PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.12.2011**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **22.05.2013**

(Věstník č. 21/2013)

(21) Číslo dokumentu:

2011-848

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08L 3/06 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)
C08B 31/04 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Praha 6, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6, CZ
Česká zemědělská univerzita Praha, Praha 6, CZ

(72) Původce:

Kotek Jiří Dr. Ing., Tábor, CZ
Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha 5, CZ
Šárka Evžen Ing. CSc., Praha 4, CZ
Růžek Lubomír Doc. Ing. CSc., Roztoky u Prahy, CZ

(74) Zástupce:

Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, Praha 5, 15000

(54) Název přihlášky vynálezu:

Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu a způsob její přípravy

(57) Anotace:

Podstatou řešení je biodegradovatelná kompozice na bázi chemicky modifikovaného škrobu a acetátu maltodextrinu, která tvoří homogenní termoplastickou směs. Kompozice sestává z acetylovaného maltodextrinu (A), chemicky modifikovaného škrobu (B) o hmotnostním poměru A/B nejméně 1/20 a nejvýše 20/1, přičemž acetylovaný maltodextrin (A) je produkt reakce hydrolyticky nebo enzymaticky odbouraného škrobu o dextrózovém ekvivalentu o hodnotě 10 až 25 s acetanhydridem a stupeň substituce výsledného acetylovaného maltodextrinu je nejméně 2,0 a nejvýše 3,0 a chemicky modifikovaný škrob (B) je acetát škrobu o stupni substituce 0,6 až 3,0, nebo acetát benzylétheru škrobu o stupni substituce 0,6 až 3,0 a molárním poměru benzylových a acetátových skupin 1:30 až 1:1, nebo je směsí acetátu škrobu a acetátu benzylétheru škrobu v libovolném poměru.

CZ 2011 - 848 A3

PV 2011-848

Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu a způsob její přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká kompozice na bázi modifikovaného škrobu a způsobu její přípravy.

Dosavadní stav techniky

Biodegradovatelné plasty nacházejí praktické uplatnění především jako obalové materiály pro potraviny, odnosné tašky na zboží, pěnové výplně pevných obalů pro dopravu rázově citlivého zboží, mulčovací folie pro zemědělství, sanitární výrobky a další výrobky s krátkou životností. Vývoj biodegradovatelných plastů je již od svých počátků úzce svázán s vývojem polymerů na bázi surovin z obnovitelných zdrojů. Polysacharidy, zejména však celulóza a škrob jsou pro svou dostupnost a vlastnosti pro výrobu biodegradovatelných plastů zvláště vhodné.

Škrob je možné plastifikovat na termoplastický materiál působením tlaku a smykového namáhání při vyšší teplotě (asi při 150 až 180 °C). Pro tento postup plastifikace škrobu jsou vhodné dvoušnekové extrudery se souběžným otáčením šneků, ve kterých je zpracovávaný materiál hněten při vysoké frikci. Plastifikaci škrobu je možné urychlit a vlastnosti výsledného termoplastickéhho materiálu modifikovat aditivací různých plastifikátorů, např. glycerolem, močovinou, polyvinylalkoholem. Zásadní nevýhodou takto připraveného termoplastického škrobu je jeho malá mechanická pevnost a jeho vysoká hydrofilita, která ho vyřazuje z řady aplikací. Odstranění těchto nedostatků je předmětem řešení celé řady vynálezů. Například proces plastifikace škrobu s glycerolem spočívající v aditivaci glycerol monostearátem, který by měl odolnost materiálu vůči vodě zvyšovat, prováděný za vymezených podmínek v extruderu je popsán německým patentem č. 43 17 696 a americkým patentem č. 6,136,097. Obdobně jako v případě syntetických plastů je i pro modifikaci plastifikovaného škrobu využíván osvědčený postup založený na míchání s vhodnými polymery. Tak např. US Patent 6,821,590 a 7,005,168 popisují jako materiál pro výrobu obalových folií směsi škrobu s kopolymery vinylalkoholu s vinylacetátem nebo methylmetakrylátem a nízkomolekulárními plastifikátory a lubrikanty. Termoplastický materiál na bázi směsi destrukturalizovaného škrobu s polyestery a roubovanými kopolymery

