

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 145500 B

- (21) Ansøgning nr. 4530/76 (51) Int.Cl.³ C 08 J 3/20
(22) Indleveringsdag 8. okt. 1976 C 08 K 5/04
(24) Løbedag 28. nov. 1974
(41) Alm. tilgængelig 8. okt. 1976
(44) Fremlagt 29. nov. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 6173/74
(30) Prioritet 28. nov. 1973, 55195/73, GB 7. mar. 1974, 10267/74, GB

(71) Ansøger COLOROLL LIMITED, London SW1Y 6LS, GB.

(72) Opfinder Gerald Joseph Louis Griffin, GB.

(74) Fuldmægtig Patentagentfirmaet Magnus Jensens Eftf.
-

- (54) Biologisk nedbrydeligt produkt
omfattende syntetisk harpiks og
stivelseskorn.

Opfindelsen angår et biologisk nedbrydeligt produkt omfattende en syntetisk harpiks med carbon-carbon-bindinger og naturlige stivelseskorn. Den biologiske nedbrydelighed er en nedbrydning ved indvirkning af levende mikroorganismer. Den foregår typisk i kontakt med jord.

Det biologisk nedbrydelige produkt ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Fortrinsvis omfatter produktet yderligere et autooxiderbart stof indeholdende mindst én dobbeltbinding, som i kontakt med et salt af et overgangsmetal autooxideres til dannelse af et peroxid og/eller et hydroperoxid, idet det nævnte stof er en fedtsyre, en fedtsyreester eller blandinger deraf.

Fra dansk patentansøgning nr. 2728/73 kendes et biolo-

gisk nedbrydeligt produkt omfattende en syntetisk harpiks med carbon-carbon-bindinger og naturlige stivelseskorn. For at gøre et sådant produkt egnet til efterfølgende formgivning, f.eks. ved ekstrusion eller sprøjtestøbning må stivelseskornene være helt tørre, da fugtighed vil forårsage dampdannelse under behandlingen. Denne fuldstændige tørhed er vanskelig at opretholde, og meget tørre stivelsesparkler er ubekvemme og endog farlige at håndtere og opbevare. En yderligere ulempe ved brugen af umodificerede stivelseskorn er, at disse korn er stærkt hydrofile og derfor uforligelige med organiske stoffer såsom polymere. En sådan uforligelighed afhjælpes ikke blot ved kraftig tørring af stivelseskornene.

Ifølge den foreliggende opfindelse gøres stivelseskornene hydrofobe ved kemisk kombination af overfladens OH-grupper med et stof, som er i stand til hurtig kombination med disse grupper til dannelsen af en ether eller en ester. De hydrofobe stivelseskorn har ikke noget vand, som forårsager behandlings- og opbevaringsulemper og er desuden godt forligelige med den organiske polymer, som de blandes med.

Omsætningen af siliconerne med hydroxylgrupper i stivelsen selv ved eller nær overfladen af kornene reducerer den hydrofile karakter af kornoverfladen og forøger styrken af stivelse-polymer-bindingen. Det har vist sig, at produkter omfattende en med silicon overfladebehandlet stivelse har meget tilfredsstillende fysisk styrke (krav 2).

En fordelagtig udførelsesform er som angivet i krav 3.

Når stivelsen overflademodificeres ved reaktion med isocyanatet og derefter sættes til polyethylen med lav vægtfylde, forøges trækstyrken af polyethylenet med lav vægtfylde i virkeligheden en smule. I tilfælde af polymeren med umodificerede stivelseskorn er der et betydeligt tab i trækstyrke.

Medens den biologiske nedbrydelighed har stor betydning, har man i de seneste år erkendt den økonomiske fordel ved at være i stand til at bruge stivelse til erstatning af en vis mængde af formstofmaterialet uden fysiske ulemper.

Overflademodifikationen reducerer stivelsens hydrofile karakter. Dette vil sige, at stivelsen gøres hydrofob. Således er almindelig umodificeret stivelse hydrofil og oleofob, altså uforligelig med organiske stoffer såsom formstoffer. Når overflademodifikationen gør stivelsen hydrofob, bliver stivel-

sen oleofil, altså mere forligelig med formstoffer. Den kan således uden tab af fysiske egenskaber inkorporeres i et formstofmateriale.

