



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 306513

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 L 3/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19903143	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.07.1990	(85) Videreføringsdag	20.07.1989, US, 382869
(24) Løpedag	13.07.1990	(30) Prioritet	08.12.1989, US, 447730
(41) Alm. tilgj.	21.01.1991		
(45) Meddelt dato	15.11.1999		

(73) Patenthaver	Warner-Lambert Co, 201 Tabor Road, Morris Plains, NJ 07950, US
(72) Oppfinner	David John Lentz, Randolph, NJ, US Jean-Pierre Sachetto, Arlesheim, CH Jakob Silbiger, Basel, CH
(74) Fullmektig	Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Polymerblanding omfattende strukturendret stivelse, samt anvendelse av blandingen**

(56) Anførte publikasjoner NO A 890361, EP A 298920

(57) Sammendrag Sammensatt materiale som kan formes til gjenstander med betydelig dimensjonsstabilitet, omfattende

- a) strukturendret stivelse, og
- b) minst én bestanddel valgt fra gruppen som består av polymerer og kopolymerer som inneholder karboksylgrupper som delvis eller fullstendig er tilstede i form av sine salter og hvor polymerene eller kopolymerene ikke inneholder ytterligere funksjonelle grupper, idet nevnte polymerer og kopolymerer er til stede i en mengde som er i stand til å forbedre gjenstandenes fysiske egenskaper.

Materialet kan inneholde ytterligere konvensjonelle additiver, samt hydrofobe, i det vesentlige vannuløselige polymerer.

Foreliggende oppfinnelse angår en polymerblanding omfattende

- 5 a) strukturendret stivelse fremstilt ved oppvarming av en stivelse med et vanninnhold på 5 til 40 vekt% basert på stivelse/vann-komponenten, i et lukket volum under anvendelse av skjærkraft og ved en temperatur på 105°C til 240°C, fortrinnsvis 130°C til 190°C, over glassovergangstemperaturen og smeltepunktet for komponentene, og ved et trykk opp til $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$,
10 for å danne en smelte, idet trykket tilsvarer minst damptrykket for vann ved en anvendt temperatur, og oppvarming av smelten i en tid som er lang nok til å oppnå en smelting av molekylstrukturen i stivelsesgranulene og en homogenisering av smelten;
- 15 d) eventuelt ett eller flere materialer valgt fra gruppen som består av fyllstoffer, smøremidler, formslippmidler, myknere, skummidler, stabilisatorer, strømningsakseleratorer, farvestoffer, pigmenter og blandinger av disse.

Ved hjelp av varme og trykk kan denne formes til artikler med stabile dimensjoner og forbedrede fysikalske egenskaper. Anvendelse av blandingen for fremstilling av tilformede gjenstander i form av beholdere, flasker, rør, staver, innpakkingsmaterialer, ark, skum, film, sekker, poser og farmasøytiske kapsler er også gjenstand for oppfinnelsen.

25 Det er kjent at naturlig stivelse som finnes i planteprodukter, og som inneholder en bestemt mengde vann, kan behandles ved en forhøyet temperatur og i et lukket rom ved forhøyet trykk, for å danne en smelte. Fremgangsmåten utføres på fordelaktig vis i en sprøyttestøpemaskin eller i en ekstruder.
30 Stivelsen tilføres gjennom matetrakten til en roterende, dobbeltvirkende skrue. Det tilførte materiale beveger seg langs skruen mot enden. I løpet av denne prosess økes materialets temperatur ved hjelp av eksterne oppvarmingsinnretninger rundt utsiden av sylindere og på grunn av skruens skjærvirkning.
35 Det partikkelformede tilførselsmateriale begynner å smelte i tilførselssonen, og smeltingen fortsetter i kompresjonssonen, slik at det partikkelformede tilførselsmateriale smelter litt etter litt. Det føres så gjennom doseringssonen, hvor homogenisering av smelten finner sted,

og mot enden av skruen. Det smeltede materiale ved skruens ende kan så behandles videre ved hjelp av sprøytetøping eller ekstrudering eller ved hjelp av andre kjente fremgangsmåter for behandling av termoplastiske smelter i den hensikt å tilveiebringe formede artikler.

Denne behandling, som er beskrevet i europeisk patentsøknad nr. 84 300 940.8 (publikasjonsnr. 118 240), og hvor patentet er inkorporert her som referanse, frembringer en i hovedsak strukturendret stivelse. Som beskrevet i det ovennevnte patent, er grunnen for dette at stivelsen oppvarmes til over glassomvandlingstemperaturen og over smeltetemperaturen for komponentene. Som en konsekvens av dette, finner det sted en smelting og en omstrukturering av den molekylære struktur i stivelsesgranulene, slik at det oppstår en i hovedsak strukturendret stivelse. Uttrykket "strukturendret stivelse" definerer stivelse som er oppnådd ved dannelsen av slike termoplastiske smelter. Det refereres også til europeisk patentsøknad nr. 88 810 455.1 (publikasjonsnr. 298 920), nr. 88 810 548.3 (publikasjonsnr. 304 401) og nr. 89 810 046.6 (publikasjonsnr. 326 517), som videre beskriver strukturendret stivelse, fremgangsmåter for fremstilling av en slik stivelse, og anvendelser av stivelsen. Disse søknader er også inkorporert her som referanse.

Det er foretrukket at den strukturendrede stivelse som finner anvendelse i den foreliggende oppfinnelse, har vært oppvarmet til en temperatur som er høy nok og i en tid som er lang nok til at den spesifikke endoterme omvandlingsanalyse, som vist ved hjelp av en differensialsveipe-kalorimetri-kurve (DSC), indikerer at en spesifikk, forholdsvis smal topp, like før oksydativ og termal nedbryting, er forsvunnet, som beskrevet i ovennevnte europeiske patentsøknad nr. 89 810 046.6 (publikasjonsnr. 326 517).

Strukturendret stivelse er et nytt materiale som er anvendbart for mange formål. En viktig egenskap er dets biologiske nedbrytbarhet. I fuktig luft tar imidlertid strukturendret stivelse opp vann fra luften, og øker på denne måte sitt fuktighetsinnhold. Som en konsekvens av dette, kan en formet artikkel som er laget av strukturendret stivelse miste sin dimensjonsstabilitet under slike betingelser. På den

annen side kan en slik artikkel tørke ut ved lav fuktighet og bli sprø.

Termoplastisk stivelse har i alt vesentlig unike egenskaper, og mens slike egenskaper er svært anvendelige, kan de
5 begrense den termoplastiske stivelses anvendbarhet i slike tilfeller hvor det er ønskelig med en mer elastisk eller en hardere og mer robust polymer.

Termoplastisk stivelse av nevnte type kan ekstruderes og støpes i mange anvendbare former og profiler. Prosesspara-
10 metrene så som vanninnhold, temperatur og trykk er imidlertid kritiske, og må reguleres innenfor et smalt område for å oppnå reproduserbare kvalitetsprodukter. Dette er en ytterligere ulempe for mange anvendelser.

For å overvinne disse potensielle begrensninger ville
15 det være nyttig å øke dimensjonsstabiliteten over et bredt fuktighetsområde, å øke seigheten (målt som energi for brekking), å øke elastisiteten (målt som forlengelse), å minske den polymere stivhet (målt som Young's modulus) og å øke hardheten.

Større handlefrihet når det gjelder fremstilling, øker
20 antallet av former og kompositter, og nødvendigheten av nøyaktig regulering minsker. Det vil derfor også være nyttig å forbedre reguleringen av smeltestyrken, f.eks. for å øke handlefriheten når det gjelder ekstrudering, sprøytstøping, filmblåsing eller fibertrekking, samt å regulere overflate-
25 klebrigheten og adhesjon til andre substrater.

Konvensjonelle termoplastiske materialer er hydrofobe, i hovedsak vannuløselige polymerer, som vanligvis fremstilles i fravær av vann og flyktige materialer. Stivelse danner deri-
30 mot en smelte i nærvær av vann, men dekomponerer ved forhøyede temperaturer, dvs. rundt 240°C. Det var derfor ventet at en slik stivessmelte ikke kunne anvendes som termoplastisk komponent sammen med hydrofobe, i hovedsak vannuløselige, polymere materialer, ikke bare fordi stivelse
35 danner en smelte i nærvær av vann som beskrevet ovenfor, men også på grunn av stivelsens struktur og hydrofile natur.