polysacharidů popisuje italský patent č. TO92A0672 a související US Patent 6,277,899. Podobný materiál, avšak s vysokým podílem plniv a aditivovaný fluidizačními činidly je popsán italským patentem č. TO92-A-000672 a souvisejícím US 5,874,486. Kompozice, ve které je destrukturalizovaný nebo komplexovaný škrob dispergován v matrici, kterou tvoří plastifikovaný ester polysacharidu je předmětem italského patentu TO98A0735 (US Patent 6,730,724). Termoplast založený na heterogenní směsi škrobového komplexu dispergovaného v polyesterové matrici je předmětem italského patentu TO98A0800 (US Patent 6,962,950), obdobné materiály s jinou matricí (kopolyestery, polyester-amidy, polyester-ether-amidy, polyurethany) pak popisují italské patentové spisy TO96A0996, TO96A0890 , T098A0524 a od nich odvozené US 6,348,524 a US 7,176,251. Jinou variantou řešení je termoplastická směs škrobu, modifikovaného škrobu, plastifikátoru a alifatického polyesteru ztužená exfoliovaným silikátovým minerálem popsaná v americkém patentu č. 7,094,817.

Pro formulaci biodegradovatelných materiálů obsahujících jako hlavní složku škrob je možné využít také chemické modifikace škrobu, který je díky hydroxylovým skupinám ve své struktuře poměrně reaktivní. Nejjednodušším způsobem chemické modifikace škrobu je jeho esterifikace. Chemicky modifikovaný plastifikovaný škrob připravený procesem reaktivní extruze je předmětem amerického patentu č. 7,153,354. V tomto případě je škrob ve směsi s plastifikátorem a jílovým nanoplnivem esterifikován dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy. Škrob esterifikovaný dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy ve směsi s polyvinylacetátem nebo polyvinylalkoholem, polyolovým plastifikátorem a mastnými kyselinami nebo jejich solemi tvoří termoplastický biodegradovatelný materiál pro extruzi plochých obalových materiálů podle patentu US 7,384,993. Materiál na obdobném základě je chráněn také o rok mladším patentem US 7,495,044.

Dalším způsobem chemické modifikace škrobu je jeho roubování vhodnými polymery, např. polyestery. Tento způsob modifikace škrobu je předmětem vynálezu podle patentu US 7,629,405. Podle tohoto vynálezu je škrob roubován alifaticko-aromatickým polyesterem kontinuálním procesem při extruzi dvoušnekovým extruderem se souběžně se otáčejícími šneky. Polymerní pěna na bázi škrobu roubovaného polyesterem a způsob její přípravy reaktivní extruzí je popsána americkým patentem č. 7,638,560.

Způsob chemické modifikace škrobu pro výrobu biodegradovatelných plastů popisuje slovenský patent č. 279 600. V tomto případě je škrob modifikován pomocí etherifikace ethylenoxidem nebo propylenoxidem a následnou reakcí s polysiloxanem.

Technologie výroby výše popsaných materiálů vykazuje jeden společný znak, který je

zároveň jejich společným nedostatkem. Je to energeticky náročná příprava materiálů v tavenině plastifikovaného škrobu, což je případ jak míchání různých směsí škrobu s polymery, tak chemická modifikace škrobu reaktivní extruzí. Tímto způsobem připravený materiál však musí být do podoby finálního výrobku zpracován opět v tavenině, čímž se celková spotřeba energie na konečný výrobek ještě významně zvýší.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je biodegradovatelná kompozice na bázi chemicky modifikovaného škrobu a acetátu maltodextrinu, která tvoří homogenní termoplastickou směs. Tato kompozice je odolná vůči působení vody, slabým roztokům kyselin a zásad, minerálním i rostlinným olejům, alifatickým rozpouštědlům, avšak působením půdních mikroorganismů se v půdě nebo v kompostu rychle a úplně rozkládá.

Biodegradovatelná kompozice je připravována z heterogenní směsi acetátu maltodextrinu (A) a acetátu škrobu a/nebo acetátu benzylétheru škrobu (B) o hmotnostním poměru A/B 20/1 až 1/20, která je zahřáta nad teplotu 110 °C čímž se vytváří homogenní termoplastická směs.

