

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920439 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **920439**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 3/02
C08K 5/09
C08J 5/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.01.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.01.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.08.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

31.01.1991 FR 9101120

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Roquette Freres, 62136 Lestrem, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Fleche, Guy, France, RANSKA, (FR)

2 •Gosset, Serge, France, RANSKA, (FR)

3 •Lambla, Morand, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Lämpömuovattavia yhdisteitä, niiden valmistusmenetelmä ja niiden käyttö lämpömuovattujen kappaleiden valmistamiseksi

Termoformbara föreningar, deras framställningförfarande och deras användning vid framställning av termoformade artiklar

Lämpömuovattavia yhdisteitä, niiden valmistusmenetelmä ja niiden käyttö lämpömuovattujen kappaleiden valmistamiseksi

5 Tämän keksinnön kohteena on uusi lämpömuovattava yhdiste. Tämä keksintö koskee myös uutta menetelmää lämpömuovattavan yhdisteen valmistamiseksi sekä mainitun yhdisteen käyttöä lämpömuovattujen kappaleiden valmistamiseksi.

10 Määrätyn muodon omaavien kappaleiden valmistuksessa ja erityisesti lämpömuovauksen tekniikassa eli muotojen toteuttamisessa lämpötilan vaikutuksen avulla käytetään runsaasti synteettisiä materiaaleja kuten polyeteeniä, polypropeenaa, polystyreeniä tai polyvinyylidikloridia. Näitä synteettisiä materiaaleja käytetään esimerkiksi valmistettaessa kaikenmuotoisia kappaleita (levyjä, putkia, lankoja tai yksityiskohtaisempia kappaleita) ja kaikenlaisiin tarkoituksiin, kuten pakkaukseen (jätepussit tai säiliöt), viljelypeitot, pullot ja tietyt kulutusartikkelit (lasit, irtotavarat, lakanat) jne.

20 Kuitenkin nämä synteettiset materiaalit alkavat saada aikaan vaarallisia ympäristöongelmia hitaan häviämisenä takia erilaisissa ekosysteemeissä, joissa ne hajoavat vain useiden vuosikymmenien aikana.

25 Nykyiset toimenpiteet, jotka perustuvat kierrätykseen ja jätteidenpolttoon, auttavat jo rajoittamaan synteettisen muovijätteen haitallisia vaikutuksia. Näiden toimenpiteiden kehittäminen ja optimointi johtaa saastumisen huomattavaan vähenemiseen. Samoin on tehty ehdotuksia nopeuttamaan synteettisten polymeerien hajoamista valon avulla tapahtuvan hapettumisen vaikutuksesta. Esimerkiksi 30 tyydyttymättömiin rasvahappoihin perustuvat lisäaineet yhdessä raskasmetallien kanssa valon vaikuttaessa johtavat synteettisen makromolekyylin hajoamiseen radikaalimekanismin mukaisesti. Tällä tavalla saadut pienet ketjut edistävät aineen hajoamista ja sen eliminaatiota luonnollisissa

ympäristöissä. Kuitenkin valometaboliitit voivat joskus itse aiheuttaa saastumisongelmia.

Muut ratkaisut perustuvat biologisesti hajoavien rakenneosien biologisen hajoamisen periaatteeseen, joka johtaa synteettiseen polymeeriin, jollaista on sovittu kutsuttavaksi hajoavaksi muoviksi. Useille menetelmille on luonteenomaista tämä lähestymistapa, joka suuressa määrin perustuu tärkkelyksen käyttöön biologisesti hajoavana rakenneosana. Tällä polymeerillä on se etu, että se on vuosittain uusiutuva raaka-ainelähde, joka hajoaa biologisesti entsyymien vaikutuksesta, joita erittävät sellaiset mikro-organismit kuin bakteerit ja homeet. Yleisesti nämä menetelmät voidaan jakaa kolmeen ryhmään sen menetelmän mukaan, jolla tärkkelystä käytetään.

Ensimmäinen tekniikka, jota on kuvattu esimerkiksi FR-patenttijulkaisussa 2 252 385, esittää tärkkelysrakeiden lisääystä polyolefiiniseen materiaaliin, jossa on huomattavana osana polyetyleni, tavallisesti määränä 5 - 30 %, erityisesti noin 15 %. Tärkkelys toimii aineena, joka on jakautunut tasaisesti polyeteeniainekseen. Ei ole vuorovaikutusta hyvin hydrofiilisen tärkkelyksen ja hyvin hydrofobisen polymeerin välillä. Tärkkelystä lisätään joko suoraan polyeteeniin tai useimmiten pääseoksen avulla, joka voi sisältää korkeintaan 50 % tärkkelystä. Tavallisesti tärkkelys kuivataan (vesipitoisuus alle 1 %) ja menetelmän vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa, jota kuvataan GB-patenttijulkaisussa 1 487 050, kuvataan rakeen esipäälylystystä hydrofobisilla sililoiduilla ryhmillä, jotta parannettaisiin tärkkelyksen ja polyeteenin yhteensopivuutta. Joissakin tapauksissa tärkkelykseen on lisätty valon avulla tapahtuvaa hajoamista indusoiva systeemi, jolloin tehdään mahdolliseksi biologisen ja valon avulla tapahtuvan hajoamisen yhdistäminen.

Tärkkelys saa aikaan muotoilluissa kappaleissa tai kalvoissa tyypillisiä funktionaalisia ominaisuuksia, kuten

paakkuuntumisenestoa, parantunutta painettavuutta, anti-staattisuutta, mutta huonontaa kalvojen tapauksessa mekaanisia ominaisuuksia.

5 Toisessa tekniikassa, jota kuvataan esimerkiksi EP-patenttijulkaisuissa 32 802 ja 132 299, esitetään joustavien kalvojen saamiseksi jatkuvan tärkkelysfaasin lisäystä synteettiseen polymeeriin, jotta saataisiin rakenne, jota voitaisiin kuvata komposiitiksi. Tärkkelysrae, joka on hajonnut gelatinoinnin tai ekstruusion vaikutuksesta, kuten EP-patenttijulkaisussa 32 802 on kuvattu, on hajonnut hydrofiilisen luonteen omaavaan synteettiseen polymeeriin, kuten etyleeniakryylihappokopolyymeeriin (EAA), joka on osittain neutraloitu, mahdollisesti niin, että mukana on pehmitintä kuten glyserolia tai etyleeniglykolia. Tämä 10 tekniikka tekee mahdolliseksi käyttää 50 - 60 % tärkkelystä. Näin saadun synteettisen tärkkelyspolymeerikomposiitin on esitetty tekevän mahdolliseksi sellaisten ekstrudoitujen kalvojen valmistamisen, joilla on parantunut mekaaninen lujuus ja parempi biologinen hajoavuus. Tässä systeemissä tärkkelys gelatinoidaan veden läsnä ollessa ja seoksen vesipitoisuutta täytyy alentaa alueelle 2 - 10 % ennen puristusta tai ekstruusiota. 20

25 Vaadittujen maksimivesimäärien kannalta on tavallisesti kuvattu välttämättömäksi suorittaa vähintään kaksi yhdisteiden läpilulkua ekstruuderissa, mikä tekee tästä tekniikasta monimutkaisen ja kalliin energian suhteen ja lisäksi on ilmeisen vaikeaa päästä sellaisten kappaleiden jatkuvaan tuotantoon, jotka sisältävät suuret määrät tärkkelystä.

30 Lisäksi edellä mainitun EP-patenttijulkaisun nro 32 802 rajoitusten mukaan jos komposiitissa on mukana 30 - 40 paino-% tärkkelystä, mukana on käytettävä polyeteeniä (10 - 40 %) saatujen kalvojen mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi.

Molemmissa edellä kuvatuissa tekniikoissa käytetään tavallisesti tärkkelyksen ja synteettisten hartsien seoksia.

5 Kolmas tekniikka, jota on kuvattu yksityiskohtaisesti EP-patenttijulkaisuissa 118 240 ja 326 517, on suunnattu sellaisen lämpömuotoiltavan materiaalin saamiseen, joka perustuu oleellisesti tärkkelykseen. Tämän saavuttamiseksi tärkkelyksen täytyy olla rakeina, jotka on hajotettu sulattamalla. Silloin sitä voidaan käyttää muovien
10 muuntamiseen tarkoitetuissa standardilaitteistoissa. Tavallisesti on välttämätöntä lisätä tärkkelykseen pehmitintä käsittelyn kuluessa. Lopulliset saadut tuotteet, jotka koostuvat pääasiassa tärkkelyksestä, ovat todelliselta luonteeltaan biologisesti hajoavia.

15 Sellaisen lämmön avulla muotoiltavan materiaalin valmistus, jolla on suuri tärkkelyspitoisuus ja jollaista on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 118 240, vaatii melko korkeat lämpötila- ja painealueet (lämpötilat yli 120 °C ja paineet useita satoja baareja), jotta voitaisiin tyydyttää muunnosolosuhteet ruiskutuskoneissa. Kuitenkin muovailun ja jäähtytyksen jälkeen saadut kappaleet, erityisesti kapselit, ovat hyvin jäykkiä, helposti särkyviä ja hygroskooppisia ja niiden mekaaniset ominaisuudet vaihtelevat niiden vesipitoisuuden mukaan. Tämän vedelle herkkyyden vähentämiseksi tai tärkkelyspitoisen materiaalin
20 lopullisten ominaisuuksien muovaamiseksi on usein lisäksi suositeltavaa yhdistää se yhteen tai useampiin lisäaineisiin, jotka on erityisesti valittu seuraavista aineista:

- 25 - hydrofiilliset aineet, esimerkiksi gelatiini, proteiinit, vesiliukoiset polysakkaridit,
- 30 - mineraalitäyteaineet, esimerkiksi magnesium-, alumiini- tai titaanioksidit,
- pehmittimet, esimerkiksi polyetyleeniglykoli.

35 Hajotetun tärkkelyksen yhdistämistä veteen liukene-mattomien lämpömuovautuvien polymeerien kanssa on myös kuvattu esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa 327 505.

Tärkkelyspitoisen materiaalin käsittelyolosuhteiden parantamisen kannalta on suositeltu, kuten EP-patenttijulkaisussa 282 451 on kuvattu, tärkkelyksen hajottamista korotetussa lämpötilassa (edullisesti 160 - 185 °C) tärkkelyksen depolymerointikatalysaattorin läsnä ollessa, jolloin mainittu katalysaattori, esimerkiksi vetykloridihappo, tekee mahdolliseksi tärkkelyksen keskimääräisen moolimassan vähentämisen tekijällä 2 - 5 000.

Kuten edellä on kuvattu, tähän mennessä nämä yritykset tärkkelyspitoisen materiaalin hyväksi käyttämiseksi lämpömuovailtavan materiaalin valmistuksessa on kohdistettu lämpötilan ja paineen yhteisvaikutukseen.

On otettava huomioon, että vaikka aiemmin mainituksa EP-patenttijulkaisussa 326 517 kuvattu menetelmä koskettaa mahdollisuutta hajottaa tärkkelys ekstruusion avulla paineissa, jotka ovat suhteellisen matalia (alle 50 baaria), verrattuna niihin, joita käytetään ruiskutusmenetelmässä, mainittu menetelmä vaatii vielä kohotettujen lämpötilojen käyttöä alueella 130 - 190°C.

Näihin työskentelyolosuhteisiin liittyvien energiakustannusten lisäksi olosuhteet eivät tee mahdolliseksi sellaisten tärkkelyksen sisäisten ominaisuuksien, erityisesti keskimääräisen moolimassan, säilymistä, jotka eivät pysy vakioina kaikissa tapauksissa.

Sen takia oli olemassa tarve löytää keinoja saada lämpömuovattava materiaali, joka on yksinkertainen, ei kallis, erityisesti energian kannalta sellainen, joka ei tuo mukanaan todellisia hajoamisongelmia ja jota voidaan käyttää valmistettaessa suurta joukkoa lämpömuovattuja kappaleita.

Patenttia hakevan yhtiön saavutuksena on ollut keksiä työn kuluessa, jota on tehty yhteistyössä Strasbourgin E.A.H.P:n (Ecole d'Application des Haut Polymères) kanssa, yllättävällä ja odottamattomalla tavalla se, että sellainen keino voisi olla ainakin yhden tärkkelyspitoisen kom-

ponentin ja ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan yhdistäminen, niin että mukana on kolmas komponentti tai sitä ei ole.

5 Yksityiskohtaisemmin tämä keksintö koskee lämpömuovattavaa yhdistettä, joka on tunnettu siitä, että se sisältää vähintään yhden tärkkelyspitoisen komponentin ja vähintään yhden hydroksikarboksyylihapon suolan.

10 Ensimmäinen keksinnön erityisen edullinen näkökanta on siinä tosiasiassa, että mainitun lämpömuovailtavan yhdisteen sisältämää tärkkelyspitoista komponenttia voidaan käyttää sellaisissa lämpötila- ja/tai paineolosuhteissa, jotka ovat merkkittävästi vähemmän kovia kuin ne, joita tavallisesti vaaditaan teollisuusprosesseissa, ja sen vuoksi edullisempia säilyttämään yhdisteen sisäiset ominaisuudet.

