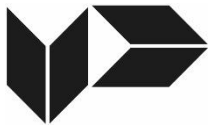


(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442498 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku
(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442498**
(22) Data zgłoszenia: **2022.10.12**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.15 BUP 16/2024**

(51) MKP:
C08L 67/04 (2006.01)
B29C 48/14 (2019.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)

(71) Zgłaszający:
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y):
ANETA TOR-ŚWIĄTEK, Lublin, PL
TOMASZ KLEPKA, Lublin, PL
TOMASZ GARBACZ, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:
Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej

(57) Skróć opisu:
Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej w procesie wytłaczania konwencjonalnego z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej i głowicy wytłaczarskiej krzyżowej, który polega na tym, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki, posiadającego osiem stref grzejnych zasypuje się mieszaninę polilaktydu w ilości od 91% do 97,5% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 0,5% do 3% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości od 2 mm do 10 mm i średnicy 0,02 mm w ilości od 2% do 6% wagowych, przy czym środek mikroporujący w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 65% wagowych n-pentanu i 35% wagowych kopolimeru etylen/octan winylu. Następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 195°C, po czym wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 190°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C, z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr./min. Następnie chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej o temperaturze wody 14°C

Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej w procesie wytłaczania konwencjonalnego dwuślimakowego.

Modyfikacja struktury tworzyw polimerowych jest przeprowadzana w głównych procesach przetwórstwa poprzez dodanie do tworzywa przetwarzanego różnego rodzaju środków pomocniczych. Jednym z nich jest środek porujący – porofor o określonej charakterystyce rozkładu, który zmienia strukturę wytworu z litej na porowatą. Powstawanie struktury porowatej ma miejsce na skutek rozkładu dodanego poroforu oraz odpowiednich warunków procesu przetwórczego przy uwzględnieniu rodzaju tworzywa i poroforu. Modyfikacja struktury tworzywa polegająca na powstaniu struktury dwufazowej tworzywo – gaz wiąże się również z zastosowaniem odpowiedniej metody przetwórstwa oraz oprzyrządowania.

Znany jest z kanadyjskiego zgłoszenia patentowego nr CA3108276A1 sposób wytwarzania porowatego PLA poprzez sprężanie granulatu PLA dwutlenkiem węgla w temperaturze od 90 do 160°C w celu nasycenia i częściowej krystalizacji granulatu, a następnie rozprężanie i chłodzenie granulatu. Kompozycja zawiera mieszanę PLLA i PDLA w określonych proporcjach. Granulat wykorzystywany jest do wytwarzania pianki ekspandowanej.

Z kanadyjskiego zgłoszenia patentowego nr CA3021058A1 znany jest kompozytowy piankowy i betonowy element budowlany do formowania paneli, takich jak ściany i dachy, zawierający centralny rdzeń z betonu konstrukcyjnego jako szkielet rozmieszczonych słupów i konstrukcji belek. Wokół bloków wykorzystano sztywną piankę o zamkniętych komórkach polistyrenową - EPS lub z polikwasu mlekowego - PLA. Rdzeń jest otoczony przez przednią i tylną warstwę z betonu komórkowego o niskiej gęstości, osłaniając w ten sposób bloki piankowe. Korki z betonu komórkowego mogą przechodzić przez bloki pianki, aby połączyć ze sobą warstwy. Element można formować przez oddzielne wylanie betonu konstrukcyjnego i komórkowego bez znaczącej zmiany szalunku.

Ponadto, z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2022118053A1 znany jest sposób spieniania przez wytłaczanie i następującego po nim jednoosiowego rozciągania i rozluźniania elastycznej pianki na bazie kwasu polimlekowego. Pianka na bazie kwasu polimlekowego według niniejszego wynalazku staje się piezoelektryczna dzięki efektowi elektryzacji wysokonapięciowej. Wynalazek dotyczy elastycznej pianki PLA zawierającej komórki piankowe podobne do soczewek, gdzie współczynnik kształtu - AR komórek piankowych podobnych do soczewek pianki z polikwasu mlekowego - PLA wynosi od 0,1 do 0,9, współczynnik kształtu jest stosunkiem między najmniejszą i największą średnicę komórki pianki prostopadłej do siebie, a ponadto pod pojęciem elastyczności rozumie się, że po przyłożeniu siły rozciągającej wspomniana elastyczna pianka z polikwasu mlekowego rozciąga się o więcej niż 10% w kierunku siły, to gdy siła rozciągająca zostaje wyeliminowana pianka powraca do stanu w przybliżeniu takiego jak przed wykonaniem rozciągania z zastrzeżeniem, że trwałe odkształcenie w jednym cyklu nie przekracza 1%. Ponadto wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania elastycznej pianki PLA, który to sposób obejmuje następujące etapy: spienianie PLA, PLA jest rozciągany jednoosiowo podczas tworzenia komórek piankowych, następnie po tym rozciągniętą piankę pozostawia się do odprężenia.

