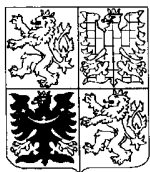


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.06.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.07.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19729269**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.01.2001**
(Věstník č. 1/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP98/03921**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/02599**

(21) Číslo dokumentu:

2000 -53

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 3/10
C 08 L 3/02
C 08 L 3/12
C 08 L 3/04
C 08 L 101/16

(71) Přihlašovatel:
AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH
& CO. KG, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:
Bengs Holger, Frankfurt am Main, DE;
Schneller Arnold, Messel, DE;
Böhm Gitte, Frankfurt am Main, DE;
Schuth Silke, Ruppach-Goldhausen, DE;
Grande Jürgen, Bad Soden, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Termoplastická směs na basi škrobu, způsob její výroby a její použití

(57) Anotace:

Termoplastické směsi na basi škrobu pro výrobu biologicky odbouratelných tvarových těles se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, připravitelné smícháním (A) 100 hmotnostních dílů libovolného nativního a/nebo chemicky modifikovaného, fermentativního, rekombinantního a/nebo biotransformací vyrobeného škrobu a/nebo derivátů uvedených škrobů, přičemž obsah vody je matematicky korigován na nulu, (B) 1 až 100 hmotnostních dílů dialdehydškrobu s oxidačním stupněm více než 30 %, který nevykazuje žádnou jodoškrbovou reakci, (C) 1 až 100 hmotnostních dílů vody, (D) nejméně jednoho změkčovadla, např. kyseliny glukonové v množství od 2 hmotnostních dílů až do poloviny součtu hmotnostních dílů (A) a (B), (E) popřípadě dalších biopolymerů např. proteinů a (F) případně až do ((A) + (B)) hmotnostních dílů dalších obvyklých přísad. Při způsobu výroby termoplastické směsi se složky (A) až (F) smísí za přívodu tepelné a mechanické energie do termoplastické směsi. Směsi se používají pro výrobu obalů pro potravinářství nebo farmaceutika.

Termoplastická směs na basi škrobu, způsob její výroby a její použití

Oblast techniky

Vynález se týká směsí, které se dají termoplasticky zpracovat na biologicky odbouratelná tvarová tělesa a které jako komponenty obsahují dialdehydškroby, škroby nebo modifikované škroby, popřípadě ještě další polymery, obzvláště biopolymery, jako proteiny, jakož i změkčovadla a popřípadě obvyklé přísady, jako jsou antioxidanty, odformovací prostředky, kluzné prostředky, barviva a podobně. Dále se vynález týká použití těchto směsí pro výrobu tvarových těles, která se mohou obzvláště použít v oblasti potravin a farmaceutik.

Dosavadní stav techniky

Se stále rostoucím uvědomováním si životního prostředí jakož i se stále se zpřísnujícími předpisy, týkajícími se odstraňování odpadů, popřípadě zhodnocování odpadů, silně vzrůstá úsilí využít biologicky odbouratelné hmoty pro výrobu tvarových těles. K tomu přistupuje to, že se více a více usiluje, tam kde je to možné, používat namísto materiálů na basi ropy obzvláště polymery na basi dorůstajících surovin. Také jsou látky na přírodní basi většinou fyziologicky neškodné.

Škroby a modifikované škroby samotné, nebo také ve směsi s jinými polymery, obzvláště biopolymery, patří k do-

růstajícím surovinám, které nabývají stále více na významu, především také pro výrobu tvarových těles, jako jsou například filmy a folie. Při tom představují pro zpracovatele řadu problémů. Aby se mohly tvarováním škroby, modifikované škroby a také směsi s jinými polymery dobře zpracovávat, je potřebné pokud možno intenzivní promíchání, to znamená homogenisace komponent, obzvláště tehdy, když se mají hmoty termoplasticky zpracovávat. Dále dochází k tomu, že směs je při tvarování dostatečně změkčená aby nebyly potřebné příliš vysoké tvarovací teploty a tím nedocházelo k rozkladu komponent. Dále by měla být tvarová tělesa nejen dobře biologicky odbouratelná, ale měla by také mít pokud možno homogenní vnitřní strukturu a dobré mechanické vlastnosti, jako je pevnost a elasticita. Obzvláště se opět pro většinu použití vyžaduje, aby byly křehkost a otěr pokud možno nepatrné. Také by mělo být změkčovací neškodné pro životní prostředí, to znamená biologicky odbouratelné a výhodně fyziologicky neškodné.

Jsou již známé některé publikace, popisující tvarovací hmoty na bázi škrobů a proteinů s dialdehydškroby jako přísadou.

V DE-OS 1470882 je například popsán způsob výroby transparentních folií pro balení potravin. Při tom se smísí 2 až 50 % proteinu a 5 až 70 % změkčovací ve vodném roztoku při teplotě 22 až 50 °C s 0,01 až 20 % hmotnostními, vztaženo na sušinu, s dialdehydpolysacharidem, například s dialdehydškrobem. Dialdehydškrob slouží k zesílení proteinu; reagují volné aminoskupiny proteinu s aldehydickými skupinami. Tento způsob je zdoluhavý a vyžaduje velmi mnoho energie, neboť při výrobě filmu se použije asi desetinasobné množství vody, vztaženo na protein, které se musí

odpařit. Kromě toho se ztužuje ve dvou stupních.

