

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 930512 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **930512**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 3/02
C08L 23/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.02.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.02.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.08.1993**

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

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

07.02.1992 BE 9200130

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay (Société Anonyme), 33, rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dehennau, Claude, Belgium, BELGIA, (BE)

2 • Depireux, Thierry, Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Tärbeklädnad

Stärkelsebaserad komposition

Tärkkelyspitoinen koostumus

Keksinnön kohde

5 Tämän keksinnön kohteena on tärkkelyspohjainen komposiitti, joka on mahdollisesti pehmitetty ja jolla on parannetut ominaisuudet etenkin läpinäkyvyyden ja mekaanisen kestävyys suhteen, mikä johtuu konjugointiin käytetystä aineesta, joka sisältää mahdollisesti termoplastista polymeeriä.

10 Keksintö koskee myös menetelmää komposiittien valmistamiseksi keksinnön mukaisesti ja sen käyttöä.

Tekniikan taso ja teknologinen tausta

15 Tärkkelys on kiinnostava makromolekyyllilähde, koska se on uusiutuvaa fotosynteesisyklin kautta, ja sitä saadaan suuria määriä, se on biologisesti hajoavaa ja halpaa.

20 Kemiallisen ja fysikaalisen rakenteensa vuoksi tärkkelys ei ole olennaisesti termoplastista ja sitä käytetään pääasiallisesti vesipitoisissa komposiiteissa sideaineena, saostusaineena tai ruoka-aineena.

Tärkkelystä pehmittämällä ja/tai käsittelemällä sitä lämmöllä on siis yritetty muuntaa sitä sen saattamiseksi muovautuvaksi kuumana.

25 EP-patenttihakemuksessa nro A-O 304 401 (Warner Lambert Co.), ehdotetaan hajotetun tärkkelyksen käyttöä, ennen kuin suoritetaan muita toimenpiteitä, kuten suulakepuristusta tai lisätään mahdollisesti vettä, mikä tekee lopputuotteen kuumamuovattavaksi.

30 Lisäaineita, kuten polyalkyleeni-glykolia tai glyseroliasetaattia, voidaan lisätä hajotettuun tärkkelykseen.

35 EP-patenttihakemuksessa nro A-O- 282 451 (Warner Lambert Co) ehdotetaan myös hajotetun tärkkelyksen käyttöä, jonka viskositeettia on pienennetty depolymerointikatalysaattorin avulla.

Lisäaineita, kuten pehmittimiä, laimentimia tai täyteaineita voidaan sekoittaa tärkkelykseen.

Asiakirjan WO-90 10 019 (Tomka) perusteella on tunnettua suulakepuristaa termoplastista tärkkelystä tärkkelyksen, joka on ainakin osittain kiteistä, veden ja/tai muiden lisäaineiden, kuten glyseriinin seoksena (5 - 35 % koko seoksen painosta), joista jälkimmäinen alentaa seoksen sulamispistettä (ks. sivu 27, rivit 1 - 1 ja patenttivaatimus 13).

WO-patenttihakemuksen nro 90 05 161 (Tomka) perusteella tunnetaan tärkkelyksen kuumentamis- ja sekoitustekniikka muiden lisäaineiden kanssa, joilla tärkkelys saadaan sulamaan alemmassa lämpötilassa kuin sen hajoamislämpötila.

Kuitenkin näillä menetelmillä käsitelty tärkkelys jää vielä hydrofiiliseksi materiaaliksi, joka imee vettä, joka pehmittää sen ja saa sen menettämään kaikki mekaaniset ominaisuutensa. Se on pääasiallinen este tämän tuotteen käytölle suuressa mittakaavassa, vaikka sen hydrofiilinen ominaisuus on myös välttämätön sen kunnolliselle biologiselle hajoamiselle.

Tutkimukset ovat siten suuntautuneet tärkkelyksen herkkyyden vähentämiseksi vedelle lisäämällä tärkkelykseen hydrofobista yhdistettä.

EP-patenttihakemus nro 0 378 646-A (Tomka) (vastaa WO-90 00 1043:a) kuvaa hydrofiilisen polymeerin, kuten tärkkelyksen tai gelatiinin päällystämistä hydrofiilisellä kalvomaisella yhdisteellä, joka on muodostunut polyhydrok-syylikarboksyylimhaposta ja johon on mahdollisesti lisätty proteiineja, luonnollisia lipidejä, vahaa ja/tai paraffiinia.

