

Załącznik nr 5 do Zapytania Ofertowego nr 2/3.2.2/PET/2017-

Zgłoszenie patentowe P.414570

Sposób zabezpieczania oczyszczonego recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET, przed zanieczyszczeniem mikrobiologicznym

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET, w którym rozdrobniony i wstępnie oczyszczony materiał *poddaje się* poddaje się dalszemu oczyszczaniu..

Podstawowym problemem przy otrzymywaniu z odpadów opakowań recyklatów PET w formie płatków, jest uzyskanie końcowego produktu o jak najwyższej czystości, odpowiadającego parametrami materiałowi pierwotnemu.

Już niewielkie zanieczyszczenia np. zanieczyszczenia mechaniczne, takie jak drobny pył (piasek), resztki etykiet oraz kleju do etykiet czy zanieczyszczenia mikrobiologiczne powodują widoczne zmiany w produkcie otrzymanym z recyklatu, co eliminuje możliwość jego wykorzystania do wyrobów wymagających wysokiej czystości, na przykład do wyrobów mających kontakt z żywnością. Przyjmuje się, że w takich zastosowaniach całkowity poziom zanieczyszczeń musi być znacznie poniżej 100 ppm.

Znane sposoby umożliwiają otrzymanie płatków PET o czystości wystarczającej do wielu zastosowań, jednakże nie wystarcza to do otrzymywania wyrobów do kontaktu z żywnością.

Znane sposoby polegają na rozdzielaniu sprasowanych butelek, odsiewaniu wolnych zanieczyszczeń, kilkakrotnym myciu butelek i oddzielaniu zanieczyszczeń powierzchniowych z butelek, oddzielaniu ręcznym widocznych zanieczyszczeń stałych oraz butelek z innych tworzyw sztucznych, automatycznym oddzielaniu zanieczyszczeń

Bożena Kowalska

Jenny Lopez

metalowych. Następnie butelki są rozdrabniane na krawankę mającą postać płatków, które kolejno podlegają oczyszczaniu, myciu i suszeniu oraz pakowaniu.

Z opisu patentowego PL197745 znany jest sposób wytwarzania recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET polegający na tym, że nie oczyszczone, kompletne butelki PET rozdrabnia się na sucho, a następnie rozdrobniony, suchy produkt podaje się do kąpieli wodnej, gdzie następuje segregacja tworzyw na poszczególne frakcje, zaś posegregowane frakcje tworzyw poddaje się odwodnieniu i suszeniu. Opisany sposób charakteryzuje się tym, że przed kąpielą wodną, rozdrobniony na sucho produkt płucze się wstępnie i odwadnia w urządzeniu wirowym, a frakcje tworzyw przed końcowym odwodnieniem jeszcze co najmniej raz podaje się do kąpieli wodnej i powtarza proces segregacji tworzyw, a następnie płukania i odwadniania, przy czym korzystnie przed każdą kąpielą myjącą stosuje się proces oczyszczania recyklatu w wirowym urządzeniu płuczaco-odwadniającym. Otrzymane płatki recyklatu są wystarczająco oczyszczone do większości zastosowań, jednakże nie nadają się do wyrobów mających bezpośredni kontakt z żywnością.

W powyższym rozwiązaniu, tak jak i w innych rozwiązaniach znanych na przykład z opisów PL 206 893 czy PL 210 776 jako kąpiel myjąca stosuje się wodę zimną lub gorącą. Stosowanie wody gorącej pozwala na uzyskanie znacznie czystszych recyklatów, jednak wymaga relatywnie dużych nakładów energetycznych.

W celu zwiększenia efektywności mycia stosuje się kąpiele myjące z dodatkiem środków wspomagających na przykład środków powierzchniowo czynnych czy silnych alkaliów.

Z opisu patentowego USA 5 143 308 znana jest np. kąpiel myjąca zawierająca 3 % wodorotlenku sodu (NaOH). Najczęściej stosuje się od 2-4 % NaOH lub sody kalcynowanej (Na₂CO₃) oraz podwyższoną temperaturę kąpieli.

Grzegorz Lewarski

Jenny Lopez

Znane sposoby umożliwiają otrzymanie płatków PET o czystości wystarczającej do wielu zastosowań, jednakże niewystarczającej do wytwarzania wyrobów do kontaktu z żywnością. Szczególnie trudnym problemem okazało się usuwanie resztek kleju do etykiet. Analiza mikroskopowa powierzchni płatków PET z procesu recyklingu prowadzonego według opisu patentowego PL 197745 wykazała obecność znacznych ilości śladów kleju oraz fragmentów etykiet silnie sklejonych z powierzchnią polimeru. Wynika to z faktu, że stosowane są różne kleje, z których część jest trudno rozpuszczalna w wodzie.