Det er nå blitt funnet at stivelse, når den oppvarmes i et lukket rom under passende betingelser når det gjelder fuktighet og temperatur, som beskrevet i det foregående for å

danne en smelte av strukturendret stivelse, i høy grad er kompatibel når det gjelder bearbeiding sammen med smelter som er dannet av hydrofobe, i hovedsak vannuløselige, termoplastiske polymerer, og at de to typer av smeltede materialer viser en interessant kombinasjon av egenskaper, spesielt etter at smelten har størknet.

Et svært viktig aspekt er den overraskende forbedrede dimensjonsstabilitet for slike strukturendrede stivelser i blanding med slike hydrofobe termoplastiske materialer. Polymere sammensetninger av denne type er beskrevet i den samtidig verserende europeiske patentsøknad nr. 89 810 078.9 (publikasjonsnr. 327 505), som er omfattet her som referanse. Selv om artikler som er laget av slike materialer har bedre dimensjonsstabilitet enn artikler som er laget av strukturendret stivelse alene, er de fysikalske egenskaper av de materialer som er beskrevet der ikke så gode som det kunne være ønsket for noen sluttanvendelser. Det er spesielt viktig at artikler som er laget av strukturendrede stivelsesmaterialer bibeholder tilstrekkelig styrke og dimensjonsstabilitet for å kunne fylle sin funksjon, mens de fremdeles er biologisk nedbrytbare etter at de er kasserte.

Det er nå blitt funnet at artikler som er fremstilt av slike blandinger av strukturendret stivelse med spesielle hydrofobe termoplastiske materialer som beskrevet her, viser en overraskende økning i alle eller noen av de fysikalske egenskaper, og at smeltene er av en slik art at de overvinne de begrensninger som er forklart i det foranstående. Videre ble det overraskende funnet at mange av de blandinger som er beskrevet her, viser betydelig forbedret dimensjonsstabilitet i fuktig luft, sammenlignet med ikke-blandet strukturendret stivelse, under opprettholdelse av en overraskende høy grad av nedbryting i kontakt med flytende vann, noe som i sin tur fører til en høy grad av biologisk nedbrytbarhet.

For å oppnå slike egenskaper, er det blitt funnet hensiktsmessig å fremstille polymerblandinger av den innledningsvis nevnte art som videre omfatter:

- b) minst én termoplastisk etylen/akrylsyre-kopolymer eller etylen/metakrylsyre-kopolymer hvor kopolymerene eventuelt inneholder karboksylgrupper i saltform;

c) en i hovedsak vannuløselig termoplastisk polymer som gjennomgår smeltedannelse ved en bearbeidingsstemperatur innenfor området 95°C til 260°C, fortrinnsvis 95°C til 190°C, og som er valgt fra (i) gruppen som består av polyolefiner, vinylpolymerer, polystyrener, polyakrylnitriler, polyacetaler, termoplastiske polyamider, termoplastiske polyestere, termoplastiske polyuretaner, polykarbonater, poly(alkylentereftalater), polyaryletere, (ii) etylen/vinylacetat-kopolymerer, styren/akrylnitril-kopolymerer og blandinger av disse;

hvor forholdet mellom strukturendret stivelse og komponent b) varierer fra 99:1 til 30:70, fortrinnsvis 99:1 til 50:50 og hvor forholdet komponent b) til komponent c) er fra 99:1 til 1:99 og hvor summen av komponentene b) og c) utgjør minst 10% og opp til 80 vekt% av hele blandingen. Disse materialer kan være i form av pulverblandinger av komponentene, smelter eller faste former.

Nevnte polymermaterialer kan være i form av pulverblandinger av komponentene, i form av smelter eller i fast form.

Komponent b) velges som her beskrevet, slik at den i hovedsak er kompatibel med stivelsen, og slik at den også fremmer kompatibiliteten av komponent c) med blandingen av stivelse og komponent b).

Foreliggende oppfinnelse omfatter videre anvendelse av polymerblandingen for fremstilling av tilformede gjenstander i form av beholdere, flasker, rør, staver, innpakkingsmaterialer, ark, skum, film, sekker, poser og farmasøytiske kapsler.

Polymermaterialene ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved at strukturendret stivelse blandes med komponent b) og komponent c) og eventuelle ytterligere additiver. Denne blanding oppvarmes så i et lukket rom til forhøyede temperaturer, inntil det oppnås en homogen smelte, og tilformede artikler kan fremstilles av denne smelte.

En alternativ fremgangsmåte for fremstilling av de polymere materialer ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter: Oppvarming av stivelse som er i en slik tilstand at den kan strukturendres i et lukket rom til forhøyede temperaturer og

ved forhøyede trykk i et tidsrom som er tilstrekkelig til å
endre stivelsens struktur og danne en smelte; tilsetning av
komponent b), samt andre polymerer eller polymerer og/eller
additiver før, under eller etter slik strukturendring av
5 stivelsen, og videre varming av blandingen inntil det er
dannet en homogen smelte. Det er foretrukket at komponent b)
og komponent c), såvel som andre additiver, forenes med
stivelsen, og at de forenede produkter omdannes til en
smelte. Stivelsen i denne kombinasjon kan allerede være helt
10 eller delvis strukturendret, eller strukturendringen kan
finne sted under smeltingen.

Bearbeiding av nevnte polymermateriale som en termo-
plastisk smelte ved kontrollerte betingelser når det gjelder
vanninnhold, temperatur og trykk, kan gjennomføres ved hjelp
15 av enhver kjent prosess, som f.eks. sprøytstøping, form-
blåsing, ekstrudering, koekstrudering, presstøping, vaku-
forming, termoforming eller skumming. Alle disse fremgangs-
måter er her samlet referert til med fellesbetegnelsen
"forming".

20 Betegnelsen "stivelse" slik den her er anvendt, inklu-
derer stivelser som kjemisk sett i hovedsak ikke er modifi-
serte, som f.eks. vanlige karbohydrater av naturlig, vegeta-
bilske opprinnelse, i hovedsak bestående av amylose og/eller
amylopektin. De kan ekstraheres fra forskjellige planter,
25 f.eks. poteter, ris, tapioka, korn (mais), erter og korn-
produkter som f.eks. rug, havre og hvete. Foretrukket er
stivelse fremstilt av poteter, mais, hvete og ris. Blandinger
av stivelser fra disse kilder kan også forventes. Videre in-
kluderer betegnelsen fysikalsk modifiserte stivelser, så som
30 gelatinerte eller preparerte stivelser, stivelser med modi-
fisert syrenivå (pH), f.eks. hvor syre er blitt tilsatt for å
senke pH-verdien til et område mellom 3 og 6. Stivelser som
videre er omfattet, er f.eks. potetstivelse, hvor de di-
valente ioner så som Ca^{+2} - eller Mg^{+2} -ioner i forbindelse
35 med fosfatgruppene er blitt delvis eller fullstendig vasket
ut fra stivelsen, eller etter valg hvor ionene som forekommer
i stivelsen er blitt delvis eller helt erstattet av de samme
eller forskjellige mono- eller polyvalente ioner. Betegnelsen
omfatter videre forekstruderte stivelser, som beskrevet i

ovennevnte europeiske patentsøknad nr. 89 810 046.6 (publikasjonsnr. 326 517).

Som beskrevet i det foregående, er det blitt funnet at stivelser med et vanninnhold som ligger innenfor området 5 til 40 vekt%, basert på vekten av materialet, gjennomgår en spesifikk, smal, endoterme omvandling ved oppvarming til forhøyede temperaturer og i et lukket rom, like før den endoterme omvandling som er karakteristisk for oksydativ og termisk nedbryting. Den spesifikke endoterme omvandling kan bestemmes ved hjelp av kalorimetrisk differensialsveipeanalyse (DSC), og indikeres på DSC-diagrammet av en spesifikk, forholdsvis smal topp like før den endoterme kjennetegn for oksydativ og termal nedbryting. Toppen forsvinner straks den nevnte spesifikke endoterme omvandling har funnet sted. 10 Betegnelsen "stivelse" inkluderer også behandlede stivelser, hvor nevnte spesifikke endoterme omvandling er foretatt. Slike stivelser er beskrevet i europeisk patentsøknad nr. 89 810 046.6 (publikasjonsnr. 326 517).