15 Sen seurauksena keksinnön kohteena olevan lämpömuovattavan yhdisteen sisältämä tärkkelyspitoinen komponentti voi edullisesti esiintyä tilassa, jota voidaan kuvata termillä "osittain sulanut".

20 Tämä osittain sulanut tila eroaa tärkkelyksen gelatinoitumisesta ja sen kokonaissulamisesta. Tärkkelyksen gelatinoituminen, joka tapahtuu käytettäessä suurta määrää vettä, johtaa kolloidiseen dispersioon. Sitä vastoin tärkkelyksen kokonaissulaminen saadaan aikaan pääasiassa lämpökäsittelyllä ja se johtaa tärkkelysjyvästen täydelliseen häviämiseen. Osittain sula tila vastaa välitilaa, jossa voidaan havaita molekyylien välisten vetysidosten ainakin osittainen hajoaminen ja uusien vetysidosten syntyminen veden ja tärkkelyksen hydroksyyliyhymien välille. Tässä välitilassa säilyy tavallisesti tietty osuus tärkkelysjyväsistä.

35 Keksinnön toinen erityisen merkittävä näkökohta on keksinnön mukaisten lämpömuovattavien yhdisteiden erittäin laaja käyttökelpoisuus, joka tekee mahdolliseksi saada aikaan tietyllä lämpömuovauslaitteistolla ja annetuissa

työskentelyolosuhteissa muotoiltuja kappaleita, joiden mekaaniset ominaisuudet erityisesti viskoelastisuutena ovat hyvin laajalla alueella.

5 Patenttia hakeva yhtiö on lisäksi keksinyt, että tehokas ja alkuperäinen keino mainittujen mekaanisten ominaisuuksien arvioimiseksi voisi olla käyttää niin kutsutua Dynamic Mechanical Analysis -menetelmää, jota kuvataan myöhemmissä esimerkeissä.

10 Voi olla riittävää tässä selitysosan kohdassa painottaa sitä, että Dynamic Mechanical Analysis -menetelmä tekee mahdolliseksi määrittää tietyn materiaalin häviökulman tangentin $tg\delta$ eri lämpötiloissa ja erityisesti saada selville lämpötilan, jossa mainitulla materiaalilla, jota testataan tietyt dimensiot omaavana kappaleena, on maksimi-
15 miarvo häviökulman tangentilla $tg\delta$. Tällä tavalla määritetty lämpötila tekee mahdolliseksi lähettää mainitun materiaalin lasisiirtymälämpötilaa.

Lisäksi on huomionarvoista painottaa, että keksinnön mukaiset yhdisteet tekevät mahdolliseksi, kuten tulee
20 kuvatuksi yksityiskohtaisemmin jäljempänä seuraavissa esimerkeissä, saada lämpömuovattuja kappaleita, joissa häviökulman maksimitangentti $tg\delta$ on hyvin laajalla lämpötila-alueella, nimenomaan välillä 0 - 150 °C, eli alueella, jolla suurimmalla osalla perinteisistä synteettisistä polymeereistä on lasisiirtymälämpötilat.

25 Edullisesti lämpömuovattava yhdiste, joka on keksinnön kohteena ja joka sisältää ainakin yhden tärkkelyspitoisen komponentin ja ainakin yhden hydroksikarboksylihapon suolan, on lisäksi tunnettu siitä, että sen avulla
30 voidaan saada lämpömuovattu kappale, jolla on häviökulman tangentti $tg\delta$, jonka maksimiarvo on lämpötilassa korkeintaan 150, edullisesti välillä noin 0 - 130 °C.

35 Tämän keksinnön yhteydessä termillä tärkkelyspitoinen komponentti tarkoitetaan kaikentyyppisiä tärkkelyksiä riippumatta niiden alkuperästä, siitä ovatko ne luontaisia

vai kemiallisesti ja/tai fysikaalisesti modifioituja. Jos keksinnön mukaisen yhdisteen kokoamiseen käytetään luontaista tärkkelystä, tämä on valittu erityisesti ryhmästä, johon kuuluvat luonnolliset ja alkuperäiset hybriditärkkelykset maissista, maissista, jolla on suuri amylopektiinisisältö (vahamainen tärkkelys), maissista, jolla on suuri amyloosisisältö, vehnästä, riisistä, pavuista, perunoista, maniokista, viipaleista tai jakeista, jotka on saatu niistä, ja mistä tahansa vähintään kahdesta edellä mainitusta tuotteesta koostuvasta seoksesta.

Jos kemiallisesti modifioitua tärkkelystä käytetään keksinnön mukaisten yhdisteiden rakenneosana, tämä valitaan erityisesti ryhmästä, johon kuuluvat tärkkelykset, joita on modifioitu ainakin jollain tunnetuista tekniikoista, joita ovat eetteröinti, esteröinti, ristisilloitus, hapetus, emäskäsittely, happo- ja/tai entsymaattinen hydrolyysi.

Esimerkiksi edullisesti voidaan käyttää tärkkelystä, joka on eetteröity ionisilla ja erityisesti kationisilla ryhmillä tai ionittomilla ryhmillä, jolloin jälkimmäisiin kuuluvat edullisesti hydroksialkyloidut tärkkelykset, kuten hydroksipropyloidut tai hydroksietyloidut tärkkelykset.

Samoin voidaan edullisesti käyttää luontaisia tai modifioituja amidoneja, joilla on suuri amyloosipitoisuus, kuten kationiset tärkkelykset.

Tämän keksinnön puitteissa voidaan käyttää myös tärkkelyksiä, joita on etukäteen modifioitu fysikaalisesti, esimerkiksi käsittelemällä mikroaalloilla tai ultraäänellä, käyttämällä keittoekstruusiota, rumpugelatinointia tai tiivistämällä, jolloin mainitut tärkkelykset ovat edullisesti modifiointitilassa, joka ei ylitä edellä kuvattua osittain sulaa tilaa.

Lisäksi kemiallisesti modifioituille tärkkelyksille, jollaisia on kuvattu edellä, voidaan samanaikaisesti,

ennen tai välittömästi kemiallisen prosessin jälkeen, suorittaa sellainen fysikaalinen modifiointikäsitteily.

Tämän keksinnön puitteissa termillä "hydroksikarboksyylihappo" tarkoitetaan mitä tahansa happoa, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-ryhmä ja ainakin yksi karboksyyli-ryhmä.

Tämä määritelmä sopii erityisesti happoihin, jotka ovat tyyppiä:

- monohydroksi/monokarboksyyli-, kuten maito-, glykoli- tai hydroksivoihapot,
- monohydroksi/polykarboksyyli-, kuten sitruuna-, isositruuna-, omena- tai malonihapot,
- polyhydroksi/monokarboksyyli-, kuten glukoni-, maltobioni-, laktobioni-, glukuroni-, glyseroli-, riboni-, ksyloni-, galaktoni tai mevalonihapot,
- polyhydroksi/polykarboksyyli-, kuten viini-, mesoksaali tai glukaarihapot,
- mitkä tahansa vähintään kahden edellä mainitun hapon muodostamat seokset, kuten esimerkiksi hapettuneet tärkkelyshydrolysaatit, jotka sisältävät muiden muassa ja vaihtelevina määrinä glukonihappoa ja maltobionihappoa, ja erityisesti hapettuneet glukoosisiirapit (OGS).

Hydroksikarboksyylihapon suola, jota käytetään yhdisteessä, joka on keksinnön kohteena, voidaan valita erityisesti ryhmästä, johon kuuluvat monohydroksi/monokarboksyylihappojen suolat ja polyhydroksi/monokarboksyylihappojen suolat, erityisesti maitohapon, glukonihapon, maltobionihapon, laktobionihapon tai glyserolihapon suolat sekä mitkä tahansa vähintään kahden sellaisen suolan muodostamat seokset.

Käytetyt suolat ovat edullisesti sellaisia, joissa hydroksikarboksyylihappo yhdistyy alkalimetallin tai maaalkalimetallin kanssa, erityisesti sellaisen metallin kanssa, joka on ryhmästä, johon kuuluvat natrium, kalium, kalsium ja magnesium. Keksinnön mukaisista yhdisteistä

saatujen lämpömuovattavien kappaleiden ikääntymiskyvyn ja/tai vedenkestävyyden parantamiseksi edellinen voi edullisesti sisältää hydroksikarboksyylihapon kaliumsuolaa.

Eräässä erittäin edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukainen yhdiste sisältää hydroksikarboksyylihapon suolana vähintään yhtä maitohapon suolaa, erityisesti maitohapon alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolaa ja erityisesti natriumlaktaattia tai kaliumlaktaattia.

On huomattava, että hydroksikarboksyylihapon suola voidaan, vaikka se ei ole edullista, muodostaa in situ, eli laittamalla keksinnön mukaisen yhdisteen läsnä ollessa hydroksikarboksyylihappoa, kuten maitohappoa ja sopivaa emästä (natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, kalkki, amiini), ja huolehtimalla siitä, että vältetään vastoin aiemmin mainitun EP-patenttijulkaisun 282 451 oppeja happokatalyyysi, joka pystyy oleellisesti depolymeroimaan tärkkelyspitoisen komponentin.

Edullisesti keksinnön mukaisessa yhdisteessä toisaalta tärkkelyspitois(t)en komponentin (komponenttien) ja toisaalta hydroksikarboksyylihapon suolan (suolojen) painosuhte on alueella noin 99/1 - 25/75 ja edullisemmin välillä 98/2 - 60/40, jolloin on otettava huomioon, että hydroksikarboksyylihapon suolan tai suolojen massa on otettu laskuihin mukaan.

Ainakin yhden tärkkelyspitoisen komponentin ja ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan, edullisesti maitohapon suolan, läsnäolon lisäksi keksinnön mukainen yhdiste voi sisältää yhtä tai useampaa lisäainetta, joilla on millainen luonne ja toiminto tahansa (laimennus- tai täyteaineet, synteettiset hartsit, pehmittimet, voiteluaineet, värit tms.), esimerkiksi yhtä tai useampaa lisäaineista, joita on kuvattu yksityiskohtaisemmin edellä mainitussa EP-patenttijulkaisussa 118 240.

Keksinnön mukainen yhdiste voi erityisesti sisältää seuraavia aineita, mutta luettelo ei ole rajoittava:

- yhtä tai useampaa lisäainetta, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat urea ja sen johdokset, hydratat sokerit, kuten sorbitoli, mannitoli, maltitoli, laktitoli ja tuotteet, jotka voivat sisältää niitä, kuten hydratat

5 tärkkelyshydrolysaatit, glykolit, polyetyleenin- ja polypropyleeniglykolit, glyseroli ja sen johdokset, anioniset pinta-aktiiviset aineet sekä minkä tahansa vähintään kahden edellä mainitun lisäaineen seokset.

Käytännössä edellä mainittuja lisäaineita voi olla

10 tavallisesti noin 0,5 - 30 paino-% yhdisteestä, joka on keksinnön kohteena, ottamalla huomioon, että sellaisia lisäaineita kuin urea käytetään edullisesti määrinä, jotka eivät tavallisesti ylitä noin 10 painoprosenttia.

- Yhtä tai useampaa synteettistä hartsia kuten polyeteeniä, polypropeenaa, polyvinyylikloridia, polyamideja, etyleeniasetaattivinyylikopolymeerejä ja niiden johdoksia (EVA) ja (EVOH), etyleeniakryylihappokopolymeerejä ja niiden johdoksia (EAA). Näitä hartseja voi olla mukana keksinnön mukaisissa yhdisteissä suuria määriä, jotka voi-

15 vat olla noin 70 paino-% koko yhdisteestä. Sellaisessa tapauksessa tärkkelyspitoisen komponentin ja hydroksikarboksyyliliha-

20 von suolan yhdistelmä on pikemminkin lisäaineena lämpömuovattavassa yhdisteessä.

Kuitenkin, jos lämpömuovatuille kappaleille halutaan hyvää biologista hajoavuutta jokapäiväisessä käytössä, mainittuja synteettisiä hartseja laitetaan valmistuksen yhteydessä edullisesti määriä, jotka eivät ylitä noin

25 20 painoprosenttia keksinnön mukaisesta yhdisteestä, erityisesti 0,5 - 10 paino-%.

- Yhtä tai useampaa mineraalitäyteainetta, kuten titaani-, pii- tai alumiinioksidia, talkkia, kalsiumkarbonaattia ja niiden seoksia ja näitä tavallisesti määränä, joka ei ylitä noin 20 painoprosenttia keksinnön mukaisesta

30 yhdisteestä, erityisesti 0,01 - 5 paino-%.

- Yhtä tai useampaa vettä hylkivää ainetta, kuten sellaisia, jotka ovat luonteeltaan organosilikaatteja ja esimerkiksi alkali- tai maa-alkalimetallisilikonaatteja, silikoniöljyjä, silikonihartseja ja niiden seoksia.

5 - Yhtä tai useampaa väriainetta, tulta estävää ainetta, voiteluainetta, antioksidanttia tai fungisidista ainetta.