Asiakirja "Starch based film for Degradable Agricultural Mulch" (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. vol. 1381), 1974, s. 90) kuvaa tärkkelyskalvon päällystämistä polyvinyylikloridilla (PVC) tai vinylideenikloridin ja

akrylonitriilin kopolymeerillä, kun tärkkelyskalvoon on lisätty polyvinyylialkoholia (PVA:ta) ja se on ristisilloitettu formaldehydillä.

5 Tärkkelyksen seoksia kopolymeerien kanssa on myös kuvattu seuraavissa asiakirjoissa:

- US-patentissa nro A-4 133 784 (U.S. Secretary of Agriculture) ja asiakirjassa "Composites of starch and polyethylene coacrylic acids, Complexing between polymers components, (Journal of Applied Polymeric Science, vol. 40, 10 pp. 811 - 821, 1990) mainitaan tärkkelys- sekä etyleeni- ja akryylihapon kopolymeeripohjainen (EAA) komposiittimateriaali, jota kuvataan sekä epästabiiliksi normaali-ilmakehän olosuhteissa että rajoitetun ajan kestäväksi.
- EP-patentti nro O 408 503-A (Warner Lambert Co.) kuvaa 15 komposiittimateriaalia, joka on muodostunut hajotetusta tärkkelyksestä ja etyleeni-vinyylialkoholi (EVOH) -tyyppisistä kopolymeereistä ja mahdollisesti veteen liukenevasta termoplastisesta polymeeristä.

20 Saadut tuotteet osoittautuvat kuitenkin hauraiksi ja tuhoutuvat heti valmistuksen jälkeen ja varastoinnin aikana sekä pehmenevät veden absorboituessa ja sen aiheuttaman pehmenemisen seurauksena.

Keksinnön tavoitteet

25 Keksinnön tarkoitus on saada aikaan modifioitu tärkkelyspohjainen komposiitti liittämällä mainittu polymeerinen konjugointiaine, joka antaa lämpömuovatulle tärkkelykselle paremmat ominaisuudet, erityisesti paremman läpinäkyvyyden, paremman repäisykeston ja vähäisemmän vaale-
nemisen taittamisen aikana.

30 Tämän keksinnön tarkoitus on täydentävästi saada aikaan aine, joka toimii sulauttajana tärkkelysseoksen sekoittamisessa termoplastisen polymeerin kanssa ja joka vahvistaa mainitun seoksen mekaanisia kestävyysominaisuuksia.

Keksinnön ominaispiirteet

Tärkkelykseen on aikomus lisätä polymeerejä, kuten polyolefiinejä, jotka vähentävät veden tunkeutumista luon-
 5 taisen hydrofobisuutensa takia, jotta nämä seokset kestäi-
 sivät kosteutta. Tämänäköiset seokset, erityisesti poly-
 olefiinien ja tärkkelyksen seokset ovat kuitenkin hyvin
 heterogeenisiä, sillä hyvin polaarinen tärkkelys ei sovi
 yhteen apolaarisen polyolefiinin kanssa.

Keksinnön mukaan ehdotetaan seoskomposiittia, jolla
 10 olisi paremmat läpinäkyvyys- ja mekaaniset ominaisuudet ja
 joka sisältää tärkkelystä ja polymeeriä, joka toimii va-
 littuna konjugointiaineena, joka on valittu ryhmästä, jo-
 hon kuuluvat polyolefiinit, jotka on modifioitu tärkke-
 lyksen hydroksyylifunktioiden suhteen aktiivisista kemial-
 15 lisista ryhmistä ja jolle on ominaista, että sen dynaami-
 sen kimmomoduulin G' suhde sen häviömoduuliin G'' mitattuna
 160 °C:ssa ja 0,1 rad/s frekvenssillä ($0,1 \text{ s}^{-1}$) on suurem-
 pi kuin 1,6 ja mieluiten suurempi kuin 1,7.

Tarkemmat arvot moduulien G' ja G'' mittaamisesta ja
 20 fysikaalisesta merkityksestä kerrotaan jäljempänä, kun
 kuvataan keksinnön parhaita toteuttamistapoja.