V US-PS-5 397 834 je popsána směs z 10 až 35 % hmotnostních proteinů a 65 až 70 % hmotnostních aldehydškrobu. Pro výrobu takovéto směsi se rozpustí 0,5 až 2 díly proteinu v asi 2 až 6 dílech solubilisujícího rozpouštědla, například 75% vodného roztoku ethylalkoholu. Tento roztok se potom smísí se 2 až 8 díly aldehydškrobu. Aldehydškrob má mít nízký oxidační stupeň, výhodně 10 až 20 %, aby bylo zaručeno efektivní zesítení proteinu a aldehydškrobu. Po promísení se rozpouštědlo odpaří. Tento postup vede znovu k zesíťným materiálům, které nejsou vhodné pro termoplastické další zpracování.

Směsi ze škrobu, popřípadě modifikovaného škrobu a proteinů, u kterých se rovněž používají zesíťovací činidla, mimo jiné dialdehydškroby, jsou popsány ve WO 93/19125. Také zde se jedná o materiály, které nejsou v rámci předloženého vynálezu.

V US-PS 4 220 264 je popsána výroba tvarových těles, jako jsou filmy, z amylosy a amylosového škrobu za spolupoužití zesíťovacích činidel a kapaliny, jako je dimethylsulfoxid. Množství potřebné kapaliny činí desetinásobek až dvacetinásobek použitého škrobu. Filmy, získané podle příkladů 11 a 12, ve kterých se používá dialdehydškrob jako zesíťovací činidlo, jsou vesměs křehké.

V EP-A1-0 599 535 je konečně popsán způsob, při kterém se extrusí formují směsi, které sestávají ze škrobu a produktu odbourávání škrobu, jako je škrobový hydrolyzátní produkt, s hodnotami DE (dextrosový ekvivalent) 1 až 40, oxidovaných škrobů a pyrodextrinů. Při tom používají oxidované

škroby dávají s jodem typickou barevnou škrobovou reakci. Toto je zřetelným důkazem toho, že hydroxymethylenová skupina škrobu je oxidovaná, nebo je oxidační stupeň dialdehydškrobu pouze velmi nepatrný.

Ačkoliv je již známá celá řada způsobů a směsí pro výrobu tvarových těles, u nichž přicházejí v úvahu dialdehydškroby, existuje stále potřeba zlepšeného způsobu a zlepšených směsí, pomocí kterých by bylo možno vyrobit tvarová tělesa, která by měla dobré a zlepšené vlastnosti a která by byla mnohostanně použitelná.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je dát k dispozici směsi, které by obsahovaly dialdehydškrob a alespoň jednu další biologicky odbouratelnou komponentu na bázi škrobu nebo modifikovaného škrobu, jakož i změkčovadla, popřípadě další biopolymery, jakož i další obvyklé přísady, které by byly jednoduše a hospodárně vyrobitelné a termoplasticky zpracovatelné na tvarová tělesa s technicky využitelnými vlastnostmi, které by neměly nevýhody, které se vyskytují při zesíťování škrobových komponent, které jsou homogenní a které vedou ke tvarovým tělesům s homogenní strukturou.

Podstata vynálezu

Uvedený úkol byl vyřešen přípravou směsi na bázi škrobu pro výrobu biologicky odbouratelných tvarových těles se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, připravitelné smícháním

- (A) 100 hmotnostních dílů libovolného nativního a/nebo chemicky modifikovaného, fermentativního, rekombi-

- nantního a/nebo biotransformací vyrobeného škrobu a/nebo derivátů uvedených škrobů, přičemž obsah vody je matematicky korigován na nulu,
- (B) 1 až 100 hmotnostních dílů dialdehydškrobu s oxidačním stupněm více než 30 % , který nevykazuje žádnou jodoškovou reakci (modré zbarvení),
 - (C) 1 až 100 hmotnostních dílů vody,
 - (D) nejméně jednoho změkčovadla v množství od 2 hmotnostních dílů až do poloviny součtu hmotnostních dílů (A) a (B) ,
 - (E) popřípadě dalších biopolymerů a
 - (F) případně až do ((A) + (B)) hmotnostních dílů dalších obvyklých přísad,

přičemž mísení komponent (A) až (F) se provádí za za přívodu tepelné a mechanické energie do termoplastické směsi.

Výhodně se jako další biopolymer použijí proteiny.

Jako změkčovadla obsahuje směs podle předloženého vynálezu polyhydroxykarboxylové kyseliny, popřípadě jejich laktony, odvozené od aldosa a/nebo ketosa, výhodně kyselinu glukonovou, popřípadě laktón kyseliny glukonové.

Výhodně má dialdehydškrob oxidační stupeň 70 až 95 %, přičemž podíl dialdehydškrobu činí výhodně 60 až 95 hmotnostních dílů, obzvláště 65 až 85 hmotnostních dílů.

Směs podle předloženého vynálezu obsahuje výhodně destruktuovaný škrob, jako je například hydrolyticky odbouraný škrob.

