

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234513**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421618**

(22) Data zgłoszenia: **17.05.2017**

(51) Int.Cl.
C08J 11/08 (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób separacji komponentów odpadowych blisterów farmaceutycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.11.2018 BUP 24/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Łódzki, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAREK ZIELIŃSKI, Łódź, PL
EWA MIĘKOŚ, Łódź, PL
DOMINIK SZCZUKOCKI, Końskie, PL
SŁAWOMIRA SKRZYPEK, Łódź, PL
KARINA KOŁODZIEJCZYK, Zduńska Wola, PL
MARTA JAKSENDER, Wierzchowisko, PL
BARBARA KRAWCZYK, Puszczew, PL
KAROLINA CZARNY, Gielzów, PL
RENATA JUSZCZAK, Łódź, PL
RADOSŁAW DAŁKOWSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Wojciech Zajączkowski

PL 234513 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób separacji komponentów odpadowych blisterów farmaceutycznych o różnej budowie, szczególnie dwuwarstwowej złożonej z warstwy polichlorku winylu (PCW) i warstwy folii aluminiowej (Al) lub trójwarstwowej złożonej z dwóch warstw polichlorku winylu i warstwy folii aluminiowej.

Blistery farmaceutyczne są odpadem, mogącym znaleźć dalsze zastosowanie po rozdzieleniu jego komponentów. Blistery otrzymywane są metodą termoformowania próżniowego z folii tworzywa sztucznego, przeważnie polichlorku winylu, przezroczystej lub kolorowej, sztywnej, łączonej lub nie z folią aluminiową. W artykułach Swain, E., 1998. *Industry outlook: pharmaceutical packaging*. *Pharm. Med. Packag. News Mag.* 8, 10–13 oraz Lee Lee, B.K., Ellenbecker, M.J., Moure-Eraso, R., 2002. *Analyses of the recycling potential of medical plastic wastes*. *Waste Manag.* 22, 461–470 określone są jako największy odpad z tworzyw sztucznych w farmaceutyce i ich recykling jest wskazany ze względu na ochronę środowiska jak i oszczędności finansowe. Blistery dają efektywną ochronę przed wilgocią, światłem i tlenem. W publikacji Pilchik, R., 2000. *Pharmaceutical blister packaging, part I*. *Pharm. Technol.* 24, 68–77 Pilchik ocenił, iż blistery składają się średnio w 80–85% wag. z tworzywa sztucznego i 15–20% wag. z folii aluminiowej. Stosowane tworzywo sztuczne ma być odporne termicznie, o dobrych własnościach fizykochemicznych i charakteryzować się niskim kosztem produkcji jak napisano w artykułach Allen, D., 1999. *Conducting a successful stability study for blister packaging*. *Pharm. Med. Packag. News* 24–30; Van Dooren, A., 1991. *PVC as pharmaceutical packaging material*. *Pharm. Weekbl.* 13, 109–118. Dlatego najczęściej wybiera się polichlorek winylu. Blistery farmaceutyczne mają różny kształt i rozmiar w zależności od zastosowania.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.405808 pt. „Folia opakowaniowa wielowarstwowa” przedstawiono wynalazek przedstawiający folię opakowaniową wielowarstwową, mającą zastosowanie do produkcji opakowań jednostkowych typu blister. Składała się z dwóch warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej. Pierwsza warstwa zewnętrzna o 20–30% grubości folii była mieszaniną kopolimeru poliolefinowego cyklicznego (COC) (75–79% masy), plastyfikatora AMF (2–5% masy) i polietylenu metalocenowego (8–20% masy). Druga warstwa zewnętrzna o 10–20% grubości folii była mieszaniną kopolimeru poliolefinowego cyklicznego (COC) (78% masy), plastyfikatora AMF (0,5–2,0% masy) oraz polietylenu metalocenowego (20% masy). Warstwa środkowa o 60% grubości folii była mieszaniną polietylenu małej gęstości LDPE (40–50% masy), kopolimeru poliolefinowego cyklicznego (COC) (20% masy) oraz polietylenu metalocenowego 30–40% masy.

