

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247041 B1

(12)

Opis patentowy

- (21) Numer zgłoszenia: **442444**
(22) Data zgłoszenia: **2022.10.04**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.08 BUP 15/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.28 WUP 17/2025**

- (51) MKP:
C08L 67/04 (2006.01)
C08K 13/04 (2006.01)
B29C 70/58 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01)
B65D 65/46 (2006.01)
A47G 19/03 (2006.01)

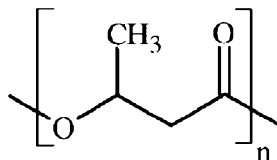
	(73) Uprawniony z patentu: POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL (72) Twórca(-y) wynalazku: IWONA ZARZYKA, Rzeszów, PL KAROL HĘCLIŁ, Maława, PL LUCJAN DOBROWOLSKI, Rzeszów, PL BEATA KRZYKOWSKA, Łańcut, PL (74) Pełnomocnik: rzecz. pat. Piotr Okarmus, Rzeszów, PL
--	---

- (54) Tytuł:
Biokompozyt polimerowy na osnowie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), sposób wytwarzania tego biokompozytu oraz jego zastosowanie

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biokompozyt na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), sposób wytwarzania tego biokompozytu oraz jego zastosowanie.

Polihydroksyalkaniany są jedynymi w pełni biodegradowalnymi polimerami, a wśród nich najważniejszy jest kwas poli(3-hydroksymasłowy) (P3HB) o wzorze (I), którego czas degradacji jest zdecydowanie dłuższy niż innych polihydroksyalkanianów.



(I)

P3HB jest biosyntezowalny (materiał zapasowy wielu bakterii) i biodegradowalny dlatego jest szczególnie cennym biopolimerem. Ponadto kwas poli(3-hydroksymasłowy) jest i biokompatybilny i bioresorbowalny. W organizmie człowieka hydrolizuje do wolnego kwasu 3-hydroksymasłowego, który jest naturalnym metabolitem.

Naturalne łańcuchy P3HB są idealnie liniowe, o wysokiej stereogeniczności – izotaktyczne, co nadaje mu wyjątkowe właściwości i jednocześnie wysoki stopień krystaliczności. Niestety wysoka krystaliczność generuje pewne wady P3HB, tj. sztywność i kruchość. Dodatkowo niska termostabilność ogranicza jego zastosowanie.

Dlatego P3HB często poddawany jest różnym modyfikacjom celem poprawy jego właściwości mechanicznych, termicznych i przetwórczych.

Z opisów zgłoszeniowych WO 2021210511 A1 i WO 2020095799 A1 znany jest sposób radzenia sobie z niską termoodpornością P3HB poprzez wyłaczanie P3HB w temperaturze z zakresu początku topnienia i temperatury pik topnienia zmierzanej metodą DSC.

Z opisu wynalazku WO 2008143176 A1 znany jest inny sposób poprawy właściwości termicznych P3HB to jest wytwarzanie kopolimerów P3HB z innymi polihydroksyalkanianami przy jednoczesnym zmniejszaniu zawartości sodu w kopolimerze. Następuje wówczas poprawa odporności termicznej P3HB – temperatura 1% ubytku masy wynosi 280°C przy zawartości sodu 10 ppm.

Z opisu patentowego CN 109825892 B znany jest wydrążony monofilament o dużej średnicy zawierający kopolimer – kwas poli(3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy), nieorganiczny środek zarodkowy i przeciwutleniacz o dobrych właściwościach mechanicznych, a jednocześnie lekki.

Z opisu wynalazku KR 20160083470 A znany jest sposób wytwarzania kopolimeru kwasu poli(3-hydroksymasłowego-co-3-hydroksyheksanowego) o wysokiej zawartości kwasu 3-hydroksyheksanowego o ulepszonych właściwościach fizycznych.

Innym sposobem poprawy właściwości P3HB jest proces jego spieniania, znany m.in. z opisu wynalazku CN 104448745 A, w którym ujawniono spieniony kwas poli(3-hydroksymasłowy-co-4-hydroksymasłowy) (P34HB) wytworzony z 85–100 części mas. P34HB, 0,5–15 części mas. środka sieciującego, 1–10 części mas. środka spieniającego, 0,1–15 części mas. środka wspomagającego spienianie, 0–10 części mas. Nukleanta i 0–20 części mas. stabilizatora spieniania. Właściwości mechaniczne ulegają znacznej poprawie, w tym udarność o 74,36% w porównaniu z próbką niespioną, a wytrzymałość na rozciąganie jest większa lub równa 5,81 MPa.