Maltodextrin je směs oligosacharidů a polysacharidů, která vznikne částečnou hydrolýzou nativního škrobu pomocí minerální kyseliny nebo působením enzymu α-amylázy. Acetylovaný maltodextrin (A) je produkt reakce maltodextrinu o dextrózovém ekvivalentu (DE) o hodnotě 10 až 25 s acetanhydridem při teplotě 90 až 140 °C. Reakce je katalyzována vodným roztokem NaOH nebo KOH nebo Na_2CO_3 nebo K_2CO_3 nebo pyridinu o koncentracích 40 % až 60 % a stupeň substituce (DS) výsledného acetylovaného maltodextrinu je nejméně 2,0. Acetylovaný maltodextrin může být pro přípravu kompozice použit ve formě kapalné reakční směsi obsahující 30 až 45 % nezreagovaného acetanhydridu nebo v práškové formě, kdy je z reakční směsi vysrážen vodou a následně usušen.
Acetylovaný škrob (B) je produkt reakce škrobu o obsahu amylosy nejméně 15 % hmotn. s acetanhydridem probíhající při teplotách v rozsahu 90 °C až 140 °C katalyzované roztokem NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 nebo pyridinu o koncentraci 40 % až 60 %. Stupeň substituce (DS) výsledného acetylovaného škrobu je 0,6 až 3,0.

Acetylovaný škrob může obsahovat libovolné množství acetátu benzylétheru škrobu (B), který se vyrábí postupem obvyklým pro přípravu acetylovaného škrobu také do stupně substituce 0,6 až 3,0, přičemž výchozím materiálem je benzylovaný škrob o DS 0,05 až 1,0

získaný např. reakcí škrobu s benzylcholridem v alkalickém vodném prostředí při teplotách 20 až 90 °C a molární poměr benzylových a acetátových skupin acetát benzylétheru škrobu je 1:30 až 1:1.

Příprava biodegradovatelné kompozice na bázi modifikovaného škrobu, tvořené homogenní směsí acetylovaného maltodextrinu (A) a acetylovaného škrobu a/nebo acetátu benzylétheru škrobu (B) je založena na dvou základních technologických krocích, kdy v prvním kroku je smícháním těchto složek připravena heterogenní směs a ve druhém kroku je tato směs zahřívána na teplotu 110 °C až 180 °C, čímž ze složek (A) a (B) vzniká homogenní jednofázový směsný materiál.

Směs připravená v prvním kroku přípravy materiálu může kromě acetylovaného maltodextrinu (A) a acetylovaného škrobu nebo acetátu benzylétheru škrobu (B) obsahovat ještě plnivo (C), které jako hlavní složku obsahuje oxidy nebo hydroxidy hliníku, křemíku nebo hořčíku nebo uhličitan vápenatý nebo uhličitan hořečnatý nebo minerály o složení odpovídající chemickému vzorci $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ nebo $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ nebo celulózu nebo škrob v hmotnostním poměru (A+B)/C nejvýše 1/4. Ohřevem ve druhém kroku přípravy materiálu pak vzniká kompozit plniva v matrici tvořené jednofázovou směsí acetylovaného maltodextrinu a acetylovaného škrobu a/nebo acetátu benzylétheru škrobu. Heterogenní směs připravená v 1. kroku postupu může mít formu pasty nebo práškové směsi.

Homogenní směs acetylovaného maltodextrinu (A) a acetylovaného škrobu nebo acetátu benzylétheru škrobu (B) je tvrdá a křehká. Přídavkem 10 % až 50 % změkčovadla, kterým je triethylcitrát nebo acetyltriethylcitrát nebo acetyl tributylcitrát v prvním kroku přípravy je po ohřevu ve druhém kroku získán měkký a poddajný materiál.

S výhodou celkového snížení energetických nákladů je heterogenní směs acetylovaného maltodextrinu (A) a acetylovaného škrobu (B) ve formě polotovaru nebo konečného výrobku zahřívána na teplotu 110 °C až 180 °C účinkem elektromagnetického záření o frekvenci v oblasti 1 MHz až 10 GHz .

Výhodou biodegradovatelné kompozice podle vynálezu je, že rychlost jejího biologického odbourávání je možné řídit stupněm substituce acetylovaného maltodextrinu (A) a acetylovaného škrobu nebo acetátu benzylétheru škrobu (B) a jejich obsahem v kompozici.

20.12.11

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ze 150 g maltodextrinu o DE=22,0, získaného enzymatickým odbouráváním pšeničného škrobu, byl reakcí s 390 ml acetanhydridu při teplotě 120 °C připraven roztok acetylovaného maltodextrinu o stupni substituce DS = 2,8. Reakce byla katalyzována 15,0 ml NaOH o koncentraci 50 %. a probíhala 2,5 hodiny. Získaný reakční produkt acetylovaného maltodextrinu obsahoval 30 % nezreagovaného acetanhydridu.