Eräässä keksinnön parhaista toteuttamistavoista
 polymeeri, joka toimii konjugointiaineena, on valittu ryh-
 25 mästä, jonka muodostavat polyolefiinit, joita on modifioi-
 tu maleiinihappoanhydridillä suoritettavalla konjugoin-
 nilla, ja etyleenikopolymeerit ja -terpolymeerit, jotka
 sisältävät yksiköitä, jotka ovat maleiinihappoanhydridi-
 johdannaisia.

Tärkkelyksen, johon on lisätty pehmitintä, erityi-
 30 sesti glyseriiniä, diglyseriiniä, polyglyseriiniä ja/tai
 sorbitolia, käyttäminen voi monissa tapauksissa osoittau-
 tua edulliseksi.

Eräässä toisessa keksinnön parhaimmista toteutta-
 mistavoista komposiitti sisältää myös termoplastista poly-

meeriä, joka on mieluiten polyolefiinia, kuten polyetyleenä.

Käytetyt tärkkelykset ovat alkuperältään luonnollisia tai peräisin kasveista. Nämä hiilihydraatit ovat muodostuneet pääasiassa amyloosista ja/tai amylopektiinistä, joita on erilaisia pitoisuuksia niiden biologisesta alkuperästä riippuen. Ne voidaan hajottaa, esihyyhdyttää tai modifioida veden ja/tai pehmittimen lisäämisen jälkeen, kuten jäljempänä on kuvattu WO-patenttiansomuksen nro 90- 10 019 (Tomka) mukaisen menetelmän mukaisesti.

Tärkkelys voi olla, esimerkiksi mitenkään rajoittamatta, normaalia maissitärkkelystä, amyloosipitoista maissitärkkelystä (Roquetten EURYLON 7^R), amylopektiinipitoista maissitärkkelystä (Roquetten Waxilys^R) vehnätärkkelystä (Roquetten Nutralys^R), perunatarkkelystä tai näiden seosta.

Keksinnön mukaisissa seoksissa käytetään mieluiten tärkkelystä, jonka amylopektiinipitoisuus on yli 70 %, jolloin saadaan läpinäkyvämpiä, värittömämpiä ja liimautumattomia tuotteita ilmakehän kosteuden kanssa kosketuksessa syntyvän veden imeytymisen jälkeen.

Keksinnön mukaisten erilaisten seoskomposiittien painoprosentit ovat vastaavasti luokkaa 20 - 80 %, mieluiten 40 - 60 % tärkkelystä, mieluiten pehmitettyä tärkkelystä, 0 - 70 %, mieluiten 30 - 50 % termoplastista polymeeriä ja 1 - 30 %, mieluiten 5 - 20 % konjugointiainetta.

Kun käytetään pehmitettyä tärkkelystä, se voi sisältää jopa 50 % pehmitintä, mieluiten kuitenkin luokkaa 5 - 40 % pehmitintä, ilmaistuna tärkkelyksen ja pehmittimen kokonaispainosuhteena.

Konjugointiaineina toimivat polymeerit, joita käytetään keksinnön mukaisissa komposiiteissa, kuten on osoitettu, ovat yhdisteitä, joissa on tärkkelyksen hydroksyy-lifunktioiden suhteen aktiivisia kemiallisia funktioita.

Nämä polymeerit ovat vähän kiteisiä ja niiden sulamispiste on alle 150 °C.

Konjugointiaineita voidaan myös käyttää termoplastisen polymeerin sekoittamisen helpottamiseksi tärkkelyksen kanssa.

Termoplastisen polymeerin, erityisesti polyolefiinin, kuten polyetyleenin lisääminen, mikä vähentää veden tunkeutumista sen luonnollisen hydrofobisuuden takia, saa aikaan seoksen, jolla on paremmat kosteudenkesto-ominaisuudet.

Kun komposiitteihin, jotka sisältävät 20 - 80 %, mieluiten 40 - 60 % pehmitettyä tärkkelystä, lisätään 10 - 70 %, mieluiten 30 - 50 % termoplastista polymeeriä ja 1 - 30 %, mieluiten 5 - 20 % sekoittumista helpottavaa ainetta, voivat myös keksinnön mukaisten tuotteiden murtovenymäominaisuudet parantua eri lämpötiloissa.

