

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236285**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia : **421572**

(22) Data zgłoszenia : **11.05.2017**

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

(54)

Biodegradowalny kompozyt polimerowy i sposób jego wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono :

09.04.2018 BUP 08/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono :

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu :

**ŁAZARCZYK MICHAŁ RP-ENGINEERING,
Piekary Śląskie, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku :

**MICHAŁ ŁAZARCZYK, Piekary Śląskie, PL
JUSTYNA CZECH-POLAK, Rzeszów, PL
JÓZEF STABIK, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik :

rzec. pat. Magdalena Filipek-Marzec

PL 236285 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalny kompozyt polimerowy i sposób jego wytwarzania, stosowany zwłaszcza jako materiał do produktów biodegradowalnych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego 167 213 sposób wytwarzania masy na bazie skrobi do otrzymywania cienkościennych kształtek zdolnych do rozkładu. Przedstawiona masa zawiera skrobię ziemniaczaną, kukurydzianą, pszenną, ryżową lub z tapioki albo ich mieszaniny. W skład masy wchodzi, jako środek antyadhezyjny, kwasy tłuszczowe lub ich pochodne, celuloza, wióry drzewne, otręby lub słoma jako absorbujące wodę substancje, substancje nieorganiczne, węgiel, substancje białkowe, pełniące rolę napęniacza. Sposób wytwarzania masy polega na dokładnym, wieloetapowym ich wymieszaniu.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL171872 sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału zawierającego mieszaninę tworzywa syntetycznego i dodatku biodegradowalnego. Tworzywem syntetycznym są termoplastyczne pochodne celulozy, tj.: octan, propionian, maślan, octomaślan celulozy lub etyloceluloza, stanowiące 30–85% wagowych, a dodatkiem biodegradowalnym jest skrobia lub niemodyfikowana celuloza w ilości 15–70% wagowych. Sposób wytwarzania tego materiału polega na tym, że tworzywo syntetyczne stapia się w temperaturze w zakresie od temperatury topnienia tego tworzywa syntetycznego do 240°C, dodając równocześnie lub następnie skrobię lub niemodyfikowaną celulozę. Kształtowanie granulatu następuje na drodze sprasowania, formowania wtryskowego lub wyłaczania.

Znane jest z polskiego opisu patentowego PL173504 tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji na bazie kompozycji polimerycznej zawierającej modyfikowaną skrobię. W skład tworzywa według tego opisu wchodzi polimer termoplastyczny oraz konwencjonalne dodatki stosowane przy przetwarzaniu kompozycji poliolefinowej, takie jak przeciwutleniacze, środki poślizgowe, środki barwiące, kryjące i stabilizujące. Jako polimery termoplastyczne stosuje się poliolefiny: polipropylen, polietylen, kopolimer etylen-propylen, kopolimery etylen-buten, etylen-heksan, etylen-okten, poliizobuten oraz polistyren, poliamidy i PVC. Opisane tworzywo zawiera 23,0–98,5% wagowych polimeru termoplastycznego, 2–60% wagowych skrobi prażonej w temperaturze 382–492 K i modyfikowaną skrobię. Modyfikacja skrobi polega bądź na traktowaniu wodnej zawiesiny skrobi ługami lub kwasami, bądź estryfikowaniu skrobi czynnikami mono- lub polifunkcjonalnymi, bądź utlenianiu skrobi, przy czym modyfikowaną chemicznie skrobię zabezpiecza się przed procesem prażenia środkami smarującymi i zwiększającymi płynność podczas przetwórstwa, do których zalicza się pochodne wyższych kwasów tłuszczowych. Jako czynnik przyspieszający proces fotodegradacji stosuje się mieszaniny amidu kwasu oleinowego i substancji modyfikujących polimery etylenu.