Ze sušeného pšeničného jemnozrnného B-škrobu o sušině 91,3 % a obsahu amylosy 25,5% byly reakcí s acetanhydridem připraveny dva typy acetylovaného škrobu lišící se stupněm substituce: vzorek 1 o DS = 0,8 a vzorek 2 o DS = 3,0. Suspenze 490 ml acetanhydridu a 170 g škrobu byla temperována na teplotu 115 °C, následně bylo přidáno 15,5 ml 50% NaOH. Doba reakce byla 0,5 h (vzorek 1, DS = 0,8) resp. 12 h (vzorek 2, DS = 3,0). Z reakční směsi byl přebytkem vody vysrážen acetylovaný škrob, který byl dále mechanicky za mokra desintegrován a několikrát promyt do konstantního pH, které činilo 3,6. Následně byl získaný produkt usušen a jemně rozemlet na velikost zrna menší než 0,08 mm.

Z acetátylovaného maltodextrinu a obou acetylovaných škrobů byly při laboratorní teplotě mícháním v planetovém mixeru při rychlosti otáčení míchadla 60 min^{-1} po dobu 10 minut připraveny pastovité směsi. Viskozita směsí byla upravena přídavkem terpentýnového oleje.

Složení směsi I:

Roztok acetylovaného maltodextrinu (reakční produkt obsahující 30 % hm. nezreagovaného acetanhydridu) – 80 % hm.

Acetylovaný škrob vz. 1 (DS=0,8) – 20 % hm.

Složení směsi II:

Roztok acetylovaného maltodextrinu (reakční produkt obsahující 30 % hm. nezreagovaného acetanhydridu) – 80 % hm.

Acetylovaný škrob vz. 2 (DS=3,0) – 20 % hm.

Složení směsi III:

Roztok acetylovaného maltodextrinu (reakční produkt obsahující 30 % hm. nezreagovaného acetanhydridu) – 45 % hm.

20.12.11

Acetylovaný škrob vz. 1(DS=0,8) – 45 % hm. bv.

Terpentýnový olej – 10 % hm. bv.

Složení směsi IV:

Roztok acetylovaného maltodextrinu (reakční produkt obsahující 30 % hm. bv. nezreagovaného acetanhydridu) – 45 %

Acetylovaný škrob vz. 2 (DS=3,0) – 45 %

Terpentýnový olej – 10 %

Směsi I až IV byly pak oboustranně naneseny stěrkou na papír o plošné hmotnosti 80 g/m^2 . Pro porovnání byl na stejný typ papíru nanesen i samotný acetylovaný maltodextrin ve formě reakčního produktu obsahující 30 % hm. bv. nezreagovaného acetanhydridu.

Takto kašírovaný papír byl následně v horkovzdušné sušárně vystaven působení teploty 120 °C po dobu 2 hodin a následně teplotě 140 °C po dobu dalších 2 hodin. Po ochlazení vzorků byla stanovena jejich plošná hmotnost. Plošná hmotnost samotného nátěru jednotlivých vzorků byla v rozmezí 58 až 90 g/m^2.

Na vzorcích kašírovaného papíru byla zjištěna jejich biodegradovatelnost postupem podle ASTM D5338-93. Kašírované papíry byly umístěny do vyzrálého kompostu v kompostéru tak, aby byly rovnoměrně zasypány kompostem a nejmenší vrstva kompostu nad vzorky a mezi vzorky byla cca 10 cm. Od každého materiálu, tj. papíru kašírovaného směsí I až IV a samotným acetylovaným maltodextrinem byla exponována 3 zkušební tělesa o rozměrech 20x20 cm. Po 19 dnech expozice byly vzorky vyňaty a byl stanoven jejich hmotnostní úbytek. Hmotnostní úbytek byl stanoven jako aritmetický průměr zjištěného hmotnostního úbytku 3 zkušebních těles. Teplota v komposteru po dobu expozice vzorků se pohybovala v rozmezí 12,7 až 15,8 °C. Výsledky stanovení hmotnostního úbytku po kompostování jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Hmotnostní úbytek papíru kašírovaného kompozicí I až IV po 19 dnech expozice v kompostu