Keksintö koskee toisaalta myös menetelmää tärkkelyspohjaisen komposiitin valmistamiseksi, jossa muovauslaitteeseen syötetään mekaanista seosta, jossa on konjugointiainetta, tärkkelystä, johon on lisätty tai ei esiseostettua pehmitintä, ja mahdollisesti termoplastista polymeeriä. Muovauslaite voi olla yksisuuntainen, kaksiruuvinen suulakepuristin, joka on varustettu yhdellä tai useammalla kaasunpoistoaukolla tai sisäisellä sekoittimella, joka sulattaa seoksen. Tärkkelys voi olla erottamatta kuvattua tai ei ennen sen sekoittamista seokseen ja se voi olla pehmittimellä kostutettuna jauheena tai aikaisemman seostamisen yhteydessä pehmitettyinä granulaatteina.

Keksinnön parhaiden toteutustapojen kuvaus

Tuotteet, jotka kuuluvat keksinnön mukaisiin komposiitteihin, ovat sulia ja ne on homogenisoitu yksisuuntaisella kaksiruuvisella suulakepuristimella tai Brabender^R-laboratorioplastografin sisäisellä sekoittimella alla kuvatun esimerkin mukaisissa olosuhteissa.

Reologiset mittaukset tehdään siis 1 mm:n paksuisella levyllä kuumaprässäämällä näin valmistettuja seoksia ja kuivaamalla 70 °C:ssa vakuumissa 12 tunnin ajan.

Reologiset mittaukset osoittavat, että seokset, jotka kestävät eniten repeämistä, jotka vaalenevat vähiten taitettaessa ja jotka ovat läpinäkyvimpiä, ovat niitä, joiden dynaamisen moduulin G' , joka esittää niiden elastisuutta (shear storage modulus), suhde niiden häviömoduuliin G'' (shear loss modulus) mitattuna 160 °C:n lämpötilassa 0,1 rad/s frekvenssillä ($0,1 \text{ s}^{-1}$), on suurempi kuin 1,6 ja mieluiten suurempi kuin 1,7, ja että maleiinihappoanhydridiä sisältävän kopolymeerin tai terpolymeerin valinta on edullista.

Moduulien G' ja G'' fysikaalinen merkitys, niihin liittyvät laatumääreet ja muut niitä koskevat suureet on kuvattu asiakirjassa "Viscoelastic Properties of Polymers", J.D. Ferry, 2. painos, John Wiley & Sons, Inc. 1970 (sivut 12 - 15).

Moduulit G' ja G'' on määritetty 160 °C:ssa reometrillä, jonka avulla voidaan mitata polymeerien dynaamiset mekaaniset ominaisuudet lasimaisesta tai kidetilasta suulaan tilaan. Mittaukset sulana suoritetaan 1 - 2 mm:n paksuisista ja halkaisjaltaan 2,5 cm:n suuruisista tableteista, jotka on saatu keksinnön mukaisista komposiiteista puristetuista levyistä.

Mittauksessa määritetään 0,1 rad/s ($0,1 \text{ s}^{-1}$) frekvenssillä 160 °C:n lämpötilassa moduulit G' ja G'' keksinnön eri seoskomposiiteilla yhteisessä seospohjassa, joka sisältää 75% painosta tärkkelystä + pehmitintä ja 25 % painosta sekoitusta helpottavaa ainetta.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1 (vertailu)

38,9 g tärkkelystä sekoitetaan 13,6 g:aan glyseriiniä ja 17,5 g:aan suoraketjuista LD polyetyleenä Dowlex^R, joka on tyypiltään 4000E. Tämä seos pannaan Brabender^R la-

boratorioplastografin sisäiseen sekoittimeen, joka on kuumennettu 160 °C:n vakiolämpötilaan, ja sitten sitä sekoitetaan 10 min pyörimisnopeudella 50 krs/min. Sekoituksen loputtua sulanut massa otetaan pois. Jäähdyttämisen jälkeen osa siitä erotetaan ja prässätään prässillä joko toisaalta 0,35 mm:n paksuiseksi sen läpinäkyvyyden, homogeenisuuden ja repäisykeston määrittämiseksi, tai 1 mm:n paksuiseksi moduulien G' ja G'' määrittämiseksi Rheometrics^R:in reometrin avulla 160 °C: lämpötilassa. 0,1 s⁻¹:llä suhde G'/G'' on 1,15. Todetaan, että saatu kalvo on heterogeeninen ja repeytyy helposti.