Dále může obsahovat směs podle předloženého vynálezu

chemicky modifikovaný škrob, výhodně kationicky nebo anionicky modifikovaný škrob.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby směsi, jehož podstata spočívá v tom, že se smísí dialdehyd-škrob, škrob a/nebo modifikovaný škrob, jakož i popřípadě další biopolymery, voda a jedno nebo více změkčovadel, jakož i popřípadě další přísady, v termoplastickém stavu se homogenisují a popřípadě se část vody odstraní.

Homogenisace se výhodně provádí v extruderu ve formě taveniny.

Směsi podle předloženého vynálezu se mohou použít pro výrobu tvarových těles, výhodně pro obalové materiály pro potraviny nebo farmaceutika a obzvláště pro výrobu střívek pro uzeniny. Také se mohou používat pro kontrolované uvolňování účinných látek. Další možností použití jsou temporární povlaky pro technické předměty.

Skupina škrobů, které přicházejí v úvahu v rámci předloženého vynálezu, zahrnuje škroby získané z rostlinných surovin. K nim patří mezi jiným škroby z hlíz, jako jsou brambory, maniok, maranta, batata, ze semen jako pšenice, kukuřice, žito, rýže, ječmen, proso, oves, sorghum, z plodů jako kaštany, žaludy, fazole, hrách, jiné luštěniny, banány a rovněž z rostlinné dřevě, příkladně palmy sago.

Škroby použitelné v rámci vynálezu sestávají v podstatě z amylázy a amylopektinu v proměnlivých množstevních poměrech.

Obzvláště dobré výsledky se docilují mezi jiným se

škroby z brambor (příkladně RToffena firmy Südstarke) a kuřice (příkladně Maize Starch firmy National Starch), ale také s polyglukany, které se vyznačují perfektně lineární stavbou polymeru.

Molekulové hmotnosti škrobů, použitých podle předloženého vynálezu, se mohou měnit v širokém rozmezí. Pro termoplastické směsi podle vynálezu jsou použitelné napříkladně takové škroby, které v podstatě sestávají ze směsi amylozy a amylopektinu, s výhodou s molekulovou hmotností M_w v rozmezí mezi 5×10^4 a 1×10^7 . Výhodné jsou obzvláště polymery s dlouhým řetězcem s molekulovou hmotností M_w mezi 1×10^6 a 5×10^6 .

Obzvláště výhodné jsou dále také lineární škroby, výhodně polyglukany, obzvláště 1,4- α -D-polyglukan, s molekulovou hmotností M_w v rozmezí 5×10^2 až 1×10^5 , výhodně s molekulovou hmotností v rozmezí 1×10^2 až 5×10^4 .

Vedle tvarovacích hmot na basi škrobů přírodního přirozeného původu se mohou používat podle předloženého vynálezu také takové termoplastické směsi nebo tvarovací hmoty se škroby, které jsou chemicky modifikovány, získány fermentačně, jsou rekombinantního původu nebo byly získány biotransformací (také pomocí biokatalysy). Jako synonymum pro výraz "biotransformace" se používá také výraz "biokatalysa".

Jako "chemicky modifikované škroby" se podle předloženého vynálezu rozumí takové škroby, u nichž byly chemickou cestou změněny vlastnosti ve srovnání s přirozenými vlastnostmi. Toho se v podstatě dosahuje reakcemi analogickými polymeraci, při nichž se škrob zpracovává s mono-, bi- nebo polyfunkčními reagensy, případně oxidačními prostředky.

Přítom s výhodou reagují hydroxyskupiny polyglukanu škrobu etherifikací, esterifikací nebo selektivní oxidací. Další možnost spočívá v modifikaci, která spočívá v radikálově iniciované roubované kopolymeraci kopolymerovatelných nenasyčených monomerů na škrobový řetězec.

Ke zvláštním chemicky modifikovaným škrobům patří mezi jiným estery škrobu, jako xantogenáty, acetáty, fosfáty, sulfáty a nitráty, ethery škrobu jako příkladně neionické, anionické nebo kationické ethery škrobu, oxidované škroby, jako příkladně dialdehydškrob, karboxyškrob, škroby odbourané persulfátem a obdobné látky.

"Fermentační škroby" jsou ve významu tohoto slova v rámci vynálezu škroby, které se získávají fermentačními procesy za použití organismů vyskytujících se v přírodě jako houby, řasy nebo bakterie nebo se získávají za zapojení a spoluúčasti fermentačních procesů. Příklady škrobů z fermentačních procesů zahrnují kromě dalších amylosu a amylopektin.

"Škroby rekombinantního původu" nebo "rekombinantními škroby" jsou míněny škroby, které se získávají fermentačními procesy za použití organismů nevyskytujících se v přírodě, ale za pomoci přirozených organismů modifikovaných genovými technikami, jako houby, řasy nebo bakterie nebo se získávají za zapojení a spoluúčasti fermentačních procesů. Příklady škrobů z fermentačních, genovými technikami modifikovaných, procesů jsou mimo jiné amyloza, amylopektin a polyglukany.

"Biotransformací vyrobené škroby" značí v rámci předloženého vynálezu to, že se škrob, amylosa, amylopektin nebo polyglukany vyrobí katalytickou reakcí monomerních základ-

ních stavebních prvků, všeobecně oligomerních sacharidů, obzvláště monosacharidů a disacharidů, tak, že se za specifických podmínek použije biokatalysátor (také enzym). Jako příklady škrobů z biokatalytických procesů je možno mimo jiné uvést od škrobu odvozený polyglukan a modifikované polyglukany.