Według europejskiego opisu patentowego EP0976790 znany jest sposób wytwarzania tworzywa na bazie surowców roślinnych. W skład tworzywa wchodzi produkty pochodzące z fasoli, słonecznika, rzepy, oleju palmowego, kokosowego, lnu, pszenicy, jęczmienia. Sposób wytwarzania tworzywa polega na przeprowadzeniu procesu uplastycznienia przez wyłaczanie, prasowanie pod ciśnieniem, formowanie wtryskowe, prasowanie próżniowe lub cienkowarstwowe rozdmuchiwanie. Surowce roślinne w czasie procesu plastyfikowania mogą być mieszane z wodą, glicerolem, gliksalem, dialdehydem kwasu glutarowego, lecytyną i/lub barwnikami. Podczas procesu uplastycznienia zastosowano środki wiążące takie jak kompleks mocznik-formaldehyd lub białka pochodzące z surowców roślinnych. Po procesie uplastycznienia tworzywo jest poddawane obróbce termicznej lub chemicznej poprzez dodanie do alkaliów, rozdrabnianiu, zwilżaniu, przemywaniu, defibrylacji i/lub mieszaniu w co najmniej jednym wstępnym etapie. Następnie przeprowadza się proces suszenia i/lub utwardzania. Wadą tego procesu jest jego wieloetapowość. Z opisu zgłoszenia patentowego WO 03 002638 znane jest biodegradowalne tworzywo będące kompozytem zawierającym 35–55% wagowych kompleksu formaldehydowo-mocznikowego, 33–58% wagowych skrobi, 4–11% wagowych węgla wapnia, 2–3% wagowych włókien roślinnych pochodzących z łusek ryżu, trzciny cukrowej, łusek orzechów ziemnych. Sposób otrzymywania polega na przeprowadzeniu operacji jednostkowych takich jak mielenie i mieszanie surowców, dwukrotne kształtowanie i formowanie pod ciśnieniem 30397, 5-45596,25, kPa (300–450 atm), w czasie 25–80 sekund i temperaturze 120–180°C.

Znana jest z chińskiego opisu patentowego CN1339540 metoda otrzymywania degradowalnych wyrobów zawierających włókna roślinne, żywicę mocznikowo-formaldehydową, skrobię, boraks, gli-

cerynę i sól sodową karboksymetylocelulozy. Surowce miesza się w określonych proporcjach i poddaje prasowaniu, a następnie impregnowaniu przy użyciu etylocelulozy i suszeniu w podwyższonej temperaturze.

Z koreańskiego opisu patentowego KR9200758 znany jest sposób otrzymywania płyt pilśniowych, do wytworzenia których należy przygotować mieszaninę zawierającą 60–90% wagowych włókien celulozowych, 0,5–4% wagowych organicznego spoiwa zawierającego skrobię, metylocelulozę, karboksymetylocelulozę, hydroksyetylocelulozę, 5–20% wagowych nieorganicznego środka wiążącego zawierającego roztwór koloidalny krzemianów, glinianów, szkło wodne, 0,5–5% wagowych organicznych środków wiążących, 0,5–3% wagowych środka kontrolującego pH. Otrzymuje się produkt końcowy o dobrej trwałości.

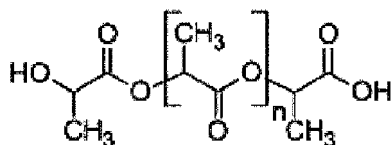
Kompozyt według wynalazku ma zastosowanie jako materiał biodegradowalny m.in. do wytwarzania kształtek metodą wtryskiwania, rozdmuchu, może też zostać użyty do produkcji filamentu do drukarek przestrzennych metodą wytlaczania.

Istotą wynalazku jest biodegradowalny kompozyt polimerowy składający się z osnowy i napełniacza roślinnego charakteryzujący się tym, że osnowę stanowi 70–97% wagowych polilaktydu, a napełniacz 3–30% wagowych odpadów przemysłu owocowego w postaci wytlók z jabłek lub pestek z wiśni. Korzystnie wytloki z jabłek lub pestki z wiśni są suszone.

Korzystnie wytloki z jabłek albo pestki z wiśni są sproszkowane. Korzystnie wytloki z jabłek są w postaci pelletu.