Wszystkie przedstawione sposoby oczyszczania recyklaty dotyczą usuwania zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że oczyszczony mechanicznie i/lub chemicznie recyklat poddaje się działaniu tlenku etylenu o stężeniu 100 do 1000 ppm korzystnie 500.

W procesie otrzymywania recyklatu PET w postaci płatków, stosowane są różne metody mechaniczne i chemiczne do usuwania zanieczyszczeń. W efekcie powierzchnia płatków PET jest silnie zarysowana, co sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, tym bardziej, że materiał wykorzystywany do recyklingu jest najczęściej silnie zanieczyszczony.

Nie wszystkie mikroorganizmy udaje się usunąć w procesie mycia. Dlatego w gotowym recyklocie mogą zachodzić procesy mikrobiologiczne prowadzące do zanieczyszczenia produktu. Dotychczas nie zwracano szczególnej uwagi na czystość mikrobiologiczną recyklatów przyjmując, że procesy przetwarzania tworzyw zachodzą w wysokich temperaturach, w których większość mikroorganizmów jest likwidowana. Jednakże praktyka wykazała, że rozwój mikroorganizmów w trakcie magazynowania recyklatu może doprowadzić do zanieczyszczenia recyklatu produktami metabolizmu

Bożena Remowska

Jana Lel

mikroorganizmów, co może ograniczyć możliwość wykorzystania recyklatu do zastosowań wymagających specjalnej czystości na przykład do opakowań mających kontakt z żywnością. Obecność mikroorganizmów może być też przyczyną obniżenia jakości produktów otrzymywanych z recyklatów, na przykład zażółcenia folii spowodowanej termicznym rozkładem pozostałości mikroorganizmów.

Dotychczas praktycznie nie zwracano żadnej uwagi na ten aspekt otrzymywania i przechowywania recyklatów. Jednakże obecnie gdy dąży się do uzyskiwania jak najwyższych czystości, problem usuwania lub zapobiegania rozwojowi mikroorganizmów nabiera istotnego znaczenia.

Wynalazek pozwala na eliminację lub co najmniej znaczne ograniczenie możliwości rozwoju mikroorganizmów zanieczyszczających recyklat.

Nieoczekiwanie okazało się, że zdecydowane ograniczenia możliwości rozwoju mikroorganizmów zanieczyszczających recyklat można uzyskać nasycając recyklat PET parami tlenu etylenu (oxiranu). Sterylizacja tlenkiem etylenu jest procesem niskotemperaturowym, który nie był dotychczas stosowany do sterylizacji recyklatów.

Tlenek etylenu (oksiran) charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami penetrującymi tworzywa sztuczne i jest łatwy do dozowania w formie gazu (temperatura wrzenia około 8°C).

Wynalazek pozwala na całkowitą eliminację mikroorganizmów i grzybów pozostałych na płatkach recyklatu nawet po bardzo dokładnym oczyszczaniu mechanicznym i/lub chemicznym, po których ilość zanieczyszczeń na płatkach wynosi od 7 do 300 ppm.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I (porównawczy według PL 197745)

Bisene Peruwarske

Jarmy Lopez

Bezbarwne butelki PET przemielone na sucho w młynie na płatki o wielkości od 6 do 20 mm kieruje się na wirowe urządzenie płuczaco-odwadniające, gdzie następuje płukanie płatków silnym strumieniem wody i zgrubne oddzielenie ich od zanieczyszczeń, poprzez odwirowanie. Oczyszczone wstępnie płatki kierowane są do kąpieli wodnej w wannie płuczającej, gdzie następuje dalsze ich oczyszczanie, głównie z nalepek i kleju. W wannie płuczającej następuje również segregacja płatków (usunięcie poliolefin) na zasadzie grawitacji. Następnie wydzielone płatki PET są kierowane na drugie wirowe urządzenie płuczaco-odwadniające, a następnie do suszarki, skąd jako oczyszczony recyklat z tworzywa typu PET kierowane są do pojemników. Otrzymano lekko szare płatki z widocznym pod mikroskopem nalotem drobnych cząstek nieorganicznych oraz wyraźnymi śladami kleju. Płatki poddano testowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 220°C w ciągu 2 godzin. Po wygrzaniu oceniano ilość zatorów na płatkach pochodzącą głównie z rozkładu termicznego klejów do etykiet. Na podstawie porównawczej analizy mikroskopowej oceniono zawartość zanieczyszczeń pozostałych na płatkach PET na poziomie 300 ppm.

