



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 73708
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentoitu ja julkaisettu
Patentti- ja rekisterihallitus 09.11.1987

(51) KVLK⁴/Int.Cl.⁴ C 08 L 67/06, 3/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	812426
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	05.08.81
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	05.08.81
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.02.82
(44) Nähtävaksipanon ja kuul julkaisun pvm. Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begard prioritet	06.08.80
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 8025601	
Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Coloroll Limited, 54 Jermyn Street, London, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(72) Gerald Joseph Louis Griffin, London, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Tärkkelysrakeita sisältävä muoviperustainen koostumus -
Plastbaserad komposition innehållande stärkelsekorn

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu tärkkelys/muovi-koostumukseen, jolloin luonnosta saatujen tärkkelysrakeiden pinnat on muunnettu niiden saamiseksi reaktiivisiksi muovien kanssa. Tällöin tärkkelysrakeiden annetaan reagoida esimerkiksi natriumhydroksidin kanssa ennen niiden sekoittamista esimerkiksi polyesterihartsiin.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till en stärkelse/plastkomposition, vari naturella stärkelsegranulater har ytorna modifierade för att göra dem reaktiva med plasten. Därvid reageras stärkelsegranulaterna med t.ex. natriumhydroxid före blandandet av de-
samma med t.ex. polyesterharts.

Tärkkelysrakeita sisältävä muoviperustainen koostumus

Keksintö koskee muoviperustaista koostumusta, joka sisältää tärkkelysrakeita, joiden pinnat on modifioitu.

5 Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan muoviperustainen koostumus, jossa osa synteettisestä polymeeristä on korvattu tärkkelysrakeilla, mutta muovien fysikaaliset ominaisuudet periaatteessa säilyvät ja jopa eräissä tapauksissa paranevat.

10 Luonnosta saatavien tärkkelysrakeiden käyttöä täyteaineena muoviperustaissa koostumuksissa on ehdotettu GB-patenttijulkaisuissa 1 485 833 ja 1 487 050. Mainitut julkaisut koskevat kuitenkin pääasiassa lämmössä pehmeneviä polymeerejä, jotka muodostetaan suurta fysikaalista voimaa käyttävien menetelmien, kuten suulakepuristuksen tai ruiskupuristuksen avulla. Esillä oleva keksintö koskee 15 pääasiassa koostumuksia, jotka perustuvat valettaviin polymeereihin, kuten polyesterihartseihin, joita ei muodosteta paineessa ja joihin tavallisesti sisältyy kuitumaisia vahvisteita.

Keksintö koskee muoviperustaista koostumusta, joka sisältää tärkkelysrakeita, joiden pinnat on modifioitu. Menetelmälle on tunnusomaista, että muovi on polyesterihartsi ja että modifiointi on suoritettu pesemällä tärkkelysrakeet alkalisisessä liuoksessa, joka sisältää alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli-ioneja.

25 Tärkkelysrakeiden pintojen modifiointi alkali- tai maa-alkalimetalli-ioneilla tekee tärkkelyksen reaktiiviseksi polyesterihartsin suhteen, jolloin muodostuu kemiallinen 30 sidos tärkkelyksen ja muovin välillä.

Ennen tärkkelysrakeiden sekoittamista hartsiin rakeiden pintoja käsitellään pienellä metalli-ionimäärällä käyttäen alkali- tai maa-alkalimetallia, jonka oksidit reagoivat alkalisesti veden läsnäollessa. Useimmilla kaupallisilla raakatärkkelyksillä on hieman hapan pH-arvo suspen-

doituina puhtaaseen veteen ja metalli-ionikerroksia voidaan helposti muodostaa näiden tärkkelysten pinnalle nostamalla niiden vesisuspensioiden pH-arvoa lisäämällä yksinkertaisesti alkaliliuoksia ja tarkkailemalla samalla lietteiden pH-arvoa sekä ottamalla lopuksi alkalilla päällystetty tärkkelys talteen jollakin sopivalla tavalla, esimerkiksi ruiskukuivaamalla. Maa-alkalimetallien tapauksessa suolat heikkojen happojen kanssa voivat sopivasti olla lisäliuoksina. Tärkkelysrakeiden pinnan aktiivinen kemiallinen luonne tarkoittaa, että metalli-ionit kiinnittyvät näille pinnoille joko kemiallisten reaktioiden avulla, joissa tapahtuu H-atomien ionisaatio pinnalla olevissa OH-ryhmissä tai metallihydridioksidin yksinkertaisen fysikaalisen adsorption avulla tai näiden tapahtumien yhdistelmien avulla. Polyesterihartseihin perustuvissa tuotteissa selvästi havaittavat edut osoittavat kemiallisen vuorovaikutuksen tärkkelyksen pintaan kiinnittyneiden alkali-ryhmien ja polyesterihartseissa tunnetusti esiintyvien happamien ryhmien välillä ja tämä voidaan osoittaa näiden hartsien suoralla titrauksella alkalien kanssa, jolloin saadaan yhdenmukaisia ja positiivisia arvoja niiden happoluvuille, tyypillisesti 10-30 mg KOH/g hartsia.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Perunatärkkelyksellä täytetty polyesterihartsi
Natriumhydroksidiliuosta käytettiin pintakäsittelyreagenssina ja perunatärkkelys valittiin täyteaineeksi sen hyvin tunnetun suuren ioninvaihtokyvyn vuoksi. Käytettiin polyesterihartsia "A", jota myy Strand Glass Co. ja polyesterihartsia, jota myy Scott Bader Co., joiden happoluvut olivat erilaiset. Rakeittensa koon vuoksi perunatärkkelyksen pesumenettely oli verrattain yksinkertainen. Perunatärkkelysrakeet voitiin helposti erottaa dekantoimalla suspendoivasta liuoksesta ja kirkas liuos voitiin poistaa helposti lapolla. Yleinen ja yksinkertainen menettely pe-