Konečně je možné také za použití derivátů jednotlivých jmenovaných škrobů získat výhodné termoplastické směsi. Při tom znamenají výrazy "deriváty škrobů" nebo "škrobové deriváty" zcela obecně modifikované škroby, to znamená takové škroby, u kterých byl ke změně jejich vlastností změněn přirozený poměr amylosa/amylopektin, u kterých bylo provedeno předběžné zmazovatění, které byly podrobeny parciálnímu hydrolytickému odbourání nebo které byly chemicky derivatizovány.

K destruktuovaným škrobům, které se mohou použít v rámci předloženého vynálezu, patří takové, které byly například pomocí glycerolu tak homogenisované, že se již v rentgenové difrakci již nevyskytují žádné krystalické reflexy pod polarizačním mikroskopem již nejsou patrná škrobová zrna nebo dvoulomové regiony při tisícinásobném zvětšení. V této souvislosti se poukazuje na DE-A1-3 931 363, na jehož zveřejnění je zde výslovně brán zřetel.

Změkčovadla, používaná podle předloženého vynálezu, jsou z větší části, jako například kyselina glukonová, kyselina glukuronová, kyselina galakturonová nebo také cukrové kyseliny, komerční produkty. Obvykle se mohou získat odpovídající oxidací cukrů, patřících k uhlohydrátům. V této souvislosti se výslovně poukazuje na učebnici "Lehrbuch der Organischen Chemie, Bayer, Walther; S. Hitzel

Verlag, Stuttgart, 1991, 22. vydání, str. 431 až 432, odst. 2 .

K dalším polymerům, které se mohou spolupoužít, se počítají především proteiny, jako jsou rostlinné proteiny, například slunečnicový protein, protein ze semen bavlníku a podobně, nebo také plasmový protein, bílek a podobně.

V rámci předloženého vynálezu se může použít jedno nebo více změkčovadel. Odpovídající optimální obsah změkčovadla se řídí podle ostatních komponent a může se jednoduchým způsobem určit zvlášť pro každou směs.

V zásadě jsou v rámci vynálezu výrazy změkčení způsobující činidla, plastifikační činidla nebo elastifikační činidla rovnocenné s výrazem změkčovadla.

Použitelné jsou všechny indiferentní, s výhodou organické substance, obecně s nízkým tlakem par, které vstupují ve vzájemné fyzikální působení se složkami (A) a případně (B) nebo (E) a tvoří s nimi homogenní systém, a to bez chemické reakce, s výhodou pomocí jejich schopnosti rozpouštění a botnání, ale také i bez nich.

Složka (D) , použitá podle předloženého vynálezu, propůjčuje směsi s výhodou sníženou teplotu tuhnutí, zvýšenou schopnost tvarování, zvýšené elastické vlastnosti, sníženou tvrdost a případně zvýšenou adhesní schopnost.

Výhodná změkčovadla podle vynálezu jsou bez zápachu, bez barvy, odolná vůči světlu, chladu i teplu, pouze málo nebo vůbec hygroskopická, odolná proti vodě, nepoškozující zdraví, těžko hořlavá a pokud možno málo těkavá, s neutrální

reakcí, mísitelná s polymery a pomocnými látkami a vykazují dobré chování při gelování. Obzvláště mají vykazovat vůči složkám (A) a případně (B) snášenlivost, schopnost gelování a změkčující účinnost.

Dále mají sloučeniny použité podle vynálezu jako složka (D) vykazovat malou migraci, což je významné obzvláště pro použití tvarových těles podle vynálezu v potravinářské oblasti.

K obzvláště výhodným změkčujícím složkám (D) patří mezi jiným dimethylsulfoxid, 1,3-butandiol, glycerol, ethylenglykol, propylenglykol, diglycerid, diglykolether, formamid, N,N-dimethylformamid, N-methylformamid, dimethylacetamid, N-methylacetamid a/nebo N,N -dimethylmočovina.

Obzvláště výhodné jsou také polyalkylenoxidy, glycerolmono-, di- nebo triacetát, sorbitol nebo jiné cukerné alkoholy, jako erythritol, cukerné kyseliny jako je kyselina glukonová, polyhydroxykarboxylové kyseliny, sacharidy jako glukóza, fruktoza nebo sacharoza a rovněž kyselina citronová a její deriváty.

Komponenta (E) je obsažena ve směsi podle vynálezu jako podstatná složka. Může se zde jednat o jednu nebo více látek.

K obvyklým přídatným látkám nebo aditivům patří mezi jiným plniva, kluzné prostředky, které se odlišují od změkčovadel uvedených ad (D), flexibilizační prostředky, pigmentační prostředky, barviva, prostředky k odformování a jiné.

Jako plniva jsou příkladně vhodné syntetické polymery, které jsou ve směsi téměř rozpustné, jako příkladně polymery založené na kyselině mléčné, jako ^RLacea firmy Mitsui, ^RResomer firmy Boehringer Ingelheim, a další polymery založené na kyselině mléčné a druhově příbuzné polymery kyseliny mléčné firem Wako Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb Co., Birmingham Polymers Inc., Polysciences Inc., Purac Biochem BV, Ethicon, Cargill nebo Chronopo, přičemž je třeba mít na zřeteli, že tento přehled nemusí absolutně odpovídat úplné nabídce, nebo směsi syntetických polymerů s přírodními polymery, například Mater-Bi firmy Novamont.