Znany jest sposób rozdzielania odpadów blisterów opisany w artykułach Gente, V., La Marca, F., Lucci, F., Massacci, P., 2003. *Electrical separation of plastics coming from special waste*. *Waste Manag.* 23, 951–958; Gente, V., La Marca, F., Lucci, F., Massacci, P., Pani, E., 2004. *Cryo-comminution of plastic waste*. *Waste Manag.* 24, 663–672. Sposób polega na kriorozdrabnianiu blisterów i dalszym poddawaniu ich elektrycznym oddziaływaniom. Wykorzystano własności aluminium, które jest przewodnikiem ładunków elektrycznych i tworzywa, nie będącego przewodnikiem prądu do rozdzielania obu komponentów. Proces zamrażania poprawia skuteczność rozdrabniania.

Inną metodę tzw. hydrometalurgiczną stosowali w swoich badaniach Cui, J., Zhang, L., 2008. *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review*. *J. Hazard. Mater.* 158, 228–256; Lee, J., Song, H.T., Yoo, J.M., 2007. *Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea*. *Resour. Conserv. Recycl.* 50, 380–397; Kim, E., Kim, M., Lee, J., Jeong, J., Pandey, B.D., 2011. *Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution*. *Hydrometallurgy* 107, 124–132. Sugerowali zastąpić tą metodą, metodę tzw. pirometalurgiczną posiadającą szereg wad jak np. generowanie dużych ilości odpadów płynnych. Badali przy tym kinetykę procesu i jego mechanizm.

Pomysł zastosowania roztworu kwasu solnego do rozdzielania blisterów farmaceutycznych zgłosili Wang, Ch., Hui Wang, H., Liu, Y., 2015, *Separation of aluminum and plastic by metallurgy method for recycling waste pharmaceutical blisters*, *Journal of Cleaner Production* 102, 378–383. Sposób polegał na zastosowaniu kwasu solnego o stężeniu 2,5 mol/l, w temp. 25°C i w czasie 4 godzin. Zastosowano również mieszanie roztworu rozdzielającego mieszadłem o szybkości obrotowej 500 obr./min.

Znane jest także zastosowanie wodorotlenku sodowego do rozdzielania blisterów farmaceutycznych. W artykule Wang, Ch., Wang, H., Gu, G-h., Fu, J., Liu, Y., 2015, *Kinetics and leaching behaviors of aluminum from pharmaceutical blisters in sodium hydroxide solution*, *J. Cent. South Univ.*, 22, 4545–4550 opisano opracowane najlepsze warunki takiego rozdzielania. Sposób polega na

zastosowaniu wodorotlenku sodowego o stężeniu 2,5 mol/l, w temp. 70°C i w czasie 20 minut. Zastosowano również mieszanie roztworu rozdzielającego mieszadłem o szybkości obrotowej 400 obr./min. Zbadano również kinetykę procesu oraz policzono energię aktywacji, która wyniosła 19,26 kJ/mol.

Sposób separacji komponentów odpadowych blisterów farmaceutycznych według wynalazku charakteryzuje się tym, że blistry farmaceutyczne posegregowane według koloru PCW umieszcza się w zbiorniku hermeticznie zamykanym, do którego poprzez wlot dozuje się substancję rozdzielającą. Jest nią mieszanina trzech organicznych związków chemicznych, o gęstości całkowitej korzystnie $d = 1,45 \text{ g/cm}^3$, na którą składają się trójchlorometan (chloroform) w ilości 85–95% mas., z grupy halogenoalkanów, o wzorze chemicznym CHCl_3 , dwuchlorometan (chlorek metylenu) w ilości 3–9% mas., z grupy halogenków alkilowych, o wzorze chemicznym CH_2Cl_2 , alkohol etylowy (etanol) w ilości 2–6% mas., z grupy alkoholi, o wzorze chemicznym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Następnie w temperaturze od 15°C do 40°C w czasie od 2 do 5 godzin następuje proces separacji komponentów blisterów. Po upływie przewidzianego czasu wypuszcza się substancję rozdzielającą króćcem dolnym, a następnie wyjmuje się rozdzielone komponenty, tworzywo PCW z górnej warstwy oraz aluminium z dolnej warstwy. W końcowym etapie kieruje do suszenia powietrznego w pomieszczeniu z odprowadzeniem oparów, nie mieszając tworzywa PCW z aluminium.

Zbiornik hermeticznie zamykany jest poziomy i wyposażony jest w odprowadzenie oparów, wlot substancji rozdzielającej, zawór odgazowujący z manometrem, zawór wlotowy, pokrywę, uszczelkę, śrubę zamykającą, płaszcz grzejny z termostatem i króciec odprowadzający substancję rozdzielającą. Niezmielone blistry farmaceutyczne unoszą się swobodnie w substancji rozdzielającej.