Znane są sposoby wytłaczania porującego kształtowników opisane w książce R. Sikory pod tytułem „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych” wydanej przez Wydawnictwo Edukacyjne Żak w Warszawie w 1993 r., strony 164-166, oraz w książce M. Bielińskiego pod tytułem „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych” wydanej przez Wydawnictwa Uczelniane Akademii Technicznej – Rolniczej w Bydgoszczy w 2004 r., strony 67-72. Podstawową cechą charakterystyczną cytowanych publikacji jest opis procesu wytłaczania porującego tworzyw zawierających wyłącznie środki porujące, bez dodatku biodegradowalnych ciętych włókien lnianych.

Celem wynalazku jest otrzymanie kompozycji polimerowej biodegradowalnej mikroporowatej o zmienionych właściwościach fizykochemicznych wytworu.

Istotą sposobu wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej w procesie wytłaczania konwencjonalnego z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej i głowicy wytłaczarskiej krzyżowej jest to, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polilaktydu w ilości od 91% do 97,5% wagowych, oraz środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 0,5% do 3% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości od 2 mm do 10 mm i średnicy 0,02 mm w ilości od 2% do 6% wagowych, przy czym środek mikroporujący w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 65% wagowych n-pentanu i 35% wagowych kopolimeru etylen/octan winylu. Następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 195°C. Następnie wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 190°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, po czym chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej o temperaturze wody 14°C.

Korzystnie jest, gdy do układu uplastyczniającego wytłaczarki, posiadającego osiem stref grzejnych zasypuje się mieszaninę polilaktydu w ilości 94% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości 2% wagowych oraz ciętego włókna lnianego o długości 6mm i średnicy 0,02 mm w ilości 4% wagowych.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest wytworzenie kształtownika biodegradowalnego mikroporowatego zawierającego mikrosfery polimerowe, które zwiększają wydajność procesu wytłaczania oraz jednocześnie zmniejszają sztywność wytworu. Ponadto zastosowana metoda wytłaczania pozwala na jednoczesne przetwarzanie mieszanki zawierającej biodegradowalny polilaktyd, mikrosfery polimerowe, które zwiększyły swoje wymiary pod wpływem temperatury oraz cięte włókna lniane, które zwiększyły właściwości mechaniczne. Korzystnym skutkiem wynalazku jest także rozmieszczenie mikrosfer polimerowych w całym przekroju wytworu.

Przykład 1.

Kształtownik mikroporowaty został wykonany w procesie wytłaczania konwencjonalnego, przy użyciu wytłaczarki z dwuślimakowym układem uplastyczniającym oraz głowicy wytłaczarskiej krzyżowej do wytłaczania kształtowników. Do układu uplastyczniającego wytłaczarki posiadającej osiem stref grzejnych, zasypiano mieszaninę polilaktydu NatureWorks Ingeo 2002D o gęstości 1230 kg/m^3 w ilości 97,5% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości 0,5% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości 3 mm i średnicy 0,02 mm w ilości 2% wagowych. Zastosowany środek mikroporujący składał się z 65% wagowych środka czynnego w postaci n-pentanu i 35% wagowych kopolimeru etylen/octan winylu – EVA o zawartości octanu 30% wagowych. Wprowadzoną do układu mieszaninę nagrzano w strefie pierwszej do temperatury 120°C , w strefie drugiej do temperatury 130°C , w strefie trzeciej do temperatury 140°C , w strefie czwartej do temperatury 150°C , w strefie piątej do temperatury 160°C , w strefie szóstej do temperatury 170°C , w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 195°C . Następnie wytłaczano mieszaninę przez głowicę wytłaczarską krzyżową posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 190°C , w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, po czym chłodzono

kompozycję w wannie chłodzącej o temperaturze czynnika chłodzącego w postaci wody 14°C.

Otrzymano wytwór o grubości 3,6 mm i szerokości 20 mm, oraz strukturze mikroporowatej w całym przekroju wytłoczyny z widocznymi mikroporami polimerowymi i ciętymi włóknami lnianymi. Średnica mikroporów polimerowych wyniosła 0,0711 mm. Otrzymany wytwór mikroporowaty charakteryzował się gęstością pozorną równą 876 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 55 MPa modułem Younga równym 2500 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 3,7%.

Przykład 2.

Sposób wytwarzania kształtownika mikroporowatego przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki posiadającej osiem stref grzejnych, zasypiano mieszaninę polilaktydu Corbion Purapol L175 o gęstości 1240 kg/m^3 w ilości 94% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych w formie granulatu w ilości 2% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości 6 mm i średnicy 0,02 mm w ilości 4% wagowych.