Vanninnholdet av et slikt stivelse/vann-materiale er 5 til 40 vekt% vann, beregnet på stivelse/vann-komponenten, og fortrinnsvis 5 til 30%. For å kunne arbeide med materialet nær ved dets likevektspunkt når det gjelder vanninnhold, som det når når det til slutt utsettes for en fri atmosfære, foretrekkes det ved fremstillingen anvendt et vanninnhold på 10 til 22 vekt%, fortrinnsvis 14 til 18 vekt%, beregnet på 25 stivelse/vann-bestanddelen.

Komponent b) er en forbindelse valgt fra kopolymerer som eventuelt inneholder karboksylgrupper i form av salter, som beskrevet i det følgende.

Polymerer og kopolymerer som oppnås på denne måte er i 30 og for seg kjente, og kan ha en generell formel hvor antallet av gjentatte enheter varierer for hver enkelt type polymer, hhv. kopolymer, som f.eks. beskrevet i "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publ., bind 14, 1971". 35

Slike kopolymerer i kopolymerenes saltform fåes ved kopolymerisering av akrylsyre og metakrylsyre eller en blanding av slike syrer med alken og påfølgende saltdannelse av en del eller alle karboksylgrupper.

Kopolymerene i komponent b) inneholder ingen ytterligere funksjonelle grupper. Betegnelsen "funksjonell gruppe" slik den er anvendt her omfatter alle kjente polare grupper som kan bindes til polymerkjeden, som f.eks. hydroksyl, alkoksy, karboksyalkyl, alkylkarboksy, halogen, pyrrolidon, acetal og lignende.

Kopolymerene i komponent b) er videre slike hvor nevnte syrer er blitt kopolymerisert med etylen, som ikke inneholder noen funksjonell gruppe.

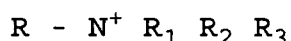
Kopolymerer som i form av sine salter kan anvendes som komponent b) inneholder derfor karboksylgrupper i form av salter, samt andre enheter slik de oppnås ved kopolymerisering av akrylsyre, eller metakrylsyre, med etylen, med påfølgende saltdannelse. Slike kopolymerer er kjente.

Polymerene og kopolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder karboksylatgrupper med formelen



hvor M er et monovalent eller polyvalent kation, ammoniumkationet eller kationet av en organisk base.

M som er et metallkation er fortrinnsvis et alkali-kation, fortrinnsvis natrium eller litium, eller et divalent ion, så som magnesium eller sink, eller et organisk basekation og fortrinnsvis et med formelen



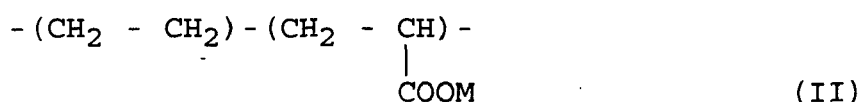
hvor R er alkyl ($\text{C}_1 - \text{C}_{18}$), eller alkylen med ytterligere $\text{N}^+ \text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ -rester, og

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ uavhengig av hverandre er hydrogen, alkyl ($\text{C}_1 - \text{C}_4$).

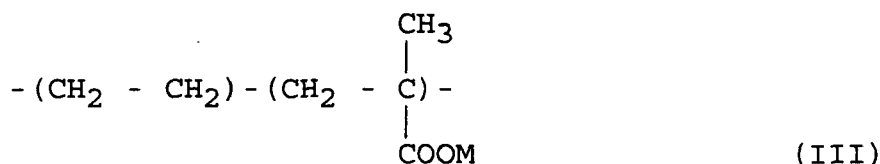
Det nevnte organiske basekation kan også være en positivt ladet pyridinrest, karbazylrest eller p-aminofenylrest.

Fortrinnsvis er M natrium eller sink, idet polymeren også inneholder frie karboksylgrupper.

Kopolymerer er slike som inneholder gjentatte enheter som eksemplifisert i formlene (II) og (III).



5



10

Mengden av den monomere andel som inneholder karboksyl og karboksylat i en kopolymer vil avhenge av typen kopolymer. 15 Nevnte mengde vil generelt være mellom 3 mol% og 40 mol%, fortrinnsvis mellom 3,5 mol% og 30 mol% og mest foretrukket mellom 3,5 mol% og 20 mol%, beregnet på basis av den totale mengde monomerandeler i molekylet.

Graden av nøytralisering av karboksylgruppene for å 20 danne karboksylater er fortrinnsvis fra 30 til 100 %. Mer foretrukket er en nøytraliseringsgrad på 40 % til 90 %.

Som nevnt ovenfor, inneholder polymermaterialene som omfatter komponentene a) og b) etter valg én eller flere i hovedsak vannuløselige hydrofobe polymerer (komponent c), 25 samt ytterligere additiver.

Komponent c) er en polymer som i hovedsak er uløselig i vann, eller en blanding av slike polymerer som i hovedsak er uløselige i vann. Komponent c) er fortrinnsvis til stede i en mengde som er tilstrekkelig til å forbedre de fysiske 30 egenskaper for artikler fremstilt av materialet ifølge oppfinnelsen (en mengde som her av og til beskrives som en "effektiv mengde" av komponent c)), f.eks. forbedring av dimensjonsstabiliteten for sluttprodukter fremstilt av materialet, eller for regulering av graden av biologisk ned- 35 brytbarhet.

Uttrykket "i hovedsak vannuløselig termoplastisk poly- mer", slik det her er anvendt, er en polymer som fortrinnsvis absorberer mindre enn 10 %, og mer fordelaktig mindre enn 5%, 40 vann pr. 100 g av polymeren ved romtemperatur, og helst mindre enn 2% pr. 100 g av polymeren ved romtemperatur.

Eksempler på i hovedsak vannuløselige termoplastiske materialer er polyolefiner, så som polyetylen (PE), polyisobutylener, polypropylener; vinylpolymerer, så som poly-

(vinylacetater); polystyrener; polyakrylnitriler (PAN); polyacetaler; polyamider (PA), polyestere, polyuretaner, polykarbonater, poly(alkylenteraftalater); polyaryleterer.

5 Inkludert er videre følgende kopolymerer som i hovedsak er vannuløselige: etylen/vinylacetat-kopolymerer (EVA); styren/akrylnitril-kopolymerer (SAN); samt blandinger av disse.

Slike i hovedsak vannuløselige termoplastiske polymerer kan tilsettes i enhver ønsket mengde, som beskrevet her.

10 Slike polymerer kan anvendes i enhver kjent form. Polymerenes molekylvekt er også generelt kjent i fagkretser. Det er også mulig å anvende polymerer med relativt lav molekylvekt (oligomerer). Valget av et bestemt molekylvektområde er et spørsmål om optimalisering og rutineforsøk, og er kjent
15 blant fagfolk.

I materialet ifølge denne oppfinnelse summeres de to komponenter a) og b) eller de tre komponenter a), b) og c) alltid opp til 100 %, og mengdene av komponenter som omtales i prosent i det følgende, refererer til en sum på 100 %.

20 Forholdet mellom strukturendret stivelse og komponent b) kan som nevnt variere fra 30 : 70 til 99 : 1. Mest foretrukket er et forhold fra 50 : 50 til 90 : 10.

Forholdet mellom strukturendret stivelse og summen av komponentene b) og c) kan være 10-80 vekt% av blandingen. Det
25 er imidlertid foretrukket at den strukturendrede stivelse i betydelig grad bidrar til det endelige materiales egenskaper. Det er derfor foretrukket at den strukturendrede stivelse er til stede i en mengde på minst 20 %, mer foretrukket 40 %, og mest foretrukket i området 60 til 90 vekt% av hele materialet. Det vil si at summen av komponentene b) og c) er til
30 stede i mengder på 80 % eller mindre, mer foretrukket mindre enn eller lik 60 %, og mest foretrukket i området 40 % til 10 vekt% av hele materialet.

Komponent b) er et relativt polart materiale. Når det
35 anvendes i foreliggende materiale i kombinasjon med komponent c), er det i stand til å blande seg lettere med en mer polar komponent c) enn med en mindre polar komponent. Med mer polare komponenter c) vil derfor relativt mindre av komponent b) kreves enn med mindre polare komponenter. Fagfolk vil være

i stand til å velge ut passende forhold mellom komponenter b) og c) for å oppnå et i hovedsak homogent smeltet materiale.