W innej wersji sposobu przed umieszczeniem w zbiorniku hermeticznie zamykanym blistry farmaceutyczne poddawane są mieleniu, a zbiornik hermeticznie zamykany jest pionowy i wyposażony jest w odprowadzenie oparów, wlot substancji rozdzielającej, zawór odgazowujący z manometrem, zawór wlotowy, pokrywę, uszczelkę, śrubę zamykającą, płaszcz grzejny z termostatem i króciec odprowadzający substancję rozdzielającą. W procesie separacji następuje w substancji rozdzielającej migracja aluminium i tworzywa PCW odpowiednio w dół i w górę.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że substancja rozdzielająca jest niepalna i mało reaktywna, zwłaszcza z komponentami blisterów. Może być wykorzystywana wielokrotnie aż do jej całkowitego zużycia (odparowania), tylko uzupełniając kilkuprocentowe ubytki podczas każdego procesu rozdzielania.

Zastosowanie w zbiorniku hermeticznym płaszcz grzejnego z termostatem pozwala na prowadzenie procesu rozdzielania blisterów w zwiększonej temperaturze w celu skrócenia czasu trwania procesu dzięki rozszerzalności cieplnej materiałów.

W sposobie według wynalazku wykorzystano zjawisko różnicy gęstości poszczególnych faz, które są w zbiorniku. Substancja rozdzielająca ma gęstość ($1,45 \text{ g/cm}^3$) większą od gęstości fazy tworzywa PCW ($1,1\text{--}1,2 \text{ g/cm}^3$), a mniejszą niż gęstość fazy aluminium ($2,70 \text{ g/cm}^3$). Dzięki temu kierunek przemieszczania się odseparowanych komponentów w zbiorniku po rozdeleniu blisterów jest taki, że tworzywo PCW kieruje się ku górze, a aluminium ku dołowi. Nie wymaga to użycia innych urządzeń do separacji odzyskanych materiałów jakimi są pełnowartościowe dwa produkty (PCW i Al), które można dalej wykorzystywać, a proces jest bezodpadowy.

Dzięki sposobowi według wynalazku można zagospodarować duże ilości odpadowych blisterów, zmniejszyć pozyskiwanie aluminium oraz uchronić środowisko naturalne przed trudno degradablem tworzywem PCW.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest na przykładach oraz na rysunku schematycznym, na którym fig. 1 przedstawia zbiornik poziomy hermeticznie zamykany do separacji blisterów farmaceutycznych niezmielonych, a fig. 2 – zbiornik pionowy hermeticznie zamykany do separacji blisterów farmaceutycznych zmielonych.

Przykład 1

50 kilogramów niezmielonych posegregowanych blisterów farmaceutycznych według jednego koloru tworzywa PCW (np. przezroczysty) umieszcza się w zbiorniku hermeticznie zamykanym poziomym. Następnie dozuje się do niego mieszaninę ciekłą, rozdzielającą komponenty blisterów w ilości 217,5 kg (150 litrów). Po około 5 godzinach, w temp. 20°C następuje rozdelenie komponentów blisterów. Po otwarciu zbiornika i przemieszaniu zawartości, z górnej warstwy zbiera się tworzywo PCW w ilości ok. 32,5 kg. Następnie wypuszcza się ze zbiornika substancję rozdzielającą 9 króćcem dolnym 10. Z dolnej warstwy zbiera się aluminium w ilości ok. 17,5 kg. Oba zebrane komponenty kieruje się następnie do suszenia powietrznego.

Przykład 2

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w zbiorniku hermetycznym pionowym umieszcza się 50 kg posegregowanych blisterów farmaceutycznych uprzednio zmielonych.

Przykład 3

50 kilogramów niezmielonych posegregowanych blisterów farmaceutycznych według jednego koloru tworzywa PCW (np. przezroczysty) umieszcza się w zbiorniku hermetycznie zamykanym poziomym. Następnie dozuje się do niego substancję rozdzielającą 9 komponenty blisterów w ilości 217,5 kg (150 litrów). Po około 3 godzinach, w temp. 35–40°C następuje rozdzielanie komponentów blisterów. Po otwarciu zbiornika i przemieszaniu zawartości, z górnej warstwy zbiera się tworzywo PCW w ilości ok. 32,5 kg. Następnie wypuszcza się ze zbiornika substancję rozdzielającą 9 króćcem dolnym 10. Z dolnej warstwy zbiera się aluminium w ilości ok. 17,5 kg. Oba zebrane komponenty kieruje się do suszenia powietrznego.