Kolejnym sposobem poprawy stabilności termicznej P3HB jest, ujawnione w opisie wynalazku US 2008293894 A1, szczepienie bezwodnika maleinowego (MA) na kwasie poli(3-hydroksymasłowym). Szczepiony P3HB ma wyższą temperaturę rozkładu, lepszą stabilność termiczną niż czysty P3HB. MA został skutecznie zaszczipiony na P3HB w procesach szczepienia roztworowego, szczepienia stopionego, mechanicznych metod szczepienia, itp. Początkowa temperatura degradacji PHB została zwiększona o co najmniej 50°C.

Innym sposobem poprawy właściwości termicznych i mechanicznych P3HB jest wytworzenie kompozytów na podstawie P3HB. W opisie wynalazku CN 108219407 A ujawniono materiał kompozytowy kwasu poli-3-hydroksymasłowego wytworzony w proporcjach 100 części wagowych kwasu poli-3-hydroksymasłowego i 10–40 części wagowych kwasu polimlekowego składającego się z 30–70 części kwasu poli-L-mlekowego i 30–70 części kwasu poli-D-mlekowego. Wytworzenie kompozytu poprawia

mechaniczne właściwości czystego kwasu poli(3-hydroksymasłowego) bez konieczności wprowadzania dodatkowych składników nieulegających degradacji, takich jak np. przedłużacze łańcucha, przy zachowaniu doskonałej biodegradowalności.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku JP 2021091866 A znany jest sposób poprawy właściwości mechanicznych P3HB, tj. wytrzymałości na zginanie poprzez wytworzenie kompozytu polimerowego zawierającego żywicę P3HB w ilości 95–70% mas. i żywicę kopolimeru poli(bursztynianu i adypinianu butylenu) w ilości 5–30% mas. Ponadto poprawie ulega wydłużenie na granicy plastyczności i wydłużenie przy rozciąganiu, które jest przynajmniej o 50% wyższe niż w przypadku czystego P3HB.

W opisie wynalazku US 2006106162 A1 ujawniono kompozyt o doskonałej udarności i odporności na ciepło, zawierający kwas poli(3-hydroksymasłowy) i kauczuk lateksowy. Kompozyt typu rdzeń-powłoka, zawierający kauczuk akrylowy i/lub kopolimer kauczuku silikonowo-akrylowego jako składnik rdzenia i polimetakrylan metylu jako składnik otoczki, lub specyficzny termoplastyczny poliuretan.

Z opisu wynalazku JP 2008303256 A znany jest kompozyt polimerowy na bazie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) o doskonałej odporności cieplnej, odporności na hydrolizę i wytrzymałości mechanicznej oraz doskonałej formowalności zawierający 1–100 części masowych włókna szklanego i 1–50 części masowych talku.

Opis wynalazku CN 1414032 A ujawnia mieszaninę kwasu poli(3-hydroksymasłowego), szczepionego kopolimeru estru celulozy i polieteru oraz plastyfikatora, wytwarzanego przez prasowanie w formie, o zwiększonej udarności.

W opisach wynalazków JP 2008189863 A i JP 2008189862 A ujawniono kompozycję żywicy polimerowej na bazie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) o doskonałej odporności cieplnej, udarności, termofomowalności i przewodności elektrycznej zawierającą talk, termoplastyczny poliuretan, sadzę i kopolimer metakrylanu metylu i akrylanu alkilu.

Jeszcze innym sposobem poprawy właściwości P3HB jest wytworzenie kompozytów na osnowie kopolimerów P3HB z innym poli(3-hydroksymasłowym).

W opisie patentowym CN 110846730 B ujawniono włókna kompozytowe w układzie (kwas polimlekowy) (PLA)/ kwas poli(3-hydroksymasłowy)-co-(3-hydroksywalerianowy) (PHBV).

Z opisu wynalazku CN 111058116 A znane jest włókno kompozytowe typu skóra-rdzeń w układzie (kwas polimlekowy) (PLA)/ kwas poli(3-hydroksymasłowy)-co-(3-hydroksywalerianowy) (PHBV) o wysokiej wytrzymałości na rozierwanie.