Stivelsen kan før strukturendringen blandes med additiver, som skal nevnes i det følgende, for å oppnå et fritt-
5 flytende pulver som er anvendbart for kontinuerlig fremstilling, og den strukturendres og granuleres før den blandes med komponent b) eller b) og c) eller de andre komponenter som tilsettes etter valg. De andre komponenter som skal tilsettes, er fortrinnsvis granulert til en størrelse på granu-
10 lene som er lik størrelsen på granulene i den granulerte, strukturendrede stivelse.

Det er imidlertid også mulig å bearbeide naturlig stivelse eller forekstrudert og/eller strukturendret, granulert eller pulverisert stivelse sammen med pulveriserte eller
15 granulerte additiver og/eller det polymere materiale i enhver ønsket blanding eller sekvens.

Det er således foretrukket at komponentene a), b) og c), samt andre konvensjonelle additiver, blandes i en standard blander. Denne blanding kan så føres gjennom en ekstruder for
20 fremstilling av granulater eller pellets som én form av tilformede artikler, som også er anvendelige som utgangsmateriale for fremstilling av andre artikler. Det er imidlertid mulig å unngå granulering og å bearbeide smelten direkte under anvendelse av utstyr videre i fremover prosessen for
25 fremstilling av filmer, inkludert blåste filmer, ark, profiler, rør, slanger, skum eller andre tilformede artikler. Arkene kan anvendes for termoforming.

Det foretrekkes at fyllmaterialer, smøremidler og/eller myknere tilsettes til stivelsen før strukturendringen. Tilsetning av fargekomponenter, samt tilsetning av komponentene
30 b), c) og additiver andre enn de forannevnte, kan imidlertid foretas før, under eller etter strukturendringen.

Den i hovedsak strukturendrede stivelse/vann-komponent eller granulene har et foretrukket vanninnhold i området fra
35 10 til 22 vekt% av stivelse/vann-komponenten, mer foretrukket 12 til 19 vekt%, og mest foretrukket 14 til 18 vekt% av stivelse/vann-komponenten.

Det i det foranstående beskrevne vanninnhold omfatter prosentinnholdet av vann i forhold til vekten av stivelse/-

vann-komponenten i det totale materiale, og ikke i forhold til vekten av det totale materiale i seg selv, som også ville inkludere vekten av en eventuell tilsatt i hovedsak vannuopløselig termoplastisk polymer.

5 For å kunne strukturendre stivelsen og/eller for å kunne danne en smelte av det nye polymere materiale ifølge denne oppfinnelse, foretas oppvarmingen på egnet måte i en skrue og sylinder av en ekstruder i en tid som er lang nok til å gjennomføre strukturendring og dannelse av smelte. Tempera-
10 turen er innenfor området 105°C - 240°C , mer foretrukket innenfor området 130°C - 190°C , avhengig av typen av stivelse som anvendes. For denne strukturendring og smeltestedannelse oppvarmes materialet i et lukket rom. Et lukket rom kan være en lukket beholder, eller det rom som dannes på grunn av
15 tettingseffekten av det usmelte tilførselsmateriale, slik det skjer i skruen og sylindern i sprøyttestøpings- eller ekstruderingsanlegg. Det skal på denne måte forstås at skrue og sylinder i en sprøyttestøpemaskin eller i en ekstruder er en lukket beholder. Trykk som dannes i en lukket beholder til-
20 svarer trykket av vanddamp ved den anvendte temperatur, men det kan selvsagt anvendes og/eller genereres ytterligere trykk, slik som normalt er tilfelle i en skrue og sylinder. De foretrukne anvendte og/eller genererte trykk er i trykk-området som opptrer ved ekstrudering, og disse trykk er i og
25 for seg kjente, f.eks. fra 5 til $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, fortrinnsvis fra 5 til $75 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ og spesielt fra 5 til $50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Dersom det materiale som fås på denne måte bare består av strukturendret stivelse, kan det granuleres og være ferdig til å blandes med de ytterligere komponenter ifølge en valgt
30 blande- og bearbeidingsprosedyre, for å oppnå den granulære blanding av utgangsmateriale bestående av den strukturendrede stivelse/polymer som skal føres til skruesylindern.

Den smelte som dannes i skruen og sylindern, kan imidlertid sprøyttestøpes direkte i en egnet form, dvs.
35 viderebearbeides direkte til et sluttprodukt dersom alle nødvendige komponenter allerede er til stede.

Inne i skruen oppvarmes den granulære blanding, som er tilveiebragt som beskrevet ovenfor, til en temperatur som vanligvis ligger innenfor området 80°C til 240°C , fortrinns-

vis innenfor området 120°C til 220°C, og mer foretrukket innenfor området 130°C til 190°C. En slik blanding oppvarmes fortrinnsvis til en tilstrekkelig høy temperatur og i en tid som er lang nok til at den endoterme omvandlingsanalyse (DSC) 5 indikerer at den spesifikke, relativt smale topp like før den endoterme karakteristikk for oksydativ og termal nedbryting av stivelse, er forsvunnet.

De minste trykk som må anvendes for å danne slike smelter, tilsvarer vanndamptrykket som oppstår ved de nevnte 10 temperaturer. Bearbeidningen utføres i et lukket rom, som forklart ovenfor, dvs. innenfor et trykkområde som oppstår i ekstruderings- eller støpeprosesser, og som i og for seg er kjent, nemlig opp til $150 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, fortrinnsvis fra 0 til $75 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ og spesielt fra 0 til $50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

Når en tilformet artikkel dannes ved ekstrudering, er 15 trykkene fortrinnsvis som nevnt ovenfor. Dersom smelten f.eks. sprøyttestøpes, anvendes det normale område av inn-sprøytingstrykk som anvendes for sprøyttestøping, f.eks. fra $300 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ til $3000 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ og fortrinnsvis fra 700×10^5 20 10^5 til $2200 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

En termoplastisk strukturendret stivelse i form av en i hovedsak homogen smelte kan dannes ved fremgangsmåten som omfatter:

- 1) tilveiebringelse av en blanding som omfatter stivelse og 25 minst én termoplastisk etylen/akrylsyre-kopolymer eller etylen/metakrylsyre-kopolymer hvor kopolymerene eventuelt inneholder karboksylgrupper i saltform;
- 2) oppvarming av blandingen i et lukket rom ved en temperatur og et trykk som er tilstrekkelig, og i en tid som er 30 lang nok, for å tilveiebringe strukturendring av stivelsen og for å danne smelten.

Et termoplastisk strukturendret stivelsesprodukt som har betydelig dimensjonsstabilitet kan dannes ved fremgangsmåten som omfatter:

- 1) tilveiebringelse av en blanding som omfatter stivelse og 35 minst én termoplastisk etylen/akrylsyre-kopolymer eller etylen/metakrylsyre-kopolymer hvor kopolymerene eventuelt inneholder karboksylgrupper i saltform;

- 2) oppvarming av blandingen i et lukket rom ved en temperatur og et trykk som er tilstrekkelig, og i en tid som er lang nok, for å tilveiebringe strukturendring av stivelsen og for å danne en i det vesentlige homogen smelte;
- 3) tilforming av smelten til en gjenstand; og
- 4) avkjøling av den tilformede gjenstand til et i hovedsak dimensjonsstabilt termoplastisk produkt.

Blandingen som er tilveiebragt i trinn 1) ved hjelp av hvilken som helst av de i det foregående beskrevne fremgangsmåter, inneholder i tillegg komponent c) og eventuelle additiver som beskrevet her.

Forskjellige hydrofile polymerer kan anvendes som additiver. Slike polymerer omfatter polymerer som er vannløselige og som kan svulle opp i vann. Slike polymerer omfatter animalsk gelatin; plantegelatiner, proteiner, så som solsikkeprotein, soyabønneproteiner, bomullsfrøproteiner, jordnøttproteiner, rapsfrøproteiner, akrylerte proteiner; vannoppløselige polysakkarider, alkylcelluloser, hydroksyalkylcelluloser og hydroksyalkylalkylcelluloser, så som metylcellulose, hydroksymetylcellulose, hydroksyetylcellulose, hydroksypropylcellulose, hydroksyetylmetylcellulose, hydroksypropylmetylcellulose, hydroksybutylmetylcellulose, celluloseestere og hydroksyalkylcelluloseestere, så som celluloseacetylftalat (CAP), hydroksypropylmetylcellulose (HPMCP); analoge, kjente polymerer fremstilt av stivelse; vannoppløselige syntetiske polymerer eller syntetiske polymerer som kan svulle opp i vann, så som polyakrylater, polymetakrylater, polyvinylalkoholer, skjellakk og andre lignende polymerer.