runatärkkelysrakeiden "pesomiseksi" oli seuraava:

Kaupallisesti saatavaa perunatärkkelystä, jonka kosteuspitoisuus oli 14 %, suspendoitiin 10 %:iseksi lietteeksi tislattuun veteen mekaanisen sekoittamisen avulla ja pH-arvo säädettiin välille 7,5 - 9,5 lisäämällä huolellisesti 0,1 molaarista natriumhydroksidiliuosta. Tämän suspension annettiin laskeutua ja yläpuolinen neste poistettiin lapon avulla. Kiinteät aineet suspendoitiin uudestaan vastaavaan määrään vettä, pH-arvo säädettiin uudestaan alueelle 7,5 - 9,5 ja liete kuivatettiin sitten ruiskutuskuivauslaitetta käyttäen, jossa sumutus suoritettiin puristetulla ilmalla toimivalla sumutusjärjestelmällä. Tuote oli valkoinen, helposti valuva jauhe, jonka kosteuspitoisuus oli 4 % tai pienempi. Tämä materiaali kuivattiin sitten uunissa 80°C lämpötilassa pienempään kuin 1 %:n lopulliseen kosteuspitoisuuteen. Polyesterinäytteet valmistettiin sekoittamalla asianmukaisen hartsisiirapin seoksia muunnetun tärkkelyksen kanssa muutaman minuutin ajan yksinkertaisessa laitteessa asennettuna siten, että ilman painetta voitiin alentaa lyhytaikaisesti kuplien poistamiseksi koostumuksesta. Kun hyväksyttävä suola oli valmistettu, lisättiin suositeltu katalyyttimäärä (1 % metyylietyyliketoniperoksidia, väkevyyks 50 %) ja sekoittamista jatkettiin muutamia minuutteja. Sitten valettiin tankoja yksinkertaisessa muotissa käyttäen lasilevyjä, jotka oli päällystetty polyvinyylialkoholierotuskerroksella.

Tasaisen vanhennuksen jälkeen näistä valetuista tangoista leikattiin näytekappaleita, jotka olivat muodoltaan yksinkertaisia palkkeja ja joille sitten suoritettiin standardi (ASTM D790) mekaaninen testimenettely. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa näytteille, jotka sisälsivät kaikissa tapauksissa 30 paino-osaa tärkkelystä 100 paino-osaa kohti hartsia.

Kolmepistetesti perunatärkkelyksellä täytetyille polyesterihartseille

	Valunäyte	Poikkitaivutus- lujuus (megapas- calia)
5	Hartsi: (Strand Class Co; happoluku 24,30)	96,9
	Perunatäytteinen hartsi a	61,6
10	Perunatäytteinen hartsi b	71,4
	Hartsi: "Crystic 189LV"; (Scott Bader Co.; happoluku 21,05)	106,0
	Perunatäytteinen hartsi a	68,9
15	Perunatäytteinen hartsi b	76,6
	Perunatäytteinen hartsi c	74,4
	Hartsi: "Crystic 272" (Scott Bader Co.; happoluku 20,63)	94,4
20	Perunatäytteinen hartsi a	70,0
	Perunatäytteinen hartsi b	84,8
	Perunatäytteinen hartsi c	84,7

25 a) Perunatärkkelysrakeet pestiin useita kertoja tislattulla vedellä lietteen noin 5,5 olevaan lopulliseen pH-arvoon ennen kuivausta.

b) Perunatärkkelysrakeet pestiin natriumhydroksidiliuoksella (pH-arvo 7,5).

30 c) Perunatärkkelysrakeet pestiin natriumhydroksidiliuoksella (pH-arvo 9,5).

Useita havaintoja voidaan tehdä taulukon 2 ja näytteiden visuaalisen ja pyyhkäisyelektronimikroskooppisen tutkimuksen perusteella. Ensiksi havaitaan, että koostumusten, jotka sisältävät alkalilla pestyjä perunatärkkelysrakeita, poikkitaivutuslujuus on paljon suurempi kuin niiden, joissa käytettiin vedellä pestyjä rakeita. Täten

alkalikäsittely parantaa kiinnittymistä osasten ja hartsin rajapinnalla. Kuitenkin alkali näyttää saavuttavan parhaan tehonsa pienellä alkalipitoisuudella ja sen parannusvaikutus stabiloituu sitten.