Otrzymano wytwór o grubości 3,6 mm i szerokości 20 mm, oraz strukturze mikroporowatej w całym przekroju wytłoczyny z widocznymi mikroporami polimerowymi i ciętymi włóknami lnianymi. Średnica mikroporów polimerowych wyniosła 0,0890 mm. Otrzymany wytwór mikroporowaty charakteryzował się gęstością pozorną równą 639 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 44 MPa modułem Younga równym 2450 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 2,8%.

Przykład 3.

Sposób wytwarzania kształtownika mikroporowatego przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do układu uplastyczniającego wytłaczarki posiadającej osiem stref grzejnych, zasypiano mieszaninę polilaktydu Nature Works Ingeo Biopolymer 2003D o gęstości 1245 kg/m^3 w ilości 91% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych w formie granulatu w ilości 3% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości 10 mm i średnicy 0,02 mm w ilości 6% wagowych.

Otrzymano wytwór o grubości 3,6 mm i szerokości 20 mm, oraz strukturze mikroporowatej w całym przekroju wytłoczyny z widocznymi mikroporami polimerowymi i ciętymi włóknami lnianymi. Średnica mikroporów polimerowych wyniosła 0,0503 mm. Otrzymany wytwór mikroporowaty charakteryzował się gęstością pozorną równą 524 kg/m^3 , wytrzymałością na rozciąganie równą 35 MPa modułem Younga równym 1850 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu 5,5%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej biodegradowalnej w procesie wytłaczania konwencjonalnego z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej i głowicy wytłaczarskiej krzyżowej **znamienny tym, że** do układu uplastyczniającego wytłaczarki, posiadającego osiem stref grzejnych, zasypuje się mieszaninę polilaktydu w ilości od 91% do 97,5% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości od 0,5% do 3% wagowych oraz ciętych włókien lnianych o długości od 2 mm do 10 mm i średnicy 0,02mm w ilości od 2% do 6% wagowych, przy czym środek mikroporujący w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu składa się z 65% wagowych n-pentanu i 35% wagowych kopolimeru etylen/octan winylu, następnie nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 120°C, w strefie drugiej do temperatury 130°C, w strefie trzeciej do temperatury 140°C, w strefie czwartej do temperatury 150°C, w strefie piątej do temperatury 160°C, w strefie szóstej do temperatury 170°C, w strefie siódmej do temperatury 180°C i w strefie ósmej do temperatury 195°C, po czym wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską posiadającą trzy strefy grzejne o temperaturze w strefie pierwszej 190°C, w strefie drugiej 175°C i w strefie trzeciej 165°C, z szybkością obrotową ślimaka wynoszącą 80 obr/min, po czym chłodzi się kompozycję w wannie chłodzącej o temperaturze wody 14°C.

2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym, że** do układu uplastyczniającego wytłaczarki, posiadającego osiem stref grzejnych zasypuje się mieszaninę polilaktydu w ilości 94% wagowych, środka mikroporującego w postaci mikrosfer polimerowych o egzotermicznej charakterystyce rozkładu w formie granulatu w ilości 2% wagowych oraz ciętego włókna lnianego o długości 6 mm i średnicy 0,02 mm w ilości 4% wagowych.



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.442498

Klasyfikacja zgłoszenia: C08L67/04(2006.01), B29C48/14(2019.01), C08J9/14 (2006.01) C08K7/02 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C08L, B29C, C08J, C08K,		
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. Pilla i inni, Composite Interfaces 16 (2009) 869–890, "Microcellular and Solid Polylactide–Flax Fiber Composites"	1-2
A	Jennifer Andrea Villamil Jiménez i inni, Molecules 2020, 25, 3408, "Foaming of PLA Composites by Supercritical Fluid-Assisted Processes: A Review"	1-2
A	S.T. Lee, L. Kareko, J. Jun; Journal of Cellular Plastics, 2008, 44, 293-305, „Study of Thermoplastic PLA Foam Extrusion”, DOI:10.1177/0021955X08088859	1-2
A	A. Tor-Świątek i inni, Advances in Science and Technology Research Journal, Vol. 11 (4), 2017, 206-214, "INFLUENCE OF POLYLACTIDE MODIFICATION WITH BLOWING AGENTS ON SELECTED MECHANICAL PROPERTIES"	1-2
A	A. Tor-Świątek i inni, Advances in Science and Technology Research Journal, Vol. 13 (4), 2019, 204-213, The Effect of Ageing on Selected Properties of Polylactide Modified with Blowing Agents"	1, 2
☐ 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 30.11.2022r.

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 12.10.2022r.