Syntetiske polymerer er foretrukket, mest foretrukket er polyakrylater, polymetakrylater, polyvinylalkoholer.

Det kan etter valg tilsettes opp til 50 % av slike hydrofile polymerer, basert på stivelse/vann-komponenten, fortrinnsvis opp til 30 %, og mest foretrukket mellom 5 og 20%, beregnet på stivelse/vann-komponenten. Dersom det tilsettes hydrofil polymer, bør polymerens masse vurderes sammen med stivelsen for å bestemme den passende mengde vann i materialet.

Andre anvendbare additiver kan være f.eks. hjelpestoffer, fyllstoffer, smøremidler, midler som fører til løsning fra formen, myknere, skummidler, stabilisatorer, farvekomponenter, pigmenter, ekstendere, kjemiske modifieringsmidler, strømningsakseleratorer, og blandinger av disse.

Eksempler på fyllstoffer er uorganiske fyllstoffer, så som oksydene av magnesium, aluminium, silisium, titan, etc., og fortrinnsvis i en konsentrasjon i området fra 0,02 til 50 vekt%, fortrinnsvis fra 0,2 til 20 vekt% basert på den totale vekt av alle komponenter.

Eksempler på smøremidler er stearater av aluminium, kalsium, magnesium og tinn, samt talk, silikoner, etc., som kan være til stede i konsentrasjoner på 0,1 til 5 vekt%, fortrinnsvis 0,1 til 3 vekt%, basert på vekten av det totale materiale.

Eksempler på myknere omfatter lavmolekylære poly(alkylenoksyder), så som poly(etylenglykoler), poly(propylenglykoler), poly(etylen-propylenglykoler); organiske myknere med lave molare masser, så som glycerol, pentaerytritol, glycerol-monoacetat, -diacetat eller -triacetat; propylenglykol, sorbitol, natrium-dietylsulfosuksinat, etc., tilsatt i konsentrasjoner fra 0,5 til 15 %, fortrinnsvis fra 0,5 til 5 %, basert på den totale vekt av alle komponenter. Eksempler på farvemidler omfatter kjente azo-farvestoffer, organiske eller uorganiske pigmenter, eller farvestoffer av naturlig opprinnelse. Uorganiske pigmenter foretrekkes, så som oksydene av jern eller titan. Disse oksyder, som i og for seg er kjente, tilsettes til konsentrasjoner fra 0,001 til 10 %, fortrinnsvis 0,5 til 3 %, basert på vekten av alle komponenter.

Det kan videre tilsettes forbindelser for å forbedre flyteegenskapene for stivelsesmaterialet, så som animalsk fett eller plantefett; fortrinnsvis skal fettstoffene tilsettes i hydrert form, og spesielt slike som er faste ved romtemperatur. Disse fettstoffer har fortrinnsvis et smeltepunkt på 50°C eller høyere. Foretrukket er triglycider av C₁₂-, C₁₄-, C₁₆-, og C₁₈-fettsyrer.

Disse fettstoffer kan tilsettes alene uten å tilsette ekstendere eller myknere.

Disse fettstoffer kan med fordel tilsettes alene eller sammen med mono- og/eller diglycerider eller fosfatider, spesielt lecitin. Mono- og diglyceridene fremstilles fortrinnsvis av de fettyper som er beskrevet ovenfor, dvs. av C₁₂-, C₁₄-, C₁₆-, og C₁₈-fettsyrer.

Den totale mengde fettstoffer, mono-, diglycerider og/eller lecitiner, som anvendes, er opptil 5 %, og fortrinnsvis innenfor området 0,5 til 2 vekt%, av den totale vekt av stivelse og en eventuelt tilsatt hydrofil polymer.

Materialene kan videre inneholde stabilisatorer, så som antioksydanter, f.eks. tiobisfenoler, alkylidenbisfenoler, sekundære aromatiske aminer; lysstabilisatorer så som UV-absorberende midler og UV-quencherer; hydroperoksyd-nedbrytere; midler som fjerner frie radikaler; stabilisatorer mot mikro-organismer.

Materialene ifølge oppfinnelsen danner termoplastiske smelter ved oppvarming i et lukket rom, dvs. under betingelser for kontrollert vanninnhold og trykk. Slike smelter kan bearbeides på samme måte som konvensjonelle termoplastiske materialer, under anvendelse av f.eks. konvensjonelle apparater for sprøyttestøping, formblåsing, ekstrudering og koekstrudering (stang-, rør- og filmekstrudering), presstøping og skumming for fremstilling av kjente artikler. Slike artikler omfatter flasker, flak, filmer, pakkematerialer, rør, stenger, laminerte filmer, sekker, poser, farmasøytiske kapsler, granuler, pulver eller skum.

Disse materialer kan f.eks. anvendes for fremstilling av innpakkingsmaterialer med lav spesifikk vekt (f.eks. skum) ifølge velkjente fremgangsmåter. Dersom det er påkrevet, kan konvensjonelle esemidler anvendes, eller, for visse materialer, så kan vann i seg selv virke som esemiddel. Etter ønske kan det fremstilles skum med åpne celler eller lukkede celler ved å variere sammensetningen og fremstillingsbetingelsene. Disse skummaterialer som er fremstilt av foreliggende materialer, vil vise forbedrede egenskaper (f.eks. dimensjonsstabilitet, motstandsdyktighet mot fuktighet, etc.) i sammenlig-

ning med skum som er fremstilt av stivelse uten inkorporering av komponentene b) og c) ifølge denne oppfinnelse.

Disse materialer kan anvendes som bærematerialer for aktive substanser, og kan blandes med aktive bestanddeler, så som farmasøytiske bestanddeler og/eller bestanddeler som er virksomme i jordbrukssammenheng, som f.eks. insekticider eller pesticider for anvendelse av disse bestanddeler etter en påfølgende frigjøring. De resulterende ekstruderte materialer kan granuleres eller bearbeides til fine pulvere.

De følgende eksempler skal videre forklare og eksemplifisere oppfinnelsen.

Eksempel 1

(a) 9500 g potetstivelse som inneholder 15,1 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 425 g polyetylen-kometakrylsyre-natriumsalt (komponent b)) som inneholder 90 vekt% etylen og 10 vekt% metakrylsyre, solgt som Surlyn 8528 av Du Pont; 80,75 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) solgt som Boeson VP av Boehringer Ingelheim, 40,37 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin), solgt som Metarin P av Lucas Meyer, tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 14,3 %.

(b) 10000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i en Werner & Pfleiderer dobbelt-skrue-ekstruder med skruer som roterer i samme retning (modell Continua 37).

Temperaturprofilen i sylindere fire soner er hhv. 20°C/ 180°C/ 180°C/ 80°C.

Ekstruderingen gjennomføres slik at mengden av ekstrudert blanding er 8 kg/time (skruehastighet 200 omdr./min.). Vann tilsettes på tilførselsstedet i en mengde på 2,1 kg/time. Vanninnholdet i materialet under ekstruderingen er derfor 32 %. I ekstruderens siste sone anvendes et redusert trykk på 500 mbar for å fjerne deler av vannet som vanddamp.

Vanninnholdet i granulene er 16,9 % når det måles etter at de er kommet i likevekt ved romtemperatur.

(c) Granulene i den forblandede blanding slik de er fremstilt ifølge (b) (H₂O-innhold: 16,9 %) blandes med polystyren i forholdet 30 til 70 vektdeler og føres gjennom en matetrakt

til en sprøytestøpemaskin Arburg 329-210-750 for fremstilling av teststykker for strekkprøver. Sylinderens temperaturprofil er: 90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C.

Den tilførte prøves vekt er 7,9 g, oppholdstiden 450 sekunder, innsprøytingstrykket 2090 bar, baktrykket 80 bar, skruerhastigheten 180 omdr./min.

Granulene behandles ifølge eksempel 15. Det resulterende skumformede ekstrudat inneholder en svært fin og jevn cellestruktur, og det er egnet for mange anvendelsesområder, inkludert integralskum.