Esimerkki 2 (vertailu)

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että LLDPE korvataan etyleeni/akryylihapo ja metakryylihapo-kopolymerillä, joka sisältää 26% akryyli- ja metakryylihapoa Escor^R, joka on tyypiltään ATX 325. Suhde G'/G'' on 1,34 ja saadut kalvot repeytyvät helposti.

Esimerkki 3 (vertailu)

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että LLDPE korvataan etyleeni/akryylihapoesteri-kopolymerillä Lotryl^R joka on tyypiltään 3400. Suhde G'/G'' on 1,27 ja kalvot ovat heterogeenisiä ja hauraita.

Esimerkki 4

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että LLDPE korvataan polyetyleenillä, johon on kytketty maleiinihapoanhydridiä, Admer^R, joka on tyypiltään L2100. Suhde G'/G'' on 1,67 ja saadut kalvot ovat homogeenisiä, kestävät repäisyä, mutta vaalenevat taittokohdasta.

Esimerkki 5 (vertailu)

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että LLDPE korvataan etyleeni/akryylihapoesteri/maleiinihapoanhydridi-kopolymerillä Lotader^R, joka on tyypiltään 3700. Suhde G'/G'' on 1,47; kalvot repeilevät ja ovat heterogeenisiä.

Esimerkki 6

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään 3410-tyyppistä Lotader^R:ia. Suhde G'/G'' on 1,71 ja kalvot ovat homogeenisiä, repeytyvät vaikeasti eivätkä vaalene taitekohdasta.

Esimerkki 7

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään 3200-tyyppistä Lotader^R:ia. Suhde G'/G'' on 2,11 ja kalvot ovat homogeenisiä, kestävät repäisyä eivätkä vaalene taitekohdista.

Esimerkki 8 (vertailu)

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään etyleeni/glysidyylietakrylaatti-kopolymeeriä Rexpearl^R, joka on tyyppiltään RA3150. Suhde G'/G'' on 1,45 ja saadut kalvot repeävät helposti ja ovat heterogeenisiä.

Esimerkki 9 (vertailu)

Tehdään kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään etyleeni/glysidyylietakrylaatti/akryylihappoesteri-kopolymeeriä Rexpearl^R, joka on tyyppiltään JS4450. Suhde G'/G'' on 1,38 ja kalvot repeytyvät ja ovat heterogeenisiä.

Esimerkki 10

Esimerkissä 7 saatu komposiitti on rakeistettua. 42 g näitä granulaatteja sekoitetaan 28 g:aan suoraketjuista LD-polyetyleeniä Dowlex^R, joka on tyyppiltään 4000E. Seosta käsitellään kuten esimerkissä 1 on kuvattu. Saadut kalvot ovat homogeenisiä, ne eivät repeydy eivätkä vaalene taitoskohdista.

Esimerkki 11

Esimerkissä 6 saatu komposiitti on rakeistettua. 42 g näistä granuloista sekoitetaan 28 g:aan suoraketjuista LD-polyetyleeniä Dowlex^R, joka on tyyppiltään 4000E. Saadut kalvot ovat homogeenisiä, ne eivät repeydy eivätkä vaalene taitoskohdista. Mitattu murtovenymä prosentteina, kun veden imeytyminen on tasaantunut, 23 °C:ssa IVSTRON-laitteella mitattuna (nopeus 100 mm/min) on 90% ja

190 °C:ssa Rheometrix^R:in venymäviskosimetrillä mitattuna (nopeusgradientti = 0,5 sek⁻¹) on 1420 %.

Esimerkki 12 (vertailu)

5 Suoritetaan sama koe kuin esimerkissä 11, paitsi että lähtökomposiitti on valmistettu esimerkissä 1. Saadut kalvot repeytyvät ja ovat heterogeenisiä. Mitattu murtovenymä prosentteina samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 11 on 41 % 23 °C:ssa ja 346 % 190 °C:ssa.