10 Keksinnön suoja-alan mukaan voidaan suositella erityisesti sellaisten lisäaineiden käyttöä kuin sorbitoli, urea, glyseroli, niiden johdokset tai myös mitkä tahansa näiden komponenttien seokset, kuten myöhemmin esimerkeissä kuvataan.

15 Keksinnön mukaisen yhdisteen vesipitoisuus ei ole hallitseva tekijä, kun katsotaan sen käyttöä lämpömuovattujen kappaleiden valmistukseen. Erityisesti ei ole tarvetta säätää tätä vesipitoisuutta erityisesti niille matalille tasoille, joita on kuvattu joissakin aiemmin mainituissa tekniikan tason mukaisissa julkaisuissa.

20 On vain varmistuttava siitä, että mainitun yhdisteen vesipitoisuus on sellainen, että sitä voidaan sopivasti käsitellä käytettävällä muunnoslaitteistolla.

Käytännössä tämä vesipitoisuus ei ylitä 40 prosenttia ja erityisesti se on välillä noin 5 - 30 %.

25 Tämän vuoksi tästä lähtien on käytettävissä uusi menetelmä lämpömuovattavan yhdisteen valmistamiseksi, joka on tunnettu siitä, että tärkkelyspitoiselle komponentille hydroksikarboksyylihapon suolan ja/tai yhden tai useamman minkä luonteisen lisäaineen tahansa läsnä ollessa tai ilman niitä, suoritetaan käsittely, joka pystyy saattamaan sen osittain sulaan tilaan ja että niin saatu osittain sulanut tärkkelyspitoinen komponentti laitetaan mahdollisesti vähintään yhden hydroksikarboksyylihapon suolan ja/tai yhden tai useamman minkä luonteisen lisäaineen tahansa yhteyteen. Käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille, voidaan suorittaa kaikenlaisissa stan-

30

35

dardilaitteistoissa, erityisesti sellaisissa, joissa on perinteisesti käytetty kaikentyyppisille tuotteille mikroaaltoja tai ultraääntä ja/tai joita on käytetty muovimateriaalin ja elastomeerien jatkuvaan tai keskeytyvään muuntamiseen ja erityisesti laitteistoja, kuten yksiruuvisia tai kaksiruuvisia ekstrudereita, sekoittimia tai ruiskupuristuslaitteita.

Esimerkkinä voidaan viitata laitteisiin, joissa on moduulirakenne, kuten sekoittimet MDK/E 46 tai MDK/E 70, joita myy BUSS Company.

Edullisesti käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille, suoritetaan olosuhteissa, jollaisissa tärkkelyspitoiselle komponentille ei tapahdu oleellista depolymeroitumista.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille, voi olla esimerkiksi joko lämpökäsittely yhdistettynä ultraäänikäsittelyyn ja/tai painekäsittelyyn tai ilman näitä tässä lämpötilassa, erityisesti keittoekstruusiokäsittely tai rumpugelatinointi tai mikroaaltokäsittely.

Lisäksi, ja tämä on tämän keksinnön erityisen edullinen näkökanta, lämpömuovattavia tärkkelyspitoisia yhdisteitä voidaan sen vuoksi valmistaa sellaisissa työskentelyolosuhteissa, erityisesti lämpötilan ja/tai paineen suhteen, jotka ovat merkittävästi vähemmän vaikeat kuin tavallisesti teollisessa käytännössä vaaditut ja sen vuoksi edullisemmat käytettyjen tärkkelyspitoisten komponenttien sisäisten ominaisuuksien säilymiselle.

Edullisesti lämpökäsittely, erityisesti keittoekstruusio, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille, suoritetaan lämpötilassa, joka ei ylitä arvoa noin 130 °C ja on erityisesti välillä noin 50 - 120 °C.

Käytännössä voidaan tähän tarkoitukseen käyttää esimerkiksi edellä mainittuja BUSS-sekoittimia, jolloin:

- lämpötilat ovat välillä noin 80 ja noin 120 °C ja erityisesti välillä 80 - 100 °C,

- paineet ovat alle noin 20 baaria, erityisesti luokkaa 2 - 5 baaria.

5 Keksinnön mukaisen lämpömuovattavan yhdisteen valmistusmenetelmän ensimmäisessä vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille sen saamiseksi osittain sulaan tilaan, suoritetaan ilman että mukana on hydroksikarboksyylihapon
10 suolaa, saatu osittain sulanut tärkkelyspitoinen komponentti laitetaan sen jälkeen millä tahansa sopivalla tavalla ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan yhteyteen, jolloin jälkimmäinen voidaan, vaikka se ei ole edullista, saada aikaan in situ tuloksena olevassa yhdisteessä.
15

 Mainitun menetelmän toisen vaihtoehtoisen suoritusmuodon mukaan käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille sen saamiseksi osittain sulaan tilaan, suoritetaan niin, että mukana on vähintään yhtä hydroksikarboksyylihapon suolaa, jolloin mainittu suola voidaan
20 saada aikaan in situ tuloksena olevassa yhdisteessä.

 On korostettava, että keksinnön mukaisen lämpömuovattavan yhdisteen valmistusmenetelmässä tärkkelyspitoisen komponentin, hydroksikarboksyylihapon suolan ja mahdollisten
25 lisäaineiden käyttö ja kontakti voidaan suorittaa monen vaihtoehdon mukaisesti, edullisesti ottamalla huomioon jokaisen yhdisteen aineosan käyttömuoto (nestemäinen, viskoosi tai kiinteä muoto, käyttö tehokkaan sekoituksen avulla tai sumuttamalla jne.) ja lisäysaika (heti alussa
30 tai yhteisliisäys).

 On myös korostettava, että keksinnön mukaisen menetelmän mukaan kosketus tärkkelyspitoisen komponentin ja hydroksikarboksyylihapon suolan välillä voidaan toteuttaa yksinkertaisesti sekoittamalla sellaisissa lämpötilaolosuhteissa, joita voidaan kuvata mataliksi, nimittäin läm-
35

pötilassa, joka ei ylitä arvoa 50 °C, mukaan lukien lämpötilat, jotka ovat lähellä vallitsevaa lämpötilaa tai sen alapuolella (20 - 30 °C).

5 Tätä mahdollisuutta voidaan tarkastella esimerkkinä tapauksessa, jossa mainitulle seokselle suoritetaan mikroaaltokäsittely, ja/tai tapauksessa, jossa mainitun seoksen tärkkelyspitoinen komponentti on etukäteen käsitelty mikroaalloilla.

10 Vaikka tämä ei ole erityisen suositeltavaa tämän keksinnön suhteen, voidaan tarkastella myös tapausta, jossa mainitun seoksen sisältämä tärkkelyspitoinen komponentti on hajotettu etukäteen menetelmällä, jota on kuvattu edellä mainituissa EP-patenttijulkaisuissa nro 118 240, 282 451, 326 517 tai 327 505.

15 Tästä johtuen keksinnön mukaisia lämpömuovattavia tärkkelyspitoisia yhdisteitä, jotka ovat osana uusissa teollisissa tuotteissa, voidaan käyttää kaikenmuotoisten kappaleiden valmistukseen (sauvat, putket, levyt, kalvot, rakeet, kapselit ja viimeistellyt muodot) ja kaikkiin tar-
20 koituksiin käyttämällä mitä tahansa lämpömuovaustekniikkaa ja erityisesti ekstruusiota, koekstruusiota, ruiskupuristusta, puhallusta ja kalanterointia.

Kuten jo on esitetty, mainittujen lämpömuovattavien yhdisteiden laaja käytettävyys on osoitettu muun muassa
25 mahdollisuudella saada käyttäen annettua lämpömuovauslaitteistoa ja annettuja työskentelyparametrejä muotoiltuja kappaleita, joilla on erittäin laajat mekaaniset ominaisuudet, erityisesti viskoelastisuus.

30 Mainittujen mekaanisten ominaisuuksien arviointi voidaan suorittaa erityisesti käyttämällä niin kutsuttua dynaamismekaanista analyysiä tavalla, jota on kuvattu seuraavissa esimerkeissä, joissa raportoidaan tämän keksinnön tiettyjä edullisia sucritusmuotoja.

EsimerkkejäEsimerkki 1 Yleinen ohje**A. Esimerkki tavasta valmistaa keksinnön mukaisia yhdisteitä**

5 Keksinnön mukainen kosketus vähintään yhden tärkkelyspitoisen komponentin ja vähintään yhden hydroksikarboksyylihapon suolan sekä mahdollisten lisäaineiden välillä saadaan aikaan vallitsevassa lämpötilassa PAPPENMEIER-homogenaattorissa, jota jäähdytetään vesikierron avulla.

10 Käytettäessä hydroksikarboksyylihapon suolaa, joka on nestemäisessä muodossa (esimerkiksi natriumlaktaatti), mainittu suola lisätään vaihteittain seokseen, jota homogenoidaan useiden minuuttien ajan.

B. Yhdisteiden käyttö lämpömuovattujen kappaleiden valmistukseen

15 Edellä kuvatulla tavalla saatu yhdiste vallitsevassa lämpötilassa johdetaan esimerkiksi muuntolaitteen, esimerkiksi BUSS PR 46 -sekoitin, syöttösuppiloon.

20 Tähän laitteeseen, joka tekee mahdolliseksi saada aikaan lämpömuovattavan yhdisteen ja sitten sen muotoilun, kuuluu sekoitin ja sen jälkeen väliekstruuderin, jossa on ristikkappale ja suulake, jossa on leikkuri, joka tekee mahdolliseksi rakeiden valmistuksen saadusta lämpömuovattavasta kappaleesta, kun jälkimmäinen on tankona. On lisäksi huomattava, että sekoittimessa ja/tai ekstruuderissa on haihtumista estävä säiliö. Yleiset käsittelymenetelmät ovat seuraavat:

25 - esitetty pitolämpötila on 100 °C vesijäähdytyksen vuoksi ja syöttöalueelle asetetaan gradientti noin 80 (alue syöttövyöhykkeen lähellä) - 85 °C (suulakkeen alue);

30 - ruuvin pyörimisnopeus säädetään niin, että saadaan paras mahdollinen seos; se säädetään noin välille 20 - 60 kierrosta minuutissa;

 - paine pidetään arvossa alle noin 5 baaria.

Tässä tapauksessa saatuja lämpömuovattuja kappaleita (tangot, rakeet) voidaan käyttää sellaisenaan. Kuitenkin tavallisesti niitä käytetään syöttönä muille jatkuvas-
 ti tai keskeytyvästi toimiville muotoilulaitteille, kuten
 5 ruiskupuristuslaitteille, yksi- ja kaksiruuvisille ekstruudereille, kalantereille, jotta saataisiin lopullisia tuotteita, kuten putkia, profiileja, kalvoja, levyjä, ruiskupuristettuja kappaleita.

**C. Saatujen kappaleiden mekaanisten ominaisuuksien
 10 karakterisointi dynaamismekaanisen analyysin avulla**

Dynaamismekaaninen analyysi on menetelmä, joka on erityisen herkkä kaikille rakenteen muutoksille ja makromolekulaarisille vuorovaikutuksille, jotka saavat aikaan muutoksia materiaalin makroskooppisissa ominaisuuksissa.
 15 Se on hyvin herkkä tekniikka näytteen kimmomodulin muutosten ja häviökulman määrittämiseen lämpötilan funktiona. Sama menetelmä ilmaisee myös materiaalin lasisiirtymälämpötilan (T_g). Näiden tietojen tuntemista sekä kiinteässä tilassa mitattuja vaimennusominaisuuksia voidaan käyttää
 20 hyväksi ennustettaessa lopullisen tuotteen käyttölämpötilaa, iskuominaisuuksia sekä jäykkyyttä.

Dynaamismekaanisen analyysin periaate perustuu tietyn taajuuden ja pienen amplitudin omaavan sinimäisen lineaarisen deformaation tai vääntörasituksen käyttöön näytteeseen, johon on kohdistettu jatkuva tunnettu jännitys. Materiaalin vaste on saman taajuuden omaava jännitys, mutta se eroaa vaiheesta kulman δ verran. Materiaalin käyttäytymistä kuvataan kompleksifunktiolla, jota kutsutaan kompleksiseksi kimmomoduuliksi:

30

$$E^* = E' + iE''$$

jossa:

35

E' on kimmomoduuli ja E'' on viskositeettimoduuli.

Vaihe-eron kulma δ on sellainen, että $\tan \delta$, jota kutsutaan myös häviökulman tangentiksi, on E''/E' .

Puhtaasti elastinen materiaali, kuten teräs, antaa vaihe-eron kulmaksi nolla, eli imaginaarinen komponentti on nolla. Puhtaasti viskoosi materiaali, kuten vesi, antaa reaalikomponentin arvoksi nolla. Vaihe-eron kulma on tällöin 90°. Synteettisille polymeereille viskoelastinen materiaali voi kattaa kaikki arvot välillä 0 ja 90°.

Erityinen parannus tehtiin menetelmään valmistamalla mittauskennno, jolla on erikoinen geometria, joka tekee mahdolliseksi testattavan materiaalin eristämisen ilmasta hyvin matalan viskositeetin omaavan silikoniöljyn avulla; veden mukanaoloon näytteessä liittyvät ongelmat on siten rajoitettu.

