

Sposób wytwarzania folii biodegradowalnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii biodegradowalnej w procesie wytłaczania z rozdmuchiwaniami swobodnym.

5 Homogenizacja cieplna w układzie uplastyczniającym jednoślismakowym wtryskarki lub wytłaczarki jest znana z podręcznika R. Sikory pt. „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych” wydanego przez Wydawnictwo Edukacyjne Żak w Warszawie w 1993 r. W podręczniku opisano procesy wytwarzania kompozycji polimerowych oraz wytłaczania swobodnego folii wykonywanych z tworzyw, do
10 których wprowadza się w ilości od 10-20% różnego rodzaju napelniacze, środki oraz składniki dodatkowe. W efekcie tego procesu w określonym układzie narzędziowym otrzymuje się wytwór o znanej strukturze jako wypraskę wtryskową lub wytłoczną w postaci kształtownika, pręta, rury lub folii.

Znany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego
15 nr US20020014717A1 sposób wytwarzania folii termoplastycznej w procesie wytłaczania folii z rozdmuchiwaniami, który obejmuje wytłaczanie stopionego polimeru termoplastycznego przez głowice rurową, gdzie podczas procesu gdy wytłoczyna wychodzi z dyszy głowicy, nanosi się na wewnętrzną jej powierzchnię roztwór wodny, rozpuszczalnego w wodzie eteru polisacharydowego, po
20 rozdmuchu i wytworzeniu rurowej folii uzyskuje się na jej powierzchni wewnętrzną powłokę z rozpuszczalnego w wodzie eteru polisacharydowego.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO1997023350A1 znana jest folia polimerowa składająca się z co najmniej jednej warstwy polimeru termoplastycznego mającego na sobie warstwę dyspersji wypełniacza w postaci
25 cząstek w środku dyspergującym, który to środek dyspergujący składa się z lepiscza lub go zawiera. Dyspersja może tworzyć warstwę zewnętrzną lub warstwę wewnętrzną folii. Takie folie mają dobre właściwości barierowe dla tlenu i innych gazów i są szczególnie przydatne do kiszenia substancji roślinnych, takich jak siano i słoma. Jeżeli środek dyspergujący jest migrujący i/lub lotny, może
30 umożliwiać zwiększenie stężenia dyspersji.

Z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0598048A1 znana jest biodegradowalna folia termoplastyczna zawierająca polimer alkanoilowy, zdestrukturyzowaną skrobię i kopolimer etylenu. Folię można rozciągać, co pozwala na zwiększenie przepuszczalności gazów a poprzez to zwiększa się jej
5 biodegradowalność.

Znana jest z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP2826624A1 wielowarstwowa folia stretch, zawierająca co najmniej jedną warstwę rdzenia i dwie warstwy zewnętrzne, umieszczone warstwowo, przy czym warstwa rdzenia zawiera węglan wapnia w ilości od 0,1 do 10% wagowo całkowitej masy
10 wielowarstwowej folii stretch. Wielowarstwowa folia stretch ma właściwości odpowiednie do stosowania w rolnictwie i przemyśle i może być wytwarzana stosunkowo niskim kosztem.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2008006199A1 barwiona folia termoplastyczna zawierająca jeden lub więcej wypełniaczy
15 mineralnych w ilości skutecznej do zapobiegania lub zmniejszania występowania przebarwień, gdy folia jest rozciągana i/lub do zapobiegania lub zmniejszania utraty właściwości mechanicznych, takich jak elastyczność, rozciągliwość, odporność na rozdarcie lub odporność na przebicie. Opisano także sposób i kompozycję do wytwarzania takich folii. Według wynalazku folie tego typu są przydatne do
20 pakowania przemysłowego, zwłaszcza w automatycznych maszynach do pakowania, ale mogą być także stosowane do owijania dowolnego produktu przeznaczonego do transportu lub długotrwałego przechowywania.