W opisie wynalazku CN 105063789 A ujawniono włókno monofilamentowe z kopolimeru PHBV kwas poli(3-hydroksymasłowego)-co-(3-hydroksywalerianowego) lub PHBHHx kopolimeru kwasu poli(3-hydroksymasłowego)-co-(3-hydroksyheksanowego), a w szczególności włókno monofilamentowe mieszanki PHBHHx/PLA. Obecność PLA (kwasu polimlekowego) upraszcza proces przedzenia i polepsza właściwości materiału. W porównaniu z istniejącym konwencjonalnym materiałem z P3HB ma lepszą biokompatybilność w dziedzinie naprawy nerwów i naczyń krwionośnych, wyższą wytrzymałość mechaniczną i nieco dłuższy czas degradacji, a szew wchłaniający ma dobry wpływ na szybie naprawcze tkanki chrzęstnej i kostnej.

Z opisu wynalazku CN 102675841 A znany jest nanomodyfikowany kompozyt na osnowie kwasu polimlekowego i kwasu poli(3-hydroksymasłowego-co-4-hydroksymasłowego). Zawartość kwasu 4-hydroksymasłowego w kwasie poli(3-hydroksymasłowym)-co-(4-hydroksymasłowym) wynosi 15%–35% mol. Kompozyt otrzymano poprzez mieszanie kwasu polimlekowego, kwasu poli(3-hydroksymasłowego-co-4-hydroksymasłowego) oraz wypełniacza lub środków pomocniczych w określonych proporcjach w mieszalniku szybkoobrotowym, a następnie poprzez ekstruzję w wylączarce dwuślimakowej w temperaturze do 180°C.

W opisie wynalazku CN 102181960 A ujawniono sposób wytwarzania włókien z udziałem mieszaniny PHBV kwasu poli(3-hydroksymasłowego)-co-(3-hydroksywalerianowego) i kwasu polimlekowego w stosunku masowym 1 do 89 części PHBV i 11 do 99 części kwasu polimlekowego. Włókna wytwarzane są w procesie fizycznego mieszania, a następnie przedzenia ze stopu i przetwarzania końcowego. Biodegradowalne włókna mają wyższą wytrzymałość mechaniczną niż czysty P3HB.

Opis wynalazku CN 107987499 A ujawnia wytwarzanie kompozytu kwasu poli(3-hydroksymasłowego)-co-(3-hydroksyheksanowego) ze sproszkowaną słomą i klejem z włókien kukurydzianych i glikolu polietylenowego w procesie formowania tłocznego. Wytworzony kompozyt ma poprawioną hydrofilowość, zmniejszoną trudność mieszania składników, poprawioną przyczepność zmieszanego materiału,

ulepszoną wytrzymałość dynamiczną i wytrzymałość mechaniczną, zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie i wydłużanie przy zerwaniu, wysoką ciągliwość i wysoką temperaturę degradacji. Brak dodatkowych składników sprzęgających zapewnia nietoksyczność i całkowitą biodegradowalność.

Opis wynalazku CN 107936512 A ujawnia biodegradowalny materiał kompozytowy kwasu poli-(3-hydroksymasłowego)-co-(3-hydroksyheksanowego) ze sproszkowaną słomą z dodatkiem gumy arabskiej, ksylogenu i polioksyetylenu wytworzony przez prasowanie w wulkanizatorze. Kompozyt ma poprawioną hydrofilowość, wydajność mieszania, wydajność obróbki, wysoką wytrzymałość na rozciąganie, ulepszone właściwości mechaniczne, wysoką temperaturę degradacji w porównaniu do P3HB.

W opisie wynalazku CN 107880503 A ujawniono sposób wytwarzania mieszanki PHBV kwas poli(3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) / PBAT (politereftalan adypinian butylenu) / EHBP (hiperrozgałęziony poliester zakończony grupami epoksydowymi). Mieszanke otrzymano poprzez zmieszanie w stanie stopionym żywicy PHBV, żywicy PBAT i EHBP uzyskując zwiększenie udarności o 53,2% po dodaniu 1% mas. EHBP i zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu 127,3% po dodaniu 2% mas. EHBP.