Tässä tapauksessa testit suoritettiin laitteella tyyppiä R.S.A. II (Rheometrics Solid Analyzer). Mittausgeometria on veto/sylinteripuristus ja lämpötilan muutokset toteutetaan jännityksen vakiotaaajuudella. Tässä tapauksessa valittu taajuus on $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ja lämpötila kattaa alueen vallitsevasta lämpötilasta arvoon noin 150 °C. Mittaukset tehtiin aina välein 2 °C ja näytteen annettiin tasapainottua 2,5 minuuttia uunin lämpötilaan.

Testatut materiaalit ovat peräisin edellä kuvatulla tavalla saaduista lämpömuovatuista tangoista, jotka on poistettu ja leikattu testikappaleiksi, joilla on seuraavat mitat:

- maksimihalkaisija: 15 mm
- edullinen halkaisija: 8 - 14 mm
- maksimipaksuus: 25 mm
- edullinen paksuus: 3 - 5 mm

Esimerkki 2

Yhdisteestä, joka ei ole keksinnön mukainen, valmistetun lämpömuovatuksen kappaleen karakterisointi

Tärkkelyspitoinen yhdiste on valmistettu sekoittamalla yksinkertaisesti 80 paino-% luontaista perunatärkkelystä (vesipitoisuus: noin 20 %) ja 20 paino-% vettä.

Mainittu yhdiste (myöhemmin merkitty vertailuyhdisteeksi 1) johdetaan suoraan valmistuksen jälkeen BUSS PR 46 -sekoittimen suppiloon ja sen jälkeen käsitellään, kuten edellä esimerkissä 1B, jotta saataisiin lämpömuovattava kappale ja sen jälkeen tankomainen lämpömuovattu kappale.

Mainitun kappaleen näyte valmistetaan ja karakterisoidaan edellä esimerkissä 1C esitetyn dynaamismekaanisen analyysin mukaisesti.

Kuvio 1 esittää tälle näytteelle häviökulman tangentin $tg\delta$ muuttumisen lämpötilan funktiona. Havaitaan, että näin saatu käyrä osoittaa $tg\delta$:n maksimin sijaitsevan korkeassa lämpötilassa, noin 130 °C, ja tämä laajan lämpötila-alueen jälkeen, jossa häviökulman tangentti on käytännöllisesti katsoen nolla, koska kimmomoduuli E' on tällä alueella paljon suurempi kuin viskositeettimoduuli E'' . Käsiteltävänä on siis hauras ja jäykkä materiaali, jonka lasisiirtymälämpötilan täytyy olla noin 130 °C.

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisista yhdisteistä valmistettujen lämpömuovattujen kappaleiden karakterisointi

Valmistetaan erilaisia yhdisteitä, numerot 2 - 16, jotka sisältävät vähintään yhden tärkkelyskomponentin ja vähintään yhtä hydroksikarboksyylihapon suolaa, tässä tapauksessa natriumlaktaattia.

Taulukossa 1 on esitetty kunkin käytetyn komponentin määrä (painoprosentteina) (tärkkelyskomponentti, hydroksikarboksyylihapon suola, mahdollinen lisäaine [mahdolliset lisäaineet]).

Taulukko 1

Yhd. nro	Tärkkelys- komponent- ti		Hydroksikar- boksyyliha- pon suola		Mahdollinen(set) lisäaine(et)	
			Tyyppi	%	Tyyppi	%
2	peruna- tärkkelys	90	Na-lak- taatti	10	-	-
3	sama	80	sama	20	-	-
4	sama	70	sama	20	urea	10
5	sama	70	sama	5	urea sorbitoli	5 20
6	Waxilys ^R vahamainen maissi- tärkkelys	70	sama	5	urea sorbitoli	5 10
7	Eurylon ^R runsaasti myloosinen maissi- tärkkelys	70	sama	5	urea sorbitoli	5 20
8	Glycolys ^R ristilii- tetty kar- boksime- tyloitu pe- runatärk- kelys	70	sama	5	urea sorbitoli	5 20
9	eetteröity (hydroksi- metyloitu) vahamainen maissi- tärkkelys	70	sama	5	urea sorbitoli	5 20
10	peruna- tärkkelys	70	Na-glu- konaatti	5	urea sorbitoli	5 20
11	sama	70	OGS	5	urea sorbitoli	5 20

Yhd. nro	Tärkkelys- komponent- ti		Hydroksikar- boksyyliha- pon suola		Mahdollinen(set) lisäaine(et)	
	Tyyppi	p-%	Tyyppi	%	Tyyppi	%
12	sama	70	dinat- rium- tart- raatti	5	urea sorbitoli	5 20
13	sama	70	trinat- riumsit- raatti	5	urea sorbitoli	5 20
14	HI-CAT ^R 180 kationinen peruna- tärkkelys	70	natrium- laktaat- ti	5	urea sorbitoli	5 20
15	runsasamy- loosinen kationinen maissi- tärkkelys	70	sama	5	urea sorbitoli	5 20
16	Eurylon ^R runsasamy- loosinen maissi- tärkkelys	60	sama	10	glyseroli sorbitoli Clarène ^R EVOH R20	5 15 10

Natriumlaktaattia käytetään vesiliuoksena, joka sisältää 80 % kuiva-ainetta.

Ureaa käytetään vedettömänä jauheena.

Sorbitolia käytetään jauheena.

Yhdisteet laitetaan heti valmistuksensa jälkeen BUSS PR 46 -sekoittimen suppiloon ja sen jälkeen käsitellään edellä esitetyn esimerkin 1B mukaisesti, jotta saataisiin lämpömuovattavia yhdisteitä ja sitten tankomaisia lämpömuovattuja kappaleita.

Valmistetaan näyte kustakin saadusta kappaleesta ja karakterisoidaan sen jälkeen dynaamismekaanisella analyysillä edellä esitetyn esimerkin 1C mukaisesti.

Alla esitetyssä taulukossa 2 on esitetty jokaiselle keksinnön mukaiselle yhdisteelle 2 - 16 sekä vertailuyhdisteelle 1, joka on testattu esimerkin 2 yhteydessä, lämpötila, jossa häviökulman tangentilla $tg\delta$ on maksimiarvo mitattuna dynaamismekaanisen analyysin avulla.

Taulukko 2 viittaa kuvioihin 2 - 12, joissa esitetään joidenkin tällä tavalla testattujen yhdisteiden kokonaiskäyrä, joka kuvaa häviökulman tangentin $tg\delta$ kehitymistä lämpötilan funktiona.

Yhdiste nro	Lämpötilat, joissa max. $tg\delta$	Ks. kuviot
1 (vertailu)	noin 130 °C	Kuvio 2
2	noin 95 °C	Kuvio 2
3	noin 35 °C	Kuvio 2
4	< 30 °C	Kuviot 2 ja 3
5	noin 53 °C	Kuviot 3 ja 4
6	noin 62 °C	Kuvio 4
7	noin 60 °C	Kuvio 4
8	noin 37 °C	Kuvio 4
9	noin 35 °C	Kuvio 5
10	noin 50 °C	Kuvio 6
11	noin 48 °C	Kuvio 7
12	noin 50 °C	Kuvio 8
13	noin 50 °C	Kuvio 9
14	noin 40 °C	Kuvio 10
15	noin 45 °C	Kuvio 11
16	noin 48 °C	Kuvio 12

Kuviossa 3 esitetään lisäksi erilaisten alla lueteltujen perinteisten synteettisten polymeerien lasisiirtymälämpötilat, jotka ovat tavallisesti hajonneet lämpötila-alueelle noin 0 - 150 °C.

PVC = polyvinyylikloridi

PVC + plast. = PVC + pehmitin (30 % dietyyliheksyy-
lisukkinaattia)

PA 6.6 = polyamidi 6-6

5 PET = polyetyleenitereftalaatti

PS = polystyreeni

MPMA = metyylipolymetakrylaatti

PC = polykarbonaatti

10 Taulukosta 2 ja kuvioista 2 - 12 käy yleisesti il-
mi, että keksinnön mukaiset lämpömuovattavat yhdisteet,
joiden valmistuksessa ja käytössä ei ole erityisiä tekni-
siä ongelmia, tekevät mahdolliseksi valmistaa lämpömuovat-
tuja kappaleita, joilla on suuri joukko mekaanisia ominai-
suuksia. Erityisesti kuvio 2 osoittaa, että tärkkelyskom-
15 ponentin, kuten perunatärkkelyksen, keksinnön mukainen yh-
distelmä hydroksikarboksyylihapon suolan, kuten natrium-
laktaatin, kanssa tekee mahdolliseksi työskennellä työs-
kentelyolosuhteissa, erityisesti sellaisissa lämpötilaolo-
suhteissa, jotka ovat merkittävästi vähemmän kovat kuin
20 yleisesti vaaditut valmistettaessa ja muotoiltaessa lämpö-
muovattavia tärkkelyspitoisia materiaaleja.

25 Tässä tapauksessa todistetaan, että lisättäessä
natriumlaktaattia (yhdisteet 2 ja 3) veden tilalla ja sitä
korvaavana (vertailuyhdiste 1) saadun materiaalin tgδ:n
lämpötilamaksimi (noin 130 °C) siirtyy kohti selvästi ma-
talampia lämpötiloja, esimerkiksi noin 95 °C tai 35 °C
vastaavasti yhdisteille 2 ja 3. Tuloksena on esimerkiksi
se, että keksinnön mukaisiin lämpömuovattaviin yhdistei-
siin lisättävän hydroksikarboksyylihapon suolan määrästä
30 riippuen on mahdollista valmistaa materiaaleja, joilla on
vaihteleva joustavuus vallitsevassa lämpötilassa.

Lisäksi sellaisten lisäaineiden kuin urean ja/tai
sorbitolin mahdollinen käyttö tekee mahdolliseksi säätää
lisää viskoelastisia ominaisuuksia ja häviökulman tämän

tangentin lämpötilamaksimi-arvoa, kuten nähdään kuvion 3 käyrästä.

5 Voidaan esimerkiksi havaita, että urean käyttö (yhdiste 4) tekee mahdolliseksi saada vielä alempia $tg\delta$ lämpötilamaksimeja ($t < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilan noin $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sijasta yhdisteelle 3, joka ei sisällä ureaa).

Toisessa suhteessa patenttia hakeva yhtiö on havainnut, että sorbitolin käyttö parantaa lopullisen tuotteen termistä ja mekaanista kestävyyttä.

10 Käyrät kuvioissa 4 ja 5 kuvaavat mahdollisuutta käyttää keksinnön mukaisissa lämpömuovattavissa yhdisteissä, erityisesti niissä, joita täytyy käsitellä lämpötiloissa alle noin $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, mukaan lukien lämpötilat alle $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, hyvin suurta joukkoa erilaisia tärkkelyspitoisia
15 komponentteja joko niiden alkuperän kannalta (esimerkiksi perunatärkkelys, runsasamyloosinen tärkkelys, vahamainen tärkkelys) tai niiden mahdollisen modifiointitavan kannalta käyttäen kemiallista (esimerkiksi eetteröinti ja/tai ristisilloitus) ja/tai fysikaalista tapaa.

20 Lopuksi kuvioita 6 ja 9 vastaavat yhdisteet 10 - 13 kuvaavat mahdollisuutta käyttää erilaisia hydroksikarboksyylihapon suoloja, jotka kaikki johtavat merkittävään häviökulman tangentin lämpötilan maksimi-arvon pienentymiseen.

Patenttivaatimukset

1. Lämpömuovattava koostumus, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää ainakin yhtä tärkkelyspitoista
5 komponenttia ja ainakin yhtä hydroksikarboksyylihapon
suolaa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoinen komponentti
on osittain sulassa tilassa.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että se sopii sellaisen lämpömuo-
vatun kappaleen valmistukseen, jolla on häviökulman
tangentti $tg\delta$, jonka maksimiarvo on lämpötilassa, joka ei
ole yli $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja on erityisesti välillä noin $0 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen koos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoinen
komponentti on valittu ryhmästä, johon kuuluvat luontaiset
tai hybriditärkkelykset maissista, runsasamyloosisesta
maissista, vahamaisesta maissista, vehnästä, riisistä,
20 pavuista, perunasta, maniokista, jakeet ja fraktiot, joita
voidaan valmistaa tai saada mainituista tärkkelyksistä, ja
vähintään kahden minkä tahansa näistä tuotteista muodos-
tama mikä tahansa seos.

25 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen koos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoinen
komponentti on valittu ryhmästä, johon kuuluvat luontaiset
tai hybriditärkkelykset, jotka on modifioitu kemiallises-
ti, erityisesti käyttäen ionista tai ionitonta eetteröin-
tiä, esteröintiä, ristiliittämistä, hapetusta, emäskäsit-
30 telyä ja happo- ja/tai entsyymaattista hydrolyysiä.

