

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.03.2000 07.03.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/IB00233 2000/IB00234**

(33) Země priority: **WO WO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.03.2002**
(Věstník č. 3/2002)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4787

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 3/00

C 08 L 3/02

C 08 L 3/04

C 08 L 3/12

(71) Přihlašovatel:

**HUMATRO CORPORATION C/O LADAS &
PARRY, New York, NY, US;**

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Škrobové kompozice zpracovatelné v tavenivě

(57) Anotace:

Škrobové kompozice obsahující škrob a aditiva, kde škrob má váženou střední molekulovou hmotnost 1 000 až 2 000 000, aditiva mohou být plastifikátory nebo ředidla. Kompozice obsahující škrob a aditiva se zpracovává průchodem tryskou s vytvořením vláken, pěn nebo filmů. Tyto kompozice mají viskozitu při protahování 50 až 20 000 Pa.s, přičemž přednostně obsahují polymer, který je v podstatě kompatibilní se škrobem a má váženou střední molekulovou hmotnost alespoň 500 000.

CZ 2000 - 4787 A3

Škrobové kompozice zpracovatelné v tavenině

Oblast techniky

Tato přihláška je pokračováním patentové přihlášky PCT č. PCT/IB00/00233 pro USA jako stát určený, podané 7. března 2000 (Číslo soudního rejstříku 7967), která nárokuje prioritu před patentovou přihláškou USA č. 09/264 401 podanou 8. března 1999 (Číslo soudního rejstříku 7456).

Tento vynález se týká nové škrobové kompozice, která je v podstatě homogenní a má žádoucí rheologické vlastnosti, takže je zpracovatelná v tavenině konvenčním zařízením pro zpracování termoplastů. Tato kompozice je zvláště vhodná pro uniaxiální a biaxiální způsoby protahování.

Dosavadní stav techniky

Je dobře známo, že molekuly škrobu mohou být ve dvou formách, v podstatě lineární amylosový polymer a vysoce rozvětvený amylopektinový polymer. Tyto dvě formy škrobu mají velice rozdílné vlastnosti pravděpodobně vzhledem ke snadnosti spojování hydroxylových skupin mezi různými molekulami. Molekulová struktura amylosy je v podstatě lineární s dvěma až pěti relativně dlouhými odbočkami. Střední stupeň polymerizace odboček je okolo 350 monomerních jednotek. Za podmínek zajišťujících dostatečnou volnost pohybů molekul, především zředěním vhodnými rozpouštědly a v některých případech zředěním spojeným se zahřátím, se mohou lineární amylosové řetězce orientovat do přednostně paralelních uspořádání, takže hydroxylové skupiny jednoho řetězce jsou blízko k hydroxylovým skupinám přilehlým k řetězcům. Uvažuje se, že toto seřazení sousedních amylosových molekul umožňuje vznik

vodíkových můstků mezi molekulami. Následkem toho vytvářejí amylosové molekuly pevné agregáty. Naproti tomu molekulová struktura amylopektinů je značně rozvětvená prostřednictvím spojení 1,6- α . Střední stupeň polymerizace odboček činí zhruba 25 monomerních jednotek. Vzhledem ke značně rozvětvené struktuře se amylopektinové molekuly nemohou pohybovat tak volně a neumožňují tak snadné seřazení a asociaci.

Byla snaha o zpracování přirozeného škrobu na standardním zařízení a s existující technologií známou v průmyslu plastů. Jelikož přirozený škrob má obecně zrnitou strukturu, je třeba jej nejprve "destrukturovat" a/nebo modifikovat, aby se mohl zpracovávat jako termoplastický materiál. Pro destrukturuaci se škrob obvykle zahřívá nad teplotu svého změknutí a tání při vysokém tlaku. Nastává tání a zrušení uspořádanosti struktury škrobového zrna a obdrží se destrukturovaný škrob. Pro destrukturování, oxidaci nebo derivatizaci škrobu lze též použít chemické či enzymatické prostředky. Modifikované škroby se používají pro přípravu biodegradovatelných plastů, ve kterých se modifikovaný škrob přidává jako aditivum nebo jako méně zastoupená složka polymerů na bázi ropy či syntetických polymerů. Pokud se však modifikovaný škrob zpracovává samotný nebo jako hlavní složka ve směsi s jinými materiály s použitím konvenčních způsobů pro zpracování termoplastů, jako je lití do forem nebo protlačování, vykazují konečné výrobky tendenci k vysokému výskytu vad. Avšak modifikovaný škrob (samotný nebo jako hlavní složka směsi) vykazuje špatnou tažnost taveniny, takže se dosud nedosáhlo úspěchu při jeho zpracování uniaxiálním či biaxiálním způsobem protahování na vlákna, filmy, pěny a podobně.

Dřívější snahy o výrobu škrobových vláken se v pod-

statě týkají způsobů spřádání za mokra. Například lze koloidní suspenzi škrob/rozpouštědlo protlačovat ze zvlákňovací trysky do koagulační lázně. Tento způsob spočívá na význačné snaze amylosy k seřazování molekul a vytvoření silně asociovaných agregátů s poskytnutím pevnosti a integrity konečného vlákna. Jakýkoliv přítomný amylopektin se toleruje jako nečistota, která nepříznivě ovlivňuje spřádání vlákna a pevnost konečného produktu. Jelikož je dobře známo, že přírodní škrob je bohatý na amylopektin, zahrnují dřívější přístupy předběžné zpracování přirozeného škrobu s obdržením podílu bohatého na amylosu, který je žádoucí pro spřádání vláken. Je zřejmé, že tento přístup není ekonomicky uskutečnitelný v průmyslovém měřítku, neboť značný podíl (to jest amylopektinový podíl) škrobu přechází do odpadu. Poměrně nedávný vývoj umožňuje spřádat přirozený škrob, který má obvykle vysoký přirozený obsah amylopektinu, za mokra do vláken. Avšak vlákna spřádaná za mokra jsou hrubá, obvykle o průměrech převyšujících 50 μm . Navíc značné množství rozpouštědla použité při tomto způsobu vyžaduje přídavný krok sušení a krok pro regeneraci či zpracování odcházející kapaliny. Některé odkazy ohledně spřádání škrobových vláken za mokra zahrnují US patent č. 4 139 699 vydaný pro Hernandezze a kol. 13. února 1979, US patent č. 4 853 168 vydaný pro Edena a kol. 1. srpna 1989 a US patent č. 4 234 480 vydaný pro Hernandezze a kol. 6. ledna 1981.

US patenty č. 5 516 815 a 5 316 578 Buehlera a kol. se týkají škrobových kompozicí pro výrobu škrobových vláken spřádáním z taveniny. Roztavená škrobová kompozice se protlačuje zvlákňovací tryskou s poskytnutím filamentů o průměrech mírně zvětšených oproti průměru ústí zvlákňovací trysky (to jest dochází k jevu nadouvání). Filamenty se poté táhnou dolů mechanicky nebo termomechanicky protahovacím zařízením

pro zmenšení průměru vlákna.

Další termoplasticky zpracovatelné škrobové kompozice uveřejňuje US patent č. 4 900 361 vydaný 8. srpna 1989 pro Sachetta a kol., US patent č. 5 095 054 vydaný 10. března 1992 pro Laye a kol., US patent č. 5 736 586 vydaný 7. dubna 1998 pro Bastioliho a kol. a publikace PCT WO 98/40434 podaná Hannou a kol. a zveřejněná 14. března 1997.

Podstata vynálezu

Tento vynález se týká škrobové kompozice, která je zpracovatelná v tavenině na konvenčních zařízeních pro zpracování termoplastů. Konkrétně lze škrobovou kompozici úspěšně zpracovat působením uniaxiálních nebo biaxiálních sil protažení pro obdržení konečného produktu o dobré pevnosti. Dále má tato škrobová kompozice rheologické vlastnosti vhodné pro použití při procesech zeslabení v tavenině pro dosažení vysokých uniaxiálních či biaxiálních protažení.

Tento vynález se týká škrobové kompozice, která vykazuje protahovací viskozity od zhruba 50 do zhruba 20 000 Pa.s a která má kapilární číslo alespoň 1. V jednom ztělesnění zahrnují škrobové kompozice podle tohoto vynálezu polymer, který je v podstatě kompatibilní se škrobem a má střední molekulovou hmotnost alespoň 500 000. Škrobová kompozice může též podle potřeby obsahovat aditivum pro zvýšení toku taveniny a/nebo zpracovatelnosti taveniny.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 ukazuje soubor torsního rheometru s tryskou pro protlačování taveniny, kterou lze použít pro tvorbu jem-

ných škrobových vláken podle tohoto vynálezu.

Obr. 2 ukazuje uspořádání torsního rheometru použitelného pro výrobu tkaniny ze škrobového vlákna spojováním příze.

Obr. 3a je mikrofotografie z elektronového skenovacího mikroskopu znázorňující jemná škrobová vlákna podle tohoto vynálezu s měřítkem 200 μm .

Obr. 3b je mikrofotografie z elektronového skenovacího mikroskopu znázorňující jemná škrobová vlákna podle tohoto vynálezu s měřítkem 20 μm .

Následuje podrobný popis tohoto vynálezu.

Pojem "obsahující" znamená, že při provádění tohoto vynálezu mohou být společně použity různé složky přísady nebo kroky. V souladu s tím pojem "obsahující" zahrnuje omezenější pojmy "skládající se v podstatě z" a "skládající se z".

Pojem "vázaná voda" tak, jak se zde používá, znamená vodu, která se ve škrobu přirozeně vyskytuje před mísením škrobu s jinými složkami pro přípravu kompozice podle tohoto vynálezu. Termín "volná voda" znamená vodu, která se přidává při přípravě škrobové kompozice podle tohoto vynálezu. Osoba, která má běžnou zkušenost v oboru, si uvědomí, že když jsou již složky smíseny v kompozici, nelze vodu dále rozlišovat podle jejího původu. Voda v kompozici tedy zahrnuje veškerou vodu bez ohledu na zdroj.

Veškeré procentické údaje, poměry a podíly, které se

zde používají, znamenají hmotnostní procento kompozice, pokud se neuvádí jinak.

Škrobové kompozice

Původci tohoto vynálezu překvapivě zjišťují, že škrobové kompozice vykazující určité rheologické chování lze zpracovávat v tavenině na konvenčním zařízení pro zpracování termoplastů a vyrábět tak použitelná vlákna, filamenty, pěny nebo filmy. Tyto kompozice obsahují škrob a v určitých preferovaných ztělesněních též některý vysokomolekulární polymer a/nebo aditiva.

I. Složky

A. Škrob

Škrob vyskytující se v přírodě je obecně směsí lineární amylosy a rozvětveného amylopektinového polymeru D-glukosových jednotek. Amylosa je v podstatě lineárním polymerem D-glukosových jednotek spojených vazbami (1,4)- α -D. Amylopektin je vysoce rozvětvený polymer D-glukosových jednotek spojených vazbami (1,4)- α -D a vazbami (1,6)- α -D v místech rozvětvení. Přírodní škrob obvykle obsahuje relativně vysoké hladiny amylopektinu, například kukuřičný škrob (64 až 80 % amylopektinu), škrob z voskové kukuřice (93 až 100 % amylopektinu), rýžový škrob (83 až 84 % amylopektinu), bramborový škrob (zhruba 78 % amylopektinu) a pšeničný škrob (73 až 83 % amylopektinu). I když lze potenciálně použít všechny škroby, tento vynález se většinou provádí s přírodními škroby s vysokým obsahem amylopektinu, které pocházejí ze zemědělských zdrojů, nabízející výhodu hojné a opakované dodávky a nízké ceny.

Pojem "škrob", jak se zde používá, zahrnuje veškeré přírodní nemodifikované škroby, modifikované škroby, syntetické škroby a jejich směsi stejně tak jako směsi amyloso- vých nebo amylopektinových frakcí. Škrob lze modifikovat fyzikálními, chemickými nebo biologickými způsoby nebo kombinací těchto způsobů. Volba nemodifikovaného nebo modifikovaného škrobu podle tohoto vynálezu může záviset na konečném žádaném produktu. V jednom ztělesnění tohoto vynálezu má škrob nebo škrobová směs použitelná v tomto vynálezu obsah amylopektinu od zhruba 20 % do zhruba 100 %, obvykleji od zhruba 40 % do zhruba 90 % a ještě obvykleji od zhruba 60 % do zhruba 85 % vztažených na hmotnost škrobu nebo škrobové směsi.

Vhodné přirozené škroby mohou zahrnovat, avšak bez omezení na tyto případy, kukuřičný škrob, bramborový škrob, škrob ze sladkých brambor, pšeničný škrob, sagový škrob, tapiakový škrob, rýžový škrob, sojový škrob, marantový škrob, amiokový škrob kaprad'ový škrob, tomelový škrob, škrob z voskovité kukuřice a kukuřičný škrob s vysokým obsahem amylosy. Přírodní škroby, zejména kukuřičný škrob a pšeničný škrob, jsou preferovanými škrobovými polymery vzhledem ke své nízké ceně a dostupnosti.

Fyzikální modifikace škrobu mohou být intramolekulární nebo intermolekulární modifikace. Intramolekulární modifikace zahrnují snížení molekulární hmotnosti a/nebo distribuce molekulární hmotnosti, změny konformace polymerního řetězce a podobně. Intermolekulární modifikace zahrnují tavení a/nebo narušení uspořádání škrobových molekul, snížení krystalinity, velikosti krystalů a rozměrů zrn a podobně. Těchto fyzikálních modifikací lze dosáhnout dodáním energie (jako

je energie tepelná, mechanická, termomechanická, elektromagnetická, ultrazvuková a podobně), tlakem, vlhkostí, frakcionací a jejich kombinacemi.