Dále se navrhuje přidat nejméně jedno anorganické plnivo, jako příkladně oxid hořečnatý, oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý a podobně.

Ke zbarvování směsi jsou vhodné obvláště organické nebo anorganické pigmenty, obzvláště také takzvané pigmenty s perlovým leskem, které jsou ovšem převážně založeny na bázi silikátů a proto jsou biokompatibilní, jsou tedy zařazeny jako nezávadné pro živé organismy a v zásadě také jako jedlé a mohou se používat v množství mezi 0,001 a 10 hmotnostních dílů.

Ke zlepšení vlastnosti tečení jsou vhodné obzvláště živočišné nebo rostlinné tuky a/nebo lecitin, které se používají s výhodou v hydrogenované formě, přičemž tyto tuky a jiné deriváty mastných kyselin vykazují s výhodou teplotu tání vyšší než 50 °C.

Dialdehydškroby, používané v rámci předloženého vynálezu, se získají oxidací škrobu. Při tom se C2-C3-vazba v opakujících se jednotkách, tedy glykosových stavebních

jednotkách, odštěpí a oxiduje se vždy na jednu aldehydovou skupinu. Oxidační stupeň dialdehydškrobu popisuje procentuální podíl tímto způsobem otevřených glukosových jednotek k celkovému počtu přítomných glukosových jednotek, to znamená, že oxidační stupeň (oxidované glukosové opakuující se jednotky ve škrobu : suma glukosových jednotek ve škrobu, otevřených a neotevřených) se násobí stem.

Způsoby výroby jsou mimo jiné popsány ve WO 95/12619 a v publikaci Starch Production Technology, J. A. Radley (Hrsg.), Appl. Sci. Barking (1976), str. 426 a další.

Je obzvláště překvapivé, že podle předloženého vynálezu jsou dostupná tvarová tělesa, která mají nejen homogenní strukturu, ale také zvýšenou odolnost vůči vodě při současně dobré elasticitě. Tvarová tělesa nevykazují žádnou nebo pouze malou podřadnou křehkost. Směsi se dají bez problémů termoplasticky zpracovávat, například extrusí nebo metodami vstřikovacího lití. Jsou fyziologicky neškodné a mohou se tedy dostávat do bezprostředního styku s potravinami.

Termoplastické formovací hmoty podle vynálezu je možno zpracovávat známými zpracovatelskými způsoby na výrobky. Tak mohou být příkladně v prvním kroku granulovány nebo peletizovány.

Předmětem vynálezu je tedy také granulát, který se získá extrusí a peletizací termoplastických směsí podle vynálezu.

Kromě toho se mohou získat buď přímo nebo také opakovaným termoplastickým zpracováním granulátu s termoplastickým

chováním biologicky dobře odbouratelné tvarové díly nebo folie se zlepšenými vlastnostmi, výhodně se zlepšenými mechanickými vlastnostmi.

Konečně patří k vynálezu obzvláště také použití termoplastických směsí k výrobě tvarových dílů nebo folií.

Celkem pokrývají výrobky podle vynálezu množství uživatelských možností. K nim patří mezi jiným lepicí adheziva pro papír a lepenku, tvarová tělesa, která se vyrábějí vstřikovým litím, především tyče, trubky, lahve, kapsle, granuláty, přídavné látky pro potraviny, filmy, jako potahy nebo jako samostatné filmy, také lamináty, především folie, obalové materiály, sáčky, retardační materiály ke kontrolovanému uvolňování účinných látek obecně, obzvláště farmak, pesticidů nebo jiných účinných látek používaných v zemědělství, hnojiv, vonných látek a tak dále. Přitom může docházet k uvolňování aktivní látky z filmů, folií, výlisků, částic, mikročástic, tyčinek nebo jiných extrudátů nebo jiných tvarových těles.

Dalším výhodným využitím jsou obaly pro potraviny, obzvláště obaly na uzeniny a sýry, absorbéry a pudry.

V jedné zvláštní formě provedení se používají termoplastické směsi podle vynálezu k výrobě tvarových těles ke kontrolovatelnému uvolňování účinných látek, jako příkladně tablety nebo dražé.

Další účelné a obzvláště vhodné použití termoplastických směsí podle vynálezu se týká výroby tvarových těles, která jsou vhodná k výrobě masivních tvarových těles, dutých těles nebo jejich kombinací.

Ještě jedno vynikající užití termoplastických směsí podle vynálezu spočívá ve výrobě folií pro použití v zemědělství.

Další významné užití vynálezu je používání termoplastických směsí podle předloženého vynálezu k výrobě folií, používaných v oblasti potravin.

Zvláštní použití termoplastických směsí podle předloženého vynálezu spočívá ve výrobě folií k použití jako obaly potravin.

Další výhodné a příznivé použití termoplastických směsí podle předloženého vynálezu je při výrobě folií k použití jako obaly potravin, které přicházejí do úplného plošného kontaktu s potravinou.

Konečně je také obzvláště výhodné použití termoplastické směsi podle vynálezu pro ploché nebo tubulární folie k použití jako potravinářská střívka pro uzeniny a sýry.