5 Toiseksi perunatärkkelyksellä täytettyjen polyesterihartsien ja siten yhdistelmäateriaalien läpinäkyvyys on suunnilleen sama kuin täyttämättömien hartsien.

Näistä koepalasioista murrettuja pintoja tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla, jolloin ilmeni
10 selvästi, että optimaalisen alkalikäsittelyn avulla saavutettu tärkkelyksen ja hartsin välisen kiinnittymisen paraneminen oli aiheuttanut erittäin suuren eron murtuman rakenteeseen. Kun käsittelemättömällä perunatärkkelyksellä täytetyissä näytteissä esiintyi murtuman pinnalla tärkkelys-
15 rakeita, jotka olivat pääasiallisesti vahingoittumattomia, esiintyi niissä näytteissä, joissa oli käytetty alkalilla käsiteltyä tärkkelystä, rakeita, jotka olivat lähes kaikki murtuneet, toisin sanoen, täyteaineen ja mat-
20 riisin välinen kiinnittyminen oli saavuttanut tason, mikä vaaditaan murtuman siirtymiseen hartsista tärkkelysrakeeseen. Näistä havainnoista voidaan ilmeisesti olettaa, että murtumisenergia kasvaa ja tätä tukee itse asiassa Izod-iskulujuuden kokeellinen mitta.

Iskulujuuden paraneminen

25	Izod-iskulujuus joulea/12,7	Standardi- poikkeama
Hartsi yksinään	1,77	0,33
Hartsi + 30 paino-% käsiteltyä perunatärkkelystä	2,10	0,15

30

Esimerkki 2

Valmistettiin valettuja harkkoja ja testipalkkeja oleellisesti esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, paitsi että tässä tapauksessa käytettiin riisitärkkelystä olevaa
35 täyteainetta johdettuna tavallisesta kaupallisesti materiaalista ja jaettuna kahteen osaan, joista toinen pestiin pelkästään tislattulla vedellä suodatettuna seulan lävitse,

jonka silmäkoko oli 30 mikrometriä ja kiinteät aineet otettiin talteen ruiskutuskuivaamalla. Toiselle osalle suoritettiin alkalinen pesu tarkoin esimerkissä 1 esitetyn menettelyn mukaisesti ja talteenotto suoritettiin myös ruiskutuskuivaamalla lietteestä pH-arvolla 9,5. Testinäytteet, jotka sisälsivät 30 paino-osaa tärkkelystä, jonka lopullinen kosteuspitoisuus oli pienempi kuin 1 %, 100 paino-osaa kohti Strand Glass Company'n hartsia "A" käyttäen jälleen standardimenettelyä ASTM D790, antoivat seuraavassa taulukossa esitetyt tulokset.

Tärkkelyksellä täytetyn polyesterihartsin "A" kolmepistetesti (ASTM D790)

	Tärkkelyspi- toisuus 100 osaa kohti hartsia	Poikkitaivu- tuslujuus (megapascalina)	Taivutus- lujuus (gigapascalina)
15			
Tyydyttymätön polyesterihartsi pelkästään			
	-	96,9	4,120
20			
Riisitärkkelys-täytteinen hartsi a			
	30	77,0	4,425
25			
Riisitärkkelys-täytteinen hartsi b			
	30	60,2	4,375
Riisitärkkelys a = alkalipesty			
Riisitärkkelys b = vesipesty			

On huomattava, että molemmissa esimerkeissä tärkkelysrakeet säilyivät ehjinä kovettuneessa hartsiassa. Muunnos on pintamuunnos ja muodostuneet sidokset ovat tärkkelyspinnalta hartsimatriisiin.

Muunnetun tärkkelyksen lisäysoosuus voi nousta 70 paino-%:iin asti. Kuitenkin valettavuuden säilyttämiseksi 30 %:n suuruusluokka on sopiva arvo ja se sallii polymeerin huomattavan korvaamisen tärkkelyksellä ja siten taloudellisia etuja sekä edellä esitetyt parantuneet fysikaaliset ominaisuudet.

Patenttivaatimukset

1. Muoviperustainen koostumus, joka sisältää tärke-
kelysrakeita, joiden pinnat on modifioitu, t u n n e t t u
5 siitä, että muovi on polyesterihartsin ja että modifiointi
on suoritettu pesemällä tärkekelysrakeet alkalisessa liuok-
sessa, joka sisältää alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli-
ioneja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n -
10 n e t t u siitä, että tärkekelysrakeet on pesty natriumhyd-
roksidiliuoksella ja sitten sekoitettu polyesterihartsiin.

Patentkrav

15 1. Plastbaserad komposition innehållande stärkelse-
korn med modifierade ytor, k ä n n e t e c k n a d därav,
att plasten är ett polyesterharts och att modifieringen
utförts genom att tvätta stärkelsekornen i en alkalisk
lösning innehållande alkalimetall- eller jordalkalimetall-
20 joner.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att stärkelsekornen tvättats med en
natriumhydroxidlösning och därefter blandats med ett poly-
esterharts.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 62 853
(C 08 L 23/02).