

Biodegradowalna kompozycja polimerowa

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalna kompozycja polimerowa do wytwarzania kształtek, zwłaszcza opakowań, jednorazowych naczyń i sztuców ulegających naturalnemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych.

Stosowanie kompozycji polimerowych z napełniaczami pozwala na otrzymywanie wytworów o pożądanym właściwościach oraz umożliwia redukcję kosztów materiałowych wytwarzania. Najbardziej popularne w masowych zastosowaniach są kompozycje na podstawie polimerów pochodzenia petrochemicznego z różnego rodzaju napełniaczami mineralnymi takimi jak: mika, talk, kaolin, wollastonit, węglan wapnia, krzemionka i montmorylonit. Z uwagi na coraz większą świadomość ekologiczną oraz sukcesywnie wprowadzane ograniczenia prawne w stosowaniu polimerów pochodzenia petrochemicznego, obserwuje się wzrost zainteresowania kompozycjami polimerowymi opartymi na polimerach biodegradowalnych pochodzenia biotechnologicznego zawierających napełniacze pochodzenia naturalnego. Materiały te ulegają procesowi degradacji wywołanej działaniem czynników biologicznych, przede wszystkim enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy. Ich stosowanie jest jednak nadal ograniczone z uwagi na technicznie trudny proces ich pozyskiwania i przetwarzania, co skutkuje wielokrotnie wyższą ceną w porównaniu do kompozycji opartych na polimerach petrochemicznych. Dlatego opracowywane są nowe polimery biodegradowalne oraz oparte na nich kompozycje zawierające napełniacze naturalne. Wykorzystywane napełniacze są najczęściej produktami ubocznymi pochodzącymi z rolnictwa, przemysłu spożywczego oraz drzewnego, co pozwala na rozwiązanie części problemów związanych z ich utylizacją. Napełniacze tego rodzaju oprócz unikalnych właściwości pozwalają znacząco ograniczyć zużycie polimeru stanowiącego podstawę i przez to znacznie obniżyć cenę kompozycji. Najczęściej stosowanymi metodami przetwarzania biodegradowalnych kompozycji polimerowych z napełniaczami naturalnymi jest wyciskanie oraz wtryskiwanie. Poprzez wyciskanie wytwarza się zarówno gotowe wyroby jak i granulaty kompozytowe będący materiałem wejściowym do kolejnych procesów przetwórstwa np. wtryskiwania kształtek.

Wytwarzanie biodegradowalnych kompozycji polimerowych z napełniaczami pochodzenia naturalnego ma wiele zalet, ale jednocześnie wymaga specjalnego projektowania zarówno samej kompozycji jak i procesu przetwarzania.

Z opisu patentowego PL171872B1 znany jest biodegradowalny materiał zawierający 30–85% wagowych biodegradowalnego tworzywa syntetycznego na podstawie polisacharydu, a jako dodatek biodegradowalny materiał ten zawiera 15–70% wagowych skrobi lub niemodyfikowanej celulozy oraz substancje pomocnicze. Materiał ten otrzymuje się przez stopienie w podwyższonej temperaturze, następnie dodaje się skrobię lub celulozę. Mieszanina ma początkowo postać dyspersji skrobi o zawartości wody co najwyżej 25% lub postać dyspersji celulozy w stopionym tworzywie polisacharydowym.

Znane jest z opisu patentowego PL174592B1 tworzywo ekologiczne pochodzenia biologicznego do wytwarzania naczyń i opakowań jednorazowego użytku oraz sposób wytwarzania

wyrobów z tego tworzywa. Suche tworzywo zawiera produkty przemiału zbóż w ilości 50–95% wagowych suchej masy, produkty przemiału ziemniaków, soi i innych roślin w ilości

0–90% wagowych suchej masy i jako lepiszczce białko zwierzęce w ilości do 30% wagowych suchej masy oraz dodatki smakowe, zapachowe, konserwujące i barwniki. Kształtki z tworzywa według wynalazku wytłacza się, a następnie wypieka tradycyjnymi metodami po czym powleka się 5 warstwą impregnacyjną z przetworzonych białek zwierzęcych.