Stykkene for strekkprøver som er fremstilt på ovennevnte måte, kondisjoneres i et klimakabinett ved 50 % relativ fuktighet i 5 dager som en skjønnsmessig standardbehandling.

Teststykkene er utformet ifølge DIN-normene (DIN 53455).
 (d) De kondisjonerte stykker for strekkprøver testes så med henblikk på forhold under påkjenning/belastning i et Zwick strekktesteapparat.

Prøvene testes ved romtemperatur under anvendelse av en strekkhastighet på 10 mm/min. Resultatene er vist i tabell 1, og er sammenlignet med resultater oppnådd med stykker for strekkprøver fremstilt av samme type stivelse, og bearbeidet på tilsvarende måte, men uten komponentene b) og c).

Tabell 1

Ublandet stivelse	Eksempel nr.											
	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Bruddforlengelse %	22	27	29	57	62	63	28	24	69	250	48	80
Bruddenergi kJ/m ²	325	365	340	410	315	330	380	310	485	900	575	490

Eksempel 2

Eksempel 1 gjentas med unntak av at forholdet mellom komponentene varieres som vist i tabell 2. For sammenligningens skyld vises eksempel 1 som blanding nr. 1.

Tabell 2

Blanding nr.	Stivelse Komponent b) + c) (Vektforhold)	Komponent b): Komponent c) (Vektforhold)
3	60 : 40	99 : 1
4	70 : 30	50 : 1
5	80 : 20	20 : 1
Eks.1	91,5 : 8,5	10 : 1
6	90 : 10	1 : 1
7	94 : 6	1 : 10
8	98 : 2	1 : 50
9	99 : 1	1 : 99

De resulterende sprøyttestøpte polymerer er seigere og mer motstandsdyktige mot fuktig luft enn de umodifiserte stivelsespolymerer. Seigheten, som bedømmes utfra motstand mot brekking ved bøyning, øker fra blanding 9 til blanding 2 i sammenheng med den samtidige økning i innholdet av polyetylen-ko-metakrylsyrenatriumsalt (Surlyn 8528). Mens motstandsdyktigheten mot mykning i fuktig atmosfære forbedres i alle tilfeller i forhold til ublandet stivelse, er motstandsdyktigheten for blandingene 1, 4, 5 og 6 spesielt god. Disse resultater illustrerer de uventede kombinasjoner, som gir fordeler når det gjelder ytelse.

Eksempel 3

(a) 8900 g potetstivelse som inneholder 15 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 765 g polyetylen-ko-metakrylsyrenatriumsalt (komponent b)) som inneholder 90 vekt% etylen og 10 vekt% metakrylsyre, solgt som Surlyn 8528 av Du Pont; 85 g polyetylen-ko-vinylacetat (komponent c)) inneholdende 80 mol% etylen og 20 mol% vinylacetat, solgt som Escorene UL 02020 av Exxon; 85 g polyetylen (komponent c)) Lupolen 2410T, solgt av BASF; 75,7 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) solgt som Boeson VP av Boehringer Ingelheim, 37,8 g av en smelte-flytakselerator (lecitin), solgt som Metarin P av Lucas Meyer, tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 13 %.

(b) 10000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i en Werner & Pfleiderer dobbelt-skru-ekstruder med skruer som roterer i samme retning (modell Continua 37).

5 Temperaturprofilen i sylindere fire soner er hhv. 20°C/ 180°C/ 180°C/ 80°C.

Ekstruderingen gjennomføres slik at mengden av ekstrudert blanding er 8,7 kg/time (skruhastighet 200 omdr./min.). Vann tilsettes på tilførselsstedet i en mengde på 2,1 kg/time. 10 Vanninnholdet av materialet under ekstruderingen er derfor 31%. I ekstruderens siste sone anvendes det et redusert trykk på 400 mbar for å fjerne deler av vannet som vanddamp.

Vanninnholdet i granulene er 16,9 % når det måles etter at de er kommet i likevekt ved romtemperatur.

15 (c) Granulene i den forblandede blanding slik de er fremstilt ifølge (b) (H₂O-innhold: 16,9 %) tilføres gjennom en matetrakt til en sprøyttestøpemaskin Arburg 329-210-750 for fremstilling av teststykker for strekkprøver. Sylindere temperaturprofil er: 90°C/ 165°C/ 165°C/ 165°C.

20 Den tilførte prøves vekt er 7,6 g, oppholdstiden 450 sekunder, innsprøytningstrykket 2100 bar, baktrykket 80 bar, skruhastigheten 180 omdr./min.

Stykkene for strekkprøver som er fremstilt på denne måte, kondisjoneres i et klimakabinett ved 50 % relativ fuktighet i 25 5 dager som en skjønsmessig standardbehandling.

Teststykkene er utformet ifølge DIN-normene (DIN 53455).

(d) De kondisjonerte stykker for strekkprøver testes så med henblikk på forhold under påkjenning/belastning i et Zwick strekktesteapparat som beskrevet i eksempel 1. Resultatene er 30 vist i tabell 1.

Eksempel 4

(a) 5000 g potetstivelse som inneholder 15 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 4250 g polyetylen-ko-metakrylsyre-natriumsalt (komponent b)) som inneholder 90 vekt% 35 etylen og 10 vekt% metakrylsyre, solgt som Surlyn 8528 av Du Pont; 42,5 g hydret fett (smøremiddel/løsnemiddel) Boeson, og 21,3 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin/Metarin P),

tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 7,4 %.

(b) 9000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i den samme dobbeltskrue-ekstruder, med skruer som roterer i samme retning, som er beskrevet i eksempel 1. Ekstruderingen gjennomføres med følgende temperaturprofil: 20°C/ 220°C/ 220°C/80°C.

Ekstruderingsforsøkets andre prosessparametere er følgende:

Ekstrudert mengde	:	8 kg/time
Skruehastighet	:	200 omdr./min.
Vanntilsetning	:	2,1 kg/time
Redusert trykk (siste sone)	:	70 mbar
Vanninnhold under ekstruderingen:	:	26,7 %

Vanninnholdet i granulene er 17,1 %, målt etter at de er kommet i likevekt ved romtemperatur.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av den samme sprøyttestøpemaskin som beskrevet under (c) i eksempel 1. Sylinderens temperaturprofil er 90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C.

De andre prosessparametere var:

Vekt av tilført prøve	:	6,4 g
Oppholdstid	:	450 sek.
Innsprøytingstrykk	:	1100 bar
Baktrykk	:	80 bar
Skruehastighet	:	180 omdr./min.

Stykkene for strekktesting som er fremstilt på denne måte, kondisjoneres og testes i et Zwick strekktesteapparat som beskrevet under (d) i eksempel 1.

Resultatene er vist i tabell 1.

30 Eksempel 5

(a) 4000 g potetstivelse som inneholder 15,2 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 1700 g polyetylen-ko-metakrylsyre-natriumsalt (komponent b)) som inneholder 90 vekt% etylen og 10 vekt% metakrylsyre, solgt som Surllyn 8528 av Du Pont; 2550 g polyetylen-ko-vinylacetat (komponent c)) inneholdende 80 mol% etylen og 20 mol% vinylacetat, solgt som Escorene UL 02020 av Exxon; 850 g polyetylen (komponent c)), solgt som Lupolen 2410T av BASF; 34 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) Boeson VP, 17 g av en smelte-flyt-

akselerator (lecitin/Metarin P), tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 5,3 %.

(b) 8000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i den samme dobbeltskrue-ekstruder, med skruer som roterer i samme retning, som er beskrevet i eksempel 1.

Ekstruderingen gjennomføres med følgende prosessparametere:

	Temperaturprofil	:	20°C/ 180°C/180°C/80°C
10	Ekstrudert mengde	:	8,4 kg/time
	Skruehastighet	:	200 omdr./min.
	Vanntilsetning	:	2,1 kg/time
	Redusert trykk (siste sone)	:	450 mbar
	Vanninnhold under ekstruderingen:	:	25 %

15 Vanninnholdet i granulene er 13,9 %, målt etter at de har kommet i likevekt ved romtemperatur. De bringes så på et vanninnhold på 17 % ved pådusjing av vann under omrøring i en standard blander.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av den samme sprøytetøpemaske som i eksempel 1. Prosessparametere er følgende:

	Temperaturprofil	:	90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C
	Vekt av tilført prøve	:	6 g
	Oppholdstid	:	450 sek.
25	Innsprøytingstrykk	:	825 bar
	Baktrykk	:	80 bar
	Skruehastighet	:	180 omdr./min.