Chemické modifikace škrobu obvykle zahrnují kyselou či alkalickou hydrolýzu a oxidační štěpení řetězce pro snížení molekulové hmotnosti a distribuce molekulové hmotnosti. Vhodnými látkami pro chemickou modifikaci škrobu jsou organické kyseliny, jako je kyselina citronová, kyselina octová, kyselina glykolová a kyselina adipová, anorganické kyseliny, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná, kyselina boritá a parciální soli vícesytných kyselin, například dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogensíran sodný, hydroxidy kovů skupiny Ia nebo IIa, jako je hydroxid sodný a hydroxid draselný, hydroxid amonný, oxidační činidla, jako je peroxid vodíku, benzoylperoxid, persíran amonný, manganistan draselný, hydrogenuhlíčan sodný, chlornany a podobně a jejich směsi. Preferované chemické prostředky podle tohoto vynálezu zahrnují persíran amonný, kyselinu sírovou, kyselinu chlorovodíkovou a jejich směsi.

Chemické modifikace mohou též zahrnovat derivatizaci škrobu reakcí jeho hydroxylových skupin s alkylenoxidy a dalšími látkami způsobujícími tvorbu etherů, esterů, urethanů, karbamatů nebo isokyanatů. Hydroxyalkylové, acetylové nebo karbamatové škroby nebo jejich směsi jsou preferovanými chemicky modifikovanými škroby. Stupeň substituce chemicky modifikovaného škrobu je 0,05 až 3,0, přednostně 0,05 až 0,2.

Biologické modifikace škrobu zahrnují bakteriální trávení sacharidových vazeb nebo enzymatickou hydrolýzu

s použitím enzymů, jako je amylasa, amylopektasa a podobně.

Škrob obvykle obsahuje zhruba 5 až zhruba 16 hmotnostních % vázané vody. Nejobvyklejší je obsah vody od zhruba 8 do zhruba 12 hmotnostních %. V jednom ztělesnění tohoto vynálezu je obsah amylosy obvykle od 0 do zhruba 80 %, častěji od zhruba 20 % do zhruba 35 hmotnostních %.

Přirozený nemodifikovaný škrob má obecně velice vysokou molekulovou hmotnost a širokou distribuci molekulových hmotností (například přirozený kukuřičný škrob má průměrnou molekulovou hmotnost okolo 10 000 000 a distribuci molekulových hmotností vyšší než 1000, kde distribuce molekulových hmotností je střední molekulová hmotnost dělená číselně střední molekulovou hmotností. Střední molekulovou hmotnost škrobu lze snížit na rozmezí žádané pro tento vynález štěpením řetězce (oxidačním nebo enzymatickým, hydrolýzou (s kyselinou či alkalickou katalýzou), fyzikální/mechanickou degradací (například dodáním termomechanické energie ve zpracovávacím zařízení) nebo kombinací těchto způsobů. Tyto reakce též snižují distribuci molekulových hmotností škrobu na méně než zhruba 600, obvykle na méně než zhruba 300. Termomechanický způsob a oxidační způsob poskytují výhodu v tom smyslu, že se mohou provádět in situ v průběhu spřádání z taveniny.

V jednom ztělesnění se přirozený škrob hydrolyzuje za přítomnosti kyseliny, jako je kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová, pro snížení molekulové hmotnosti a distribuce molekulových hmotností. V dalším ztělesnění lze do taveniny spřádatelné škrobové kompozice přidávat prostředek pro štěpení řetězce, takže reakce štěpení nastává v podstatě současně s mísením škrobu s ostatními složkami. Neomezující příklady oxidačních prostředků pro štěpení řetězce vhodné

pro toto použití zahrnují persíran amonný, peroxid vodíku, chlornany, manganistan draselný a jejich směsi. Obvykle se prostředek pro štěpení řetězce dodává v množství účinném pro snížení střední molekulové hmotnosti škrobu na žádané rozmezí. Například se zjišťuje, že pro způsoby uniaxiálního nebo biaxiálního zeslabení taveniny by měl škrob mít vážený průměr molekulové hmotnosti od zhruba 1 000 do zhruba 2 000 000, častěji od zhruba 1 500 do zhruba 800 000, nejčastěji od zhruba 2 000 do zhruba 500 000. Zjišťuje se, že kompozice s modifikovaným škrobem ve výše popsáném rozmezí molekulové hmotnosti mají vhodnou smykovou viskozitu taveniny a tím zlepšenou zpracovatelnost této taveniny. Zlepšená zpracovatelnost taveniny je zřejmá z méně častého přerušování procesu (například snížené zastavování, výpadky, vady, dočasná přerušování) a lepšího povrchového vzhledu a pevnostních vlastností produktu.

V některých ztělesněních tohoto vynálezu obsahuje kompozice od zhruba 5 do zhruba 99,99 hmotnostních %, obvykle od 20 do zhruba 95 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 30 do zhruba 95 hmotnostních %, ještě obvykleji od zhruba 50 do zhruba 80 hmotnostních %, ještě obvykleji od 40 do 70 % a nejobvykleji od zhruba 45 do zhruba 65 % škrobu. V některých ztělesněních tohoto vynálezu [například při vysoké teplotě zpracování (například >80 °C)] je vhodné použít obsah škrobu 70 až 95 %. Vodu vázanou na škrob nelze rozlišit od nevázané vody, která se do škrobové kompozice přidává jako polární rozpouštědlo nebo plastifikátor a proto, jestliže se diskutuje hmotnost škrobu v kompozici, nebude vázaná voda zahrnutá do hmotnosti škrobu jako procentický podíl kompozice.

B. Vysokomolekulární polymery

Vysokomolekulární polymery, které jsou v podstatě kompatibilní se škrobem, jsou též použitelné pro dosažení žádaných viskozitních vlastností při protahování ze škrobových kompozic. V jednom ztělesnění má vysokomolekulární polymer přednostně v podstatě lineární řetězec, i když pro toto použití jsou vhodné i lineární řetězce mající krátké (C1-C3) odbočky nebo rozvětvené řetězce mající jednu až tři dlouhé odbočky. Pojem "v podstatě kompatibilní" tak, jak se zde používá, znamená, že při zahřátí na teplotu převyšující teplotu měknutí a/nebo tání kompozice je polymer schopný vytvářet v podstatě homogenní směs se škrobem (to jest kompozice se jeví pouhým okem jako průhledná nebo průsvitná).

Pro určení kompatibility mezi škrobem a polymerem lze použít Hildebrandův parametr rozpustnosti (δ). Obecně lze očekávat podstatnou kompatibilitu mezi látkami, pokud jsou jejich parametry rozpustnosti podobné. Je známo, že voda má hodnotu $\delta_{\text{voda}} 48,0 \text{ MPa}^{1/2}$, což je nejvyšší hustota mezi běžnými rozpouštědly, pravděpodobně následkem silné schopnosti vody tvořit vodíkové můstky. Lze se domnívat, že škrob má obvykle hodnotu $\delta_{\text{škrob}}$ podobnou této hodnotě pro celulosu (zhruba $34 \text{ MPa}^{1/2}$).

Bez ohledu na teorii se lze domnívat, že vhodné polymery interagují se škrobovými molekulami na molekulární úrovni s vytvořením v podstatě kompatibilní směsi. Interakce jsou v rozmezí od silných, chemických interakcí, jako je tvorba vodíkových můstků mezi polymerem a škrobem, k čistě fyzikálním propletením jejich řetězců. Polymery, které jsou zde použitelné, jsou přednostně vysokomolekulární látky, které mají v podstatě lineární řetězce. Vysoce rozvětvená struktura amylopektinové molekuly upřednostňuje intramoleku-

lární interakce odboček vzhledem k blízkosti těchto odboček v rámci jedné molekuly. Kompatibilita se škrobem umožňuje, aby byly vhodné polymery míseny v bezprostřední blízkosti a aby chemicky interagovaly nebo aby se fyzikálně proplétaly s rozvětvenými amylopektinovými molekulami, takže se amylopektinové molekuly spojují s jinými prostřednictvím polymerů. Vysoká molekulová hmotnost polymerů umožňuje současnou interakci/proplétání s několika škrobovými molekulami. To znamená, že vysokomolekulární polymery mohou působit jako molekulární spojky pro škrobové molekuly. Spojovací funkce vysokomolekulárních polymerů může být zvláště důležitá pro škroby bohaté na amylopektin. Proplétání a/nebo asociace mezi škrobem a polymery zvyšují protažitelnost taveniny škrobové kompozice, takže je kompozice vhodná pro procesy protahování. V jednom ztělesnění se zjišťuje, že kompozice se může v tavenině uniaxiálně zeslabovat s velice vysokým poměrem protažení (vyšším než 1000).

Pro účinné vytvoření propletení a/nebo asociací se škrobovými molekulami by měl polymer vhodný pro toto použití mít vážený průměr molekulové hmotnosti alespoň 500 000. Obvykle je vážený průměr molekulové hmotnosti polymeru od zhruba 500 000 do zhruba 25 000 000 lépe od zhruba 800 000 do zhruba 22 000 000 ještě lépe od zhruba 1 000 000 do 20 000 000 a nejlépe od zhruba 2 000 000 do zhruba 15 000 000. V některých ztělesněních tohoto vynálezu se upřednostňují vysokomolekulární polymery vzhledem k jejich schopnosti současně interagovat s několika škrobovými molekulami, čímž se zvyšuje viskozita taveniny při protahování a snižuje se lom taveniny.

Vhodné vysokomolekulární polymery mají takovou hodnotu δ_{polymer} , že rozdíl mezi $\delta_{\text{škrob}}$ a δ_{polymer} je menší než

zhruba $10 \text{ MPa}^{1/2}$, přednostně menší než zhruba $5 \text{ MPa}^{1/2}$ a lépe menší než zhruba $3 \text{ MPa}^{1/2}$. Neomezující případy vhodných vysokomolekulárních polymerů zahrnují polyakrylamid a deriváty, jako je polyakrylamid modifikovaný karboxylovými skupinami, akrylové polymery a kopolymery včetně polyakrylové kyseliny, polymethakrylové kyseliny a jejich parciálních esterů, vinylové polymery včetně polyvinylalkoholu, polyvinylacetatu, polyvinylpyrolidonu, polyethylenvinylacetatu, polyethyleniminu a podobně, polyamidy, polyalkylenoxidy, jako je polyethylenoxid, polypropylenoxid, polyethylenpropylenoxid a jejich směsi. Kopolymery připravené ze směsí monomerů vybraných z kterýchkoliv z výše popsaných polymerů jsou rovněž vhodné k těmto účelům. Další příklady vysokomolekulárních polymerů zahrnují polysacharidy rozpustné ve vodě, jako jsou alginaty, karagenany, pektin a jeho deriváty, chinin a jeho deriváty a podobně, klovatiny, jako je guarová klovatina, xantová klovatina, agar, arabská klovatina, karayová klovatina, tragakantová klovatina, klovatina z lusků rohovníku a podobně klovatiny, deriváty celulosy rozpustné ve vodě, jako je alkylcelulosa, hydroxyalkylcelulosa, karboxyalkylcelulosa a podobně a jejich směsi.

Některé polymery (například kyselina polyakrylová, kyselina polymethakrylová) nejsou obecně dostupné ve vysokomolekulárním rozmezí (500 000 nebo výše). Lze přidat malé množství prostředků pro tvorbu příčných vazeb, aby se vytvořily rozvětvené polymery o vhodně vysoké molekulové hmotnosti, které jsou použitelné k těmto účelům.

Vysokomolekulární polymer se při použití v procesu protlačování taveniny přidává do kompozice podle tohoto vynálezu v množství účinném pro viditelné snížení lomu taveniny a kapilárního lomu vláken během procesu spřádání, takže

lze spřádat z taveniny spojitá vlákna o relativně konzistentním průměru. Bez ohledu na proces použitý pro tvorbu škrobových vláken, filamentů, filmů nebo pěn jsou tyto polymery, pokud se používají, obvykle přítomné v rozmezí od zhruba 0,001 do zhruba 10 hmotnostních %, lépe od zhruba 0,005 do zhruba 5 hmotnostních %, ještě lépe od zhruba 0,01 do zhruba 1 hmotnostního % a nejlépe od zhruba 0,05 do zhruba 0,5 hmotnostních %. Překvapivě se zjišťuje, že při relativně nízké koncentraci mohou tyto polymery významně zlepšit průtažnost taveniny škrobové kompozice.

C. Aditiva

Škrobové kompozice mohou případně zahrnovat aditiva pro zvýšení toku taveniny a zpracovatelnosti taveniny, zejména průtažnosti kompozice za podmínek zpracování taveniny. Aditiva mohou působit jako plastifikátory a/nebo zředovací prostředky pro snížení smykové viskozity taveniny škrobové kompozice. V jednom ztělesnění tohoto vynálezu se aditiva obvykle používají v množství od zhruba 0,001 % do zhruba 95 %, obvykleji od zhruba 5 % do zhruba 80 %, ještě obvykleji od zhruba 5 % do zhruba 70 %, ještě obvykleji od zhruba 15 % do zhruba 50 %, ještě obvykleji od zhruba 30 % do zhruba 60 a nejobvykleji od zhruba 35 % do zhruba 55 %. V dalším ztělesnění tohoto vynálezu (například při použití vysoké teploty trysky) lze aditiva přednostně zahrnovat do kompozic v množství v rozmezí od zhruba 5 % do zhruba 30 %.

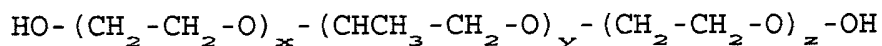
1. Plastifikátory

Plastifikátory, pokud se užívají, se mohou přidávat do kompozice podle tohoto vynálezu v množství, které je účinné pro zlepšení toku a tedy i zpracovatelnosti taveniny.