Znany jest z opisu patentowego PL195130B1 materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań, składający się z 95–100% wagowych sypkich otręb, 10 zwłaszcza pszennych, stanowiących wyselekcjonowaną z otręb frakcję o uziarnieniu od 0,01 do 2,80 mm, zawierających od 7% do 45% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci oraz ewentualnie do 5% wagowych mieszaniny substancji impregnujących i/lub dodatków smakowych i/lub zapachowych i/lub niewłóknistych napełniaczy, i/lub środków utrzymujących wilgoć, i/lub dodatków barwiących. Materiał ten wykorzystywany jest do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza naczyń i opakowań z wykorzystaniem produktów przemiału zbóż. Uplastycznienie materiału odbywa się 15 w formie, a osiąga się je przez docisk z zastosowaniem dużych sił.

Znany jest z opisu patentowego PL230037 materiał do wytwarzania biodegradowalnych kształtek, zwłaszcza sztućców. Materiał ten składa się z polilaktydu wymieszanego z 0,01% do 50% wagowych sypkich otręb, zwłaszcza pszennych stanowiących wyselekcjonowaną z otręb frakcję od 0,01 mm do 2,80 mm, zawierających od 0,01% do 7% wody związanej strukturalnie w postaci wilgoci.

Znany jest z opisu patentowego CN104559089B sposób wytwarzania degradowalnej folii 20 rolniczej z odpadów słomy ryżowej. Sposób wytwarzania obejmuje rozdrabnianie wysuszonej na słońcu słomy ryżowej na proszek przesiewany przy użyciu sita o rozmiarze oczek 200. Proszek słomy jest mieszany z poli(szczawianem butanodiolu) i poli(bursztynianem butylenu), w stanie stopionym w temperaturze 250-280 °C najlepiej za pomocą wyciarki dwuślimakowej, poddawany działaniu 25 plazmy, i granulowany. W mieszaninie udział masowy składników wynosi 10-70% poli(szczawian butanodiolu), 10-70% poli(bursztynian butylenu) i 20-30% słomy ryżowej. Z granulatu znaną metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem otrzymywana jest degradowalna folia o grubość 6-25 mikrometrów.

Znany jest z opisu zgłoszenia patentowego CN110564117A degradowalny materiał kompozytowy, który zawiera następujące składniki o udziale masowym: 20-30 części 30 polikaprolaktonu, 12-25 części łuski ryżowej, 10-20 części poli(bursztynianu butylenu), 3-8 części alantoiny, 3-7 części przeciwutleniacza, 1-6 części środka uniepalniającego, 2-7 części plastyfikatora, 3-5 części chityny, 9-15 części włókna bambusowego, 24-30 części strącanego węgla wapnia. Składniki mieszane są w kilku etapach w podwyższonej temperaturze a następnie uzyskany materiał kompozytowy jest umieszczany w formie i prasowany. Wytwory z materiału kompozytowego 35 otrzymywane są w procesie prasowania, w którym wyróżniono następujące etapy: prasowanie wstępne, prasowanie zasadnicze, nagrzewanie formy z kształtką kolejno przy trzech wartościach temperatury przez określony czas.

Znana jest z opisu patentowego KR20130002591B1 biodegradowalna folia do ściółkowania, wytwarzana z poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i poli(bursztynianu butylenu) jako materiału

bazowego do którego dodawany jest polilaktyd w celu poprawy właściwości fizycznych oraz polimer pochodzenia naturalnego. Udział masowy poszczególnych składników w kompozycji do wytwarzania folii wynosi: 0-10% polilaktydu, 20-50% poli(adypinianu-co-tereftalanu butylenu) i 30-70% poli(bursztynianu butylenu) oraz dodatkowo 0-10% wagowych naturalnego polimeru naturalnego i/lub 5 0-10% środka funkcjonalnego w postaci drobnych cząstek minerałów nieorganicznych, krzemionki, ziemi okrzemkowej, kaolinu lub talku. Naturalnym polimerem w postaci proszku jest ryż, łuska ryżowa, kukurydza, ziemniak, batat, pszenica, tapioka lub ich mieszanina.

Znana jest z opisu zgłoszenia patentowego JP2006307113A kompozycja żywicy biodegradowalnej oraz sposób jej formowania. Kompozycję żywicy wytwarza się przez zmieszanie od 10 20 do 50 części masowym sproszkowanych łusek ryżowych o średnicy cząstek w zakresie od 10 μm do 50 μm , od 1 do 10 części masowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej w zakresie od 18000 do 25000, oraz 100 części masowych poli(bursztynianu butylenu) lub poli(bursztynian-co-adypinian butylenu).