Nedenstående eksempler illustrerer opfindelsen.

Eksempel på præparat omfattende silicon.

1200 g majsstivelse med ca. 12% fugtighedsindhold suspenderes i 4 liter vand under stadig omrøring, og til denne suspension sættes 43,2 g af en 49 vægtprocents opløsning af et natriumalkylsiliconat. Stivelsesopslæmningens pH-værdi indstilles derefter til 8,5 ved tilsætning af fortyndet syre, og opslæmningen tørres derpå, idet den føres til et lille forstøvningstørreanlæg, som arbejder med en luftindløbstemperatur på 190°C og en luftudløbstemperatur på 60-70°C, idet det pulverformede produkt holdes i en ovn med cirkulerende varmluft ved 80°C, indtil fugtighedsindholdet er 1% eller derunder.

200 g af den overfladebehandlede stivelse, som er blevet fortørret til 0,5% fugtighedsindhold, blandes derpå med 39 g ethyloleat (fremstillet af oliesyre med et iodtal på 75-84 og en vægtfylde på 0,869-0,874) og 1 g oliesyre (med iodtal 85-90 og vægtfylde ca. 0,891) og 160 g polyethylen med vægtfylde 0,920 og smelteflydeindeks 2. Den fremkomne blanding behandles på en tovalset mølle ved 140°C. Behandlingen varer ca. 10 minutter, hvorefter man fjerner et glat cremefarvet produkt fra møllen med en tykkelse på 3 mm. Man afkøler og skærer i terninger. Dette produkt bruges som standardcharge til sammenblanding med polyethylen med vægtfylde 0,916 og smelteflydeindeks 1 i et sådant forhold, at der fås 9% stivelse i det endelige produkt.

Blandingen af standardcharge og polymer uden fyldstof sættes til en 45 mm ekstruder med enkeltskrue og med et skruekompressionsforhold på 2,5 : 1 og et forhold L : D på 20 : 1, hvor den omdannes til en blæst film under anvendelse af gængs støbe- og bobleaftrækningsudstyr med en sluttemperatur på 175°C. Produktet er en gennemskinnelig bøjelig film. Filmen har en trækstyrke på 15,2 MN/m² og en slagstyrke på 80 g ved faldlegemepróven.

De tilsvarende værdier for et produkt uden silicon er 14,4 MN/m² og 70 g.

Denne forøgelse i trækstyrken viser sig at være uafhængig af tilstedeværelsen af det autooxiderbare stof.

Eksempel på præparat omfattende isocyanat.

Man benytter:

100 vægtdele polyethylen med lav vægtfylde

10 vægtdele majsstivelse med ca. 2% vand og

0,5 vægtdele m-tolylenetriisocyanat.

Man sammensmelter ved 140°C på en tovalset mølle, granulerer og ekstruderingsblæser til dannelsen af en film med en nominal tykkelse på 50 mikrometer.

Trækstyrke, vinkelret på maskinretningen, af umodificeret polyethylen med lav vægtfylde

- 8,55 MN/m^2
standardafvigelse
0,55
antal prøveemner = 6

Trækstyrke, vinkelret på maskinretningen, af polyethylen med lav vægtfylde + 10 vægtdele pr. 100 vægtdele harpiks af majsstivelse

- 7,88 MN/m^2
standardafvigelse
0,51
antal prøveemner = 6

trækstyrke, vinkelret på maskinretningen, af polyethylen med lav vægtfylde + 10 dele pr. 100 dele harpiks af majsstivelse og 0,5 dele pr. 100 dele harpiks af m-tolylenetriisocyanat

- 8,73 MN/m^2
standardafvigelse
0,62
antal prøveemner = 6

P a t e n t k r a v.

1. Biologisk nedbrydeligt produkt omfattende en syntetisk harpiks med carbon-carbon-bindinger og naturlige stivelses-korn, k e n d e t e g n e t ved, at overfladen af stivelses-kornene er blevet modificeret ved omsætning med en forbindelse, som let reagerer med hydroxygrupper til dannelse af en ether eller en ester.

2. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen er en silicon.

3. Produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen er et isocyanat.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2728/73.