35 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen koos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoinen
komponentti koostuu luontaisesta tai modifioidusta run-
sasamyloosisesta tärkkelyksestä ja erityisesti sellaisesta
kationisesta tärkkelyksestä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hydroksikarboksyylihapon suola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat monohydroksi/monokarboksyylihappojen suolat, erityisesti
 5 alkalimetalli- tai maa-alkalimetalli-, erityisesti natrium- tai kaliumsuolat, ja polyhydroksi/monokarboksyylihappojen suolat ja mitkä tahansa vähintään kahden mainitun suolan seokset.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus,
 10 t u n n e t t u siitä, että hydroksikarboksyylihapon suola on maitohapon, glukonihapon, maltobionihapon, laktobionihapon tai glyserolihapon alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuola tai hapettunut tärkkelyshydrolysaatti, kuten hapettuneet glukoosisiirapit (OGS).

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hydroksikarboksyylihapon suola on maitohapon alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuola, erityisesti natriumlaktaatti tai kaliumlaktaatti.

20 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä toisaalta tärkkelyspitois(t)en komponentin (komponenttien) painosuhte toisaalta hydroksikarboksyylihapon suolaan (suoloihin) on välillä noin 99/1 - 25/75, edullisesti välillä 98/2 - 60/40, jolloin mainituissa suhteissa otetaan huomioon hydroksikarboksyylihapon suolan (suolojen) kuivapaino.

25 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi ainakin yhtä lisäainetta, jolloin mainittu lisäaine on valittu ryhmästä, johon kuuluvat laimentimet tai täyteaineet, synteettiset hartsit, pehmittimet,
 30 hydrofobointiaineet, voiteluaineet, värit, tulenestoaineet, antioksidantit ja fungisidit.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä lisäainetta, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat urea
 35

ja sen johdokset, hydratut sokerit ja erityisesti sorbitoli, mannitoli, maltitoli, laktitoli sekä tuotteet, jotka voivat sisältää ainakin yhtä mainituista hydratuista soke-
 reista, erityisesti hydratun tärkkelyksen hydrolysaatteja,
 5 glyserolia ja sen johdoksia ja synteettisiä hartseja.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen koostumus,
 t u n n e t t u siitä, että lisääaine valitaan ryhmästä,
 johon kuuluvat urea, sorbitoli, glyseroli, niiden johdok-
 set sekä mitkä tahansa näiden tuotteiden seokset.

10 14. Menetelmä lämpömuovattavan koostumuksen valmis-
 tamiseksi, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoi-
 selle komponentille suoritetaan hydroksikarboksyylihapon
 suolan ja/tai yhden tai useamman minkä tyyppisen
 lisääaineen tahansa läsnä tai poissa ollessa käsittely,
 15 jonka avulla se saadaan osittain sulaan tilaan, edul-
 lisesti sellaisissa olosuhteissa, että tärkkelyspitoiselle
 komponentille ei tapahdu oleellista depolymeroitumista, ja
 että näin saatu osittain sulanut tärkkelyspitoinen kompo-
 nentti saatetaan mahdollisesti sen jälkeen kosketukseen
 20 ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan ja/tai yhden
 tai useamman minkä tyyppisen lisääaineen kanssa tahansa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että käsittely, joka suoritetaan
 tärkkelyspitoiselle komponentille, on lämpökäsittely, joka
 25 on yhdistetty tai ei ole yhdistetty ultraäänen ja/tai pai-
 neen vaikutukseen yhdessä lämpötilan vaikutuksen kanssa,
 erityisesti kovetusekstruusio tai rumpugelatinointi tai
 vielä mikroaaltokäsittely.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä,
 30 t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittely, erityisesti
 kovetusekstruusio, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle
 komponentille, toteutetaan lämpötilassa, joka ei ylitä
 arvoa noin 130 °C ja joka on erityisesti välillä noin
 50 °C - noin 120 °C.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille, on kovetusekstruusiokäsittely, joka toteutetaan lämpötilassa, joka on välillä noin 80 °C - noin 100 °C.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille sen saamiseksi osittain sulaan tilaan, toteutetaan ilman hydroksikarboksyylihapon suolaa ja että saatu osittain sulanut tärkkelyspitoinen komponentti saatetaan sen jälkeen kosketukseen millä tahansa sopivalla tavalla ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan kanssa, jolloin mainittu suola voi muodostua tarvittaessa in situ saatavassa yhdisteessä.

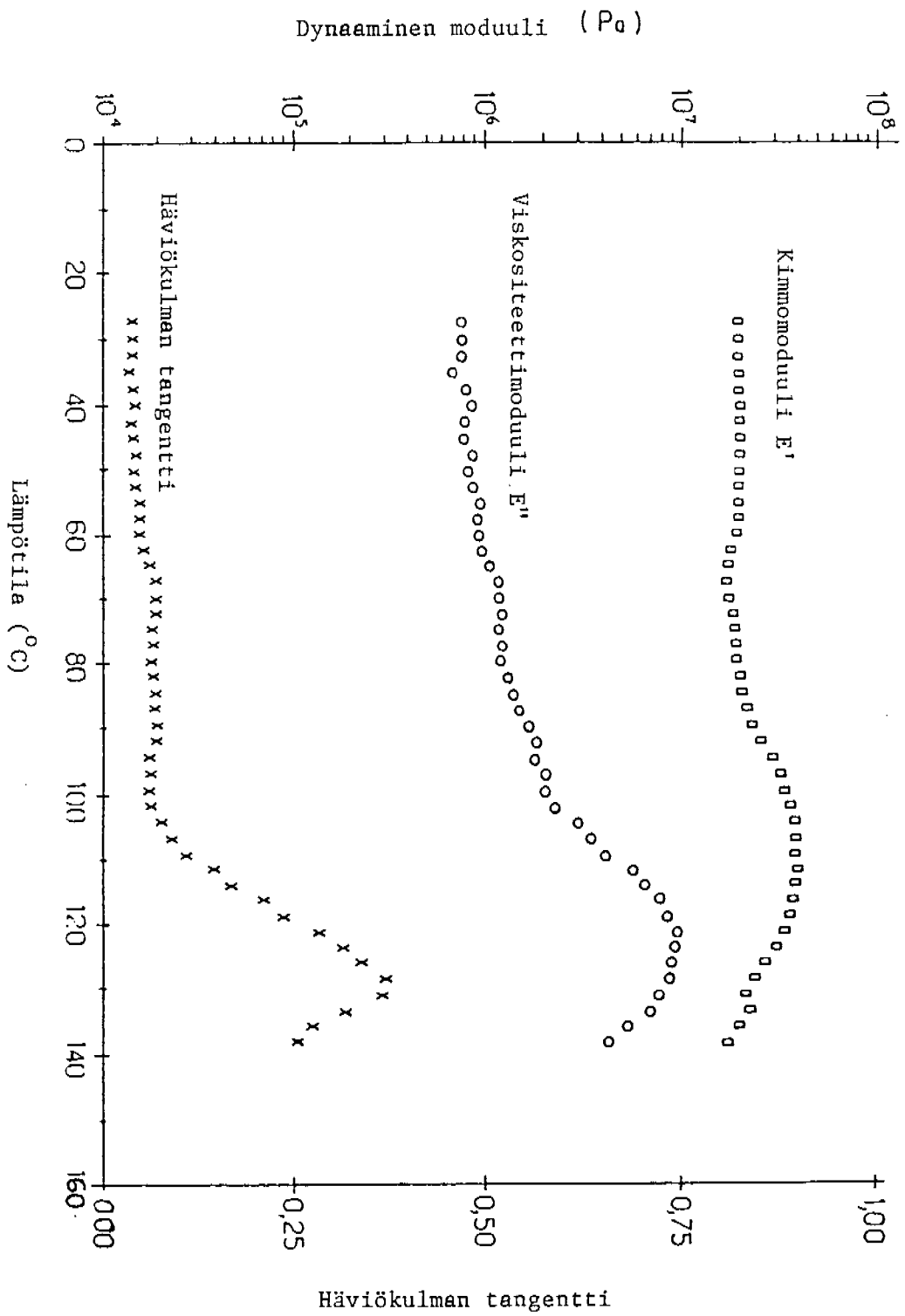
19. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely, joka suoritetaan tärkkelyspitoiselle komponentille sen saamiseksi osittain sulaan tilaan, toteutetaan ainakin yhden hydroksikarboksyylihapon suolan läsnä ollessa, jolloin mainittu suola voi muodostua tarvittaessa in situ saatavassa yhdisteessä.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 13 mukaisen tai jonkin patenttivaatimuksen 14 - 19 mukaan valmistetun lämpömuovattavan koostumuksen käyttö lämpömuovattujen kappaleiden valmistamiseksi.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen käyttö synteettisten hartsipohjaisten lämpömuovattujen kappaleiden saamiseksi.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 13 mukaisen tai jonkin patenttivaatimuksen 14 - 19 mukaan valmistetun lämpömuovattavan koostumuksen käyttö sellaisten lämpömuovattujen kappaleiden valmistamiseksi ekstruusion, koekstruusion, ruiskupurituksen, puhalluksen tai kalanteroinnin avulla, joilla on häviökulman tangentti $tg\delta$, jonka maksimiarvo on lämpötilassa korkeintaan noin 130 °C.

FIG. 1



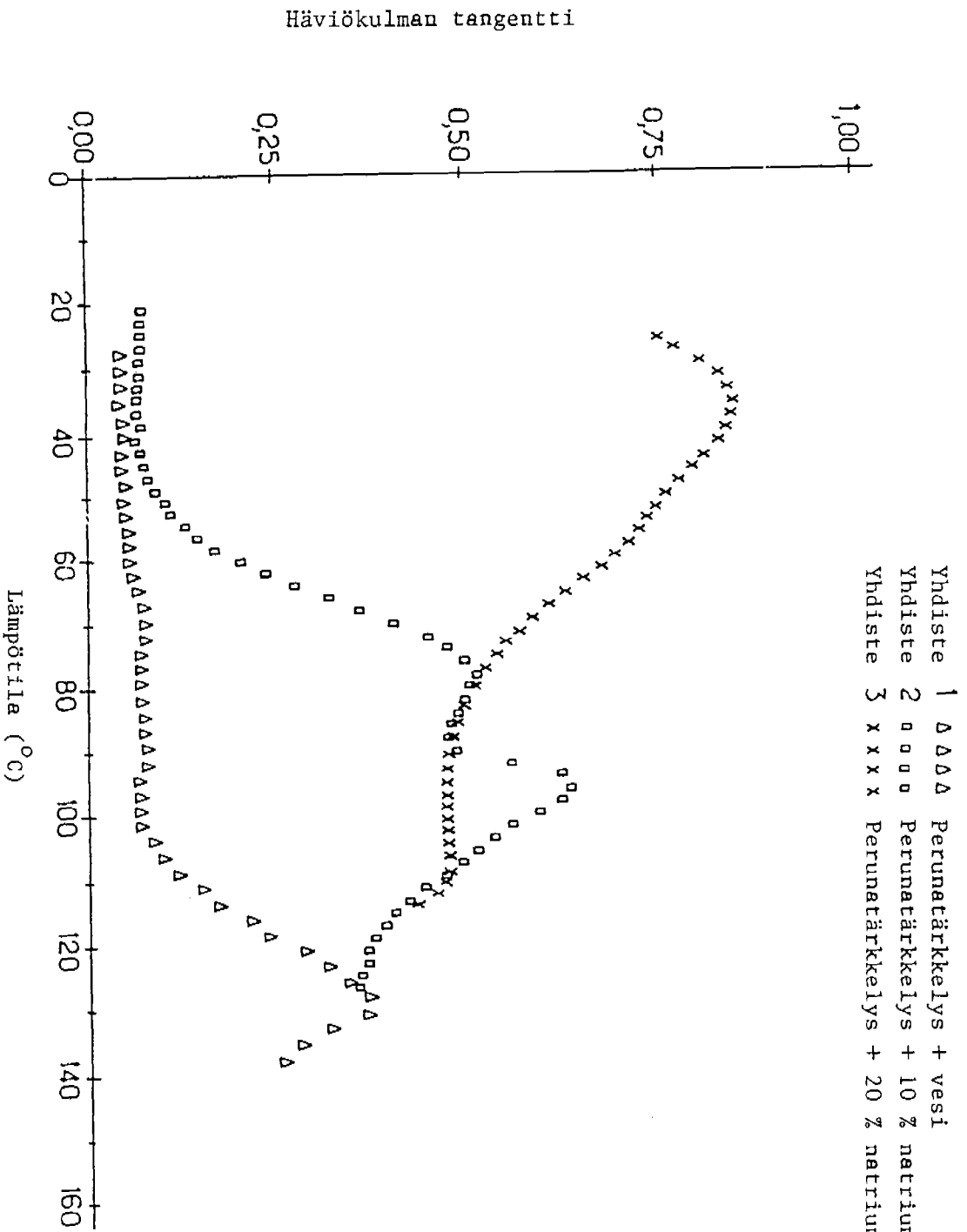


FIG. 2

Yhdiste 3 $\Delta\Delta\Delta\Delta$ Perunatärkkelys + 20 % laktaattia
Yhdiste 4 $\times\times\times\times$ Perunatärkkelys + laktaatti/urea 20/10
Yhdiste 5 $\circ\circ\circ\circ$ Perunatärkkelys + laktaatti/urea/sorbitoli 5/5/20