Plastifikátory mohou též zlepšovat flexibilitu konečných produktů, což je zřejmě následkem snížení teploty skelného přechodu kompozice plastifikátorem. Plastifikátory by měly přednostně být v podstatě kompatibilní s polymerními složkami podle tohoto vynálezu tak, aby mohly účinně modifikovat vlastnosti kompozice. Pojem "v podstatě kompatibilní", jak se zde používá, znamená, že při zahřátí na teplotu vyšší, než je teplota měknutí a/nebo tání kompozice, může plastifikátor vytvářet v podstatě homogenní směs se škrobem (to jest kompozice se jeví průhlednou či průsvitnou při pozorování pouhým okem).

Vhodnými hydroxylovými plastifikátory pro toto použití jsou organické sloučeniny mající alespoň jednu hydroxylovou skupinu, přednostně polyoly. Bez ohledu na teorii se lze domnívat, že hydroxylové skupiny plastifikátorů zvyšují kompatibilitu tvorbou vodíkových můstků s materiálem škrobové matrice. Neomezujícími případy použitelných hydroxylových plastifikátorů jsou cukry, jako je glukosa, sacharosa, fruktosa, rafinosa, maltodextrosa, galaktosa, xylosa, maltosa, laktosa, manosa, erythrosa, glycerol a pentaerythritol, cukrové alkoholy, jako je erythritol, xylitol, maltitol, manitol a sorbitol, polyoly, jako je ethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, butylenglykol, hexantriol a podobně a jejich polymery a směsi těchto sloučenin.

Rovněž použitelnými hydroxylovými plastifikátory pro tento účel jsou poloxomery (blokové kopolymery polyoxyethylen/polyoxypropylen) a poloxaminy (blokové kopolymery ethylendiaminu s polyoxyethylenem/polyoxypropylenem). Vhodné "poloxomery" obsahují blokové kopolymery polyoxyethylen/polyoxypropylen o následující struktuře



ve které

x je od zhruba 2 do zhruba 40,

y je od zhruba 10 do zhruba 50 a

z je od zhruba 2 do zhruba 40,

a přednostně mají x a z stejnou hodnotu. Tyto kopolymery lze obdržet jako výrobek Pluronic[®] od BASF Corp., Parsippany, NJ. Vhodné poloxomery a poloxaminy lze obdržet jako Synperonic[®] od ICI Chemicals, Wilmington, DE nebo jako Tetronic[®] od BASF Corp., Parsippany, NJ.

Vhodnými bezhydroxylovými plastifikátory pro toto použití jsou též jiné organické sloučeniny tvořící vodíkové můstky, které nemají hydroxylovou skupinu, včetně močoviny a derivátů močoviny, anhydridů cukrových alkoholů, jako je sorbitan, živočišných proteinů, jako je želatina, rostlinných proteinů, jako je slunečnicový protein, sojový protein a protein ze semen bavlny a jejich směsi. Všechny tyto plastifikátory lze použít samotné nebo v jejich směsích.

Obvykle hydroxylové plastifikátory představují ve škrobové kompozici podíl od zhruba 1 hmotnostního % do zhruba 70 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 2 hmotnostních % do zhruba 60 hmotnostních % a nejobvykleji od zhruba 3 hmotnostních % do zhruba 40 hmotnostních %. Bezhydroxylové plastifikátory obvykle představují podíl ve škrobové kompozici od zhruba 0,1 hmotnostních % do zhruba 70 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 2 hmotnostních % do zhruba 50 hmotnost-

ních %, nejobvykleji od zhruba 3 hmotnostních % do zhruba 60 hmotnostních %.

V jednom ztělesnění se používá směs hydroxylových a bezhydroxylových plastifikátorů, ve které hydroxylovými plastifikátory jsou cukry, jako je sacharosa, fruktosa a sorbitol a bezhydroxylové plastifikátory jsou močovina a deriváty močoviny. Zjišťuje se, že močovina a její deriváty ve škrobové kompozici podle tohoto vynálezu vykazují silnou tendenci ke krystalizaci, to jest dochází ke krystalizaci močoviny a jejích derivátů dokonce za podmínek rychlého ochlazení, jako je při vyfukování taveniny, spojování příze, protlačování taveniny, spřádání za mokra a podobně. Proto lze použít močovinu a deriváty močoviny jako solidifikační prostředky pro modifikaci či kontrolu rychlosti solidifikace škrobové kompozice podle tohoto vynálezu. V jednom preferovaném ztělesnění se přidává sacharosa a močovina do kompozice škrob/polymer v množství účinném pro dosažení žádané zpracovatelnosti taveniny a rychlosti tuhnutí.

2. Zředovací prostředky

Látky, které slouží jako zředovací prostředky, jako jsou polární rozpouštědla, lze případně přidávat ke škrobovým směsím podle tohoto vynálezu pro úpravu smykové viskozity taveniny a zvýšení možnosti spřádání škrobových kompozic za mokra. Obecně smyková viskozita taveniny klesá nelineárně při zvyšování obsahu zředovacího prostředku. Obvykle se zředovací prostředek přidává v množství od zhruba 5 hmotnostních % do zhruba 60 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 7 hmotnostních % do zhruba 50 hmotnostních %, nejobvykleji od zhruba 10 hmotnostních % do zhruba 30 hmotnostních % celkového množství kompozice.

Příklady látek, které mohou sloužit jako zředovací prostředky, jsou polární rozpouštědla mající parametr rozpustnosti δ v rozmezí od zhruba 28 do zhruba 48 $\text{MPa}^{1/2}$. Neomezující příklady zahrnují vodu, C1-C18 lineární či rozvětvené alkoholy, dimethylsulfoxid, formamid a jeho deriváty, jako je N-methylformamid, N-ethylformamid, acetamid a jeho deriváty, jako je methylacetamid, Cellosolv[®] (glykolalkyl-ether) a jeho deriváty, jako je butyl-Cellosolv[®], benzyl-Cellosolv[®], Cellosolv[®] acetat (všechny produkty Cellosolv[®] a deriváty lze obdržet od J. T. Bakera, Phillipsburg, NJ), hydrazin a hydroxid amonný. Je též známo, že hodnota δ směsi rozpouštědel se stanoví objemovým průměrováním hodnot δ jednotlivých rozpouštědel. Proto směsná rozpouštědla mající hodnoty δ v rámci výše určeného rozmezí (to jest od zhruba 19 do zhruba 48 $\text{MPa}^{1/2}$) jsou rovněž vhodné pro toto použití. Například směsné rozpouštědlo dimethylsulfoxid/voda mající objemový poměr 90/10 má hodnotu δ okolo 31,5 a takový směsný rozpouštědlový systém je vhodný pro toto použití.

Zjišťuje se, že polární rozpouštědla schopná vytvářet vodíkové můstky mohou být účinnější při snižování viskozity taveniny kompozice. Malé množství polárního rozpouštědla je dostatečné k úpravě viskozity do žádaného rozmezí pro správu taveniny. Použití malého množství polárního rozpouštědla poskytuje další výhodu snížením nutnosti odpařovacího kroku v průběhu kroku zpracování taveniny nebo po tomto kroku, což vede k výhodám z hlediska provozních nákladů, jako je snížení spotřeby energie a snížení nákladů na regeneraci rozpouštědel stejně tak jako snížení nákladů na dosažení souladu s požadavky životního prostředí.

Škrobová kompozice může případně zahrnovat kapalné

nebo těkavé zpracovací pomocné látky, které působí hlavně jako modifikátory viskozity taveniny kompozice. Tyto zpracovací pomocné látky se v podstatě odstraní těkáním v průběhu kroku zpracování taveniny, takže v konečném produktu zůstávají pouze zbytková/stopová množství. Proto tyto látky neovlivňují nepříznivě pevnost, modul pružnosti a další vlastnosti konečného produktu. Výše popsaná polární rozpouštědla mohou rovněž působit jako těkavé zpracovací pomocné látky. Další neomezující příklady zahrnují uhličitany, jako je uhličitán sodný.

D. Další případně přidávané složky

V případě potřeby lze do spřádatelné škrobové kompozice zahrnovat další složky pro modifikaci zpracovatelnosti a/nebo fyzikálních vlastností, jako je pružnost, pevnost v tahu a modul pružnosti konečného produktu. Neomezující příklady zahrnují oxidační prostředky, prostředky pro tvorbu příčných vazeb, emulgátory, povrchově aktivní látky, prostředky proti spojování, maziva, další zpracovací pomocné prostředky, optické zjasňovače, antioxidační prostředky, látky zpomalující hoření, barviva, pigmenty, plnidla, proteiny a jejich alkalické soli, biodegradabilní syntetické polymery, vosky, syntetické termoplastické polymery s nízkou teplotou tání, lepidlo pryskyřice, nastavovací látky, pryskyřice pro zvýšení pevnosti za mokra a jejich směsi. Tyto případně přidávané přísady mohou být přítomné v množstvích v rozmezí od zhruba 0,1 hmotnostních % do zhruba 70 hmotnostních %, obvykle od zhruba 1 hmotnostního % do zhruba 60 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 5 hmotnostních % do zhruba 50 hmotnostních % a nejobvykleji od zhruba 10 hmotnostních % do 50 hmotnostních % v kompozici.

Příklady biodegradovatelných syntetických polymerů zahrnují polykaprolakton, polyhydroxyalkanoaty včetně polyhydrobutyrarů a polyhydroxyvaleratů, polylaktidy a jejich směsi.

Dále lze přidávat maziva pro zlepšení vlastností toku škrobového materiálu v průběhu procesu užívaného pro usku-
tečnění tohoto vynálezu. Maziva mohou zahrnovat živočišné či rostlinné tuky, přednostně v jejich hydrogenované formě, zejména ty, které jsou při teplotě místnosti tuhé. Přídavná maziva zahrnují monoglyceridy, diglyceridy a fosfatidy, zejména lecithin. Preferovaná maziva pro účely tohoto vynálezu zahrnují monoglycerid, glycerolmonostearat.

Jako levná plnidla či nastavovací látky lze přidávat další aditiva včetně anorganických částic, jako jsou oxid hořečnatý, oxid hlinitý, oxid křemičitý a oxid titaničitý. Lze použít další aditiva, jako jsou anorganické soli, včetně solí alkalických kovů, solí alkalických zemin, fosfátů atd.

V závislosti na konkrétním koncovém použití zamýšle-
ného produktu může být vhodné přidávat další aditiva. Na-
příklad v produktech, jako je toaletní papír, ručníky pro
jednorázové použití, ubrousky a podobné výrobky, je žádanou
vlastností pevnost za mokra. Proto je často vhodné přidávat
ke škrobovému polymeru prostředky pro tvorbu příčných vazeb
známé v oboru jako pryskyřice pro "pevnost za mokra".

Obecné pojednání o typech pryskyřic pro pevnost za
mokra v oboru papírenství lze nalézt v monografii TAPPI řada
č. 29, Wet Strength in Paper and Paperboard, Technical Asso-
ciation of the Pulp and Paper Industry (New York, 1965).
Nejužitečnější pryskyřice pro pevnost za mokra jsou kation-

tové povahy. Polyamid-epichlorhydrinové pryskyřice jsou kationtové polyamidové amin-epichlorhydrinové pryskyřice pro pevnost za mokra, které jsou zvláště použitelné. Vhodné typy těchto pryskyřic se popisují v US patentu č. 3 700 623, vydaném 24. října 1972 a 3 772 076, vydaném 13. listopadu 1973, oba pro Keima a oba tyto patenty se zde zahrnují formou odkazu. Jedním komerčním zdrojem použitelných polyamid-epichlorhydrinových pryskyřic je Hercules, Inc. of Wilmington, Delaware, který obchoduje s těmito pryskyřicemi pod značkou Kymene[®].

Glyoxylované polyakrylamidové pryskyřice nenalézají takové použití jako pryskyřice pro pevnost za mokra. Tyto pryskyřice se popisují v US patentu č. 3 556 932, vydaném 19. ledna, 1971 pro Cosciu a kol. a 3 556 933, vydaném 19. ledna 1971 pro Williamse a kol. a oba tyto patenty se zde zahrnují formou odkazu. Jedním komerčním zdrojem glyoxylovaných polyakrylamidových pryskyřic je Cytec Co. of Stanford, CT obchodující s jednou takovou pryskyřicí pod chráněnou obchodní značkou Parex[®] 631 NC.

Zjišťuje se, že pokud se vhodný prostředek pro tvorbu příčných vazeb, jako je Parex[®] 631NC, přidá do škrobové kompozice podle tohoto vynálezu za kyselých podmínek, stává se kompozice nerozpustnou ve vodě. To znamená, že rozpustnost kompozice ve vodě testovaná způsobem zkoušení, který se níže popisuje, je menší než 30 %, obvykle menší než 20 %, ještě obvykleji menší než 10 % a nejobvykleji menší než 5 %. Produkty, jako jsou vlákna, filamenty a filmy zhotovené z této kompozice, jsou rovněž nerozpustné ve vodě.

Další kationtové pryskyřice rozpustné ve vodě nalézající použití při tomto vynálezu jsou pryskyřice močovina-

-formaldehyd a melamin-formaldehyd. Běžnější funkční skupiny těchto polyfunkčních pryskyřic jsou skupiny obsahující dusík, jako jsou aminoskupiny a methylolové skupiny připojené na atom dusíku. V tomto vynálezu mohou též nalézat uplatnění pryskyřice polyethyleniminového typu. Navíc lze v tomto vynálezu použít pryskyřice pro dočasnou pevnost za mokra, jako je Caldas[®] 10 (výroby Japan Carlit) a CoBond[®] 1000 (výroby National Starch a Chemical Company).

Pro tento vynález se ke kompozici přidává vhodný prostředek pro tvorbu příčných vazeb v množství od 0,1 hmotnostních % do zhruba 10 hmotnostních %, obvykleji od zhruba 0,1 hmotnostních % do zhruba 3 hmotnostních %.

II. Rheologie škrobových kompozic

Pro výrobu vláken, filamentů, filmů a pěn konvenčním termoplastickým zpracováním by měly škrobové kompozice vykazovat určité rheologické chování v průběhu zpracování včetně určitého rozmezí viskozit při protahování a určitého rozmezí kapilárního čísla.