Znana jest z europejskiego opisu patentowego nr EP2649117B1 elastyczna folia z kompozycji termoplastycznej, zawierająca co najmniej jeden polimer
25 skrobiowy, stanowiący od 1% wag. do 30% wag. polimeru zawartość folii oraz co najmniej jeden polimer elastomerowy, stanowiący od 30% wag. do 95% wag. zawartości polimeru w folii i co najmniej jeden plastyfikator stanowiący od 0,1% wag. do 30% wag. folii. Stosunek wagowy elastomeru polimerów do polimerów skrobiowych w folii wynosi od 1 do 10. Elastyczna folia wykazuje wydłużenie
30 w kierunku maszynowym i kierunku poprzecznym do maszyny 250% lub więcej,

przy czym polimer elastomerowy zawiera elastomer olefinowy mający gęstość od 0,85 do 0,89 g/cm³ oraz kopolimer etylen/ α -olefina katalizowany metallocenem.

Celem wynalazku jest otrzymanie folii o zwiększonych właściwościach biodegradowalnych i polepszonych cechach higroskopijnych.

5 Istotą sposobu wytwarzania folii biodegradowalnej w procesie wytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym z zastosowaniem wytłaczarki jednoślindakowej i głowicy wytłaczarskiej krzyżowej z kanałem do podawania powietrza do rozdmuchu z zespołem czterech dysz powietrzno-napylających, układu odbierającego rękaw folii rurowej z zespołem walców odciągowych i walca odbierającego i dozownika grawimetrycznego, według wynalazku, jest to, że do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości od 46% do 69% wagowych. Następnie dodaje się wysuszone i rozdrobione włókno roślinne o długości od 0,3 do 0,5 mm w ilości od 15% do 20% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości od 2% do 5% 10 wagowych, glicerynę bezwodną w ilości od 4% do 8% wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości od 2% do 6% wagowych. Następnie całość miesza się mieszadłem planetarnym z prędkością 35 obr/min i jednocześnie nagrzewa się za pomocą grzałek patronowych umieszczonych w korpusie cylindra mieszalnika planetarnego do temperatury 40°C w czasie 20 min. Następnie mieszaninę podaje 20 się do leja zasypowego układu uplastyczniającego wytłaczarki jednoślindakowej posiadającej cztery strefy grzejne i jednocześnie do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości od 5% do 18% wagowych, po czym nagrzewa się mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 160°C, w strefie drugiej do temperatury 170°C, w strefie 25 trzeciej do temperatury 180°C, a w strefie czwartej do temperatury 190°C i wytłacza się mieszaninę przez głowicę wytłaczarską krzyżową z jedną strefą grzejną o temperaturze 200°C przy obrotach ślimaka 2,8 s⁻¹. Następnie przez otwór kanału wewnątrz głowicy wytłaczarskiej krzyżowej wprowadza się do wytłoczyny sprężone powietrze i prowadzi się rękaw folii biodegradowalnej do układu 30 odbierającego z zespołem walców odciągowych. Jednocześnie zespołem czterech

dysz powietrzno-napylających zamocowanych co 90° na korpusie głowicy wylączarskiej krzyżowej, napyla się równomiernie powierzchnię zewnętrzną folii biodegradowalnej w strumieniu powietrza proszkiem z włókien karbonizowanych, a następnie nawija się folię biodegradowalną na walec odbierający z prędkością 40
5 obr/min.

Korzystnie jest, gdy do mieszalnika planetarnego wprowadza się tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości 62% wagowych, po czym dodaje się wysuszone i rozdrobione włókno roślinne w ilości 17% wagowych, wermikulit ekspandowany w ilości 3% wagowych, glicerynę bezwodną w ilości 5%
10 wagowych i alkohol etylowowinylowy w ilości 3% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadza się wodorowęglan sodu w ilości 10% wagowych.