Z opisu wynalazku CN 103525048 A znany jest materiał kompozytowy PHBV kwas poli(3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy) z dendrymerem poliamidoaminowym wytworzony poprzez mieszanie roztworów i odparowanie rozpuszczalnika. Trójwymiarowa struktura dendrymeru PAMAM (poliamido-aminowego) i duża liczba struktur wewnętrznych w dendrymerze PAMAM są wykorzystywane do niszczenia regularności PHBV i segmenty łańcucha molekularnego PHBV mogą rozciągać się we wszystkich kierunkach, co zmniejsza krystaliczność PHBV, dzięki czemu zwiększa się wytrzymałość materiału kompozytowego PHBV w porównaniu do PHBV.

W opisie wynalazku CN 101469111 A ujawniono sposób wytwarzania kompozytu na osnowie kwasu poli(3-hydroksymasłowego-co-4-hydroksymasłowego) z udziałem włókna roślinnego. Kompozyt zawiera oprócz osnowy i włókna roślinnego również środek plastyfikujący, środek smarny, termiczny stabilizator tlenowy, środek wypełniający, środek sprzęgający, pigment itp. Po wymieszanu składników z dużą prędkością następuje proces uplastyczniania, wytłaczania, chłodzenia i granulowania mieszaniny za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej. Kompozyt wykazuje dobre właściwości fizyczne, wysoką aktywność optyczną, niską przepuszczalność tlenu, silną odporność na promieniowanie ultrafioletowe oraz lepszą biodegradowalność i biokompatybilność niż czysty P3HB.

Z opisów wynalazków JP 2008303351 A i JP 2008303286 A znany jest kompozyt polimerowy na bazie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) o doskonałej ognioodporności, termoodporności w wilgotnym powietrzu i wytrzymałości mechanicznej oraz doskonały pod względem formowalności, zawierający 5–100 części masowych środka zmniejszającego palność w postaci związku karbodiimidowego i talku, w przeliczeniu na 100 części masowych polimeru.

Celem wynalazku jest wytworzenie nowego biodegradowalnego biokompozytu na osnowie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) z udziałem jak najmniejszej ilości składników, który będzie charakteryzował się lepszymi właściwościami termicznymi i wskutek tego lepszymi parametrami przetwórczymi, a także polepszonymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do samego kwasu poli(3-hydroksymasłowego), a jednocześnie będzie łatwy w wykonaniu i tani w zastosowaniu.

Biokompozyt polimerowy na osnowie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) zawierający napelniacz, według wynalazku charakteryzuje się tym, że napelniacz jest alifatycznym nierozgałęzionym poliuretanem łańcuchowym, uzyskanym w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu, a jego zawartość w masie biokompozytu wynosi od 5% mas. do 20% mas., a ponadto biokompozyt zawiera rozproszony w matrycy polimerowej nanonapelniacz w ilości od 0,5% mas. do 3% mas., w postaci glinokrzemianu warstwowego modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową.

Korzystnie nanonapelniacz jest montmorylonitem modyfikowanym chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu.

Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie homogenizuje się ze sobą od 80% mas. do 95% mas. kwasu poli(3-hydroksymasłowego), od 4,5% mas. do 19,5% mas. napelniacza w postaci alifatycznego nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego oraz od 0,5% mas. do 3% mas. nanonapelniacza w postaci glinokrzemianu warstwowego modyfikowanego solą amoniową, po czym przechodzi się do drugiego etapu, w którym zhomogenizowaną mieszaninę wprowadza się do wytłaczarki i prowadzi się jej wytłaczanie z prędkością od 300 obrotów/minutę do 350 obrotów/minutę, przy czym podczas wytłaczania, zasobnik wytłaczarki utrzymuje się w temperaturze od 20°C do 22°C, jej I strefę utrzymuje się w temperaturze od 124°C do

134°C, II strefę utrzymuje się w temperaturze od 134°C do 136°C, III strefę utrzymuje się w temperaturze od 135°C do 136°C, IV strefę utrzymuje się w temperaturze od 148°C do 149°C, V strefę utrzymuje się w temperaturze od 146°C do 148°C, VI strefę utrzymuje się w temperaturze od 153°C do 170°C, VII strefę utrzymuje się w temperaturze od 148°C do 167°C, VIII strefę utrzymuje się w temperaturze od 170°C do 179°C, zaś jej głowicę utrzymuje się w temperaturze od 172°C do 176°C.

Korzystnie jako nanonapełniacz stosuje się montmorylonit modyfikowany chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu.

Dalsze korzyści uzyskuje się, jeśli w pierwszym etapie homogenizację prowadzi się w młynie kulowym.