Celem wynalazku jest otrzymanie biodegradowalnej kompozycji polimerowej 15 charakteryzującej się relatywnie niskim kosztem wytwarzania dzięki zastosowaniu napelnacza pochodzenia roślinnego w postaci otrąb, przy zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych wytwarzanych z niej kształtek z zastosowaniem konwencjonalnych maszyn i metod przetwórczych.

Wynalazek dotyczy biodegradowalnej kompozycji polimerowej składającej się z polimeru oraz napelnacza pochodzenia roślinnego. **Istotą wynalazku jest to, że** kompozycja składa się 20 z biodegradowalnego poli(bursztynianu butylenu) w ilości od 50% do 90% masowych stanowiącego ośnowę kompozycji oraz z 10% do 50% masowych sypkich otrąb pszennych o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm.

Zaletą zastosowania biodegradowalnej kompozycji polimerowej według wynalazku jest to, że 25 wytworzone z niej kształtki po wykorzystaniu ulegają naturalnemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych bez konieczności stosowania substancji wspomagających biodegradację. Koszt wytworzenia kompozycji jest niższy w porównaniu do nienapełnionych tworzyw biodegradowalnych. Dodatkową zaletą kompozycji z uwagi na względy ekologiczne jak i ekonomiczne jest zagospodarowanie otrąb stanowiących produkt uboczny przemiału zbóż.

Przykłady otrzymywania biodegradowalnej kompozycji, z której wytwarzano kształtki polegały 30 na tym, że za pomocą śrutownika otręby pszenne zostały zmielone na drobny proszek a następnie poddane procedurze suszenia w suszarce laboratoryjnej Pol-Eko Aparatura SLW 115 Top+ przez 24h w temperaturze 80°C. Następnie z wysuszonych sproszkowanych otrąb, przy pomocy wstrząsarki wyposażonej w sito wielkości oczek 0,2 mm wydzielono frakcje o wielkości ziaren mniejszej niż 0,2 mm. Wydzielona frakcja otrąb w ilości przedstawionej w tabeli1 została zmieszana mechanicznie 35 w mieszalniku planetarnym z poli(bursztynianu butylenu) w ilości przedstawionej w tabeli1 o nazwie handlowej BioPBS FZ91PB wyprodukowanym w postaci granulatu przez firmę MCPP. Otrzymana mieszanina w postaci sypkiej była wprowadzana do układu uplastyczniającego wyłaczarki dwuślimakowej współbieżnej Zamak Mercator EHP 2x20 Sline. Temperatura układu uplastyczniającego wyłaczarki oraz głowicy wyłaczarki wynosiła 140-145°C, proces wyłaczania

5 prowadzono z prędkością obrotową ślimaków wylączarki 125 obr/min. Kompozycję polimerową wylączano w postaci żyłek, z których w wyniku pocięcia za pomocą granulatora otrzymano granulat. Z biodegradowalnej kompozycji polimerowej w postaci granulatu wytwarzano następnie kształtki za pomocą wtryskarki ślimakowej Arburg Allrounder 320C. Proces wtryskiwania przeprowadzono za pomocą wtryskarki ślimakowej w następujących warunkach: temperatura układu uplastyczniającego wynosiła 125–160°C, ciśnienie wtryskiwania 120–130 MPa, ciśnienie docisku 70–80 MPa, temperatura formy wtryskowej 25°C. Wytwarzano kształtki o znormalizowanych wymiarach i kształcie służące do badania wytrzymałości na rozciąganie zgodnie z PN-EN ISO 527-1:2020-01.

10 Wytrzymałość na rozciąganie kształtek z biodegradowalnej kompozycji o zawartości masowej otręb 10%, 30%, 50% masowych wytworzonych według przedstawionych przykładów zmierzono zgodnie z PN-EN ISO 527-2:2012. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1 Wpływ udziału masowego składników biodegradowalnej kompozycji polimerowej na jej wytrzymałość na rozciąganie.

Lp.	Udział masowy w kompozycji, %		Wytrzymałość na rozciąganie σ , MPa	Odchylenie standardowe s_{σ} , MPa
	poli(bursztynian butylenu)	otręby pszenne		
1	90	10	31,96	0,07
2	70	30	21,54	0,11
3	50	50	13,54	0,12

15

RZECZNIK PATENTOWY
Maciej Nowicki
 mgr inż. Maciej Nowicki
 Nr wp. 3476