Istotą wynalazku jest także sposób wytwarzania kompozytu biodegradowalnego charakteryzujący się tym, że wytloki z jabłek korzystnie suszone lub pestki z wiśni korzystnie suszone poddaje się procesowi mielenia w młynie kulowym w czasie 2–3 godzin, korzystnie 2,5 godziny, suszenia korzystnie w temperaturze od 80 do 100°C, korzystnie 100°C w czasie od 90 do 360 minut, korzystnie 180 minut pod ciśnieniem próżni korzystnie 1 bar, a następnie dodaje polilaktyd i miesza w stosunku wagowym polilaktydu do pestek z wiśni lub wytloku z jabłek od 1 : 0,05 do 1 : 0,30, korzystnie 1 : 0,15, i tak przygotowaną mieszaninę wytłacza się w wytłaczarce w temperaturze od 190°C do 205°C korzystnie w 190°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 150–200 min⁻¹, korzystnie 160 min⁻¹, w czasie 90–250 sekund, korzystnie 180 sekund i poddaje granulacji znanymi sposobami. Korzystnie miesza się mechanicznie lub ręcznie korzystnie w czasie 100–300, korzystnie 180 sekund. Tak wymieszany kompozyt wytłacza się znanymi sposobami i poddaje procesowi granulacji znanymi sposobami w granulacjach do tworzyw sztucznych w celu dalszego wykorzystania jako materiału w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Wzór poliaktydu jest następujący :



Kompozyty biodegradowalne z napełniaczami proszkowymi według wynalazku oraz wyroby wykonane z tych kompozytów ulegają całkowitej degradacji w środowisku naturalnym w czasie krótszym niż polilaktyd nienapełniony i są przydatne do recyklingu organicznego. Kompozyty według wynalazku charakteryzują się zbliżonymi właściwościami mechanicznymi i reologicznymi do polilaktydu nienapełnionego, co ma wpływ na stabilność termiczną w warunkach przetwórstwa wysokotemperaturowego. Mogą być przetwarzane metodami przetwórstwa termoplastów: metodą wtryskiwania – na elementy konstrukcyjne lub obudowy, wytłaczania – na filamenti do drukarek przestrzennych czy płyty przeznaczone do termoformowania opakowań.

Przykład 1.

Suszone wytloki z jabłek będące odpadem poprodukcyjnym poddaje się mieleniu w młynie kulowym w czasie 2 godzin. Następnie polilaktyd 3251D firmy NatureWorks w ilości 1 kg oraz sproszkowane wytloki z jabłek w ilości 0,05 kg suszy w suszarce próżniowej w temp. 100°C przez 180 min, ciśnienie próżni 1 bar. Polilaktyd ze sproszkowanymi wytlókami z jabłek, miesza się ręcznie w stosunku wagowym polilaktydu do proszku z wytlók z jabłek 1 : 0,05. Tak przygotowaną kompozycję wprowadza się do wytłaczarki, posiadającej dwa ślimaki współbieżne i uplastycznia w temperaturze 190°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 160 min⁻¹, w czasie 180 sekund. Wymieszany kompozyt wytłacza się przez głowicę wytłaczarki i granuluje. Granulat kompozytu bezpośrednio przed wtryskiwaniem na wtryskarce suszy się powtórnie w suszarce próżniowej w temp. 100°C przez 180 min, ciśnienie próżni 1 bar.

Biodegradowalny kompozyt polimerowy zawierający jako osnowę 95% wagowych polilaktydu i 5% wagowych sproszkowanych wyłók z jabłek charakteryzuje się znacząco krótszym czasem degradacji w warunkach kompostowania w przydomowej kompostowni. Umieszczone w kompostowniku kształtki z kompozytu i polilaktydu nienapełnionego, poddane ocenie stopnia degradacji na podstawie ubytku masy po 60 dniach wykazały, że polilaktyd nienapełniony nie uległ degradacji, natomiast kompozyt według wynalazku uległ degradacji w 95%.

Przykład II.

Biodegradowalny kompozyt polimerowy zawierający jako osnowę 70% wagowych polilaktydu 3251D firmy NatureWorks, a jako napełniacz 30% wagowych odpadów przemysłu owocowego w postaci suszonych i sproszkowanych wyłók z jabłek.

Przykład III.

Biodegradowalny kompozyt polimerowy zawierający jako osnowę 97% wagowych polilaktydu 3001D firmy NatureWorks, a jako napełniacz 3% wagowych odpadów przemysłu owocowego w postaci suszonych, sproszkowanych pestek z wiśni.

Przykład IV.

Biodegradowalny kompozyt polimerowy zawierający jako osnowę 81% wagowych polilaktydu 3051D firmy NatureWorks, a jako napełniacz 19% wagowych odpadów przemysłu owocowego wyłók z jabłek w postaci pelletu.

Przykład V.

Przykład V różni się od przykładu IV tym, że stosuje się polilaktyd 325 ID firmy NatureWorks.

Przykład VI.