Esimerkki 13

10 34,125 g normaalia, natiivia, kuivaamatonta (12,5 % painosta vettä) maissitärkkelystä, Roquette^R:ää sekoitetaan 18,375 g:n kanssa glyseriiniä ja 17,5 g:n kanssa Lotader^R 3200. Seosta sekoitetaan ja se muutetaan esimerkissä 1 käytetyissä olosuhteissa. Suhde G'/G'' on 1,95 ja saadut kalvot ovat laadultaan samanlaisia kuin esimerkin 7 kalvoja tarkasteltaessa.

Esimerkki 14

20 22,75 g normaalia, natiiva ja kuivaamatonta (12,5 % painosta vettä) maissitärkkelystä Roquette^R:ää sekoitetaan 12,25 g:aan glyseriiniä , 28 g:aan Dowlex^R 4000E:ä ja 7 g:aan Lotader^R 3200. Seosta sekoitetaan ja se muutetaan esimerkissä 1 käytetyissä olosuhteissa. Kalvojen laatu on sama kuin esimerkissä 10.

25 Saatuja tuotteita voidaan käyttää valmistettaessa kalvoja, jotka on tarkoitettu paperiteollisuuden markkinoille tai pakkauksia, jotka ovat biologisesti hajoavaa muovimateriaalia.

Patenttivaatimukset

1. Seoskomposiitti, jolla on parannettu mekaaninen kestävyys ja joka sisältää 20 - 80 % tärkkelystä ja 1 - 70 % polymeeriä, joka toimii konjugointiaineena, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat etyleenipolymeerit, jotka on modifioitu oksastamalla maleiinihappoanhydridi ja etyleenin kopolymeerit ja terpolymeerit, jotka sisältävät yksiköitä, jotka ovat maleiinihappoanhydridijohdannaisia, t u n n e t t u siitä, että sen dynaamisen kimmomoduulin G' suhde sen häviömoduuliin G'' 160 °C:n lämpötilassa ja 0,1 rad/s ($0,1 \text{ s}^{-1}$) frekvenssillä mitattuna on suurempi kuin 1,6.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että suhde G'/G'' on suurempi kuin 1,7.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys on pehmitetty glyserolilla, diglyserolilla, polyglyserolilla, sorbitolilla ja/tai polyolilla.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että komposiitti sisältää myös termoplastista polymeeriä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että termoplastinen polymeeri on polyolefiini, kuten polyetyleni.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että käytetty tärkkelys on hajotettua, modifioitua tai esihyytelöityä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys sisältää enemmän kuin 70 paino-% amylopektiiniä.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että eri komponenttien paino-osuudet ovat:

- 40 - 60 % tärkkelystä, mieluiten pehmitetyn tärkkelyksen muodossa,

- 0 - 70 %, mieluiten 30 - 50 % termoplastista polymeeriä ja

5 - 5 - 20 % konjugointiainetta.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että käytetty pehmitetty tärkkelys sisältää jopa 50 paino-% pehmitintä, mieluiten 5 - 40 paino-% pehmitintä laskettuna tärkkelyksen ja pehmitti-
10 men kokonaispainosta.

10. Menetelmä seoskomposiitin valmistamiseksi, jolla on parannettu mekaaninen kestävyys ja joka sisältää 20 - 80 % tärkkelystä ja 1 - 70 % polymeeriä, joka toimii konjugointiaineena, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat
15 etyleenipolymeerit, jotka on modifioitu oksastamalla maleiinihappoanhydridi ja etyleenin kopolymeerit ja terpolymeerit, jotka sisältävät yksiköitä, jotka ovat maleiinihappoanhydridijohdannaisia, ja jonka komposiitin dynaamisen kimmomoduulin G' suhde sen häviömoduuliin G'' 160 °C:n
20 lämpötilassa ja 0,1 rad/s ($0,1 \text{ s}^{-1}$) frekvenssillä mitattuna on suurempi kuin 1,6, t u n n e t t u siitä, että muovauslaitteeseen syötetään seosta, joka sisältää konjugointiainetta ja tärkkelystä ja mahdollisesti termoplastista polymeeriä.