Kromě toho je výhodné použití termoplastických směsí podle vynálezu jako temporárních ochranných filmů pro technické spotřební předměty.

Vynález je v následujícím blíže objasněn pomocí dále uvedených příkladů.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Syntesa dialdehydškrobu

162 g (1 mol) bramborového škrobu (Toffena firmy Südstärke) se suspenduje ve 2 l vody a umístí se do pětilitrové reakční nádoby s míchadlem, načež se přidá 10,7 g (0,05 mol) jodistanu sodného (například Aldrich). Reakční směs se okyselí na hodnotu pH 3 až 4 a roztok, který se po krátké době získá, se míchá další hodinu při teplotě místnosti. Vytvořený oxidovaný škrob se separuje srážením ze směsi ethylalkoholu a vody a ve vakuu se usuší při teplotě asi 40 °C . S ohledem na použité oxidační činidlo a odpovídající reakční rovnici

$$(1 \text{ CHOH-CHOH} + 1 \text{ JO}_4 = 1 \text{ CHO-CHO} + 1 \text{ JO}_3 + 1 \text{ H}_2\text{O})$$

se dosáhne oxidačního stupně 5 % .

P ř í k l a d 2

Syntesa dialdehydškrobu za katalytických podmínek

Při elektrochemickém procesu podle WO 97/12619 se při výrobě různých oxidačních stupňů, to znamená různých dialdehydškrobů, používají katalytická množství jodistanu. Odpovídající aparatura a pracovní postup jsou vyčerpávajícím způsobem popsány ve WO 95/12619 . Dosáhne se oxidačního stupně v závislosti na reakční době v rozmezí 30 až 85 %.

P ř í k l a d 3

Výroba termoplasticky zpracovatelné směsi ze škrobu a dialdehydškrobu pomocí hnětacího agregátu

Použije se komerční hnětací agregát (Brabender Kne-ter), který se vyhřeje na teplotu 100 °C a dá se do něj za provozního stavu 30 g bramborového škrobu (Toffena firmy Südstarke) a 3 g dialdehydškrobu (oxidační stupeň asi 90 %, firma Aldrich). Potom se přidá 15 g vody a polymer se homogenisuje po dobu asi 3 minut, načež se přidá 9 g glycerolu. Po dalších 3 minutách se najednou přidá 0,3 g glyoxalu (40% roztok) a po dalších 2 minutách se pokus ukončí. Termoplastická hmota se ihned vyjme. Jedná se o homogenní produkt. Z tohoto materiálu vyrobené filmy po procesu lisování jsou transparentní, velmi homogenní a vyznačují se vysokou flexibilitou.

P ř í k l a d 4

Výroba termoplasticky zpracovatelné směsi ze škrobu a dialdehydškrobu pomocí hnětacího agregátu

Postupuje se stejně jako je popsáno v příkladě 3, přičemž se hnětací agregát vyhřeje na teplotu 100 °C a dá se do něj za provozního stavu 50 g kukuřičného škrobu (Maize Starch firmy National Starch) a 2,5 g dialdehydškrobu (oxidační stupeň asi 90 %, firma Aldrich). Potom se přidá 25 g vody a polymer se homogenisuje po dobu asi 3 minut, načež se přidá 15 g glycerolu. Po dalších 3 minutách se najednou přidá 0,5 g glyoxalu (40% roztok) a po dalších 2 minutách se pokus ukončí. Termoplastická hmota se ihned vyjme. Jedná se o bílý a tvrdý produkt. Z tohoto

materiálu vyrobené filmy po procesu lisování jsou homogenní, flexibilní a transparentní až opakní.

P ř í k l a d 5

Výroba termoplasticky zpracovatelné směsi ze škrobu a dialdehydškrobu pomocí hnětacího agregátu

Postupuje se stejně jako je popsáno v příkladě 4 , přičemž se hnětací agregát vyhřeje na teplotu 100 °C a dá se do něj za provozního stavu 30 g bramborového škrobu (Toffena firmy Südstärke) a 6 g dialdehydškrobu (oxidační stupeň asi 70 %). Potom se přidá 15 g vody a polymer se homogenisuje po dobu asi 3 minut, načež se přidá 12 g glycerolu. Po dalších 2 minutách se pokus ukončí. Termoplastická hmota se ihned vyjme. Jedná se o flexibilní homogenní produkt. Z tohoto materiálu vyrobené filmy po procesu lisování jsou transparentní, velmi homogenní a flexibilní

P ř í k l a d 6

Výroba termoplasticky zpracovatelné směsi ze škrobu a dialdehydškrobu pomocí hnětacího agregátu

Postupuje se stejně jako je popsáno v příkladě 4 , přičemž se hnětací agregát vyhřeje na teplotu 100 °C a dá se do něj za provozního stavu 30 g kationického škrobu (Cato 245 firmy National Starch) a 3 g dialdehydškrobu (oxidační stupeň asi 90 %, firma Aldrich). Potom se přidá 15 g vody a polymer se homogenisuje po dobu asi 5 minut, načež se přidá 9 g glycerolu. Po dalších 5 minutách se pokus ukončí. Termoplastická hmota se ihned vyjme. Jedná se o bílý a homogenní produkt. Z tohoto materiálu vyrobené

filmy po procesu lisování jsou transparentní, lehce nažloutlé, homogenní a flexibilní a působí lehce adhesivně. Tloušťka filmu je v rozmezí $120 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$.