Materiál nátěru	Hmotn. poměr acetyl. maltodextrin/ acetyl. škrob	Stupeň substituce škrobu	Plošná hmotnost nátěru, g/m^2	Hmotnostní úbytek, %
acetylovaný maltodextrin	-	-	58,0	89,3
směs I	4/1	0,8	59,8	83,3
směs II	4/1	3,0	60,2	67,7
směs III	1/1	0,8	78,3	76,8
směs IV	1/1	3,0	89,7	47,6

Příklad 2

Roztok acetylovaného maltodextrinu v acetanhydridu byl připraven následujícím postupem Ze 160 g maltodextrinu o DE=20,0 získaného enzymatickým odbouráváním pšeničného škrobu, byl reakcí s 560 ml acetanhydridu při teplotě 120 °C po dobu 3,5 hodiny připraven roztok acetylovaného maltodextrinu o stupni substituce DS=3,0 obsahující 30 % nezreagovaného acetanhydridu. Reakce byla katalyzována NaOH o koncentraci 50 %.

Ze sušeného pšeničného jemnozrnného B-škrobu o sušině 91,3 % a obsahu amylosy 25,5% byl reakcí s acetanhydridem připraven acetát škrobu. Suspenze 490 ml acetanhydridu a 170 g škrobu byla temperována na teplotu 115 °C, následně bylo přidáno 15,5 ml 50% KOH. Doba reakce byla 5 h. Z reakční směsi byl přebytkem vody vysrážen acetylovaný škrob, který byl dále mechanicky za mokra desintegrován a několikrát promyt do konstantního pH, které činilo 3,6 . Získaný usušený produkt byl ještě jemně rozemlet na velikost zrna menší než 0,08 mm. Stupeň substituce (DS) takto připraveného acetylovaného škrobu činil 2,4.

Z roztoku acetylovaného maltodextrinu o stupni substituce DS = 3,0 a acetylovaného B škrobu o DS = 2,4 byla v laboratorním planetovém mixeru při laboratorní teplotě a při rychlosti otáčení míchadla 30 min^{-1} po dobu 8 minut míchání připravena směs v hmotnostním poměru 1:1. Tato směs byla vložena na dobu 4 minut do lisovací formy a při teplotě 140 °C vylisována do tvaru desky o tloušťce 4,0 mm. Vylisovaná deska byla transparentní a světle hnědé barvy. Z desky byla třískovým obráběním zhotovena zkušební tělesa pro stanovení

20.12.11

rázové houževnatosti Charpy podle ČSN EN ISO 179-1, tvrdosti Shore D podle ČSN EN ISO 868 a nasákavosti ve vodě dle ČSN EN ISO 62. Nasákavost byla stanovena jako relativní hmotnostní přírůstek po 24 hodinách ponoření zkušebního tělesa tvaru desky do vody při 23 °C. Biodegradovatelnost materiálu byla stanovena postupem podle ASTM D5338-93 jako hmotnostní úbytek zkušebních těles tvaru desky po 19 dnech expozice v kompostu o průměrné teplotě 17,3 °C Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Vlastnosti kompozice podle Příkladu 2

Rázová houževnatost Charpy; $kJ.m^{-2}$	6
Tvrdost Shore D; °Sh	48
Nasákavost; %	2,5
Hmotn. úbytek po 19 dnech v kompostu, %	33

Příklad 3

Ze 160 g maltodextrinu o DE = 20,0 získaného enzymatickým odbouráváním pšeničného škrobu, byl reakcí s 560 ml acetanhydridu při teplotě 120 °C po dobu 3,5 hodiny připraven roztok acetylovaného maltodextrinu obsahující 30 % nezreagovaného acetanhydridu. Reakce byla katalyzována NaOH o koncentraci 50 %. Z kapalného reakčního produktu acetylace maltodextrinu acetanhydridem byl nalitím do 3000 ml vody vysrážen acetát maltodextrinu o DS = 3,0. Po zfiltrování byl acetát maltodextrinu sušením a mletím upraven do práškové formy.

