżnej dwuślimakowej wytłaczarki ZE-25-33D. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarki (200°C) oraz temperaturę stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki (180–225°C), przy stałej szybkości obrotowej ślimaków 80 min⁻¹ (*). Po przejściu przez kąpiel wodną, materiał zgranulowano, a następnie suszono w temperaturze 80°C w ciągu 6 h. Próbkę kompozytową do badań indeksu tlenowego oraz do oceny właściwości mechanicznych otrzymano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250. Proces ten przeprowadzono w temperaturze 200–220°C, temperatura formy wtryskowej wynosiła 35°C (**).

Przykład II

99% mas. biopolietylenu dużej gęstości (SGF 4960, Braskem) zmieszano w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym z 1% mas. cieczy jonowej: bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym, C₄₈H₁₀₂O₂P₂ (CYPHOS IL 104) i dozowano do leja zasypowego współbieżnej dwuślimakowej wytłaczarki ZE-25-33D. Proces wytłaczania prowadzono w takich samych warunkach jak opisano w przykładzie 1. Po ochłodzeniu mieszanki zgranulowano ją i suszono w temperaturze 80°C w ciągu 6 h. Kształtki do oceny właściwości mechanicznych oraz indeksu tlenowego otrzymano metodą wtrysku przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250. Proces wtrysku prowadzono w takich samych warunkach jak w przykładzie I.

Przykład III

95% mas. biopolietylenu dużej gęstości (SGF 4960, Braskem) zmieszano w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym z 5% mas. cieczy jonowej: bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym, C₄₈H₁₀₂O₂P₂ (CYPHOS IL 104) i dozowano do leja zasypowego współbieżnej dwuślimakowej wytłaczarki ZE-25-33D. Proces wytłaczania prowadzono w takich samych warunkach jak opisano w przykładzie I. Po ochłodzeniu mieszanki zgranulowano ją i suszono w temperaturze 80°C w ciągu 6 h. Kształtki do oceny właściwości mechanicznych oraz indeksu tlenowego otrzymano metodą wtrysku przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250. Proces wtrysku prowadzono w takich samych warunkach jak w przykładzie I.

Tabela 1. Właściwości kompozycji na osnowie biopolietylenu.

Przykład	Zawartość napelniacza, % mas.	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Granica plastyczności, %	Moduł sprężystości, MPa	Wskaźnik tlenowy, %
biopolietylen	0	23,9	23,3	244	20,45
I	0,5	24,6	24,12	425	20,57
II	1	23,9	23,4	430	20,80
III	5	21,2	21,2	460	21,23

Właściwości otrzymanych kompozytów wskazują, że dodatek cieczy jonowej zbudowanej z kationu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego i anionu bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowego, w ilości od

0,5 do 5% mas., do osnowy biopolietylenu znacznie poprawia właściwości mechaniczne polimeru przy jednoczesnym zmniejszeniu palności, w porównaniu do czystego biopolietylenu, o czym świadczą większe wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu i wyższe wartości wskaźnika tlenowego (poprawa modułu sprężystości o ponad 70–88%; wzrost wartości wskaźnika tlenowego w porównaniu z biopolietylenem niemodyfikowanym o ok. 4%).

(*) Parametry procesu wytłaczania mieszaniny bio-PEHD z cieczą jonową:

Temperatura stref grzejnych wylączarki [°C]										Ciężnienie [bar]	Obroty [min ⁻¹]	Wydajność [kg/h]
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX*	X*			
25	180	187	197	200	205	210	210	200	225	27/28	80	3,5

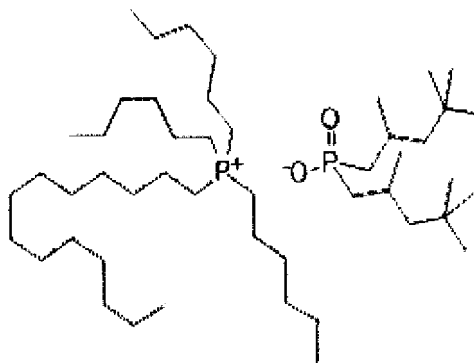
*IX strefa – głowica; X strefa – temperatura uplastycznionego tworzywa w masie

(**) Temperatura wtryskiwania mieszaniny bio-PEHD z cieczą jonową:

Temperatura formy [°C]		35
Temperatura stref grzejnych [°C]	I	200
	II	210
	III	220
	IV	220
	V	215
Przepływ [cm ³]		18
Ciężnienie wtrysku [bar]		1200

Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikowany biopolietylen, **znamienny tym**, że zawiera od 95,0 do 99,5% masowych biopolietylenu oraz od 5 do 0,5% masowych fosfoniowej cieczy jonowej, w postaci czwartorzędowej soli fosfoniowej z kationem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym i anionem bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowym, o określonej poniżej strukturze:



2. Sposób otrzymywania modyfikowanego biopolietylenu, **znamienny tym**, że do biopolietylenu w ilości od 95,0 do 99,5% masowych dodaje się fosfoniową ciecz jonową, w postaci czwartorzędowej soli fosfoniowej z kationem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym i anionem bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianowym, w ilości od 5 do 0,5% masowych, miesza się i wytłacza.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że biopolietylen z dodatkiem cieczy jonowej wytłacza się w temperaturze 180–225°C.