P ř í k l a d 7

Výroba folií pomocí lisovací techniky z termoplastických materiálů na basi škrobu

Pro zpracování termoplastických tvarovacích hmot popsaných výše se postupuje následovně. K tomu se použije běžný obchodně dodávaný lis firmy Schwabenthan (Polystat 300 S). Lis se přehřeje na teplotu 100°C . Příprava vzorku se provádí "sendvičovou technikou" mezi dvěma foliemi z teflonu, zesílenými tkaninou, mezi nimiž se pomocí asi $100 \mu\text{m}$ silného kovového rámu udržuje odstup. Asi 2 g hmoty vyrobené v hnětači při přípravě se umístí do středu spodní folie. Vzorek se temperuje po dobu 5 minut při teplotě 100°C a tlaku 1 t. Potom se vzorek lisuje po dobu 5 minut při teplotě 100°C za tlaku 10 t, což odpovídá tlaku 20 MPa. Lis se potom odtlačuje a vzorek se přenesení na jiný lis k ochlazení. Zde se jedná o vodou chlazený lis firmy Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge. Během chlazení po dobu asi 2 minuty se ustaví tlak 5 MPa.

P ř í k l a d 8

Metoda stanovení oddolnosti folií z biopolymerů a jejich směsí vůči vodě

Pro zkoušku pojímání vody a botnavosti se ze zkoušené folie vystřihnou kousky o ploše $1 \times 1 \text{ cm}$. Aby se zaručila srovnatelnost snými vzorky, je třeba dbát na to, aby se po-

užily obzvláště homogenní oblasti pro zkoušení. Dva kousky folie se zkoušejí jednou při teplotě místnosti (vodní lázeň, 20 °C , 4 h) a jednou při zvýšené teplotě (vodní lázeň, 80 °C , 2 h) . Používá se tedy následující scénář :

- a) folie 1 : vodní lázeň 20 °C 4 h
- B) folie 2 : vodní lázeň 80 °C 2 h .

Kousky folií se potom hodnotí podle odstupňované škály 0 až 5 , přičemž "0" značí úplné rozpuštění folie a "5" hodnotí stav, kdy nejsou prostým okem pozorovány žádné vlivy.

T a b u l k a I

Úplné schema vyhodnocení pro zjištění odolnosti folií z termoplastického tvarovacího materiálu, obsahujícího dialdehydškrob, vůči vodě

Číslo hodnocení	popis
0	úplné rozpuštění folie
1	folie je rozložená na malé vločky/ drobky
2	nabotnaná, měká, mléčná
3	měká, mléčná
4	prostým okem patrná změna, nenabotnaná, ne mléčná
5	žádné vnější vlivy patrné prostým okem

200100

Tabulka 11

Složení a posouzení folií z termoplastických tvarovacích hmot obsahujících dialdehydkrob

škrob	dialdehyd- škrob (%)	voda (%)	glycerol (%)	glyoxal (%)	stav folie	A*	B*
brambory	10	50	50	0	měkká, elastická, průsvitná	5	2
brambory	10	50	50	10	měkká, elastická, transparentní, lehce lepivá	4	1 - 2
brambory	30	50	50	0	měkká, flexibilní, popraskaná, stabilní	5	1
brambory	30	50	50	10	měkká, flexibilní	5	1 - 2
kukuřice	10	30	15	0	hnědá, popraskaná, nalepená nejprve na PTFE-folii	5	2 - 3
kukuřice	30	30	15	0	měkká, flexibilní, stabilní, hnědá	5	3
kukuřice	30	30	15	10	měkká, flexibilní, stabilní, hnědá	5	3

Vysvětlivky k tabulce II :

Jako bramborový škrob byl použit škrob značky Toffena firmy Südstärke.

Jako kukuřičný škrob byl použit škrob značky Maize Starch firmy National Starch.

Údaje o glyoxalu se týkají údajů v hmotnostních procentech 40% vodného roztoku.

A* hodnocení odolnosti vůči vodě po 4 h při teplotě místnosti

B* hodnocení odolnosti vůči vodě po 2 h při teplotě 80 °C.

P ř í k l a d 9 (srovnávací)

Termoplastická tvarovací hmota bez dialdehydškrobu se vyrobí podle příkladu 3 a následujících a z nich zformované folie podle popisu v příkladě 7 .

T a b u l k a III

Složení a hodnocení folií z termoplastických tvarovacích hmot bez dialdehydškrobu

Škrob	dialdehyd- škrob (%)	voda (%)	glycerol (%)	glyoxal* (%)	A*	B*
brambory	0	50	50	0	2	1
brambory	0	50	50	10	2-3	1
kukuřice	0	50	15	0	0-1	0-1
kukuřice	0	30	15	10	1	0-1

Vysvětlivky k tabulce III :

Jako bramborový škrob byl použit škrob značky Toffena firmy Südstarke.

Jako kukuřičný škrob byl použit škrob značky Maize Starch firmy National Starch.

Údaje o glyoxalu se týkají údajů v hmotnostních procentech 40% vodného roztoku.