Acetát maltodextrinu ve formě prášku byl v laboratorním planetovém mixeru při laboratorní teplotě a při rychlosti otáčení míchadla 60 min^{-1} po dobu 5 minut smíchán s acetylovaným škrobem o DS = 3,0 (připraveným způsobem popsaným v Příkladu 1) v hmotnostním poměru 1:1. Tato kompozice byla následně vylisována při teplotě 160 °C po dobu 4 minut do tvaru desky o tloušťce 4,0 mm. Vylisovaná deska byla transparentní a světle hnědé barvy. Z desky byla třískovým obráběním zhotovena zkušební tělesa pro stanovení rázové houževnatosti Charpy podle ČSN EN ISO 179-1, tvrdosti Shore D podle ČSN EN ISO 868 a nasákavosti ve vodě dle ČSN EN ISO 62. Nasákavost byla stanovena jako relativní hmotnostní přírůstek po 24 hodinách ponoření zkušebního tělesa tvaru desky do vody při 23 °C. Biodegradovatelnost materiálu byla stanovena postupem podle ASTM D5338-93 jako hmotnostní úbytek

zkušebních těles tvaru desky po 19 dnech expozice v kompostu o průměrné teplotě 17,3 °C. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Vlastnosti kompozice podle Příkladu 3

Rázová houževnatost Charpy; $kJ.m^2$	5
Tvrdost Shore D; °Sh	47
Nasákavost; %	2,7
Hmotn. úbytek po 18 dnech v kompostu, %	36

Příklad 4

Práškový acetát maltodextrinu o DS = 3,0, připravený postupem popsaným v Příkladu 3, byl smíchán v laboratorním planetovém mixeru s práškovým acetylovaným škrobem o DS = 3,0, připraveným způsobem popsaným v Příkladu 1, a plnivem v hmotnostním poměru 1:1:2. Jako plnivo byl v kompozici použit (1) mikromletý vápenec o střední velikosti částic 12 μm, (2) vysušený saturační kal z výroby cukru o střední velikosti částic 6 μm, (3) mikromletý mastek o střední velikosti částic 16 μm, (4) kaolin o střední velikosti částic 8 μm, (5) pšeničný škrob B, (6) celulóza buková o střední délce vlákna 40 μm a (7) dřevná moučka z osikového dřeva střední velikosti částic 30 μm. Z práškové směsi byly vylisovány při teplotě 160 °C desky o tloušťce 4 mm. Z těchto desek byla obráběním připravena zkušební tělesa pro stanovení rázové houževnatosti Charpy podle ČSN EN ISO 179-1, tvrdosti Shore D podle ČSN EN ISO 868 a nasákavosti ve vodě dle ČSN EN ISO 62. Nasákavost byla stanovena jako relativní hmotnostní přírůstek po 24 hodinách ponoření zkušebního tělesa tvaru desky do vody při 23 °C. Biodegradovatelnost materiálu byla stanovena postupem podle ASTM D5338-93 jako hmotnostní úbytek zkušebních těles tvaru desky po 19 dnech expozice v kompostu o průměrné teplotě 17,3 °C. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Vlastnosti kompozice acetát maltodextrinu/acetát škrobu/plnivo (1/1/2) podle Příkladu 4

20.12.11

Plnivo	Rázová houževnatost Charpy; $kJ.m^2$	Tvrdost Shore D; °Sh D	Nasákavost; %	Hmotn. úbytek po 19 dnech v kompostu, %
(1) mikromletý vápenec	12	57	2,2	37
(2) saturační kal	16	61	2,5	47
(3) mastek	14	59	2,1	27
(4) kaolin	8	55	2,3	25
(5) škrob B	10	48	7,5	100
(6) celulóza	15	46	8,0	32
(7) dřevná moučka	8	46	8,5	38

Příklad 5

Z práškového acetátu maltodextrinu o DS = 3,0 připraveného postupem popsaným v Příkladu 3, nebo jeho směsí s acetátem škrobu o DS = 3,0 připraveným postupem popsaným v Příkladu 1 byly připraveny suspenze ve vodě v hmotnostním poměru tuhé fáze a vody 1:2. Do vody byl přidán polyoxyethylensorbitanmonolaurát v koncentraci 1,0 % hmotn.

Složení tuhé složky suspenze I: acetát maltodextrinu 100 %

Složení tuhé složky suspenze II: acetát maltodextrinu 75 %

acetát škrobu 25 %

Složení tuhé složky suspenze III: acetát maltodextrinu 50 %

acetát škrobu 50 %

Suspenze byly naneseny stěrkou na papír o plošné hmotnosti 80 g/m^2. Papír s nánosem byl poté usušen v sušárně s mikrovlnným ohřevem při 90 °C po dobu 20 minut a po zaschnutí nanesené vrstvy byla stejným postupem nanesena a usušena vrstva suspenze na druhou stranu papíru. Papír s oboustranným nánosem pak byl zahříván v mikrovlnné peci na teplotu 130 °C po dobu 5 min, kdy došlo k vytvoření transparetní homogenní vrstvy oboustranně kašírované na papíru. Z kašírovaných papírů byla vyseknuta zkušební tělesa a na nich změřena rázová

houževnatost v tahu dle ČSN EN ISO 8256. Na vzorcích kašírovaného papíru byla dále zjištěna jejich biodegradovatelnost postupem podle ASTM D5338-93 popsaným v Příkladu 1.