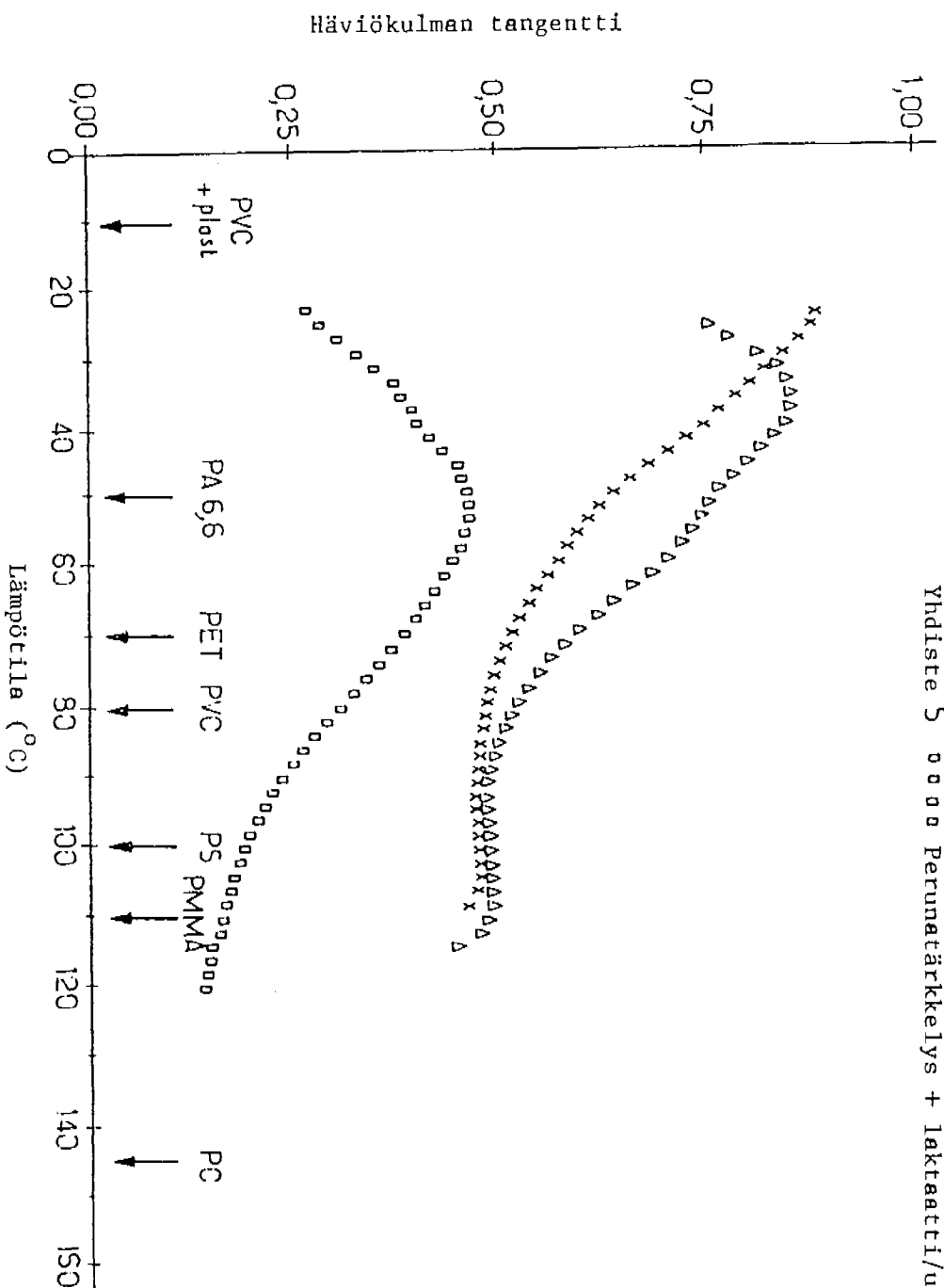


FIG. 3

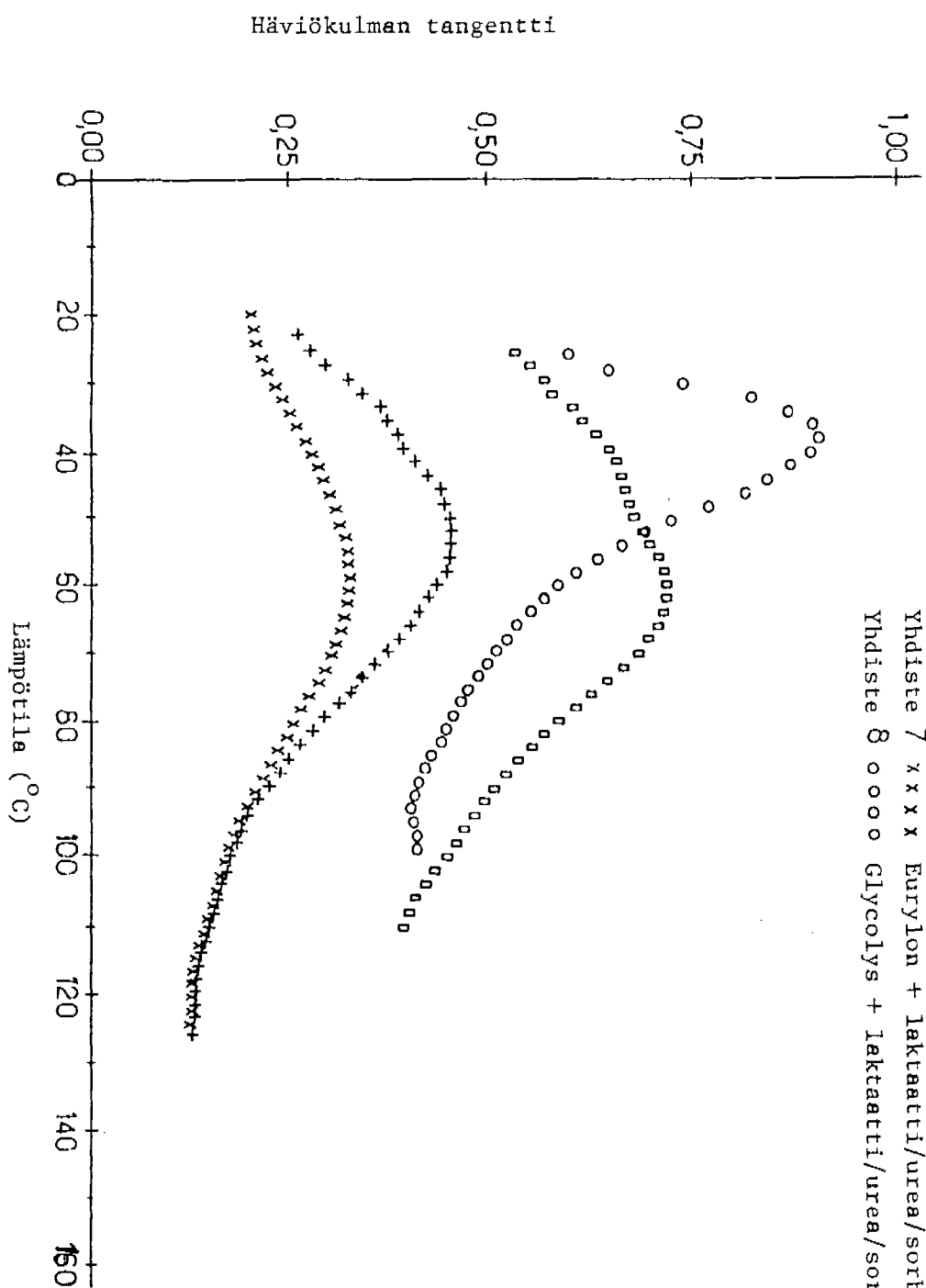


FIG. 4

Hydroksietyloitu vahamainen maisiitärkkelys +
laktaatti/urea/sorbitoli 5/5/20

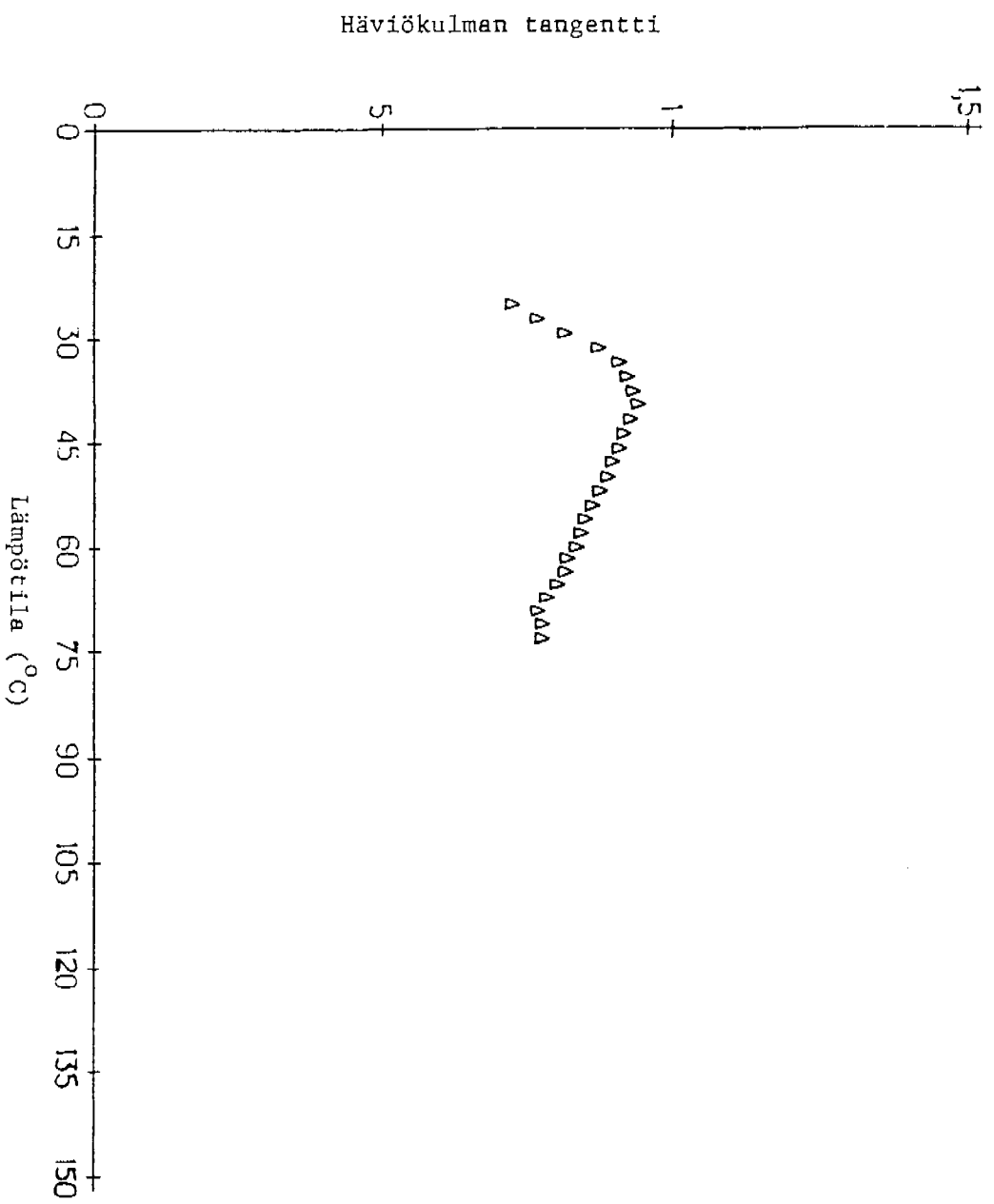


FIG. 5

637036 667070

Yhdiste 10: Perunatärkkelys + glukonaatti/urea/sorbitoli 5/5/20

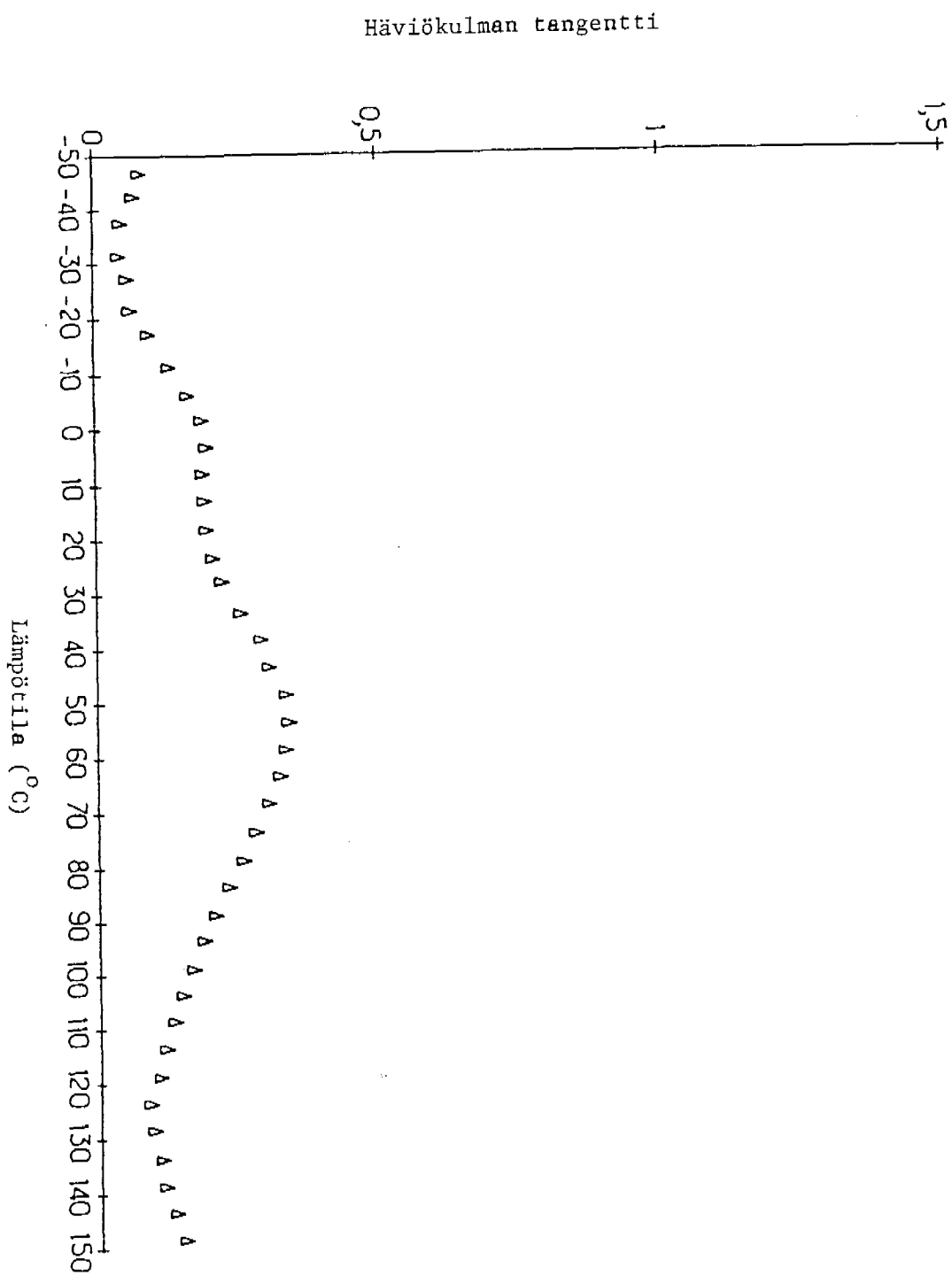