Opcjonalnie tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych jest mieszanina 50% wagowych polikwasu mlekowego i 50%
15 wagowych polikaprolaktanu albo mieszanina 50% wagowych polikwasu mlekowego i 50% wagowych poliglikolidu albo skrobia termoplastyczna.

Opcjonalnie włóknem roślinnym jest włókno konopne albo włókno lniane albo włókno z łodyg rzepaku.

Opcjonalnie włóknem karbonizowanym jest włókno konopne albo włókno
20 lniane albo włókno z łodyg rzepaku.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że umożliwia wytworzenie folii biodegradowalnej o małej masie i zwiększonej wytrzymałości w kierunku wylączania. Dodatek włókien roślinnych zwiększa wytrzymałość w kierunku
25 wzdłużnym, a poprzez dodatek wermikulitu ekspandowanego folia posiada polepszone cechy wchłaniania wilgoci, co jest przydatne do długotrwałej osłony obiektów zawiniętych w tego rodzaju folie. Ponadto, proszek naniesiony przy wyjściu wytłoczyny z głowicy wylączarskiej w strumieniu powietrza łączy się adhezyjne z warstwą wytłoczyny, co pozwala na uzyskanie warstwy aktywnej przyspieszającej inicjację procesu biodegradacji lub kompostowania. Folia
30 wytworzona sposobem według wynalazku znajduje zastosowanie w wyrobach

opakowaniowych, torbach na zakupy czy workach na odpady. Wykorzystanie materiałów odnawialnych do wytworzenia folii i wykorzystanie naturalnego węgla z karbonizowanych włókien pozwala na zmniejszenie ilości dwutlenku węgla poprzez usunięcie go z atmosfery.

5 Przykład 1.

Folia biodegradowalna w postaci rękawa została wykonana w procesie wytłaczania z rozdmuchiwanym swobodnym z zastosowaniem wytłaczarki jednoślismakowej i głowicy wytłaczarskiej krzyżowej z kanałem do podawania powietrza do rozdmuchu z zespołem czterech dysz powietrzno-napylających, 10 układu odbierającego rękaw folii rurowej z zespołem walców odciągowych i walca odbierającego i dozownika grawimetrycznego. Do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w ilości 62% wagowych. Tworzywem biodegradowalnym z grupy poliestrów alifatycznych była mieszanina 50% wagowych polikwasu mlekowego BioBatch 15 1852 firmy TechnoCompound dystrybuowanego w Europie przez firmę Resinex o wartości MFR 4,5 g/ 10 min i gęstości 1,24 g/cm³ w postaci proszku oraz 50% wagowych polikaprolaktonu 440752 firmy Merck Life Science Sp.z.o.o. w postaci płatków. Następnie dodano wysuszone w temperaturze 60°C w czasie 8 godzin włókno roślinne pochodzące z rozdrobnionych łodyg konopi siewnych o długości 20 0,3 mm w ilości 17% wagowych, wermikulit ekspandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,3 mm w ilości 3% wagowych, glicerynę bezwodną cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 5% wagowych i alkohol etylowowinyłowy firmy Chem Distribution mający 44% molowych etylenu w ilości 3% wagowych. Następnie całość mieszano mieszadłem planetarnym 25 z prędkością 35 obr/min i jednocześnie nagrzewano za pomocą grzałek patronowych umieszczonych w korpusie cylindra mieszalnika planetarnego do temperatury 40°C w czasie 20 min. Mieszaninę po wymieszaniu i podgrzaniu podano do leja zasypowego układu uplastyczniającego wytłaczarki jednoślismakowej posiadającej cztery strefy grzejne i jednocześnie do leja 30 zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego

wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 10% wagowych, po czym nagrzano mieszaninę w strefie pierwszej do temperatury 160°C, w strefie drugiej do temperatury 170°C, w strefie trzeciej do temperatury 180°C, a w strefie czwartej do temperatury 190°C i wytłaczano mieszaninę przez
5 głowicę wytłaczarską krzyżową z jedną strefą grzejną o temperaturze 200°C przy obrotach ślimaka $2,8 \text{ s}^{-1}$. Następnie przez otwór kanału wewnątrz głowicy wytłaczarskiej krzyżowej wprowadzono do wytłoczyny sprężone powietrze i prowadzono rękaw folii biodegradowalnej do układu odbierającego z zespołem walców odciągowych. Jednocześnie zespołem czterech dysz powietrzno-
10 napyłających zamocowanych co 90° na korpusie głowicy wytłaczarskiej krzyżowej napyłano równomiernie powierzchnię zewnętrzną folii biodegradowalnej w strumieniu powietrza proszkiem z włókien karbonizowanych pochodzących z łądzy konopi siewnych po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 460°C w atmosferze azotu, a następnie nawijano folię biodegradowalną na walec
15 odbierający z prędkością 40 obr/min.

Otrzymano folię o właściwościach biodegradowalnych i o właściwościach higroskopijnych o wytrzymałości w kierunku wzdluznym 18 MPa mającą postać rękawa o szerokości 400 mm i grubości 0,65 mm.

Przykład 2.

20 Sposób wytwarzania folii biodegradowalnej przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w postaci proszku w ilości 46% wagowych, którym była mieszanina 50% wagowych polikwasu mlekowego BioBatch 1852 firmy TechnoCompound dystrybuowanego w Europie przez firmę Resinex o wartości MFR 4,5 g/ 10 min i gęstości $1,24 \text{ g/cm}^3$ oraz 50%
25 wagowych poliglikolidu firmy Pol-Aura Odczynniki Chemiczne, następnie dodano wysuszone i rozdrobione włókno roślinne lniane o długości 0,4 mm w ilości 20% wagowych, wermikulit ekspandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,4 mm w ilości 2% wagowych, glicerynę bezwodną
30 cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 8% wagowych i alkohol etylowowinyłowy firmy

Chem Distribution mający 44% molowych etylenu w ilości 6% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 18% wagowych, po czym napyłano na folię biodegradowalną proszek z włókien
5 karbonizowanych pochodzących z lnu po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 900°C w atmosferze azotu.

Otrzymano folię o właściwościach biodegradowalnych i o właściwościach higroskopijnych o wytrzymałości w kierunku wzdłużnym 14 MPa mającą postać rękawa o szerokości 400 mm i grubości 0,82 mm.

10 Przykład 3.

Sposób wytwarzania folii biodegradowalnej przebiegał jak w pierwszym przykładzie wykonania z tym, że do mieszalnika planetarnego wprowadzono tworzywo biodegradowalne z grupy poliestrów alifatycznych w postaci skrobi termoplastycznej firmy Grupa Azoty w Tarnowie w postaci proszku w ilości 69%
15 wagowych, następnie dodano wysuszone i rozdrobione włókno roślinne z łodyg rzepaku o długości 0,25 mm w ilości 15% wagowych, wermikulit ekspandowany produkowany przez firmę Veremeko z frakcji micron o wielkości 0,35 mm w ilości 5% wagowych, glicerynę bezwodną cz.d.a. firmy Stanlab w ilości 4% wagowych i alkohol etylowowinyłowy firmy Chem Distribution mający 44% molowych
20 etylenu w ilości 2% wagowych, a do leja zasypowego układu uplastyczniającego z dozownika grawimetrycznego wprowadzono wodorowęglan sodu firmy Chemikolor o pH 8 w ilości 5% wagowych, po czym napyłano na folię biodegradowalną proszek z włókien karbonizowanych pochodzących z łodyg rzepaku po procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 460°C w atmosferze
25 azotu.

Otrzymano folię o właściwościach biodegradowalnych i o właściwościach higroskopijnych oraz wytrzymałości w kierunku wzdłużnym 10 MPa mającą postać rękawa o szerokości 400 mm i grubości 1 mm.