Następne korzyści uzyskuje się, jeżeli w drugim etapie stosuje się wytłaczarkę dwuślimakową.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeśli przed przystąpieniem do etapu pierwszego prowadzi się etap wstępny, w którym wytwarza się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w wyniku reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu, przy czym w pierwszej kolejności rozpuszcza się butano-1,4-diol w acetonie w stężeniu 35–50% mas., po czym do roztworu wprowadza się katalizator w postaci dilaurynianu dibutylocyny(IV) w ilości 0,4 g/mol. butano-1,4-diolu, a następnie do reaktora wprowadza się 1,6-diizocyjanian heksametylenu w ilości 0,92 mola/mol butano-1,4-diolu, reakcję prowadzi się do zaniku efektu egzotermicznego i zakończenia procesu wytrącania osadu poliuretanu, po czym osad poliuretanu odsącza się, a resztki acetonu usuwa się uzyskując stałą masę produktu.

Zastosowanie biokompozytu polimerowego na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) określonego powyżej do produkcji biodegradowalnych artykułów jednorazowego użytku, w tym opakowań, sztućców, talerzyków oraz materiałów medycznych.

Wynalazek pozwala na uzyskanie poprawy właściwości termicznych, a tym samym ułatwia przetwórstwo biopolimeru – kwasu poli(3-hydroksymasłowego) przy zachowaniu biokompatybilności i biodegradowalności uzyskanego materiału. Homogeniczna struktura biokompozytu według wynalazku skutkuje jednocześnie jego lepszymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym mechanicznymi. Biokompozyt dzięki swoim właściwościom ma zastosowanie do produkcji biodegradowalnych artykułów jednorazowego użytku, takich jak jednorazowe opakowania, jednorazowe sztucce i talerzyki oraz materiały medyczne. Jednocześnie sposób według wynalazku jest łatwy w wykonaniu oraz tani w zastosowaniu, a w szczególności nie wymaga stosowania dużej ilości składników.

Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), sposób wytwarzania tego biokompozytu oraz jego zastosowanie, zostały bliżej wyjaśnione poniżej w przykładach wykonania oraz realizacji.

Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania, zawiera rozproszony w osnowie napełniacz w postaci alifatycznego nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego uzyskanego w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu oraz nanonapełniacz w postaci montmorylonitu modyfikowanego chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g glinki. Zawartość napełniacza w biokompozycie wynosi 5% mas., nanonapełniacza 0,5% mas., a kwasu poli(3-hydroksymasłowego) 94,5% mas.

Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania, zawiera rozproszony w osnowie napełniacz w postaci alifatycznego nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego uzyskanego w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu oraz nanonapełniacz w postaci montmorylonitu modyfikowanego chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g glinki. Zawartość napełniacza w biokompozycie wynosi 5% mas., nanonapełniacza 1% mas., a kwasu poli(3-hydroksymasłowego) 94% mas.

Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania, zawiera rozproszony w osnowie napełniacz w postaci alifatycznego nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego uzyskanego w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu oraz nanonapełniacz w postaci montmorylonitu modyfikowanego chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g glinki. Zawartość napełniacza w biokompozycie wynosi 5% mas., nanonapełniacza 2% mas., a kwasu poli(3-hydroksymasłowego) 93% mas.

Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), według wynalazku, w czwartym przykładzie wykonania, zawiera rozproszony w osnowie napełniacz w postaci alifatycznego

nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego uzyskanego w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu oraz nanonapełniacz w postaci montmorylonitu modyfikowanego chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g glinki. Zawartość napełniacza w biokompozycie wynosi 5% mas., nanonapełniacza 3% mas., a kwasu poli(3-hydroksymasłowego) 92% mas.

Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że w etapie wstępnym wytwarza się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy, w wyniku reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu. Syntezę poliuretanu prowadzi się w acetonie. W pierwszej kolejności rozpuszcza się butano-1,4-diol w acetonie w stężeniu 35–50% mas., po czym do roztworu wprowadza się katalizator – dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,4 g/mol butano-1,4-diolu, a następnie do reaktora wprowadza się 1,6-diizocyjanian heksametylenu w ilości 0,92 mola/mol butano-1,4-diolu z szybkością pozwalającą utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej 25°C. Reakcję prowadzi się do momentu zaniku efektu egzotermicznego – 40°C – i zakończenia procesu wytrącania osadu poliuretanu – ok. 1 h. Koniec potwierdza się zerową wartością liczby izocyjanianowej oznaczonej zgodnie z normą PN-EN 1242:2006. Osad poliuretanu odsącza się, a resztki acetonu usuwa się w suszarce próżniowej uzyskując stałą masę produktu. Następnie przechodzi się do etapu pierwszego, w którym alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w ilości 5% masowych homogenizuje się w młynie kulowym z kwasem poli(3-hydroksymasłowym) w ilości 94,5% masowych oraz z nanonapełniaczem mineralnym w ilości 0,5% mas., przy czym jako nanonapełniacz stosuje się montmorylonit modyfikowany chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g glinki – Cloisite 30B. Homogenizację prowadzi się w temperaturze pokojowej przez ok. 2 godziny. Następnie przechodzi się do etapu drugiego, w którym zhomogenizowaną mieszaninę wprowadza się do wyłaczarki i prowadzi się jej wyłaczanie z prędkością 350 obrotów/min. Podczas wyłaczania zasobnik utrzymuje się w temperaturze z przedziału od 20°C do 22°C poszczególne strefy utrzymuje się w temperaturze: I strefa 124°C, II strefa 134°C, III strefa 135°C, IV strefa 135°C, V strefa 146°C, VI strefa 146°C, VII strefa 153°C, VIII strefa 164°C, IX strefa 170°C i temperaturze głowicy 172°C. Uzyskany został biokompozyt opisany w pierwszym przykładzie wykonania, o strukturze eksfoliowanej potwierdzonej metodą TEM i XRD, który charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – $38,2 \pm 0,5$ MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – $2,60 \pm 0,05\%$,
- twardość Shore'a – $73 \pm 1^\circ$,
- udarność Charpyego – $70,0 \pm 0,10$ kJ/m³,
- temperatura rozkładu – 245°C,
- temperatura topnienia – 151°C.

Czysty kwas poli(3-hydroksymasłowy) natomiast, charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – $36,4 \pm 2$ MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – $2,42 \pm 0,04\%$,
- twardość Shore'a – $70 \pm 1^\circ$,
- udarność Charpyego – $5,62 \pm 0,16$ kJ/m³,
- temperatura rozkładu – 224°C,
- temperatura topnienia – 160°C.

Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego według wynalazku w drugim przykładzie realizacji, prowadzi się tak jak w pierwszym przykładzie realizacji, przy czym w pierwszym etapie stosuje się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w ilości 5% mas, modyfikowany montmorylonit w ilości 1% mas. oraz kwas poli(3-hydroksymasłowy) w ilości 94% mas. Uzyskany został biokompozyt opisany w drugim przykładzie wykonania, o strukturze eksfoliowanej, który charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – $38,7 \pm 0,7$ MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – $2,85 \pm 0,15\%$,
- twardość Shore'a – $75 \pm 1^\circ$,
- udarność Charpyego – $7,30 \pm 0,15$ kJ/m³,
- temperatura rozkładu – 245°C,
- temperatura topnienia – 152°C.

Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego według wynalazku w trzecim przykładzie realizacji, prowadzi się tak jak w pierwszym przykładzie realizacji, przy czym w pierwszym etapie stosuje się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w ilości 5% mas, montmorylonit w ilości 2% mas. oraz kwas poli(3-hydroksymasłowy) w ilości 93% mas. Uzyskany został biokompozyt opisany w trzecim przykładzie wykonania, o zdecydowanej przewodze struktury eksfoliowanej, który charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – $37,6 \pm 1,2$ MPa
- wydłużenie względne przy zerwaniu – $2,2 \pm 0,3\%$,
- twardość Shore'a – $76 \pm 2^\circ$,
- udarność Charpygo – $6,61 \pm 0,18$ kJ/m³,
- temperatura rozkładu – 245°C ,
- temperatura topnienia – 154°C .

Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego według wynalazku w czwartym przykładzie realizacji, prowadzi się tak jak w pierwszym przykładzie realizacji, przy czym w pierwszym etapie stosuje się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w ilości 5% mas, montmorylonit w ilości 3% mas. oraz kwas poli(3-hydroksymasłowy) w ilości 92% mas. Uzyskany został biokompozyt opisany w czwartym przykładzie wykonania, o zdecydowanej przewodze struktury eksfoliowanej, który charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie – $36,1 \pm 0,7$ MPa,
- wydłużenie względne przy zerwaniu – $1,8 \pm 0,2\%$,
- twardość Shore'a – $73 \pm 1^\circ$,
- udarność Charpygo – $5,98 \pm 0,26$ kJ/m³,
- temperatura rozkładu – 241°C ,
- temperatura topnienia – 154°C .