FIG. 6

000000 000000

Yhdiste 11: Perunaätkkelys + OGS/urea/sorbitoli 5/5/20

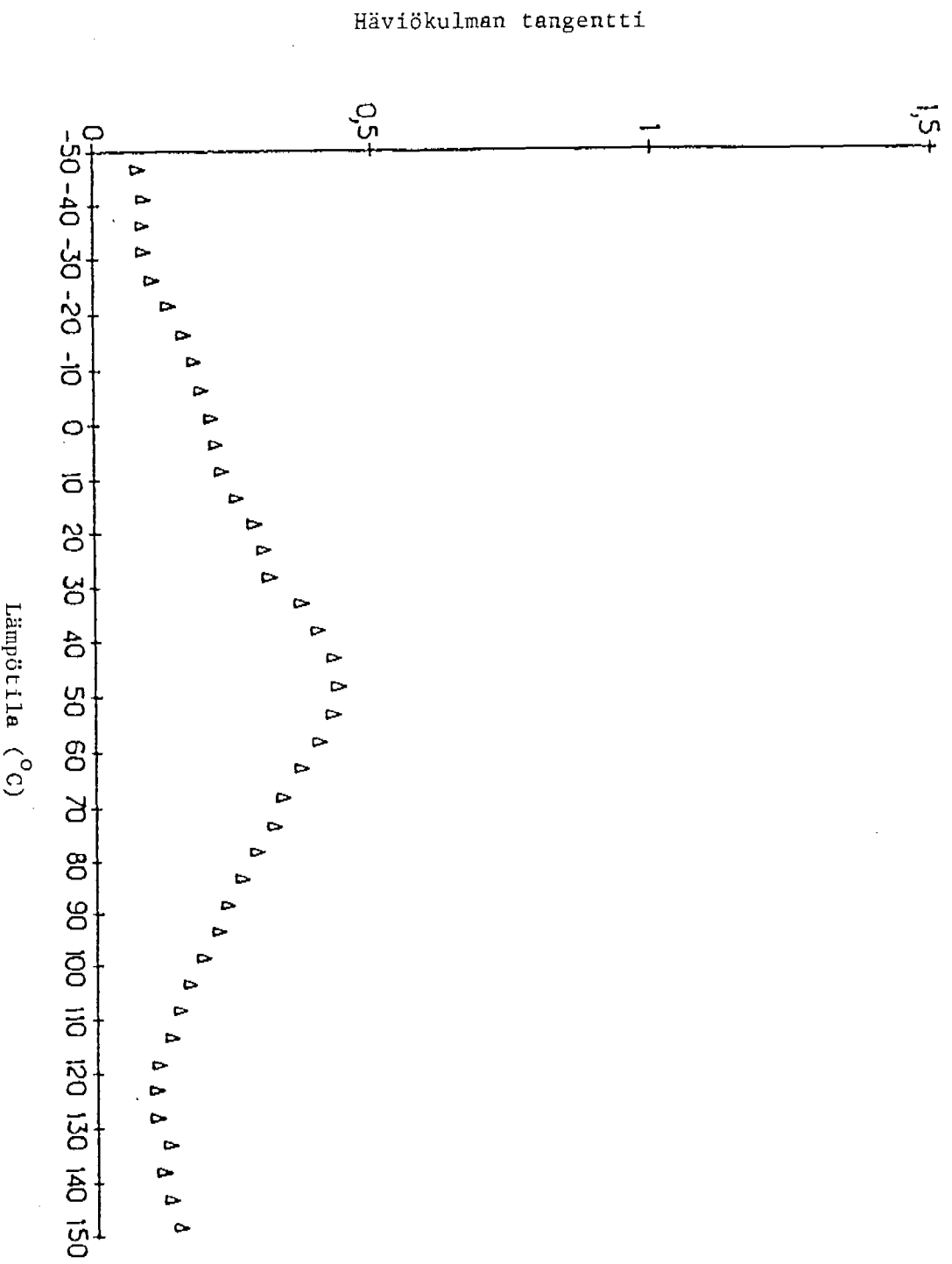


FIG. 7

000000 000000

Yhdiste 12: Perunatärkkelys + tarttraatti/urea/sorbitoli 5/5/20

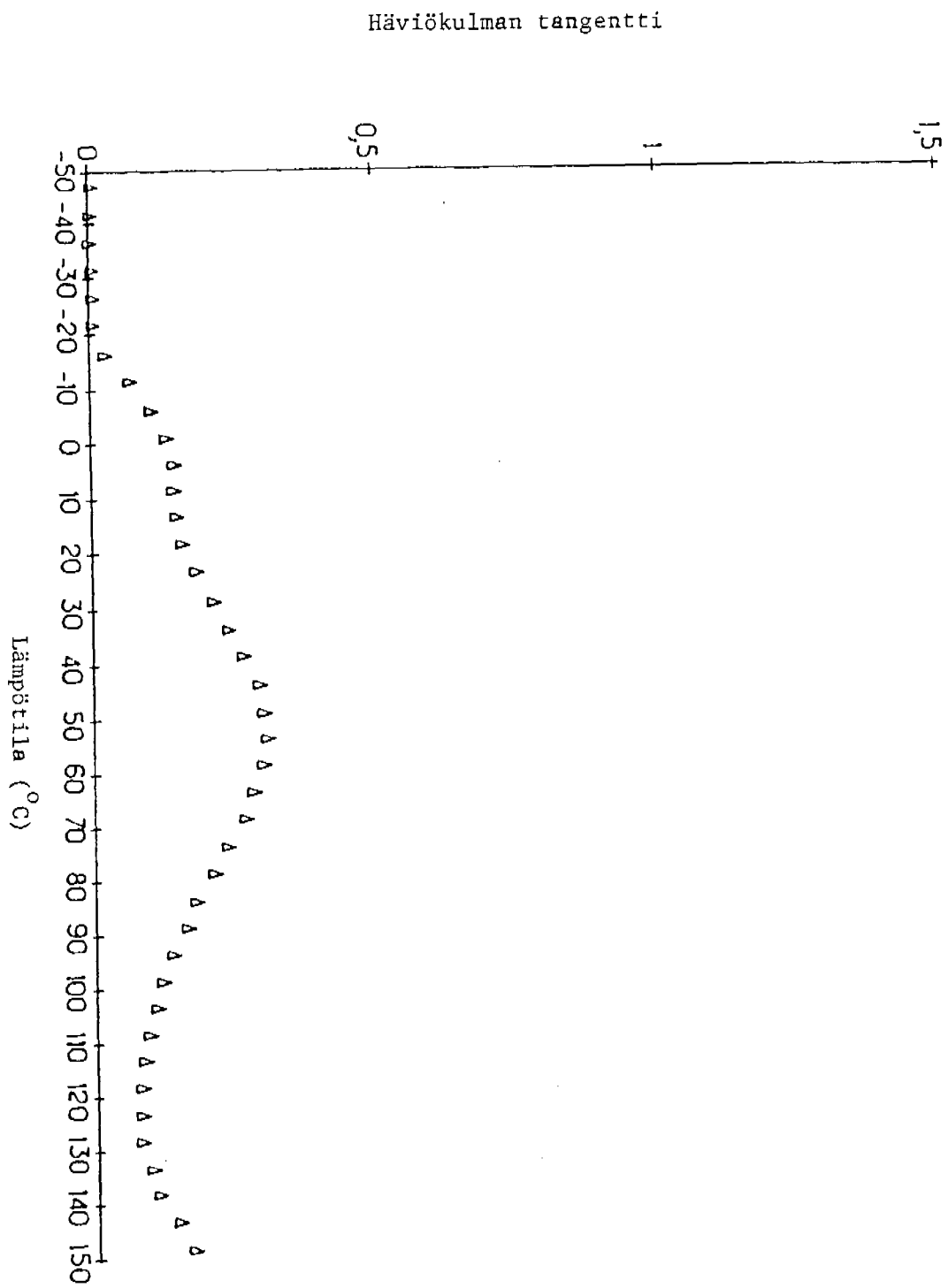


FIG. 8

Yhdiste 13: Perunatärkkelys + sitraattii/urea/sorbitoli 5/5/20

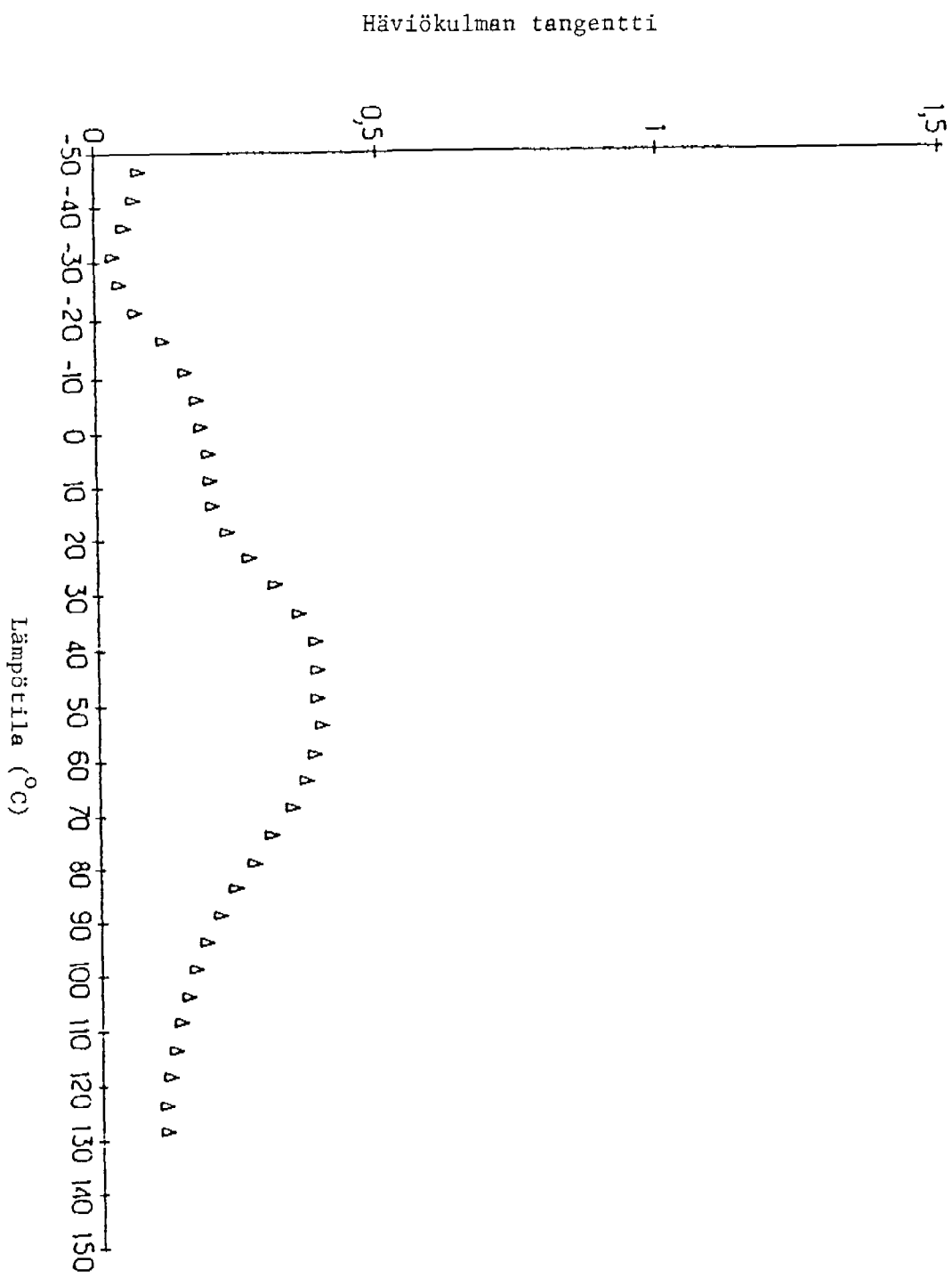