Sposób wytwarzania kompozytu biodegradowalnego polega na tym, że suszone wyłoki z jabłek poddaje się procesowi mielenia w młynie kulowym w czasie 2,5 godziny. Wyłoki z jabłek są sproszkowane. Następnie polilaktyd 3251D firmy NatureWorks oraz wyłoki z jabłek poddaje się suszeniu w suszarce próżniowej w temp. 80°C w czasie 360 minut pod ciśnieniem próżni 1 bar. Następnie polilaktyd z wyłokami z jabłek miesza się mechanicznie w czasie 180 sek. w stosunku wagowym polilaktydu do wyłók z jabłek 1 : 0,15. Tak przygotowane kompozycje wprowadza się do wyłaczarki, posiadającej dwa ślimaki współbieżne i prowadzi się proces mieszania uplastyczniania w temperaturze 190°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 160 min⁻¹, w czasie 180 sekund. Tak wymieszany kompozyt wyłacza się znanymi sposobami w ten sposób, że wyłacza się go przez głowice wyłaczarki w temperaturze 190°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 160 min⁻¹ i poddaje procesowi granulacji znanymi sposobami w granulatorach do tworzyw sztucznych w celu dalszego wykorzystania jako materiału w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Przykład VII.

Sposób wytwarzania kompozytu biodegradowalnego polega na tym, że suszone i sproszkowane pestki z wiśni poddaje się procesowi mielenia w młynie kulowym w czasie 2,5 godzin. Następnie polilaktyd 3251D firmy NatureWorks oraz pestki z wiśni poddaje się suszeniu w suszarce próżniowej w temp. 90°C w czasie 240 minut pod ciśnieniem próżni 0,9 bar. Następnie polilaktyd z pestkami wiśni miesza się ręcznie w czasie 180 sek. w stosunku wagowym polilaktydu do pestek z wiśni 1 : 0,05. Tak przygotowane kompozycje wprowadza się do wyłaczarki, posiadającej trzy ślimaki współbieżne i prowadzi się proces mieszania uplastyczniania w temperaturze 200°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 180 min⁻¹, w czasie 240 sekund. Tak wymieszany kompozyt wyłacza się znanymi sposobami jak w przykładzie VI i poddaje procesowi granulacji znanymi sposobami w granulatorach do tworzyw sztucznych w celu dalszego wykorzystania jako materiału w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Przykład VIII.

Sposób z tego przykładu różni się od przykładu VI tym, że napełniaczem jest wyłók z jabłek w postaci pelletu, przy czym stosunek wagowy polilaktydu do wyłoku z jabłek wynosi 1 : 0,30.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biodegradowalny kompozyt polimerowy składający się z osnowy i napełniacza roślinnego, **znamienny tym**, że osnowę stanowi 70–97% wagowych polilaktydu, a napełniacz 3–30% wagowych odpadów przemysłu owocowego w postaci wyłók z jabłek lub pestek z wiśni.
2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyłoki z jabłek lub pestki z wiśni są suszone.

3. Kompozyt według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wyłoki z jabłek albo pestki z wiśni są sproszkowane.
4. Kompozyt według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że wyłoki z jabłek są w postaci pelletu.
5. Sposób wytwarzania kompozytu biodegradowalnego, **znamienny tym**, że wyłoki z jabłek korzystnie suszone lub pestki z wiśni korzystnie suszone poddaje się procesowi mielenia w młynie kulowym w czasie 2–3 godzin, korzystnie 2,5 godziny, suszenia korzystnie w temperaturze od 80 do 100°C, korzystnie 100°C w czasie od 90 do 360 minut, korzystnie 180 minut pod ciśnieniem próżni korzystnie 1 bar, a następnie dodaje polilaktyd i miesza w stosunku wagowym polilaktydu do pestek z wiśni lub wyłoku z jabłek od 1 : 0,05 do 1 : 0,30, korzystnie 1 : 0,15, i tak przygotowaną mieszaninę wyłacza się w wyłaczarce w temperaturze od 190°C do 205°C, korzystnie w 190°C, przy szybkości obrotowej ślimaków 150–200 min⁻¹, korzystnie 160 min⁻¹, w czasie 90–250 sekund korzystnie 180 sekund i poddaje granulacji znanymi sposobami.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że miesza się mechanicznie lub ręcznie korzystnie w czasie 100–300, korzystnie 180 sekund.