Zastosowanie biokompozytu polimerowego na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) określonego powyżej do produkcji biodegradowalnych artykułów jednorazowego użytku, w tym opakowań, sztućców, talerzyków oraz materiałów medycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biokompozyt polimerowy na podstawie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) zawierający napełniacz, **znamienny tym**, że napełniacz jest alifatycznym nierozgałęzionym poliuretanem łańcuchowym, uzyskany w reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu, a jego zawartość w masie biokompozytu wynosi od 5% mas. do 19,5% mas., a ponadto biokompozyt zawiera rozproszony w matrycy polimerowej nanonapełniacz w ilości od 0,5% mas. do 3% mas., w postaci glinokrzemianu warstwowego modyfikowanego czwartorzędową solą amoniową.
2. Biokompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanonapełniacz jest montmorylonitem modyfikowanym chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu.
3. Sposób wytwarzania biokompozytu polimerowego określonego w zastrz. od 1 do 2, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie homogenizuje się ze sobą od 80% mas. do 95% mas. kwasu poli(3-hydroksymasłowego), od 5% mas. do 19,5% mas. napełniacza w postaci alifatycznego nierozgałęzionego poliuretanu łańcuchowego oraz od 0,5% mas. do 3% mas. nanonapełniacza w postaci glinokrzemianu warstwowego modyfikowanego solą amoniową, po czym przechodzi się do drugiego etapu, w którym zhomogenizowaną mieszaninę wprowadza się do wylączarki i prowadzi się jej wylączanie z prędkością od 300 obrotów/minutę do 350 obrotów/minutę, przy czym podczas wylączania, zasobnik wylączarki utrzymuje się w temperaturze od 20°C do 22°C , jej I strefę utrzymuje się w temperaturze od 124°C do 134°C , II strefę utrzymuje się w temperaturze od 134°C do 136°C , III strefę utrzymuje się w temperaturze od 135°C do 136°C , IV strefę utrzymuje się w temperaturze od 148°C do 149°C , V strefę utrzymuje się w temperaturze od 146°C do 148°C , VI strefę utrzymuje się w temperaturze od 153°C do 170°C , VII strefę utrzymuje się w temperaturze od 148°C do 167°C , VIII strefę utrzymuje się w temperaturze od 170°C do 179°C , zaś jej głowicę utrzymuje się w temperaturze od 172°C do 176°C .

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako nanonapełniacz stosuje się montmorylonit modyfikowany chlorkiem bis(2-hydroksyetylo)metylo-tallowoamoniowym stosowanym w ilości 90 meq na 100 g montmorylonitu.
5. Sposób według jednego z zastrz. od 3 do 4, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie homogenizację prowadzi się w młynie kulowym.
6. Sposób według jednego z zastrz. od 3 do 5, **znamienny tym**, że w drugim etapie stosuje się wyłaczarkę dwuślimakową.
7. Sposób według jednego z zastrz. od 3 do 6, **znamienny tym**, że przed przystąpieniem do etapu pierwszego prowadzi się etap wstępny, w którym wytwarza się alifatyczny nierozgałęziony poliuretan łańcuchowy w wyniku reakcji butano-1,4-diolu i 1,6-diizocyjanianu heksametylenu, przy czym w pierwszej kolejności rozpuszcza się butano-1,4-diol w acetonie w stężeniu 35–50% mas., po czym do roztworu wprowadza się katalizator w postaci dilaurynianu dibutylocyny(IV) w ilości 0,4 g/mol. butano-1,4-diolu, a następnie do reaktora wprowadza się 1,6-diizocyjanian heksametylenu w ilości 0,92 mola/mol butano-1,4-diolu, reakcję prowadzi się do zaniku efektu egzotermicznego i zakończenia procesu wytrącania osadu poliuretanu, po czym osad poliuretanu odsącza się, a resztki acetonu usuwa się uzyskując stałą masę produktu.
8. Zastosowanie biokompozytu polimerowego na osnowie kwasu poli(3-hydroksymasłowego) określonego w zastrz. od 1 do 2 do produkcji biodegradowalnych artykułów jednorazowego użytku, w tym opakowań, sztućców, talerzyków oraz materiałów medycznych.