Termín "škrobový filament", jak se zde používá, je úzký tenký a vysoce ohebný předmět obsahující škrob a mající hlavní osu velmi dlouhou ve srovnání s dvěma navzájem pravouhlými osami vlákna, které jsou kolmé k hlavní ose. Stranový poměr délky hlavní osy k ekvivalentnímu průměru (definované mu níže) průřezu filamentů kolmému k hlavní ose je větší než 100/1, konkrétněji větší než 500/1 a ještě konkrétněji větší než 5000/1. Škrobové filamenty mohou obsahovat jinou látku, jako je například voda, plastifikátory a další případně přidávaná aditiva.

Viskozita při protahování či prodlužování se vztahuje k protažitelnosti kompozice v tavenině a je zvláště důležitá pro procesy protahování, jako je zhotovování vlákn filametu, filmu nebo pěny. Viskozita při protahování zahrnuje tři typy deformace: uniaxiální či prostá viskozita při protahování, biaxiální viskozita při protahování a čistá smyková viskozita při protahování. Uniaxiální viskozita při protahování je důležitá pro uniaxiální procesy protahování, jako je spřádání vlákna, vytlačování taveniny a spojování příze. Další dvě viskozity při protahování jsou důležité pro biaxiální protahování nebo tvarování pro výrobu filmů, filamentů, pěn, listů nebo dílů.

Pro konvenční spřádání vlákna termoplastů, jako jsou polyolefiny, polyamidy a polyestery existuje silná korelace mezi viskozitou při protahování a smykovou viskozitou těchto konvenčních termoplastických látek a jejich směsí. To znamená, že spřadatelnost materiálu lze jednoduše určit smykovou viskozitou taveniny, i když spřadatelnost je vlastnost řízená primárně viskozitou taveniny při protahování. Korelace je značně robustní, takže v průmyslu vláken se spoléhá při výběru a formulování materiálů spřadatelných z taveniny na smykovou viskozitu taveniny. Viskozita taveniny při protahování se jako průmyslový screeningový prostředek užívá zřídka.

Je tedy překvapivé zjišťovat, že škrobové kompozice podle tohoto vynálezu nemusí nutně vykazovat takovou korelaci mezi smykovou a protahovací viskozitou. Tyto škrobové kompozice vykazují chování toku taveniny typické pro newtonovské kapaliny a jako takové vykazují zpevňování při přetvoření, to jest viskozita při protahování roste při vzrůstu přetvoření či deformace.

Například přidává-li se ke škrobové kompozici vysokomolekulární polymer zvolený podle tohoto vynálezu ke škrobové kompozici, zůstává smyková viskozita kompozice relativně nezměněná nebo dokonce slabě klesá. Na základě běžné znalosti by škrobová kompozice vykazovala sníženou zpracovatelnost taveniny a nebyla by vhodná pro procesy protahování taveniny. Avšak s překvapením se zjišťuje, že tato škrobová kompozice vykazuje významný vzrůst viskozity při protahování, když se přidá dokonce i malé množství vysokomolekulárního polymeru. Následkem toho má škrobová kompozice, která se zde popisuje, zvýšenou protažitelnost taveniny a je vhodná pro procesy protahování taveniny (například tvarování tryskou, spojování příze, tvarování filmu, tvarování pěny a podobně).

Škrobová kompozice o smykové viskozitě měřené podle způsobu zkoušení popsaného níže menší než zhruba 30 Pa.s, obvykle od zhruba 0,1 do zhruba 10 Pa.s, obvykleji od zhruba 1 do zhruba 8 Pa.s je použitelná v procesech zeslabování taveniny, které se zde užívají. Některé škrobové kompozice mají nízkou viskozitu taveniny, takže se mohou mísit, posunovat či jinak zpracovávat v tradičním zařízení pro zpracování polymerů obvykle užívaném pro viskózní kapaliny, jako je stacionární míchačka vybavená odměřovacím čerpadlem a zvláknovací tryskou. Smyková viskozita škrobové kompozice se může účinně modifikovat ovlivněním molekulové hmotnosti a distribuce molekulových hmotností škrobu, molekulové hmotnosti vysokomolekulárního polymeru a množstvím použitých plastifikátorů a/nebo rozpouštědel. Zjišťuje se, že snížení střední molekulové hmotnosti škrobu je účinným způsobem snížení smykové viskozity kompozice.

V jednom ztělesnění tohoto vynálezu mají škrobové

kompozice zpracovatelné v tavenině viskozitu při protahování v rozmezí od zhruba 50 Pa.s do zhruba 20 000 Pa.s, obvykle od zhruba 100 Pa.s do zhruba 15 000 Pa.s obvykleji od zhruba 200 Pa.s do zhruba 10 000 Pa.s, ještě obvykleji od zhruba 300 Pa.s do zhruba 5 000 Pa.s a nejobvykleji od zhruba 500 Pa.s do zhruba 3 500 Pa.s při teplotě trysky. Viskozita při protahování se vypočítává způsobem popsáním níže v oddílu Analytické metody.

Rheologické chování škrobové kompozice (včetně viskozity při protahování) může ovlivňovat řada faktorů včetně množství a typu použitých polymerních složek, molekulové hmotnosti a distribuce molekulové hmotnosti složek (včetně škrobu a vysokomolekulárních polymerů), obsahu amylosy ve škrobu, množství a typu aditiv (například plastifikátorů, zředovacích prostředků, prostředků pro zpracování), podmínek zpracování, jako je teplota, tlak, rychlost deformace a relativní vlhkost a v případě neneutronovských kapalin též včetně deformační historie (to jest závislosti na historii průběhu času či přetvoření).

V jednom preferovaném ztělesnění tohoto vynálezu se zjišťuje, že přítomnost a vlastnosti vysokomolekulárních polymerů mají významný účinek na viskozitu taveniny při protahování. Vysokomolekulární polymery použitelné pro zvyšování protažitelnosti taveniny škrobových kompozic podle tohoto vynálezu jsou obvykle vysokomolekulární, v podstatě lineární polymery. Navíc vysokomolekulární polymery, které jsou v podstatě kompatibilní se škrobem, jsou nejúčinnější při zvyšování protažitelnosti taveniny škrobové kompozice.

Zjišťuje se, že škrobové kompozice použitelné pro procesy protahování taveniny mají obvykle alespoň 10krát

vyšší viskozitu při protahování, když se do kompozice přidá zvolený vysokomolekulární polymer. Obvykle škrobové kompozice podle tohoto vynálezu vykazují vzrůst viskozity při protahování zhruba 10krát až zhruba 500krát, obvykleji zhruba 20x až zhruba 300krát a nejobvykleji od zhruba 30x do zhruba 100krát při přidání zvoleného vysokomolekulárního polymeru. Čím vyšší je hladina tohoto vysokomolekulárního polymeru, tím vyšší je vzrůst viskozity při protahování.

Typ a hladina použitého škrobu může mít též vliv na viskozitu škrobové kompozice při protahování. Obecně viskozita při protahování vzrůstá s klesajícím obsahem amylosy ve škrobu. Viskozita při protahování také obecně vzrůstá se vzrůstem molekulové hmotnosti škrobu v rámci předepsaného rozmezí. Konečně viskozita při protahování stoupá při vzrůstu hladiny škrobu v kompozicích (oproti tomu obecně viskozita při protahování klesá se stoupající hladinou aditiv v kompozicích).

Pro vyjádření chování toku při protahování se často používá Troutonův poměr (Tr). Troutonův poměr se definuje jako poměr mezi viskozitou při protahováním a smykovou viskozitou

$$Tr = (\text{viskozita při protahování})/(\text{smyková viskozita})$$

kde viskozita při protahování je funkcí rychlosti deformace a času. Pro nenewtonovské kapaliny má Troutonův poměr pro uniaxiální protahování hodnotu 3. Pro takovou nenewtonovskou kapalinu, jako je škrobová kompozice, která se zde popisuje, závisí viskozita při protahování na rychlosti deformace a času. Také se zjišťuje, že kompozice zpracovatelné v tavenině podle tohoto vynálezu mají obvykle Troutonův poměr

alespoň 3. Obvykle se Troutonův poměr pohybuje od zhruba 10 do zhruba 5 000, obvykleji od zhruba 20 do zhruba 1 000, ještě obvykleji od zhruba 30 do zhruba 500 při měření při teplotě zpracování a 700 s^{-1} . Pojem "teplota zpracování", jak se zde používá, znamená teplotu škrobové kompozice, při které se vytvářejí škrobová vlákna, filamenty, filmy nebo pěny podle tohoto vynálezu, například zeslabováním.

Předkladatelé přihlášky též zjišťují, že kapilární číslo (Ca) škrobové kompozice při jejím průchodu tryskou je důležité pro zpracovatelnost taveniny. Kapilární číslo je bezrozměrné číslo představující poměr sil viskózní kapaliny k silám povrchového napětí. Blízko k místu opuštění kapilární trysky, pokud nejsou viskózní síly významně větší než síly povrchového napětí, se bude kapalný filament rozbíjet do kapiček, což se obvykle nazývá atomizace. Kapilární číslo se počítá podle následující rovnice

$$Ca = (\text{smyková viskozita}) \cdot Q / (\pi \cdot r^2 \cdot \sigma)$$

kde smyková viskozita měřená při smykové rychlosti $3\,000 \text{ s}^{-1}$ se udává v Pa.s, Q je volumetrický průtok kapaliny kapilární tryskou v m^3/s , r je poloměr kapilární trysky v m (pro nekruhová ústí lze použít poměr ekvivalentní průměr/poloměr) a σ je povrchové napětí kapaliny v N.m^{-1} .

Jelikož se kapilární číslo vztahuje ke smykové viskozitě, jak se popisuje výše, ovlivňují ho stejné faktory, které ovlivňují smykovou viskozitu (popisovanou výše) a stejným způsobem.

V jednom ztělesnění tohoto vynálezu mají škrobové kompozice zpracovatelné v tavenině kapilární číslo při

průchodu tryskou alespoň 1, obvykle v rozmezí od 1 do 100, obvykleji v rozmezí od zhruba 3 do zhruba 50, nejobvykleji v rozmezí od zhruba 5 do zhruba 30.

III. Způsoby přípravy škrobových vláken, filmů a pěn podle tohoto vynálezu

Škrobová kompozice, která se zde popisuje, se zpracovává ve stavu schopném tečení, který obvykle nastává při teplotě alespoň rovné nebo vyšší než je "teplota tání". Proto se teplotní rozmezí zpracování kontroluje "teplotou tání" škrobové kompozice, která se měří způsobem zkoušení, který se zde podrobně popisuje. Teploty zpracování jsou obvykle v rozmezí od zhruba 20 do 180 °C, konkrétněji od zhruba 20 do zhruba 90 °C a nejkonkrétněji od zhruba 50 do zhruba 80 °C.

Je třeba si uvědomit, že některé škrobové kompozice jsou pseudotermoplastické kompozice a jako takové nemusí vykazovat čisté chování "tání". Pojem "pseudotermoplastické kompozice", jak se zde používá, má označovat materiály, které mohou působením zvýšených teplot měknout do takového stupně, že mohou přecházet do stavu schopného tečení a v tomto stavu se mohou podle požadavku tvarovat. Pseudotermoplastické kompozice se mohou tvarovat za současného vlivu tepla a tlaku. Pseudotermoplastické kompozice se liší od termoplastických kompozicí v tom smyslu, že měknutí nebo převedení pseudotermoplastické látky do kapalného stavu se uskutečňuje změkčujícími prostředky nebo rozpouštědly, bez kterých by nebylo možné je přivést při žádné teplotě či tlaku do měkkého stavu či stavu schopného tečení pro tvarování, jelikož pseudotermoplastické látky jako takové se netaví.

Pojem "teplota tání" jak se zde používá, znamená teplotu nebo rozmezí teplot, nad kterým se kompozice taví či měkne. Teplota tání této škrobové kompozice je v rozmezí od zhruba 20 do 180 °C, konkrétněji od zhruba 20 do zhruba 90 °C a nejkonkrétněji od zhruba 50 do zhruba 80 °C. Obecně čím vyšší je hladina tuhých škrobových látek přítomných ve škrobové kompozici, tím vyšší je teplota tání škrobové kompozice v tomto rozmezí a tím vyšší je tedy teplota zpracování. Při použití trysky pro zpracování těchto škrobových kompozicí na vlákna, filamenty, filmy nebo pěny, se teplota trysky udržuje nad teplotou tání škrobové kompozice. Obecně při vzrůstu teploty trysky klesá protahovací viskozita škrobové kompozice.

Příklady uniaxiálních protahovacích procesů vhodných pro škrobové kompozice zahrnují spřádání z taveniny, protlačování z taveniny a spojování příze. Tyto způsoby se popisují podrobně v US patentu č. 4 064 605 vydaném 27. prosince 1977 pro Akiamu a kol., US patentu č. 4 418 026 vydaném 29. listopadu 1983 pro Blackieho a kol., US patentu č. 4 855 179 vydaném 8. srpna 1989 pro Bourlanda a kol., US patentu č. 4 909 976 vydaném 20. března 1990 pro Cucula a kol., US patentu č. 5 145 631 vydaném 8. září 1992 pro Jezica, US patentu č. 5 516 815 vydaném 14. května 1996 pro Buehlera a kol. a US patentu č. 5 342 335 vydaném 30. srpna 1994 pro Rhima a kol. a zveřejnění všech těchto patentů se zde zahrnuje formou odkazů.

Rheologické chování těchto škrobových kompozicí rovněž umožňuje jejich vhodné použití v elektrostatických procesech. Škrobová vlákna a filamenty lze vyrábět elektrospřádacím způsobem, při kterém se do škrobového roztoku přivede elektrické pole k vytvoření nabitých proudů škrobu. Elektro-

spřádací proces je v oboru dobře známý. Disertační práce nazvaná "The Electro-Spinning Process and Applications of Electro-Spun Fibers" Doshiho Jayeshe Natwarlala, Ph.D., 1994 popisuje elektrosprádací proces a studuje síly, které se tohoto procesu účastní. Tato disertace též zkoumá některé komerční aplikace elektricky sprádaných filamentů. Tato disertace se zde zahrnuje formou odkazu pro účely popisu principů elektrosprádacích procesů.