Przykład 4

Postępuje się jak w przykładzie 3 z tą różnicą, że w zbiorniku pionowym umieszcza się 50 kg posegregowanych blisterów farmaceutycznych uprzednio zmielonych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób separacji komponentów odpadowych blisterów farmaceutycznych, **znamienny tym**, że blistry farmaceutyczne posegregowane według koloru PCW umieszcza się w zbiorniku hermetycznie zamykanym, a następnie do zbiornika hermetycznie zamykanego poprzez wlot (2) dozuje się substancję rozdzielającą (9), którą jest mieszanina trzech organicznych związków chemicznych, o gęstości całkowitej korzystnie $d = 1,45 \text{ g/cm}^3$, na którą składają się trójchlorometan (chloroform) w ilości 85–95% mas., z grupy halogenoalkanów, o wzorze chemicznym CHCl_3 , dwuchlorometan (chlorek metylenu) w ilości 3–9% mas., z grupy halogenków alkilowych, o wzorze chemicznym CH_2Cl_2 , alkohol etylowy (etanol) w ilości 2–6% mas., z grupy alkoholi, o wzorze chemicznym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, po czym w temperaturze od 15°C do 40°C w czasie od 2 do 5 godzin następuje proces separacji komponentów blisterów, a po upływie przewidzianego czasu wypuszcza się substancję rozdzielającą (9) króćcem dolnym (10), następnie zaś wyjmuje się rozdzielone komponenty, tworzywo PCW z górnej warstwy oraz aluminium z dolnej warstwy, a w końcowym etapie kieruje do suszenia powietrznego w pomieszczeniu z odprowadzeniem oparów, nie mieszając tworzywa PCW z aluminium.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zbiornik hermetycznie zamykany jest poziomy i wyposażony jest w odprowadzenie oparów (1), wlot substancji rozdzielającej (2), zawór odgazowujący z manometrem (3), zawór wlotowy (4), pokrywę (5), uszczelkę (6), śrubę zamykającą (7), płaszcz grzejny z termostatem (8) i króciec odprowadzający substancję rozdzielającą (10), a niezmielone blistry farmaceutyczne (11) unoszą się swobodnie w substancji rozdzielającej (9).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed umieszczeniem w zbiorniku hermetycznie zamykanym blistry farmaceutyczne poddawane są mieleniu, a zbiornik hermetycznie zamykany jest pionowy i wyposażony jest w odprowadzenie oparów (1), wlot substancji rozdzielającej (2), zawór odgazowujący z manometrem (3), zawór wlotowy (4), pokrywę (5), uszczelkę (6), śrubę zamykającą (7), płaszcz grzejny z termostatem (8) i króciec odprowadzający substancję rozdzielającą (10), przy czym w procesie separacji następuje w substancji rozdzielającej (9) migracja aluminium (13) i tworzywa PCW (12) odpowiednio w dół i w górę (14).