P ř í k l a d 10

Výroba termoplastické škrobové směsi z bramborového škrobu a dialdehydškrobu

K 1 kg bramborového škrobu (bramborová moučka například značky ToffenaTM firmy Südstarke) a 100 g dialdehydškrobu (firmy Aldrich, oxidační stupeň asi 90 %) se přidá směs 300 g glycerolu a 1 g glyoxalu (40% roztok). Tato směs se míchá manuálně za zachování bezpečnostních předpisů. Tímto způsobem vyrobená směs se může přímo použít k dalšímu zpracování na extruderu.

Pokus probíhá ve dvoušnekovém extruderu (Haake Rheomex PTW 25/28p). Použité šneky jsou šneky se standardním provedením konické varianty. Extruder je opatřen čtyřmi volitelně říditelnými topnými elementy. Teplota zpracování činí ve všech čtyřech zónách 140 °C. Průběh teploty je zaznamenáván on-line pomocí běžně dodávaného software. Po asi 10 až 20 minutách jsou první teploty zpracování ve všech čtyřech zónách 120 °C ± 5 °C . Teplota hmoty v trysce je průměrně 10 °C nad teplotou topných prvků. Počet otáček je 25/minuta. Výstup extrudátu se děje takzvanou širokoštěrbinovou tryskou s rozměry 100 mm šíře

a 0,2 mm výšky (výškově regulovatelná mezi 0,2 mm a 1,0 mm).

Extruder se provozuje silně předávkovaný, to znamená na vstupu je substance k dispozici v dostatečném množství. Navíc se trvalý přísun zajišťuje pomocí tlačného zařízení. Je třeba dbát toho, aby přísun látky probíhal pokud možno rovnoměrně. Tlačné zařízení je z plastu (případně dřeva) s vysokou odolností, aby se vyloučil otěr kovu odpovídajícího nástroje.

Po době náběhu asi 10 minut vystupuje extrudát z trysky zprvu mléčně zakalený. Zpočátku je extrudovaný film velmi flexibilní. Po krátké době film na vzduchu ztuhne. Dále se pak dopravuje následně zařazeným transportním pásem. Při výskytu chybných míst může dojít k odlomení extrudovaného pásu. Extrudovaný film je v horkém stavu tažitelný, tato vlastnost však v průběhu chlazení zřetelně klesá.

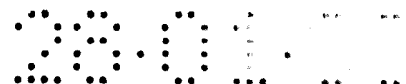
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Termoplastická směs na basi škrobu pro výrobu biologicky odbouratelných tvarových těles se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, připravitelná smícháním
- (A) 100 hmotnostních dílů libovolného nativního a/nebo chemicky modifikovaného, fermentativního, rekombinantního a/nebo biotransformací vyrobeného škrobu a/nebo derivátů uvedených škrobů, přičemž obsah vody je matematicky korigován na nulu,
 - (B) 1 až 100 hmotnostních dílů dialdehydškrobu s oxidačním stupněm více než 30 % , který nevykazuje žádnou jodoškrobovou reakci,
 - (C) 1 až 100 hmotnostních dílů vody,
 - (D) nejméně jednoho změkčovadla v množství od 2 hmotnostních dílů až do poloviny součtu hmotnostních dílů (A) a (B) ,
 - (E) popřípadě dalších biopolymerů a
 - (F) případně až do ((A) + (B)) hmotnostních dílů dalších obvyklých přísad,

přičemž mísení komponent (A) až (F) se provádí za za přívodu tepelné a mechanické energie do termoplastické směsi.

2. Směs podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako další biopolymer obsahuje proteiny.

3. Směs podle nároku 1 nebo 2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako změkčovadlo



obsahuje polyhydroxykarboxylové kyseliny, popřípadě jejich laktony, odvozené od aldosa/nebo ketosa.

4. Směs podle nároku 3 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako změkčovaadlo obsahuje kyselinu glukonovou, popřípadě lakton kyseliny glukonové.
5. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že dialdehydškrob má oxidační stupeň 70 až 95 % .
6. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že podíl dialdehydškrobu činí 60 až 95 hmotnostních dílů, výhodně 65 až 85 hmotnostních dílů.
7. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje destrukturovaný škrob.
8. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje hydrolytický odbouraný škrob.
9. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje chemicky modifikovaný škrob.
10. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6 a 9 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje kationicky nebo anionicky modifikovaný škrob.

11. Způsob výroby směsí podle jednoho nebo více z nároků 1 až 10 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se smísí dialdehyd-škrob, škrob a/nebo modifikovaný škrob, jakož i popřípadě další biopolymery, voda a jedno nebo více změkčovadel, jakož i popřípadě další přísady, v termoplastickém stavu se homogenisují a popřípadě se část vody odstraní.
12. Způsob podle nároku 10 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se homogenisace provádí v extruderu.
13. Způsob podle nároku 10 nebo 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se homogenisace provádí v tavenině.
14. Použití směsí podle alespoň jednoho z nároků 1 až 14 pro výrobu tvarových těles.
15. Použití podle nároku 14 pro výrobu obalů pro potraviny nebo farmaceutika.
16. Použití podle nároku 10 pro výrobu střívek pro uzeniny.
17. Použití podle nároku 14 pro výrobu tvarových těles pro kontrolované uvolňování účinných látek.
18. Použití podle nároku 14 pro výrobu temporárních povlaků pro technické předměty.