US patent č. 1 975 504 (2. října 1934), 2 123 992 (19. července 1938), 2 116 942 (10. května 1938), 2 109 333 (22. února 1938), 2 160 962 (6. června 1939), 2 187 306 (16. ledna 1940) a 2 158 416 (16. května 1939), všechny vydané pro Formhalse, popisují elektrosprádací procesy a zařízení pro tyto procesy. Ostatní odkazy popisující elektrosprádací procesy zahrnují US patent č. 3 280 229 (18. října 1966) vydaný pro Simonse, 4 044 404 (30. srpna 1977) vydaný pro Martina a kol., 4 069 026 (17. ledna 1978) vydaný pro Simma a kol., 4 143 196 (6. března 1976) vydaný pro Simma, 4 223 101 (16. září 1980) vydaný pro Finea a kol., 4 230 650 (28. října 1980) vydaný pro Guignarda, 4 232 525 (11. listopadu 1980) vydaný pro Enjoa a kol., 4 287 139 (1. září 1981) vydaný pro Guignarda, 4 323 525 (6. dubna 1982) vydaný pro Bornata, 4 552 707 (12. listopadu 1985) vydaný pro Howa, 4 689 186 (25. srpna 1987) vydaný pro Bornata, 4 798 607 (17. ledna 1989) vydaný pro Middletona a kol., 4 904 272 (27. února 1990) vydaný pro Middletona a kol., 4 968 238 (6. listopadu 1990) vydaný pro Satterfielda a kol., 5 024 789 (18. ledna 1991) vydaný pro Barryho, 6 106 913 (22. srpna, 2000) vydaný pro Scardina a kol. a 6 110 590 (29. srpna 2000) vydaný Zarkooba a kol. Uveřejnění těchto patentů se zde zahrnuje formou odkazu pro omezený účel popisu obecných principů elektrosprádacích procesů

a jejich zařízení.

Výsledná vlákna či filamenty připravená kterýmkoliv z výše popsaných způsobů mohou nalézat svá použití ve vzduchových, olejových a vodních filtrech, filtrech pro vysavače, filtrech pro pece, v obličejových maskách, kávových filtrech, sáčcích na čaj či kávu, tepelných izolačních materiálech a zvukových izolačních materiálech, netkaných hygienických výrobcích pro jednorázové použití, jako jsou pleny, menstruační vložky a pomůcky používané při inkontinenci, v biodegradovatelných textilních tkaninách se zlepšenou absorpcí vlhkosti a měkkostí při nošení, jako jsou mikrovláknové nebo prodyšné tkaniny, v elektrostaticky nabitých strukturovaných tkaninách pro sběr a odstraňování prachu, ve zpevněních a tkaninách pro tuhé typy papíru, jako je balicí papír, kancelářský papír, novinový papír, vlnitá papírová lepenka, ve tkanivech pro jemné typy papíru, jako je toaletní papír, papírové ručníky, ubrousky a jemný papír pro stírání obličejového krému, a v materiálech pro lékařské použití, jako jsou chirurgické roušky, kryty ran, obinadla, kožní náplasti a vstřebatelné švy, a pro zubařské použití, jako je dentální niť a štětinky zubního kartáčku. Vlákniatá tkanina může též zahrnovat absorbatory zápachu, repelenty proti termitům, insekticidy, rodenticidy a podobně pro speciální použití. Výsledný produkt absorbuje vodu a olej a může nacházet použití při čištění rozlitého oleje či vody nebo při kontrolované retenci a vypouštění vody pro zemědělské a zahradnické aplikace. Výsledná škrubová vlákna nebo vláknité tkaniny mohou být též zahrnuty do jiných materiálů, jako jsou piliny, dřevitá dřeň, plasty a beton pro vytvoření kompozičních materiálů, které lze použít jako stavební materiály pro zdi, nosníky, lisované desky, suché stěny a obezdívky a stropní obkladačky. Další lékařské použití zahrnuje otis-

ky, dlahy a pomůcky na přidržení jazyka. Další použití je v krbových polenech pro účely dekorace a/nebo hoření.

Rheologické vlastnosti taveniny kompozice škrobu podle tohoto vynálezu také umožňují použití v termoplastických procesech, při kterých dochází k biaxiálnímu protažení materiálu. Tím, že mají správnou smykovou viskozitu taveniny a viskozitu při biaxiálním protahování, mohou škrobové kompozice podle tohoto vynálezu podstatně snižovat výskyt trhlin, povrchových defektů a jiných selhání či vad, které narušují spojité procesy a vedou k nevyhovujícím produktům. Tyto procesy zahrnují tvarování tryskou, extrusi nebo koextrusi filmů, vakuové tvarování, tlakové tvarování, lisování, lisování vstřikem a vstřikování do forem. Neomezující příklady těchto způsobů se popisují podrobně v US patentu č. 5 405 564 vydaném 11. dubna 1995 pro Stepta a kol., US patentu č. 5 468 444 vydaném 21. listopadu 1995 pro Yazakiho a kol., US patentu č. 5 462 982 vydaném 31. října 1995 pro Bastioliho a kol., a uveřejnění všech těchto patentů se zde zahrnuje formou odkazu. Výrobky získané těmito způsoby zahrnují listy, filmy, potahy, lamináty, trubky, tyče, sáčky a tvarované předměty (jako láhve, nádoby). Tyto výrobky mohou nalézat použití jako pytle při nakupování, pytle na potraviny a odpad, obaly pro ukládání potravin nebo vaření, nádoby na zmražené potraviny použitelné v mikrovlnném ohřevu a materiály pro farmaceutické použití, jako jsou tobolky nebo potahové materiály pro léky. Filmy mohou být v podstatě průhledné pro použití jako obaly potravin, srážecí obaly nebo obálky s okénkem. Filmy lze též dále zpracovat pro použití jako levné biodegradovatelné nosiče pro další materiály, jako jsou semena nebo hnojiva. K filmům nebo listům lze používat lepidla pro další použití ve formě štítků.

Škrobové kompozice podle tohoto vynálezu se mohou též připravovat ve formě pěnové struktury řízeným odstraňováním těkavých složek (například vody, polárních rozpouštědel). Avšak pěnivé či expandující prostředky se obecně používají k výrobě zboží s pěnovou či porézní vnitřní strukturou. Příklady pěnivých či expandujících prostředků zahrnují oxid uhličitý, n-pentan a uhličitany, jako je hydrogenuhličitan sodný, buď samotný nebo v kombinaci s některou polymerní kyselinou, která má postranní karboxylové skupiny (například kyselina polyakrylová, ethylen-akrylový kopolymer). Neomezu- jící příklady pěnivých a tvarovacích procesů se popisují v US patentu č. 5 288 765 vydaném 22. února 1994 pro Bastio- liho a kol., US patentu č. 5 496 895 vydaném 5. března 1996 pro Chinnaswamyho a kol., US patentu č. 5 705 536 vydaném 6. ledna 1998 pro Tomku a US patentu č. 5 736 586 vydaném 7. dubna 1998 pro Bastioliho a kol. a uveřejnění těchto pa- tentů se zde zahrnuje formou odkazu. Výsledné produkty mohou nalézat použití jako podložky pro vejce, pěnové pohárky pro horké nápoje, nádobky pro rychlé potravinové občerstvení, podložky pro maso, talíře a misky pro jednorázové použití, jako je tomu při pikniku nebo party, balicí materiály, buď pro volné plnění nebo lité do tvaru baleného zboží (napří- klad při odesílání počítačů), tepelně izolační materiály a materiály izolující proti zvuku či zvukotěsné materiály.

IV. Vlastnosti vláken, filmů a pěn podle tohoto vynálezu

Když se podrobí škrobová kompozice podle tohoto vyná- lezu uniaxiálnímu protažení, může poměr protažení vyjádřený jako (D_0^2/D^2) , kde D_0 je ekvivalentní průměr filamentu před protažením a D je ekvivalentní průměr protaženého vlákna, snadno dosahovat více než 1000. Škrobová kompozice podle to- hoto vynálezu obvykle dosahuje poměru protažení od zhruba

100 do zhruba 10 000, obvykleji více než zhruba 1 000, ještě obvykleji více než zhruba 3 000 a nejobvykleji více než zhruba 5 000. Konkrétněji má škrobová kompozice podle tohoto vynálezu dostatečnou protažitelnost taveniny tak, aby byla tažena z taveniny na jemná vlákna či filamenty o konečném středním ekvivalentním průměru menším než 10 μm a nejkonkrétněji menším než 5 μm .

Pojem "ekvivalentní průměr", jak se zde používá, definuje průřezovou plochu a povrch jednotlivého škrobového vlákna či filamentu bez ohledu na tvar plochy průřezu. Ekvivalentní průměr je tedy parameter, který odpovídá rovnici $S = 1/4\pi D^2$, kde S je plocha průřezu škrobového vlákna či filamentu (bez ohledu na jeho geometrický tvar), $\pi = 3,14159$ a D je ekvivalentní průměr. Například průřez mající pravoúhlý tvar tvořený dvěma navzájem protějšími stranami "A" a dvěma navzájem protějšími stranami "B" se může vyjádřit jako $S = A \times B$. Přitom lze tuto plochu průřezu vyjádřit jako kruhovou plochu o ekvivalentním průměru D . Potom lze ekvivalentní průměr D vypočítat ze vzorce $S = 1/4\pi D^2$, kde S je známá plocha obdélníka. (Ekvivalentní průměr kruhu je ovšem skutečným průměrem kruhu).

"Decitex" nebo "dtex" je jednotka míry pro škrobová vlákna vyjádřená v g na 10 000 m. Podle tohoto vynálezu mají škrobová vlákna rozmezí od zhruba 0,01 decitex do zhruba 135 g/10 000 m (decitex), konkrétněji od zhruba 0,02 g/10 000 m (decitex) do zhruba 5 g/10 000 m (decitex). Škrobová vlákna mají různé tvary průřezů včetně, avšak bez omezení na tyto případy, kruhového, oválného, obdélníkového, trojúhelníkového, šestiúhelníkového, křížového, hvězdicového, nepravidelného a jakýchkoliv jejich kombinací. Ten, kdo má zkušenost v oboru, si uvědomí, že různými tvary trysek

použitých při výrobě škrobových vláken lze vytvořit tuto různost tvarů vláken.

Když se škrobová kompozice podle tohoto vynálezu podrobí biaxiálnímu procesu protahování, umožní zvýšená protažitelnost taveniny kompozice tažení z taveniny s obdržením filmů, jejichž konečná průměrná tloušťka měřená kontaktním způsobem je méně než 0,020 mm (0,8 tisícin palce), obvykle méně než 0,015 mm (0,6 tisícin palce), obvykleji méně než 0,010 mm (0,4 tisícin palce), ještě obvykleji méně než 0,005 mm (0,2 tisícin palce) a nejobvykleji méně než 0,0025 mm (0,1 tisícin palce).

Způsoby zkoušení

A. Smyková viskozita

Smyková viskozita kompozice se měří kapilárním rheometrem (model Rheograph 2003 výroby Goettfert). Měření se provádí s kapilární tryskou o průměru D 1,0 mm a délce L 30 mm (to jest $L/D = 30$). Tryska se připojuje na spodní konec válce, který se udržuje na zkušební teplotě (t) v rozmezí od 25 °C do 90 °C. Vzorek kompozice se předejde na zkušební teplotu a naplní do válcové sekce rheometru a v podstatě vyplní tuto sekci (používá se zhruba 60 g vzorku). Válec se udržuje na udané zkušební teplotě (t). Jestliže po naplnění bublá vzduch směrem k povrchu, provede se před prováděním zkoušky zhutnění pro odstranění zachyceného vzduchu. Píst je programován tak, aby tlačil vzorek z válce kapilární tryskou při zvolených rychlostech. Když vzorek prochází z válce kapilární tryskou, dochází v něm k poklesu tlaku. Zdánlivá smyková viskozita se vypočítá z poklesu tlaku a průtoku vzorku kapilární tryskou. Logaritmus aparentní smykové vi-

skozity se vynáší proti logaritmu smykové rychlosti a vyne-
sením se proloží mocninový vztah smyková viskozita =
= $K \cdot (\text{smyková rychlost})^{n-1}$, kde K je materiálová konstanta.
Udávaná smyková viskozita dané kompozice je extrapolací
k hodnotě smykové rychlosti 3000 s^{-1} s použitím tohoto moc-
ninového vztahu.

B. Viskozita při protahování

Viskozita při protahování se měří kapilárním rheomet-
rem (model Rheograph 2003 výroby Goettfert). Měření se pro-
vádí s použitím semihyperbolické konstrukce trysky s počá-
tečním průměrem (D_{initial}) 15 mm a konečným průměrem
(D_{final}) 0,75 mm a délkou (L) 7,5 m.