FIG.9

000000 000000

Yhdiste 14: Kationinen perunatärkkelys + laktaatti/urea/sorbitoli 5/5/20

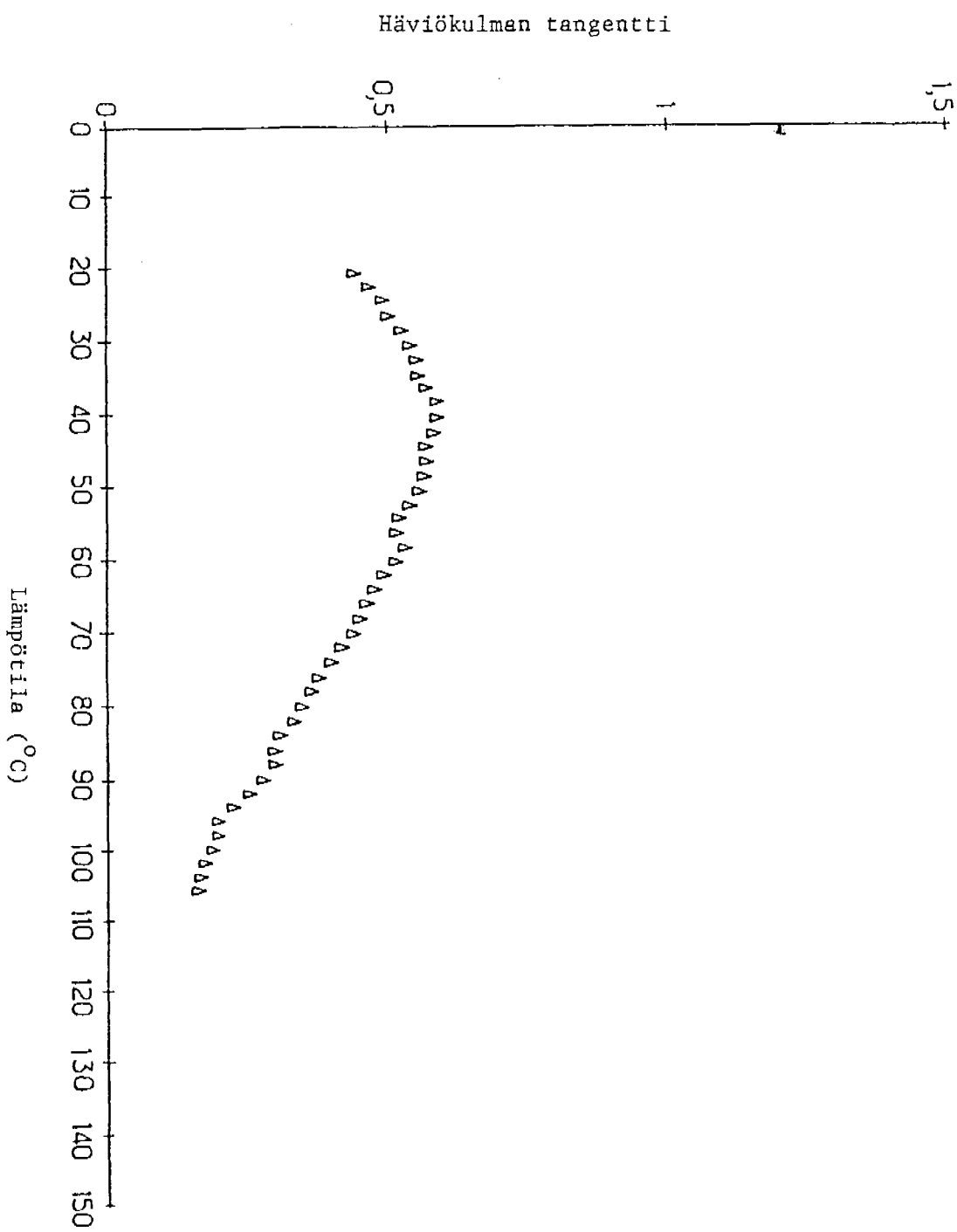


FIG.10

000000 000000

Yhdiste 15: Kationen maissitärkkelys + laktaatti/urea/sorbitoli 5/5/20

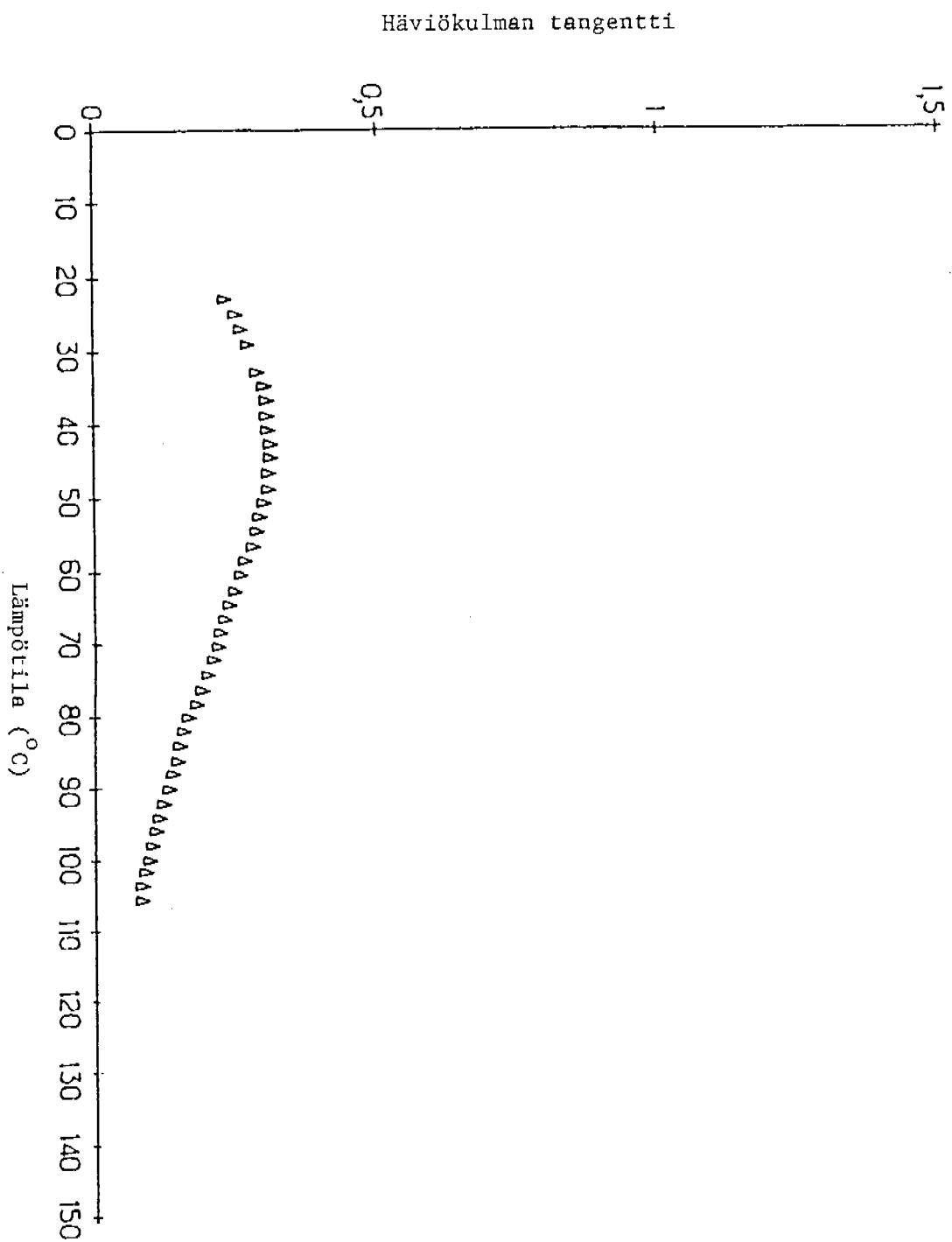


FIG.11

000000 000000

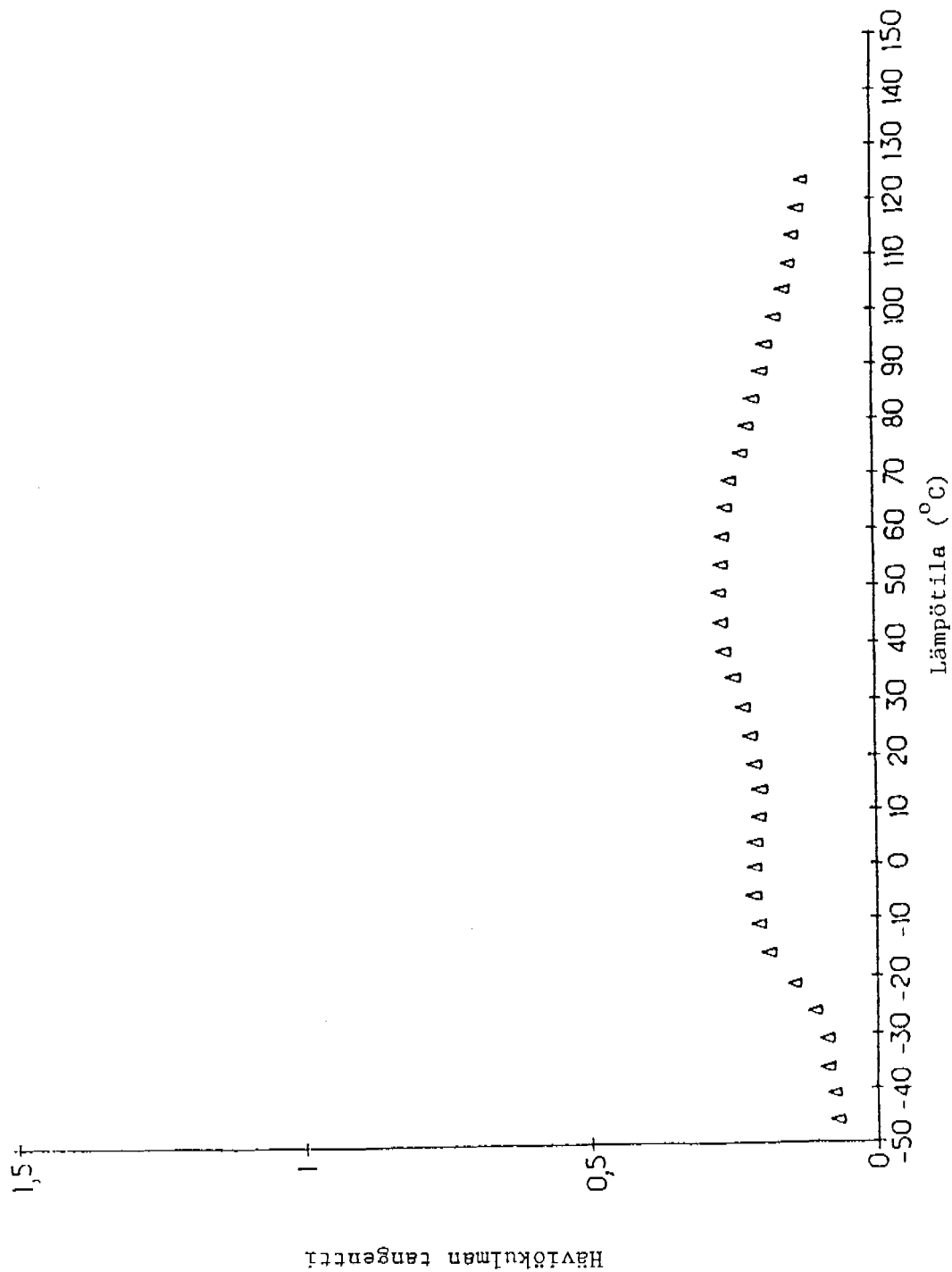


FIG.12