30 Stykkene for strekktesting som er fremstilt på denne måte, kondisjoneres og testes i et Zwick strekktesteapparat som beskrevet under (d) i eksempel 1.

Resultatene er vist i tabell 1.

Eksempel 6

35 (a) 8900 g potetstivelse som inneholder 15,0 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 765 g polyetylen-ko-metakrylsyre, natriumsalt, (komponent b)) som inneholder 85 vekt% etylen og 15 vekt% metakrylsyre, solgt som Surllyn 8920 av Du Pont; 85 g polyvinylalkohol-ko-vinylacetat (komponent c)), inneholdende 11 - 13 mol% vinylacetat og 87 - 89 mol% vinyl-

alkohol, solgt som Airvol 540S av Air Products; 85 g poly-
metyl(metakrylat) (komponent c)), solgt som Degulan G-6 av
Degussa; 75,7 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel)
Boeson, og 37,8 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin/-
5 Metarin P), tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den
endelige blanding er 13,3 %.

(b) 9000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres
gjennom en matetrakt inn i den samme dobbeltskrue-ekstruder,
med skruer som roterer i samme retning, som er beskrevet i
10 eksempel 1.

Ekstruderingen av blandingen gjennomføres med følgende
prosessparametere:

Temperaturprofil	:	20°C/ 80°C/180°C/150°C
Ekstrudert mengde	:	9,3 kg/time
15 Skruehastighet	:	200 omdr./min.
Vanntilsetning	:	4,1 kg/time
Redusert trykk (siste sone)	:	40 mbar
Vanninnhold under ekstruderingen:	:	42,7 %

Vanninnholdet i granulene er 13,5 % etter at de har
20 kommet i likevekt ved romtemperatur.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av den
samme sprøyttestøpemaskin som beskrevet under (c) i eksempel
1. Prosessparameterene er følgende:

Temperaturprofil	:	90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C
25 Vekt av tilført prøve	:	7,8 g
Oppholdstid	:	450 sek.
Innsprøytingstrykk	:	1830 bar
Baktrykk	:	80 bar
Skruehastighet	:	180 omdr./min.

30 Stykkene for strekktesting som er fremstilt på denne
måte, kondisjoneres og testes i et Zwick strekktesteapparat
som beskrevet under (d) i eksempel 1.

Resultatene er vist i tabell 1.

35 Eksempel 7

(a) 2100 g potetstivelse som inneholder 15 % vann anbringes i
en høyhastighetsblander, og 765 g polyetylen-ko-akrylsyre,
natriumsalt, (komponent b)) som inneholder 80 vekt% etylen og
20 vekt% akrylsyre, fremstilt ved nøytralisering av en strøm

av polyetylen-ko-akrylsyre, Primacor 5980 fra Dow Chemical Company, med en natriumhydroksydoppløsning; 5950 g av en termoplastisk elastomer, solgt som Pebax Ma-4011 av Atochem; 18 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) solgt som Boeson VP av Boehringer Ingelheim, 9 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin), solgt som Metarin P av Lucas Meyer, tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 6,5%.

(b) 8000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i en Werner & Pfleiderer dobbelt-skrue-ekstruder med skruer som roterer i samme retning (modell Continua 37).

Temperaturprofilen i sylindere fire soner er hhv. 20°C/ 80°C/ 240°C/ 180°C.

Ekstruderingen gjennomføres slik at mengden av ekstrudert blanding er 8 kg/time (skruehastighet 200 omdr./min.). Vann tilsettes på tilførselsstedet i en mengde på 1,8 kg/time. Vanninnholdet av materialet under ekstruderingen er derfor 23,3 %. I ekstruderens siste sone anvendes det et redusert trykk på 500 mbar for å fjerne deler av vannet som vanndamp.

Vanninnholdet i granulene er 7 % når det måles etter at de er kommet i likevekt ved romtemperatur. De bringes på et vanninnhold på 17 % ved pådusjing av vann under røring i en konvensjonell blander.

(c) Granulene i den forblandede blanding slik de er fremstilt ifølge (b) (H₂O-innhold: 16,9 %) tilføres gjennom en matetrakt til en sprøyttestøpemaskin Arburg 329-210-750 for fremstilling av teststykker for strekkprøver. Sylindere temperaturprofil er: 90°C/ 165°C/ 165°C/ 165°C.

Den tilførte prøves vekt er 6,7 g, oppholdstiden 450 sekunder, innsprøytingstrykket 460 bar, baktrykket 80 bar, skruehastigheten 180 omdr./min.

Stykkene for strekkprøver som er fremstilt på denne måte, kondisjoneres i et klimakabinett ved 50 % relativ fuktighet i 5 dager som en skjønnsmessig standardbehandling.

Teststykkene er utformet ifølge DIN-normene (DIN nr. 53455).

(d) De kondisjonerte stykker for strekkprøver testes så med henblikk på forhold under påkjenning/belastning i et Zwick strekktesteapparat.

Resultatene er vist i tabell 1.

5

Eksempel 8

(a) 8900 g potetstivelse som inneholder 15 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 6044 g polyetylen-ko-metakrylsyre-natriumsalt (komponent b)) som inneholder 90 vekt% etylen og 10 vekt% metakrylsyre, solgt som Surlyn 8660 av Du Pont; 75,65g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) Boeson, og 37,82 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin/Metarin P), tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding var 8,9 %.

(b) 9000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i en Leistritz dobbeltskrue-ekstruder, med skruer som roterer i samme retning (modell LSM 34GL).

Ekstruderingen av blandingen gjennomføres med følgende prosessparametere:

Temperaturprofil	:	25°C/ 90°C/ 150°C/ 170°C/ 120°C/ 95°C/.
Ekstrudert mengde	:	11,5 kg/time
Skruehastighet	:	120 omdr./min.
Vanntilsetning	:	4,6 kg/time
Redusert trykk (siste sone)	:	200 mbar
Vanninnhold under ekstruderingen:	:	37,6 %

Vanninnholdet i granulene er 17,4 % etter at de har kommet i likevekt ved romtemperatur.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av en sprøyttestøpemaskin Kloeckner Ferromatic FM 60. Prosessparametere er som følger:

Temperaturprofil	:	90°C/ 155°C/ 155°C/ 155°C
Vekt av tilført prøve	:	20 g
Oppholdstid	:	450 sek.
Innsprøytingstrykk	:	441 bar
Baktrykk	:	80 bar
Skruehastighet	:	180 omdr./min.

35

Stykkene for strekktesting som er fremstilt på denne måte (ISO-utførelse R527) kondisjoneres og testes i et Zwick strekktesteapparat som beskrevet under (d) i eksempel 1.

Resultatene er vist i tabell 1.

5

Eksempel 9

Eksempel 11 gjentas, idet det til blandingen i del a) tilsettes 302 g polyetylen Lupolen 2410T fra BASF. Den resulterende sprøytetøpte polymer er seigere enn ublandet stivelsespolymer når den ble vurdert med henblikk på motstandsdyktighet mot brekking ved bøyning.

10

Eksempel 10

(a) 8900 g potetstivelse som inneholder 15,1 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 510 g polyetylen-ko-akrylsyrenatriumsalt (komponent b)) som inneholder 80 vekt% etylen og 20 vekt% akrylsyre, fremstilt ved nøytralisering av en strøm av polyetylen-ko-akrylsyre, Primacor 5980 fra Dow Chemical Company, med en natriumhydroksydoppløsning; 510 g Nylon 12 (komponent c)), solgt som Vestamid L-1700 av Hüls Chemie; 75,65 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) Boeson VP, og 37,82 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin/Metarin P), tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 13,4 %.

15

20

25

(b) 9000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) tilføres gjennom en matetrakt inn i den samme dobbeltskrue-ekstruder, med skruer som roterer i samme retning, som er beskrevet i eksempel 1.