Semihyperbolický tvar trysky se definuje dvěma rovni-
cemi, kde Z = axiální vzdálenost od vnitřního průměru
a $D(z)$ je průměr trysky ve vzdálenosti z od D_{initial} :

$$Z_n = (L+1)^{\frac{(n-1)}{n_{\text{total}}}} - 1$$

$$D(Z_n) = \sqrt{\frac{(D_{\text{initial}})^2}{1 + \frac{Z_n}{L} \left[\left(\frac{D_{\text{initial}}}{D_{\text{final}}} \right)^2 - 1 \right]}}$$

Tryska se připojuje ke spodnímu konci válce, který se udržuje na pevné zkušební teplotě (t), která odpovídá teplotě, při které se má škrobová kompozice zpracovávat. Zkušební teplota (teplota zpracování) je teplota nad teplotou tání vzorku škrobové kompozice. Vzorek škrobové kompozice se přehřívá na teplotu trysky a plní do válcové sekce rheometru, takže v podstatě tuto sekci naplní. Jestliže se po naplnění vznášejí bublinky vzduchu k povrchu, provede se zhutnění vzorku před testem pro odstranění zachyceného vzduchu. Píst se naprogramuje tak, aby tlačil vzorek z válce hyperbolickou tryskou při zvolené rychlosti. Když vzorek prochází z válce ústím trysky, klesá tlak ve vzorku. Zdánlivá viskozita při protahování se vypočítá z poklesu tlaku a průtoku vzorku tryskou podle následující rovnice:

$$\text{Zdánlivá viskozita} = (\Delta P / \text{rychlost protahování} / E_n) \cdot 10^5,$$

kde viskozita při protahování je v Pa.s, ΔP je pokles tlaku ve válci, rychlost protahování je průtok vzorku tryskou v s^{-1} a E_n je bezrozměrné Henckeho napětí. Henckeho napětí je napětí závislé na čase či historii. Napětí, které nastává v elementu kapaliny v neneutronovské tekutině závisí na její kinematické historii, to jest

$$\varepsilon = \int_0^t \varepsilon^*(t') \partial t'$$

Henckeho napětí (E_n) pro tuto konstrukci je 5,99 podle rovnice

$$E_h = \ln[D_{\text{initial}}/D_{\text{final}}]^2]$$

Zdánlivá viskozita při protahování se uvádí jako funkce rychlosti protahování 250^{-1} při použití mocninového vztahu. Podrobný popis měření viskozity při protahování s použitím semihyperbolické trysky je v US patentu č. 5 357 784 vydaném 25. října 1994 pro Colliera, jehož uveřejnění se zde zahrnuje formou odkazu.

C. Molekulová hmotnost a distribuce molekulové hmotnosti

Vážený průměr molekulové hmotnosti (M_w) a distribuce molekulových hmotností (MWD) škrobu se určí gelovou permeační chromatografií s použitím sloupce se směsnou náplní.

Přístroj má následující části:

Čerpadlo	Waters Model 600E
Řadič systému	Waters Model 600E
Zařízení pro automatický odběr vzorků	Waters Model 717 Plus
Sloupec	PL gel 20 μ m Mixed A (molekulová hmotnost gelu v rozmezí od 1 000 do 40 000 000) o délce 600 mm a vnitřním průměru 7,5 mm.
Detektor	Waters Model 410 Differential Refractometer (diferenciální refraktometr)
Programové vybavení GPC	Water Millenium ^R

Sloupec se kalibruje dextranovými standardy o molekulových hmotnostech 245 000, 350 000, 480 000, 805 000 a 2 285 000. Tyto kalibrační standardy lze obdržet od American Polymer Standards Corp., Mentor, OH. Kalibrační standardy se připraví rozpuštěním standardů v mobilní fázi s obdržením roztoku zhruba 2 mg/ml. Roztok se ponechá v klidu přes noc. Poté se jemně zamíchá krouživým pohybem a zfiltruje filtrem s injekční stříkačkou (Nylon membrane, Spartan-25 5 μ m, dodávaný VWR) s použitím injekční stříkačky 5 ml, Norm-Ject, kterou dodává VWR.

Vzorek škrobu se získá nejprve přípravou směsi 40 hmotnostních % škrobu ve vodovodní vodě se zahříváním do gelatinizace směsi. Poté se přidá 1,55 g gelatinizované směsi do 22 g mobilní fáze s obdržením roztoku 3 mg/ml, který se připraví mícháním po dobu 5 min, umístěním směsi do termostatu při 105 °C po dobu 1 h, odstraněním směsi z termostatu a ochlazením na teplotu místnosti. Roztok se zfiltruje s použitím injekční stříkačky a filtru stříkačky, jak se popisuje výše.

Zfiltrovaný roztok standardu nebo vzorku se odebere automatickým sběračem vzorků pro vymytí předchozích zkušebních materiálů v injekční smyčce 100 μ l a vstříknutí právě testovaného materiálu na sloupec. Sloupec se udržuje při teplotě 70 °C. Vzorek eluovaný ze sloupce se měří proti pozadí mobilní fáze diferenciálním detektorem indexu lomu udržovaným na teplotě 50 °C s rozmezím citlivosti nastaveným na 64. Mobilní fází je dimethylsulfoxid s 0,1 hmotnostního % bromidu lithného, který je v něm rozpuštěn. Nastaví se průtok na 1,0 ml/min v isokratickém režimu (to jest mobilní fáze je při běhu konstantní). Každý standard nebo vzorek

prochází sloupcem gelové permeační chromatografie třikrát a stanoví se průměr z výsledků.

Distribuce molekulové hmotnosti (MWD) se vypočítá následujícím způsobem:

MWD = vážený průměr molekulové hmotnosti/číselně střední molekulová hmotnost.

D. Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti popisovaných škrobových kompozicí se určí přístrojem TA Instruments DSC-2910, který se kalibruje standardem kovového india, které má teplotu tání (nástup) 156,6 °C a skupenské teplo tání 28,5 kJ/kg (6,80 cal/g) jak uvádí chemická literatura. Užívá se standardní provozní způsob přístroje podle provozní příručky výrobce. Vzhledem k vyvíjení těkavých složek (například vodní páry) ze škrobové kompozice v průběhu měření na přístroji DSC se používá velkoobjemová nádoba vybavená těsněním kroužkem O, aby se zabránilo úniku těkavých složek z nádoby vzorku. Vzorek a inertní referenční prostředí (obvykle prázdná nádoba) se zahřívají při stejné rychlosti v kontrolovaném prostředí. Když dojde ke skutečné fázové nebo pseudofázové změně ve vzorku, měří přístroj DSC tepelný tok ke vzorku nebo od vzorku ve srovnání s inertním referenčním prostředím. Přístroj je propojený s počítačem pro řízení zkušebních parametrů (například rychlost ohřevu/chlazení) a pro sběr, výpočet a prezentaci dat.

Vzorek se naváží do nádobky a uzavře těsnícím kroužkem O a krytem. Typická hmotnost vzorku je 25 až 65 mg. Uzavřená nádobka se umístí do přístroje a počítač se napro-

gramuje pro tepelné měření následujícím způsobem:

1. vyrovnávání teploty při 0 °C,
2. udržování po dobu 2 min při 0 °C,
3. zahřívání při rychlosti 10 °C/min na 120 °C,
4. udržování po dobu 2 min při 120 °C,
5. ochlazování při rychlosti 10 °C/min na 30 °C,
6. vyrovnávání teploty při teplotě okolí po dobu 24 h, nádobka vzorku se může v průběhu tohoto kroku z přístroje DSC odstranit a umístit do kontrolovaného prostředí při 30 °C,
7. navrácení nádobky vzorku do přístroje DSC a vyrovnávání teploty při 0 °C,
8. udržování po dobu 2 min,
9. zahřívání při rychlosti 10 °C/min na 120 °C,
10. udržování po dobu 2 min při 120 °C,
11. ochlazování při rychlosti 10 °C/min na 30 °C a vyrovnání a
12. odstranění použitého vzorku.

Počítač vypočítává a uvádí výsledek tepelné analýzy jako diferenciální tepelný tok (ΔH) proti teplotě nebo času. Obvykle se diferenciální tok normalizuje a uvádí na bázi hmotnosti (to jest cal/mg). Pokud vzorek vykazuje pseudofázový přechod, jako je skelný přechod, lze použít vynesení rozdílu ΔH proti času/teplotě pro snadnější určení teploty skelného přechodu.

E. Rozpustnost ve vodě

Vzorek kompozice se připraví smísením složek za zahřívání a míchání do vytvoření v podstatě homogenní směsi. Tavenina směsi se nalije na fólii Teflon[®] tak, že se roz-

prostře a vytvoří tenký film a nechá se vychladnout při teplotě okolí. Film se poté úplně vysuší (to jest film kompozice neobsahuje žádnou vodu) v sušárně při 100 °C. Poté se vyčká do dosažení rovnováhy vysušeného filmu s teplotou místnosti. Po tomto vyrovnaní se film rozdrtí na malé pelety.

Pro určení procentického obsahu tuhých látek ve vzorku se 2 až 4 g rozdrceného vzorku umístí v předem zvážené kovové misce a zaznamená se celková hmotnost misky. Zvážená miska se vzorkem se umístí do sušárny při 100 °C na dobu 2 h a poté se vyjme a ihned zváží. Procentický obsah tuhých látek se vypočítá následujícím způsobem:

$$\% \text{ tuhých látek} = \frac{(\text{hmotnost rozdrceného vzorku a misky po vysušení} - \text{hmotnost misky})}{(\text{první hmotnost rozdrceného vzorku a misky} - \text{hmotnost misky})} \cdot 100$$

Pro určení rozpustnosti kompozice vzorku se naváží 10 g rozdrceného vzorku do kádinky o obsahu 250 ml. Přidá se deionizovaná voda do celkové hmotnosti 100 g. Voda a vzorek se míchá na magnetické míchačce po dobu 5 min. Po míchání se nalije alespoň 2 ml míchaného vzorku do centrifugační zkumavky. Ta se centrifuguje po dobu 1 h při 20 000 g a při teplotě 10 °C. Supernatant centrifugovaného vzorku se odebere a odečte se index lomu. Procento rozpustnosti vzorku se vypočítá ze vzorce:

$$\% \text{ rozpustných tuhých látek} = \frac{(\text{index lomu}) \cdot 1000}{\% \text{ tuhých látek}}$$

F. Kontaktní měření tloušťky

Před testováním se film vzorku temperuje při relativní vlhkosti 48 % až 50 % a teplotě 22 °C až 24 °C do dosažení obsahu vlhkosti okolo 5 % až okolo 16 %. Obsah vlhkosti se určí termogravimetrickou analýzou. Pro termogravimetrickou analýzu se používá vysokorozlišovací termografický analyzátor TGA2950 od TA Instruments. Zhruba 20 mg vzorku se naváží do nádobky TGA. Podle instrukcí výrobce se vzorek a nádobka vloží do jednotky a teplota se zvyšuje při rychlosti 10 °C/min na 250 °C. Procentický obsah vlhkosti ve vzorku se určí s použitím ztráty hmotnosti a počáteční hmotnosti následujícím způsobem:

$$\% \text{ vlhkosti} = \frac{\text{počáteční hmotnost} - \text{hmotnost při } 250 \text{ °C}}{\text{počáteční hmotnost}} \cdot 100 \%$$

Předem temperované vzorky se nařežou na velikost větší než je velikost podložky použité pro měření tloušťky. Použitá podložka je kruh o ploše 20,26 cm² (3,14 čtverečných palců).

Vzorek se umístí na horizontální rovný povrch a uzavře se mezi plochý povrch a zátěžovou podložku mající horizontální zátěžový povrch, kde zátěžový povrch zátěžové podložky má kruhovou plochu zhruba 20,26 cm² (3,14 čtverečných palců) a vyvíjí tlak na vzorek zhruba 1,45 kPa (0,21 psi). Výsledek kontaktního měření tloušťky je mezera mezi plochým povrchem a zátěžovým povrchem zátěžové destičky. Tato měření lze získat pomocí přístroje VIR Electronic Thickness Tester Model II od Thwing-Albert, Philadelphia, Pa. Měření se opakuje a zaznamenávají alespoň pětkrát. Výsledek se udává v tisícinách palce (1 mil = 0,02539 mm).

Součet všech čtení této zkoušky se dělí počtem zaznamenaných čtení. Výsledek se udává v jednotkách mil (1 mil = 0,02539 mm).

Příklady provedení vynálezu

V příkladech se používají následující látky.

Crystal Gum[®] je modifikovaný škrob o váženém průměru molekulové hmotnosti 100 000, Nadex[®] je modifikovaný škrob mající váženou střední molekulovou hmotnost 2 000 a Instant-n Oil[®] je modifikovaný škrob mající váženou střední molekulovou hmotnost 800 000, všechny dodávané National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater, NJ.

Superfloc[®] A-130 je karboxylovaný polyakrylamid mající váženou střední molekulovou hmotnost 12 000 000 až 14 000 000 a lze jej obdržet od společnosti Cytec Co., Stamford, CT.

Neiontové polyakrylamidy PAM-a a PAM-b o vážené střední molekulové hmotnosti 15 000 000 respektive 5 000 000 až 6 000 000 dodává Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY.

Polyethylenimin o vážené střední molekulové hmotnosti 750 000 lze obdržet od Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

Parez[®] 631 NC je nízkomolekulární glykoxylovaný polyakrylamid a Parez[®] 802 je nízkomolekulární glykoxylovaná močovinová pryskyřice, oba materiály dodává Cytex Co., Stamford, CT.

Pluronic[®] F87 je neiontový poloxomer dodávaný BASF corp., Parsippany, NJ.

Močovina, sacharosa a glyoxal (40% roztok ve vodě) jsou dostupné od Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

Příklad 1

Kompozice podle tohoto vynálezu zpracovatelná v tavnině se připraví smísením 45 hmotnostních % škrobu (Crystal Gum), 40,5 hmotnostních % močoviny, 4,5 hmotnostních % sacharosy a 9,8 hmotnostních % volné vody a ručním mícháním s vytvořením suspenze. Polyakrylamid (PAM-a, $M_w = 15\,000\,000$) se rozpustí ve vodě s vytvořením vodného roztoku PAM. Alikvót polymerního roztoku ve vodě se přidá do suspenze. Poté se voda v suspenzi odpaří do dosažení hmotnostního procentického podílu polyakrylamidu v konečné směsi 0,2 hmotnostních %.