Rysunki

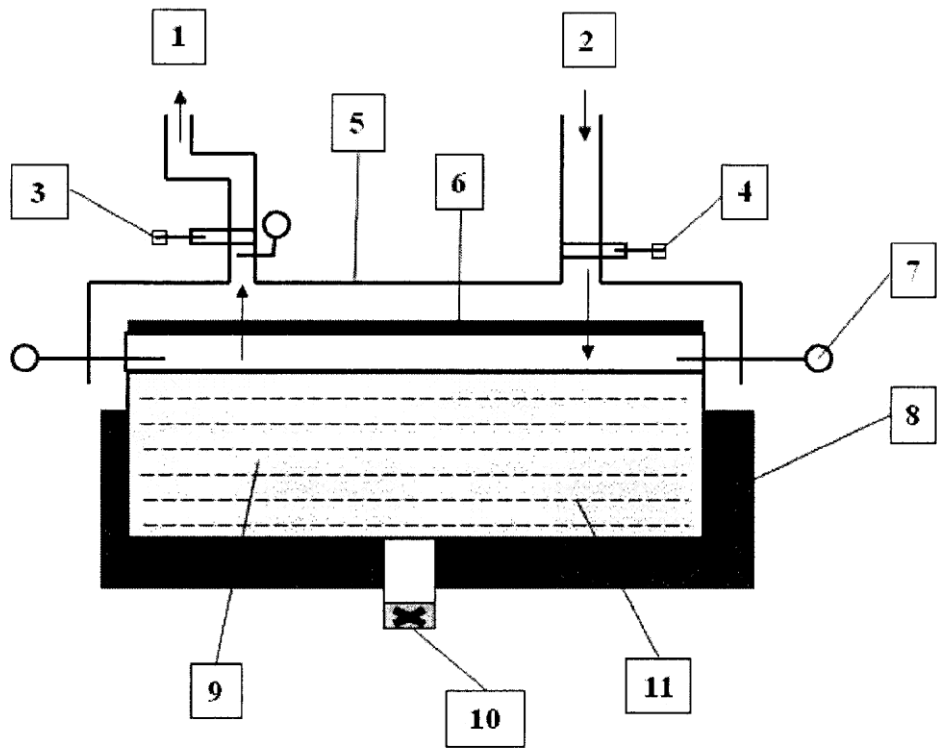


Fig. 1

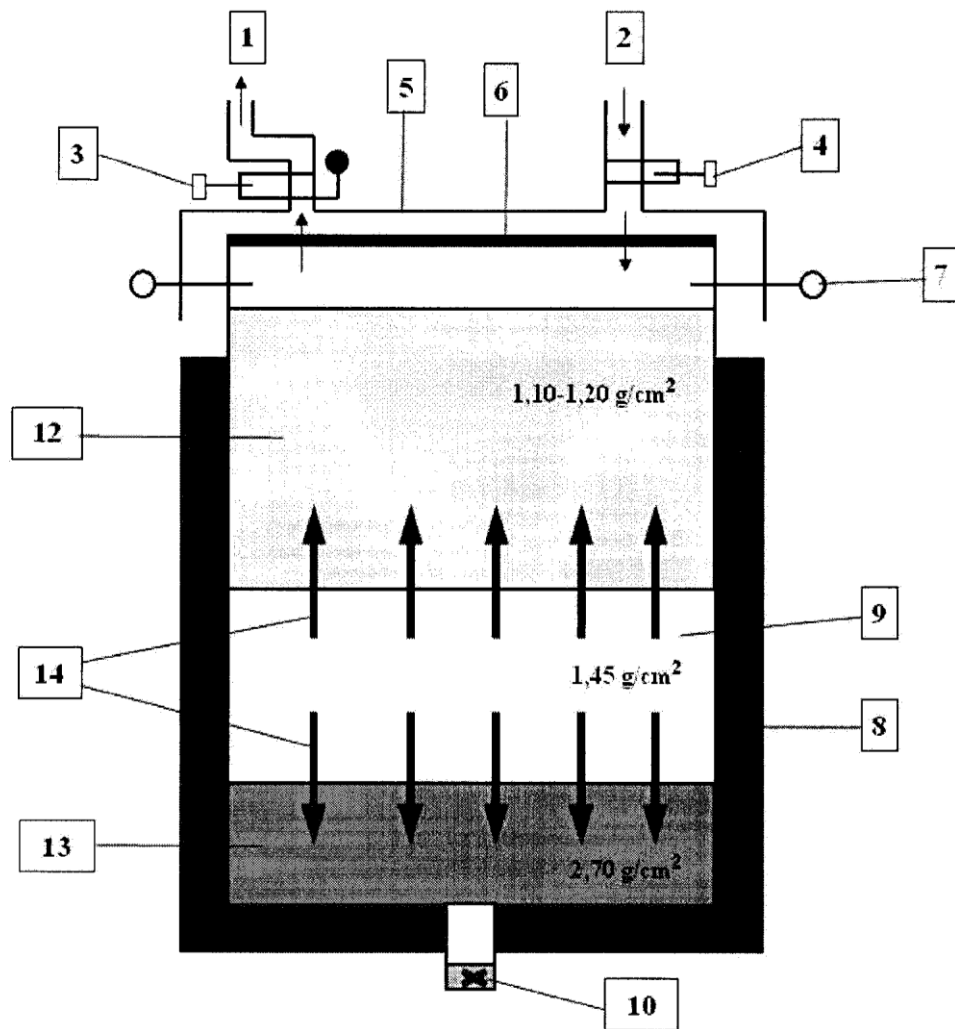


Fig. 2