30

Ekstruderingen av blandingen gjennomføres med følgende prosessparametere:

35

Temperaturprofil	:	20°C/ 80°C/190°C/190°C
Ekstrudert mengde	:	9,1 kg/time
Skruehastighet	:	200 omdr./min.
Vanntilsetning	:	2,9 kg/time
Redusert trykk (siste sone)	:	40 mbar
Vanninnhold under ekstruderingen:	:	37,6 %

Vanninnholdet i granulene er 9,9 % etter at de har kommet i likevekt ved romtemperatur. De bringes så på et vanninnhold

på 17 % ved pådusjing av vann under røring i en standard blander.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av den samme sprøyttestøpemaskin som beskrevet under (c) i eksempel

5 1. Prosessparameterne er følgende:

Temperaturprofil : 90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C

Vekt av tilført prøve : 8 g

Oppholdstid : 450 sek.

Innsprøytingstrykk : 2200 bar

10 Baktrykk : 80 bar

Skruehastighet : 180 omdr./min.

Den tilsvarende sprøyttestøpte polymerblanding er seigere en den ublandede stivelsespolymer når den vurderes med henblikk på motstand mot brekking ved bøyning.

15

Eksempel 11

(a) 8000 g potetstivelse som inneholder 15,1 % vann anbringes i en høyhastighetsblander, og 765 g polyetylen-ko-akrylsyrenatriumsalt (komponent b)) fremstilt ved nøytralisering av en

20 strøm av Primacor 5980 (80 vekt% etylen og 20 vekt% akrylsyre), med en natriumhydroksydoppløsning; 425 g polyvinylalkohol-kovinylacetat (87 - 89 mol% vinylalkohol, 11 - 13 mol% vinylacetat) (komponent c)), solgt som Airvol 540S av Air Products,; 425 g poly(metylmetakrylat) (komponent c)),

25 solgt som Degulan G-6 av Degussa; 68 g hydrert fett (smøremiddel/løsnemiddel) Boeson VP, og 9 g av en smelte-flyt-akselerator (lecitin/Metarin P), tilsettes under omrøring. Vanninnholdet i den endelige blanding er 12,4 %.

(b) 9000 g av blandingen fremstilt ifølge (a) føres gjennom

30 en matetrakt inn i den samme dobbeltskrue-ekstruder, med skruer som roterer i samme retning, som er beskrevet i eksempel 1.

Ekstruderingen av blandingen gjennomføres med følgende prosessparametere:

35

Temperaturprofil	:	20°C/ 80°C/100°C/150°C
Ekstrudert mengde	:	9,3 kg/time
Skruehastighet	:	200 omdr./min.
Vanntilsetning	:	4,1 kg/time
5 Redusert trykk (siste sone)	:	40 mbar
Vanninnhold under ekstruderingen:		42,1 %

Vanninnholdet i granulene er 13,5 % etter at de har kommet i likevekt ved romtemperatur. De bringes så på et vanninnhold på 17 % ved pådusjing av vann under røring i en standard blander.

(c) Granulene ifølge (b) bearbeides under anvendelse av den samme sprøyttestøpemaskin som beskrevet under (c) i eksempel 1. Prosessparameterne er følgende:

Temperaturprofil	:	90°C/ 175°C/ 175°C/ 175°C
15 Vekt av tilført prøve	:	7,8 g
Oppholdstid	:	450 sek.
Innsprøytingstrykk	:	1850 bar
Baktrykk	:	80 bar
Skruehastighet	:	180 omdr./min.

20 Den tilsvarende sprøyttestøpte polymerblanding er seigere en den ublandede stivelsespolymer når den vurderes med henblikk på motstand mot brekking ved bøyning.

Eksempel 12

25 Eksempel 9 gjentas, idet polyetylen (komponent c)) (Lupolen 2410T) erstattes av 425 g polystyren (Polystyrol 144-C solgt av BASF).

Den tilsvarende sprøyttestøpte polymerblanding er seigere en den ublandede stivelsespolymer når den vurderes med henblikk på motstand mot brekking ved bøyning.

Eksempel 13

35 Eksempel 7 gjentas, med den forskjell at (i) potetstivelse (H₂O-innhold 15 %) økes til 8000 g, (ii) den termoplastiske polyamid-elastomer (komponent c)) Pebax Ma-4011 erstattes av 1360 g termoplastisk polyuretanelastomer Pellethane 2103-80-Ae fra Dow Chemical Company.

Den tilsvarende sprøytetøpte polymerblanding er seigere en den ublandede stivelsespolymer når den vurderes med henblikk på motstand mot brekking ved bøyning.

5 Eksempel 14

Eksempel 1 (deler a) og b)) gjentas med unntak av at vanninnholdet justeres til 22 %, og at kutteren fjernes fra dyseåpningen. Det oppnås et kontinuerlig ekstrudat, som danner skum som et resultat av at vannoverskuddet fordamper. Skummet kuttet i lengder på 30 - 40 mm, og kan anvendes som løs fyllmasse, eller som isoleringsmateriale av løsfyll for innpakning.

15 Eksempel 15

For hvert av sprøytetøpingsforsøkene ifølge eksemplene 2 - 13 ble det gjennomført et forsøk for å vise evnen til skumdannelse. Det smeltede materiale ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1, del a), b) og c), og ble i hvert tilfelle ekstrudert til fri luft (del c) i stedet for å bli sprøytetøpt i en lukket form. I hvert tilfelle ble materialet omdannet til et skumformet ekstrudat som kan anvendes som løsfyllmateriale for innpakning.

P a t e n t k r a v :

25

1. Polymerblanding omfattende

- a) strukturendret stivelse fremstilt ved oppvarming av en stivelse med et vanninnhold på 5 til 40 vekt% basert på stivelse/vann-komponenten, i et lukket volum under anvendelse av skjærkraft og ved en temperatur på 105°C til 240°C, fortrinnsvis 130°C til 190°C, over glassovergangstemperaturen og smeltepunktet for komponentene, og ved et trykk opp til 150×10^5 N/m², for å danne en smelte, idet trykket tilsvarer minst damptrykket for vann ved en anvendt temperatur, og oppvarming av smelten i en tid som er lang nok til å oppnå en smelting av molekylstrukturen i stivelsesgranulene og en homogenisering av smelten;
- d) eventuelt ett eller flere materialer valgt fra gruppen som består av fyllstoffer, smøremidler, formslippmidler,
- 35

myknere, skummidler, stabilisatorer, strømningsakseleratorer, farvestoffer, pigmenter og blandinger av disse;

k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder

b) minst én termoplastisk etylen/akrylsyre-kopolymer eller
5 etylen/metakrylsyre-kopolymer hvor kopolymerene eventuelt inneholder karboksylgrupper i saltform;

c) en i hovedsak vannuløselig termoplastisk polymer som
gjennomgår smeltedannelse ved en bearbeidingsstemperatur
innenfor området 95°C til 260°C, fortrinnsvis 95°C til

10 190°C, og som er valgt fra (i) gruppen som består av polyolefiner, vinylpolymerer, polystyrener, polyakrylnitriler, polyacetaler, termoplastiske polyamider,

termoplastiske polyestere, termoplastiske polyuretaner, polykarbonater, poly(alkylentereftalater), polyaryleterer,

15 (ii) etylen/vinylacetat-kopolymerer, styren/akrylnitril-kopolymerer og blandinger av disse;

hvor forholdet mellom strukturendret stivelse og komponent b)

varierer fra 99:1 til 30:70, fortrinnsvis 99:1 til 50:50 og

hvor forholdet komponent b) til komponent c) er fra 99:1 til

20 1:99 og hvor summen av komponentene b) og c) utgjør minst 10% og opp til 80 vekt% av hele blandingen.

2. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet komponent

25 b) til komponent c) er fra 20:1 til 1:99.

3. Blanding ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet komponent

b) til komponent c) er fra 1:10 til 1:50.

4. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent b) inneholder karboksylatgrupper med formelen



35 hvor M er et alkalimetall-kation eller et toverdige ion, fortrinnsvis natrium, litium, magnesium eller sink.

5. Blanding ifølge krav 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at M er natrium.

6. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent c) er valgt fra termoplastiske polyamider, termoplastiske polyestere, termoplastiske polyuretaner og polykarbonater.

5

7. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at vanninnholdet er fra 5 til 30 vekt% av stivelse/vann-komponenten.

10

8. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at vanninnholdet er fra 14 til 18 vekt% av stivelse/vann-komponenten.

15

9. Anvendelse av en polymerblanding ifølge hvilke som helst av de foregående krav for fremstilling av tilformede gjenstander i form av beholdere, flasker, rør, staver, innpakningsmaterialer, ark, skum, film, sekker, poser og farmasøytiske kapsler.

20