Viskozita má smykovou viskozitu 0,65 Pa.s a viskozitu při protahování 1863,2 Pa.s při 700 s^{-1} a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Srovnávací vzorek 1b

Srovnávací kompozice škrobu se připraví podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se ke kompozici nepřidává žádný polyakrylamid. Kompozice má smykovou viskozitu 1,35 Pa.s a viskozitu při protahování 43,02 Pa.s při 700 s^{-1} a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Příklad 1 a srovnávací příklad 1b ukazují, že přídavek malého množství vysokomolekulárního polymeru snižuje mírně smykovou viskozitu a významně zvyšuje viskozitu při protahování.

Příklad 2

Kompozice zpracovatelná v tavenině podle tohoto vynálezu se připraví smísením 50 hmotnostních % škrobu (Crystal Gum), 30 hmotnostních % močoviny, 1,5 hmotnostních % sacharosy a 18,5 hmotnostních % volné vody a ručním mícháním s vytvořením suspenze. Polyakrylamid (Superfloc A-130, $M_w = 12-14\ 000\ 000$) se rozpustí ve vodě s vytvořením vodného roztoku PAM. K suspenzi se přidá alikvót vodného roztoku polymeru. Poté se voda v suspenzi odpaří do dosažení procentického podílu polyakrylamidu v konečném roztoku 0,003 hmotnostních %.

Kompozice má smykovou viskozitu 1,12 Pa.s a viskozitu při protahování 46,0 Pa.s při $700\ s^{-1}$ a $90^\circ C$.

Srovnávací vzorek 2b

Srovnávací škrobová kompozice se připraví podle příkladu 2 s tím rozdílem, že se do kompozice nepřidává žádný polyakrylamid. Kompozice má smykovou viskozitu 1,23 Pa.s a viskozitu při protahování 0,69 Pa.s při $700\ s^{-1}$ a $90^\circ C$. Příklad 2 a srovnávací příklad 2b ukazují, že přídavek malého množství vysokomolekulárního polymeru snižuje mírně smykovou viskozitu a významně zvyšuje viskozitu při protahování.

Příklad 3

Torsní rheometr s tryskou pro protlačování taveniny se používá pro zpracování kompozice z příkladu 1. Torsní rheometr je znázorněn na obr. 1. Soubor torsního rheometru 100 zahrnuje hnací jednotku 110 (Model Rheocord 90 dodávaný

firmou Haake GmbH), válec 120 rozdělený do čtyř teplotních zón 122, 124, 126 a 128, plnicí vstup 121 a soubor zvlákňovací trysky 130. Ke hnací jednotce 110 se připojují dva šroubové elementy 160 (model TW100 od Haake GmbH) umístěné ve válci 120. Soubor protlačovací trysky 130 o šířce šest palců (15,24 mm) (od JM Laboratories, Dawsonville, GA) se připojuje ke konci válce čerpadlem 140. Souprava trysky má desku zvlákňovací trysky, která má 52 otvorů na jeden palec délky (na 2,54 cm) a otvor o průměru 0,015" (0,0381 cm) obklopený průchodem vzduchu 152 o šířce 0,5 mm (0,02"), ze kterého dopadá proud vzduchu o vysoké rychlosti 150 na protlačované vlákno bezprostředně pod deskou zvlákňovací trysky. Tento proud vzduchu současně působí odfukování filamentů od zvlákňovací trysky a jejich zeslabování.

Kompozice se připraví (podle popisu v příkladu 1) smísením 45 hmotnostních % škrobu (Crystal Gum), 0,2 hmotnostních % polyakrylamidu (PAM-a), 40,5 hmotnostních % močoviny, 4,5 hmotnostních % sacharosu a 9,8 hmotnostních % vody. Směs se dodává působením vlastní tíhy plnicím vstupem 121 do torsního rheometru. Torsní rheometer a soubor trysky se nastaví následujícím způsobem:

Teplota válce	
Zóna <u>122</u>	70 °C
Zóna <u>124</u>	90 °C
Zóna <u>126</u>	90 °C
Zóna <u>128</u>	90 °C
Frekvence otáčení	100 min ⁻¹
Teplota trysky	126,7 °C
Teplota vzduchu	126,7 °C
Tlak vzduchu	241 kPa (35 psi)
Frekvence otáčení čerpadla	40 min ⁻¹

Směs se dodává z protlačovacího zařízení čerpadlem do trysky taveniny. Výsledné zeslabené filamenty (nebo jemná vlákna) podle tohoto vynálezu mají průměry vláken od 8 do 40 μm .

Je třeba si uvědomit, že hmotnostní % škrobu v kompozici zpracovatelné v tavenině zahrnuje hmotnost škrobu a hmotnost vázané vody (která je v průměru okolo 8 hmotnostních % škrobu). Je třeba chápat, že kompozice v připravené formě se užívají pro uniaxiální a biaxiální procesy protahování. Avšak většina vody se během procesu tavení ztrácí a výsledné škrobové vlákno, film nebo podobný produkt obsahuje málo volné vody nebo žádnou. Výsledný produkt obsahuje určité množství vázané vody (pravděpodobně absorpcí vlhkosti z okolního prostředí). Proto lze složení výsledného produktu vhodnějším způsobem vyjádřit na základě jeho tuhých složek počítaných na bázi suché tuhé látky. Například pro výpočet složení vlákna podle příkladu 3 na základě suché tuhé báze je třeba uvážit 9,8 hmotnostních % volné vody celkového složení a 8 hmotnostních % vázané vody ze škrobu a poté normalizovat zbývající obsah tuhé látky na 100 %. Složení vlákna příkladu 3 vztažené na suchou tuhou bázi tedy bude 47,8 hmotnostních % tuhého škrobu (bez vázané vody), 0,23 hmotnostních % polyakrylamidu, 46,8 hmotnostních % močoviny a 5,2 hmotnostních % sacharosy.

Příklad 4

Kompozice z příkladu 2 se protlačuje v tavenině do jemných vláken podle tohoto vynálezu. Obr. 3a je fotografie z elektronového skenovacího mikroskopu jemných vláken zhotovených z kompozice z příkladu 2 způsobem popsaným v příkladu

3 s měřítkem 200 μm . Obr. 3b je fotografie z elektronového skenovacího mikroskopu stejných škrobových vláken s měřítkem 200 μm . Oba obrázky ukazují, že škrobová vlákna z příkladu 4 mají dostatečně konzistentní průměr vláken okolo 5 μm .

Příklad 5

15 g škrobu (Crystal Gum, $M_w = 100\ 000$) a 15 g volné vody se spolu smísí při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$ za ručního míchání tak dlouho, až je směs v podstatě homogenní nebo až gelatinizuje. Vysokomolekulární polymer (PAM-a, $M_w = 15\ 000\ 000$) se rozpustí ve volné vodě s vytvořením vodného roztoku PAM o známé koncentraci. Alikvót roztoku polymeru ve vodě se přidá ke směsi škrobu a vody tak, aby celková směs obsahovala 0,006 g PAM-a. Poté se celková směs zahřívá pro odpaření vody tak dlouho, až hmotnost konečné směsi (škrob, PAM-a a voda) činí 30 g. Tato směs subjektivně vykazuje vhodnou protažitelnost taveniny pro tažení vláken.

Příklad 6 až 8

Směsi škrobu (Crystal Gum), vysokomolekulárního polymeru a vody se připraví stejným způsobem jako v příkladu 5. Konečné kompozice těchto směsí shrnuje následující tabulka.

	Molek. hmotnost		Příklad 6	Příklad 7	Příklad 8
Škrob Crystal Gum	100 000	hm %	49,99	49,99	46,92
Polyakrylamid	12-				
Superfloc A-130	-14 000 000	hm %	0,02		
PAM-b	5-6 000 000	hm %		0,02	
Polyethylenimin	750 000	hm %			6,17

Voda	hm %	49,99	49,99	46,91
------	------	-------	-------	-------

Kompozice podle tohoto vynálezu subjektivně vykazují vhodnou protažitelnost pro tažení vláken.

Příklady 9 až 11

Následující kompozice se připraví stejným způsobem jako v příkladu 1.

	Molek. hmotnost		Příklad 9	Příklad 10	Příklad 11
Škrob Crystal Gum	100 000	hm %	41,54	20,77	20,77
Nadex	2 000	hm %		20,77	
Instant-n Oil	800 000	hm %			20,77
Polyakrylamid	15 000 000	hm %	0,08	0,08	0,08
PAM-a					
Močovina		hm %	6,23	6,23	6,23
Sacharosa		hm %	6,23	6,23	6,23
Parez 631 NC		hm %	1,04	1,04	1,04
Voda		hm %	44,88	44,88	44,88

Očekává se, že tyto kompozice podle tohoto vynálezu mají vhodnou protažitelnost taveniny pro tažení vláken. Pokud se voda upraví na pH okolo 2, lze na základě zde popsaného způsobu zkoušení očekávat rozpustnost výsledných vláken ve vodě nižší než 30 %.

Příklad 12

Kompozice zpracovatelná v tavenině se připraví směsním 45 hmotnostních % škrobu (Crystal Gum), 0,2 hmotnostních % polyakrylamidu (PAM-a), 40,5 hmotnostních % močoviny, 4,5 hmotnostních % sacharosy a 9,8 hmotnostních % vody s vytvořením suspenze. Tato kompozice se protlačuje v tavenině do jemných vláken s použitím torsního rheometru, jak ukazuje obr. 1, způsobem popsaným v příkladu 3 s tím rozdílem, že se směs odměřuje do torsního rheometru. Torsní rheometr a soubor trysky se nastaví následujícím způsobem:

Teplota válce	
Zóna <u>122</u>	70 °C
Zóna <u>124</u>	90 °C
Zóna <u>126</u>	90 °C
Zóna <u>128</u>	90 °C
Frekvence otáčení	140 min ⁻¹
Rychlost dodávky	16 g/min
Teplota trysky	137,8 °C
Teplota vzduchu	137,8 °C
Tlak vzduchu	345 kPa (50 psi)
Frekvence otáčení čerpadla	40 min ⁻¹

Výsledné zeslabené filamenty (nebo jemná vlákna) podle tohoto vynálezu mají průměry vláken v rozmezí od 10 do 30 μm . Vlákna se kladou působením vzduchu na papírenskou tvarovací tkaninu, jak se popisuje v US patentu č. 4 637 859 s použitím tkaniny podle US patentu č. 5 857 498, 5 672 248, 5 211 815 a 5 098 519, které se zde všechny zahrnují formou odkazu a také se považují za vhodné pro tento účel.

Příklad 13

Výsledná tkanina z procesu kladení vzduchem z příkla-

du 12 se testuje ohledně absorpce oleje. Kapka komerčně dostupného motorového oleje (SAE 20 podle označení Society of Automobile Engineers) se umístí na tkaninu a na komerční papírový ručník pro srovnání absorpce oleje. Tkanina vykazuje zlepšenou absorpci oleje oproti komerčnímu papírovému ručníku v následujících aspektech: (1) tkanina absorbuje olej rychleji než komerční papírový ručník, jak ukazuje zkrácení doby setrvání na povrchu tkaniny a (2) po 30 s má tkanina průměr skvrny zhruba 1,5 až 2krát větší než komerční papírový ručník.

Příklad 14

Tento příklad ukazuje, že se škrobová kompozice podle tohoto vynálezu může zabudovávat do stavebních materiálů, například do lisovaných desek. Kompozice zpracovatelná v tavenině se připraví smísením 60 hmotnostních % škrobu (Crystal Gum), 0,1 hmotnostního % polyakrylamidu (SP2), 2 hmotnostních % močoviny, 2 hmotnostních % sacharosy, 1,5 hmotnostního % Parez 631 NC a 34,4 hmotnostních % vody (pH upraveno na 2 kyselinou sírovou) s vytvořením suspenze. Tato suspenze se dodává do torsního rheometru (Model Rheocord 90), který je znázorněný na obr. 2 a provozovaný za podmínek popsaných v příkladu 12 výše s tím rozdílem, že místo trysky pro spřádání taveniny se používá jednotlivá kapilární tryska (o průměru 1 mm při teplotě 90 °C). Protlačované vlákno se mísí s pilinami nebo hoblinami, dokud je vlhké a lepivé. Takto zpracovaná vlákna se lisují s vytvářením dřevitého materiálu. Tento materiál se suší při teplotě 40 °C v sušárně s nuceným oběhem vzduchu po dobu 2 h pro vypuzení zbývajících vody ze škrobové kompozice. Konečným produktem je dřevitý materiál obsahující 47,8 hmotnostních % dřevěných pilin a 52,2 hmotnostních % sušené škrobové kompozice.

Příklad 15

Příprava škrobového roztoku

Roztok modifikovaného škrobu ve vodě se připraví smísením 275 g Purity Gum 59 (od National Starch Co., škrob z voskovité kukuřice o vážené střední molekulové hmotnosti snížené zhruba na 330 000 daltonů), 10 g bezvodého glycerolu, 0,5 g bezvodého síranu sodného a 214,5 g destilované vody. Tato směs se zahřívá na horké desce zhruba na 60 °C s ručním mícháním pro rozpuštění škrobu a poté se ponechá přes noc v termostatu při teplotě 70 °C.

Protlačování škrobových vláken z taveniny

Roztok škrobu se umístí do zásobníku, který má teplotu kontrolovanou ohřívací páskou tak, aby přetrvávala v rozmezí zhruba 48 až 92 °C (120 až 200 °F). Roztok se přepravuje ke vzduchové atomizační trysce výroby Spraying System (dále alternativně nazývané jako "the nozzle" nebo "the die") a protlačuje se tryskou při průtoku 1,2 cm³/min a teplotě roztoku 50 °C. Vnitřní průměr trysky je 0,014 palců (0,36 mm).

Roztok při výstupu z trysky vytváří proud namířený směrem dolů. Uspořádání trysky umožňuje koncentrickou dodávku proudu vzduchu okolo roztoku, který vystupuje z trysky. Proud vzduchu vystupuje z mezery mezi vnějším průměrem trysky 1,27 mm a krytem dodávky vzduchu 4,5 mm. Kryt dodávky vzduchu je zásobován vlhkým vzduchem při tlaku 138 kPa. Vlhký vzduch se vytváří mísením vzduchu ze zahřívaného potrubí a zdroje páry 275 kPa pro získání žádané teploty a vlhkosti.