Przykład II (porównawczy)

10 g wysuszonego recyklatu PET z przykładu 1 umieszczono w 100 cm³ 0,9 % roztworu NaCl i wytrząsano przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Z roztworu przygotowano preparaty o rozcieńczeniach 10⁰ do 10⁻⁴ z których wykonano posiewy na szalkach Petriego stosując 0,3 cm³ preparatu i 7 cm³ pożywki o składzie ; pepton kazeinowy 2% , ekstrakt drożdżowy 1% , glukoza 2%, NaCl 1%, agar 2%, woda do 100 %.. Badania wykonano w trzech powtórzeniach. Hodowle inkubowano przez 96 godzin w trzech rodzajach warunków temperaturowych 12°C dla organizmów psychrofilnych, 35°C dla organizmów mezofilnych, 50°C dla organizmów termofilnych. Otrzymane

Bożena Krawczyk

Jenny Lopez

hodowle przeanalizowano ilościowo i jakościowo. Stwierdzono we wszystkich próbkach znaczne ilości kolonii (około 60) głównie grzybów i bakterii.

Przykład III

Do płuczki ultradźwiękowej typ IS – 5,5 produkcji firmy Intersonic, wyposażonej w termostat, wannę wykonaną z blachy kwasoodpornej z przytwierdzonymi przetwornikami ultradźwięków i mieszadło wprowadzono 2 dm³ wody destylowanej o temp. 85°C i 300 g płatków bezbarwnego PET z przykładu 1. Włączono ultradźwięki o częstotliwości 50 kHz i włączono mieszadło ustawiając obroty 150/min. Temperaturę utrzymywano na poziomie 78 - 80°C. Proces kontynuowano przez 15 minut. Po myciu płatek PET oddzielono od wody za pomocą sita, wypłukano kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40°C.

Otrzymano praktycznie bezbarwny platek, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Na obrazie mikroskopowym obserwowano nieznaczne ilości drobnych zanieczyszczeń. Na podstawie porównawczej analizy mikroskopowej oceniono zawartość zanieczyszczeń na 30 ppm. Płatki poddano testowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 220°C w ciągu 2 godzin. Po wygrzaniu oceniano ilość zażółcenia na płatkach pochodzącą głównie od klejów do etykiet. Ilość kleju oceniono na poziomie 15 ppm. Nie stwierdzono śladów degradacji chemicznej powierzchni płatka PET.

Przykład IV

Pobrano 10 g wysuszonego recyklatu PET z przykładu I i wykonano badania na zawartość mikroorganizmów analogicznie jak w przykładzie II. Stwierdzono obecność kolonii (od 10 do około 40) głównie grzybów i bakterii z przewagą kolonii grzybowych na szalkach inkubowanych w 12 °C oraz przewagą kolonii bakteryjnych na szalkach inkubowanych w 35 °C.

Bożena Kowalska

Jenny Lopez

Przykład V

Recyklat PET z przykładu I (około 500 g) umieszczono w szczelnym pojemniku, do którego zadozowano tlenek etylenu do uzyskania stężenia około 500 ppm i pozostawiono na 3 godziny.

Następnie pobrano próbkę 10 g recyklatu i wykonano testy na obecność mikroorganizmów jak w przykładzie II. Testy nie wykazały obecności żadnych kolonii grzybów lub bakterii.

Przykład VI

Recyklat PET oczyszczony według przykładu III, umieszczono w szczelnym foliowym worku polietylenowym, do którego zadozowano tlenek etylenu do uzyskania stężenia około 100 ppm.

Worek przechowywano przez 6 tygodni w standardowych warunkach magazynowych. Następnie pobrano próbkę i w wykonano badania na obecność mikroorganizmów według przykładu II. Testy nie wykazały obecności żadnych kolonii grzybów lub bakterii.

Biuro Kermorske

Janusz Łojec

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET, w którym po rozdrobnieniu recyklat poddaje się oczyszczaniu mechanicznemu i/lub chemicznemu, znamienny tym, że oczyszczony mechanicznie i/lub chemicznie recyklat poddaje się działaniu tlenku etylenu o stężeniu 100 do 1000 ppm korzystnie 500 ppm.

Bożena Perwońska

Jenny Lopez