Výsledky stanovení houževnatosti a hmotnostního úbytku po kompostování jsou uvedeny v Tabulce 5.

Materiál nátěru	Složení kašírované vrstvy	Plošná hmotnost nátěru, g/m^2	Rázová houževnatost v tahu; $kJ.m^2$	Hmotn. úbytek po 9 dnech exp., %	Hmotn. úbytek po 19 dnech exp., %
suspenze I	acetát maltodextrinu 100 %	60,8	19,3	100	-
suspenze II	acetát maltodextrinu 75 % acetát škrobu 25 %	80,2	17,3	17,8	39,0
suspenze III	acetát maltodextrinu 50 % acetát škrobu 50 %	78,3	10,8	13,2	27,7

Příklad 6

Reakční produkt acetylovaného maltodextrinu o stupni substituce DS = 2,8 připravený podle Příkladu 1 byl v laboratorním planetovém mixeru smíchán s acetylovaným škrobem o DS = 3,0 v hmotnostním poměru 10:1. Takto připravená kapalná kompozice byla pak v ramenové míchačce smíchána s prachovou frakcí drti stavební suti (tzv. „demoliční prach“, odpad při recyklaci stavebních sutí) v hmotnostním poměru 1:3. Ze vzniklé směsi o vzhledu i konzistenci malty byla ve formě vytvarována deska o tloušťce 1 cm, která byla dále v mikrovlnné peci vyhřívána na teplotu 150 °C po dobu 20 minut. Výsledný kompozit byl svým vzhledem blízký jemnozrnnému betonu. Z desky byla řezáním připravena zkušební tělesa o rozměrech 120x15x10 mm pro stanovení rázové houževnatosti Charpy a tělesa tvaru desky o rozměrech 120x50x10 pro stanovení biodegradovatelnosti.

Rázová houževnatost Charpy byla stanovena jako aritmetický průměr 10 měření a činila 10 kJ.m2 .

Zkušební tělesa pro stanovení biodegradovatelnosti byla umístěna do vyzrálého kompostu za podmínek popsaných v Příkladu 1. Po 19 dnech expozice byla zkušební tělesa vyňata. Exponovaná tělesa vykazovala pokročilý stupeň rozpadu, hmotnostní úbytek nebylo možné určit, protože hmota těles již nebyla soudržná.

20.12.11

Příklad 7

Ze 40 g pšeničného jemnozrnného B-škrobu o sušině 91,3 % byl reakcí ve vodném prostředí (400 ml vody) s 10 g benzylchloridu a přídavku 6 ml 35% roztoku NaOH připraven při teplotě 100 °C benzyléther škrobu o stupni substituce 1,0 Reakce trvala 36 hodin. Následně byl vysušený benzyléther škrobu acetylován reakcí s acetanhydridem. Suspenze 320 ml acetanhydridu a benzylovaného škrobu (42 g) byla vložena do nádoby a temperována na teplotu 115 °C, následně bylo přidáno 10 ml 50% NaOH. Doba acetylace byla 1 h. Po izolaci a vyprání byl produkt o DS =1,2 vysušen a rozemlet na prášek o středním průměru zrna 0,08 mm. ~~mm.~~

Z práškového acetylovaného benzylétheru škrobu, práškového maltodextrinu o DS = 3,0 a práškového acetátu škrobu o DS = 2,4 byly připraveny mícháním v laboratorním planetovém mixeru práškové směsi s triethylcitrátem, acetyl triethylcitrátem a acetyl tributylcitrátem o následujícím složení:

Směs I:

Acetát škrobu	45 %
Acetát maltodextrinu	15 %
Triethylcitrát	40 %

Směs II:

Acetát škrobu	45 %
Acetát maltodextrinu	15 %
Acetyltriethylcitrát	40 %

Směs III:

Acetát škrobu	45 %
Acetát maltodextrinu	15 %
Acetyltributylcitrát	40 %

Směs IV:

Acetát škrobu	55 %

Acetát maltodextrinu	5 %
Triethylcitrát	40 %

Směs V:

Acetát benzylétheru škrobu	55 %
Acetát maltodextrinu	5 %
Triethylcitrát	40 %

Směs VI:

Acetát benzylétheru škrobu	25 %
Acetát škrobu	30 %
Acetát maltodextrinu	5 %
Triethylcitrát	40 %

Z práškových směsí byly na laboratorním jednošnekovém extruderu o průměru 19 mm osazeném šnekem s plynulou kompresí pro zpracování PVC s kompresním poměrem 1:3 a plochou foliovou hlavou o šířce 100 mm vytlačeny folie o tloušťce 0,5 mm. Na foliích byly podle normy ČSN EN ISO 527-3 stanoveny mechanické vlastnosti v tahu. Dále byl stanoven hmotnostní úbytek po 19 dnech expozice folií v kompostu o průměrné teplotě 17,3 °C. Výsledky stanovení jsou pro jednotlivé směsi shrnuty v tabulce 6.

20.12.11

Tabulka 6: Mechanické vlastnosti a hmotnostní úbytek po 19 dnech folií připravených ze směsí I až V

Materiál folie	Pevnost v tahu, MPa	Modul pružnosti v tahu, GPa	Protažení při přetržení, %	Hmotn. úbytek po 19 dnech exp., %
Směs I	15	0,16	200	34
Směs II	13	0,16	150	33
Směs III	12	0,15	100	31
Směs IV	16	0,18	200	30
Směs V	11	0,10	150	18
Směs VI	14	0,12	120	24

Průmyslová využitelnost

Kompozice podle vynálezu je využitelná zejména jako biodegradovatelný materiál pro výrobu obalů a předmětů s krátkou životností, především jako pojivo biodegradovatelných kompozitů, k vodovzdorné úpravě papíru nanášením nebo laminací a výrobě folií pro využití jako kompostovatelné obaly a mulčovací folie v zemědělství.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu, vyznačená tím, že sestává z homogenní termoplastické směsi acetylovaného maltodextrinu (A) o dextrózovém ekvivalentu 10 až 25 a stupněm acetylace 2,0 až 3,0 a acetylovaného škrobu (B) s obsahem amylózy alespoň 15 % hmotn. a stupněm acetylace 0,6 až 3,0 o hmotnostním poměru A/B 1/20 až 20/1, přičemž acetylované složky (A) a (B) jsou produktem acetylace provedené acetanhydridem v alkalickém prostředí při 90 až 140 °C.

2. Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu podle nároku 1, vyznačená tím, že acetylovaný škrob obsahuje acetylovaný benzylovaný škrob, přičemž molární poměr benzylových a acetátových skupin je 1:30 až 1:1.

3. Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu podle nároku 1 nebo 2, vyznačená tím, že dále obsahuje plnivo (C) a to v hmotnostním poměru k acetylovanému maltodextrinu (A) a acetylovanému škrobu (B) (A+B)/C nejvýše 1/4, přičemž plnivo je tvořeno oxidy nebo hydroxidy hliníku nebo křemíku nebo hořčíku nebo uhličitan vápenatý nebo uhličitan hořečnatý nebo minerály o složení odpovídající chemickému vzorci $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ nebo $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ nebo celulózu nebo škrobu.

4. Biodegradovatelná kompozice na bázi modifikovaného škrobu podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, vyznačená tím, že obsahuje 10 až 50 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti biodegradovatelné kompozice, změkčovadla vybraného ze skupiny sestávající z triethylcitrátu, acetyltriethylcitrátu a acetyltributylcitrátu.

5. Způsob přípravy biodegradovatelné kompozice na bázi modifikovaného škrobu podle nároku 1 až 4, vyznačující se tím, že acetylovaný maltodextrin (A) a acetylovaný škrob (B) se připraví acetylací acetanhydridem v alkalickém prostředí při 90 až 140 °C, a následně se smíchají v hmotnostním poměru A/B 1/20 až 20/1 a tato připravená heterogenní směs je zahřívána na teplotu 110 °C až 180 °C do vzniku homogenní jednofázové termoplastické směsi.

6. Způsob přípravy biodegradovatelné kompozice na bázi modifikovaného škrobu podle nároku 5, vyznačující se tím, že připravená heterogenní směs je zahřívána účinkem elektromagnetického záření o frekvenci v oblasti 1 MHz až 10 GHz.