Relativní průtoky a rychlosti se řídí tak, aby se dosáhlo vlhkostí 30 až 100 % a teplot 48 až 92 °C (120 až 200 °F). Vlhký vzduch dodávaný krytem dodávky vzduchu se zaměřuje směrem dolů pro zajištění tahové síly pro zeslabení.

Proud roztoku se poté suší vzduchem z páru vývodů. Pár obdélníkových vývodů o šířce 5,08 cm a výšce 0,127 cm dodává sušicí vzduch. Vzduchové vývody jsou orientované tak, že šířka je kolmá na padající proud roztoku. Tyto dva vzduchové proudy jsou zaměřené dovnitř směrem k vláknu a dolů. Sušicí vývody přiléhají svým umístěním k trysce. Tyto dva vzduchové proudy protínají proud roztoku 5,08 cm pod špičkou trysky. Proud vzduchu je hnán z vedení tlakového vzduchu a prochází ohřívačem vzduchu. Ohřívač může zvyšovat teplotu až do 257 °C (500 °F), což napomáhá sušení. Vedení stlačeného vzduchu může dodávat až 1,136 m³/min při tlacích až 414 kPa.

Teplota zeslabovací vzduchu je 70 °C, relativní vlhkost zeslabovacího vzduchu je 90 %, průtok vzduchu je 0,255 m³/min. Teplota sušení je 200 °C a průtok sušicího vzduchu je zhruba 1,127 m³/min. Odebírá se škrobová tkanina. Mikro-fotografie škrobové tkaniny ze skenovacího elektronového mikroskopu je na obr. 1. Na základě měření 40 vláken je střední průměr vlákna 7,8 μm se standardní odchylkou 2,5 μm. Průměry vlákna ve tkanině jsou v rozmezí od nejméně 4,4 μm do nejvýše 16,6 μm. Kapilární číslo škrobového roztoku za těchto podmínek protlačování taveniny je podle výpočtu 7,7 na základě smykové viskozity 2,7 Pa.s a povrchového napětí 0,7 N/m. Zdánlivá viskozita protahování měřená pro semi-hyperbolickou kapilární trysku pro roztok škrobu při 50 °C je 400 Pa.s.

I když se výše znázorňují a popisují konkrétní ztělesnění tohoto vynálezu, je pro toho, kdo má zkušenost v oboru, zřejmé, že lze provést různé změny a modifikace bez odchylky od myšlenky a obsahu tohoto vynálezu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice obsahující škrob, v y z n a č u j í c í s e t í m, že její viskozita při protahování je v rozmezí od zhruba 50 Pa.s do zhruba 20 000 Pa.s a že vykazuje kapilární číslo alespoň 1.

2. Kompozice podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento škrob má molekulovou hmotnost v rozmezí od zhruba 1 000 do zhruba 2 000 000 a že podíl od zhruba 20 do zhruba 99 hmotnostních % tohoto škrobu je tvořen amylopektinem.

3. Kompozice podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že její kapilární číslo je od zhruba 1 do zhruba 100.

4. Kompozice podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje od zhruba 70 % do zhruba 95 % škrobu a od zhruba 5 % do zhruba 30 % aditiva a že má viskozitu při protahování v rozmezí od zhruba 100 Pa.s do zhruba 15 000 Pa.s.

5. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracovává při teplotě v rozmezí od zhruba 80 °C do zhruba 180 °C.

6. Kompozice podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje od zhruba 40 % do zhruba 70 % škrobu a od zhruba 30 % do zhruba 60 % aditiva a že má viskozitu při protahování v rozmezí od zhruba 100 Pa.s do zhruba 15 000 Pa.s.

7. Kompozice podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracovává při teplotě v rozmezí od zhruba 80 °C do zhruba 140 °C.

8. Kompozice podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má viskozitu při protahování v rozmezí od zhruba 200 Pa.s do zhruba 10 000 Pa.s a kapilární číslo v rozmezí od zhruba 3 do zhruba 50.

9. Kompozice podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má viskozitu při protahování v rozmezí od zhruba 300 Pa.s do zhruba 5 000 Pa.s a kapilární číslo v rozmezí od zhruba 5 do zhruba 30.

10. Kompozice podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má Troutonův poměr měřený při 90 °C a 700 s⁻¹ v rozmezí od zhruba 3 do zhruba 10 000.

11. Kompozice podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vážená střední molekulová hmotnost škrobu je v rozmezí od zhruba 2 000 do zhruba 500 000.

12. Kompozice podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje od zhruba 45 % do zhruba 65 % škrobu a od zhruba 35 % do zhruba 55 % aditiva.

13. Kompozice podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že toto aditivum zahrnuje vodu.

14. Kompozice podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje zhruba 0,001 až zhruba 10 hmotnostních % vysokomolekulárního polymeru, který je v podstatě kompatibilní se škrobem a jeho vážená střední moleku-

lová hmotnost je alespoň 500 000.

15. Kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se získává

(1) přípravou směsi

(a) zhruba 5 až zhruba 99,99 hmotnostních % škrobu, který má molekulovou hmotnost v rozmezí od zhruba 1 000 do zhruba 2 000 000 a

(b) zhruba 0,001 až zhruba 95 hmotnostních % aditiva zvoleného ze skupiny zahrnující plastifikátory a ředidla a

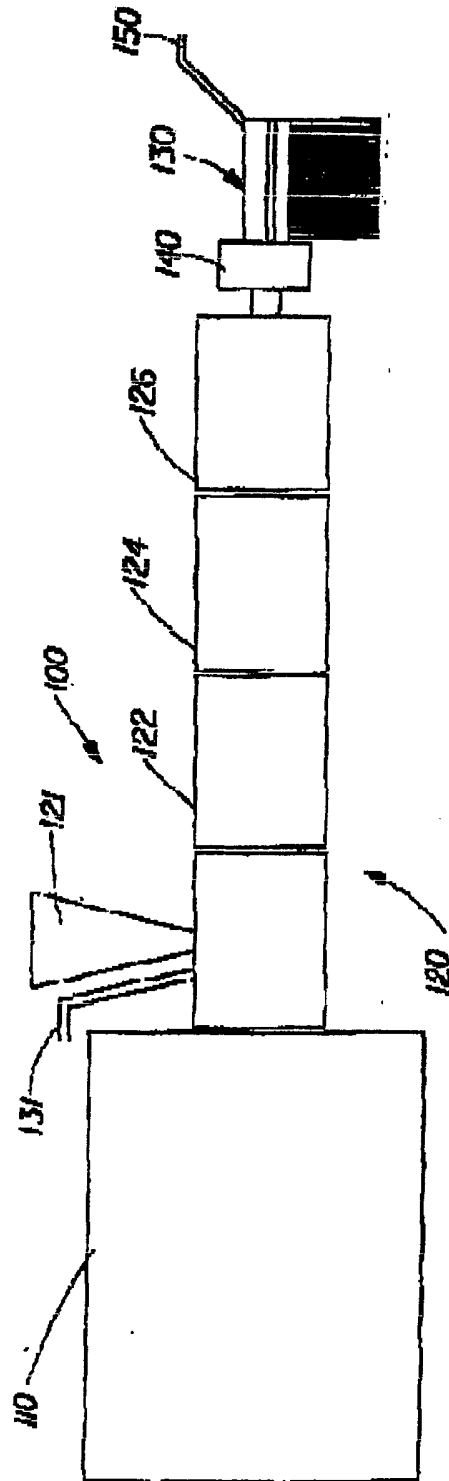
(2) průchodem této směsi tryskou pro získání materiálu zvoleného ze skupiny zahrnující vlákna, filamenty, pěny a filmy.

16. Vlákno nebo filament, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje škrob, který má molekulovou hmotnost v rozmezí od zhruba 1 000 do zhruba 2 000 000 a ekvivalentní průměr tohoto škrobového vlákna nebo filamentu je menší než 25 μm .

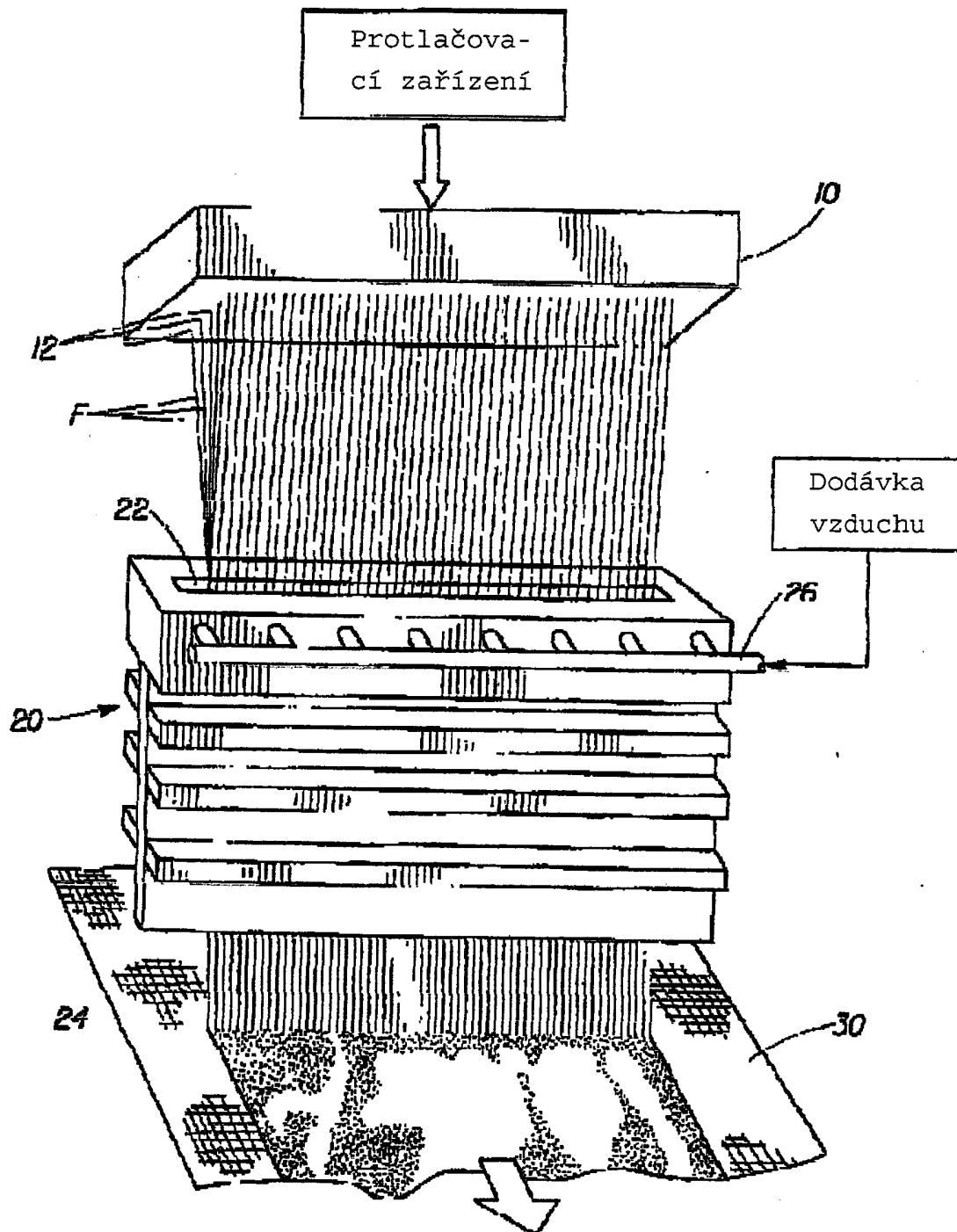
17. Vlákno nebo filament podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že velikost tohoto vlákna nebo filamentu je v rozmezí od zhruba 0,01 do zhruba 135 g/10 000 m délky (decitex).

18. Vlákno nebo filament podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že střední ekvivalentní průměr vlákna či filamentu je menší než 15 μm .

Obr. 1

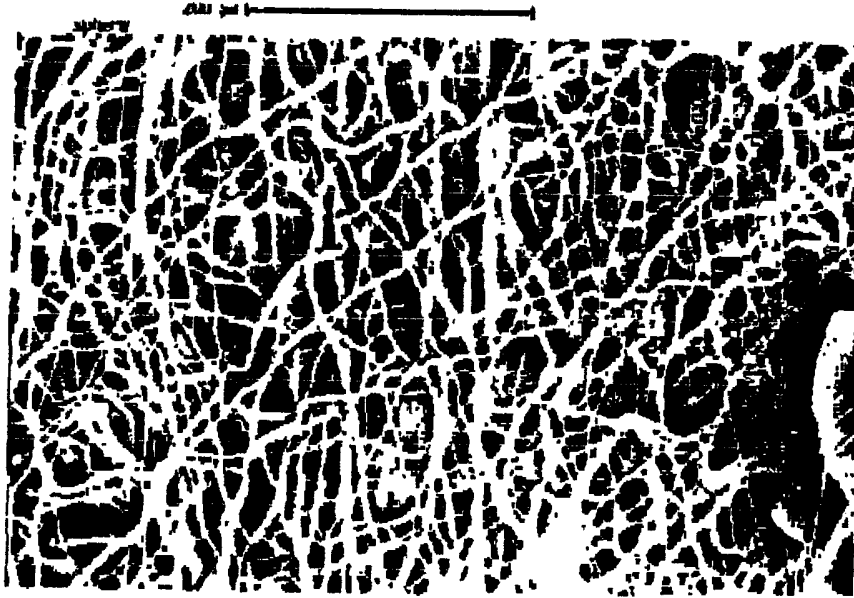


Obr. 2



05.08.01

Obr. 3A



Obr. 3B