25 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muovauslaite on sisäinen sekoitin.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muovauslaite on yksisuuntainen kaksiruuvinen suulakepuristin, joka on mahdollisesti
30 varustettu kaasunpoistoaukoilla.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään seosta, joka sisältää seostettua pehmitettyä tärkkelystä ja konjugointiainetta.
35

14. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään seosta, joka sisältää natiivia, esihyytelöityä tai modifioitua tärkkelystä, pehmitintä ja konjugointiainetta.

5 15. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaisen komposiitin käyttö kalvojen valmistukseen, jotka on tarkoitettu paperiteollisuuden markkinoille tai pakkauksiin, jotka ovat biologisesti hajoavaa muovimateriaalia.

Patentkrav

1. Blandkomposit med förbättrad mekanisk hållfasthet innehållande 20 - 80 % stärkelse och 1 - 70 % av en
5 polymer som fungerar som konjugeringsmedel och som valts ur gruppen bestående av etylenpolymerer, som modifierats medelst ympning av maleinsyraanhydrid och kopolymerer och terpolymerer av etylen, vilka innehåller enheter som är maleinsyraanhydridderivat, k ä n n e t e c k n a d av
10 att förhållandet mellan dess dynamiska elasticitetsmodul G' och dess förlustmodul G'' mätt vid en temperatur på 160 °C och frekvensen 0,1 rad/s ($0,1 \text{ s}^{-1}$) är större än 1,6.

2. Komposit enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att förhållandet G'/G'' är större än
15 1,7.

3. Komposit enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsen mjukgjorts med glycerol, diglycerol, polyglycerol, sorbitol och/eller polyol.

20 4. Komposit enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att kompositen också innehåller en termoplastisk polymer.

5. Komposit enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av att den termoplastiska polymeren är
25 polyoleofin såsom polyetylen.

6. Komposit enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsen som används är sönderdelad, modifierad eller förgelatiniserad.

7. Komposit enligt något av patentkraven 1 - 6,
30 k ä n n e t e c k n a d av att stärkelsen innehåller mer än 70 vikt-% amylopektin.

8. Komposit enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att viktandelarna av de olika beståndsdelarna är:

35 - 40 - 60 % stärkelse, företrädesvis i form av mjukgjord stärkelse,

- 0 - 70 %, företrädesvis 30 - 50 % termoplastisk polymer och

- 5 - 20 % konjugeringsmedel.

9. Komposit enligt patentkrav 6, k ä n n e -
5 t e c k n a d av att den mjukgjorda stärkelsen som används innehåller upp till 50 vikt-% mjukgöringsmedel, företrädesvis 5 - 40 vikt-% mjukgöringsmedel räknat på totalvikten av stärkelse och mjukgöringsmedel.

10. Förfarande för framställning av en bland-
10 komposit med förbättrad mekanisk hållfasthet innehållande 20 - 80 % stärkelse och 1 - 70 % av en polymer som fungerar som konjugeringsmedel och som valts ur gruppen bestående av etylenpolymerer, som modifierats medelst ympning av maleinsyraanhydrid och kopolymerer och
15 terpolymerer av etylen, vilka innehåller enheter som är maleinsyraanhydridderivat, och förhållandet mellan kompositens dynamiska elasticitetsmodul G' och dess förlustmodul G'' mätt vid en temperatur på 160 °C och frekvensen 0,1 rad/s ($0,1 \text{ s}^{-1}$) är större än 1,6 k ä n -
20 n e t e c k n a t av att en formanordning matas med en blandning innehållande konjugeringsmedel och stärkelse och eventuellt termoplastisk polymer.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e -
t e c k n a t av att formanordningen är en inre blandare.

25 12. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e -
t e c k n a t av att formanordningen är en enkelriktad strängsprutmaskin med två skruvar, vilken eventuellt är försedd med öppningar för att avleda gas.

13. Förfarande enligt något av kraven 10 - 12,
30 k ä n n e t e c k n a t av att man använder en blandning som innehåller uppblandad, mjukgjord stärkelse och konjugeringsmedel.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 10 -
12, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en
35 blandning som innehåller naturlig, förgelatiniserad eller

modifierad stärkelse, mjukgöringsmedel och konjugeringsmedel.

15. Användning av kompositen enligt något av patentkraven 1 - 9 för framställning av folier som är
5 avsedda för pappersindustrimarknaden eller förpackningar som är biologiskt nedbrytbara plastmaterial.