

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 782826 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **782826**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.09.1978**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.09.1978**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.03.1979**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

16.09.1977 GB 3877277

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • COLOROLL LTD, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • GRIFFIN GERALD JOSEPH LOUIS, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

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

Plastbaserade blandningar

Coloroll Limited, 54 Jermyn Street, Lontoo SW1Y 6LS, Englanti.

Muovipohjaiset seokset - Plastbaserade blandningar

Tässä keksinnössä on kysymys muoveja, toisin sanoen synteettisiä polymeerejä sekä orgaanisia biologisesti hajoavia täyteaineita erityisesti luonnon tärkkelysrakeita sisältävistä seoksista. Esi-merkkejä sellaisista seoksista on julkaistu Yhdistyneen Kuningaskunnan patenttiselostuksissa N:o 1,485,833 ja 1,487,050.

Kyseinen keksintö kohdistuu muodostelman täyteaineosan liittämiseen. Koska keksinnön tärkeimpänä, sovellutuksena on muoveihin ja luonnon tärkkelysraemuodostelmiin perustuvat seokset, viittaamme tästä lähin selostuksen kuvailevassa osassa täyteaineeseen tärkkelyksenä. Muiden rakeisten orgaanisten täyteaineiden kuten laktoosin käyttöä ei suljeta pois.

Olemme esittäneet tärkkelyksen yhdistämistä seoksiksi siten, että muovimateriaali sulatetaan ja siihen lisätään sitten tärkkelys erityisesti tarkoitukseen soveltuvalla laitteella, kuten kaksi telaa tai sisään rakennetun sekoittimen käsittävällä valssaimella. Koska tästä sulattamisesta ja lisäämisestä aiheutuu ylimääräinen

toimenpide ennen muoviseoksen käsittelyä lopullisessa muokkausoperaatiossa, kuten ruiskupuristuksessa kalvoksi tai putkeksi tai muottiin ruiskutuksessa, se merkitsee ylimääräistä kustannuserää koko operaatioon ja tämä ylimääräinen kustannus minimoidaankin tavallisesti tekemällä alunperin korkean tärkkelyspitoisuuden omaava sekoitus, nimeltään "perusseos" joka sittemmin laimennetaan täyteainetta sisältämättömällä polymeerillä lopullisessa muokkauksessa vähennetään siten perusseostusvaiheen läpäisevää tonnistoa.

On silloin tällöin osoittautunut mahdolliseksi lisätä rajoitettuja määriä tärkkelystä, suuruusluokkaa 1 - 2 % suoraan lopulliseen muokkausoperaatioon menevään polymeeriin, jolloin laitteen kuumennuspehmenys- ja sekoitusosa on kuumennettavaan sylinteriin sijoitettu kieräsuulakepuristin, mutta tästä aiheutuu pian sekoitus- ja dispergointiongelmia konsentraatiota nostettaessa ja luonnon tärkkelyksen kyseessä ollessa lisätyn pitoisuuden saavuttamassa 15-30 % ilmenee ylimääräinen hankaluus verrattain suurten tärkkelysrakeiden välisenä kuivakitkana.

Nyt on havaittu, että tämä jälkimmäinen ongelma voidaan ratkaista helposti sekoittamalla tärkkelykseen ennalta pieni määrä nestemäistä joka suhteessa polymeerin kanssa yhteensopivaa voiteluainetta, jolloin vähintään 30 % tärkkelystä voidaan sekoittaa suoraan, juuri ennen viimeistä muokkausta useimpiin kuumassa pehmeneviin muoveihin. Muovailtavissa oleva voiteluaine voi olla nestemäinen öljy tai nesteeksi sulatettava vaha. Tähän aineeseen viitataan tästä lähin voiteluaineena. On edelleen havaittu, että kun kuivakitka on eliminoitu kuvatulla tavalla lisäämällä voiteluainetta, kuivan luonnon tärkkelyksen sinänsä erittäin helppo dispergointuminen sulatettuihin polymeereihin, mikä johtuu hyvin hienojen hiukkasten lähes täydellisestä puuttumisesta, saadaan tapahtumaan vieläkin paremmin.

Niinikään keksinnön mukaisesti tärkkelys muokataan ennalta voiteluainetta käyttäen erillisiksi hiukkasiksi tai rakeiksi, mitkä hiukkaset tai rakeet sitten sekoitetaan muoviin ennen viimeistä muokkausta. Tämä on erityisen hyödyllistä silloin, kun tärkkelysrakeet on saatettu vettä hylkiviksi Yhdistyneen Kuningaskunnan patentin n:o 1,487,050 ohjeen mukaisesti. Sellaisia rakeita on hankala käsitellä ja varastoida raakatilassaan ja kyseinen keksintö mahdollistaa vettä hylkivän tärkkelyksen käyttämisen konvert-

tereissä ja suulakepuristimissa hiukkasina tai rakeina, jotka on saatu sekoittamalla tärkkelystä ja voiteluainetta.

Edelleen erään keksinnön toisen näkökohdan mukaisesti on havaittu olevan mahdollista käyttää tärkkelystä väliaineena lisättäessä muoviseoksiin monenlaisia modifiointiaineita kuten tulta piddättäviä aineita, savua vähentäviä aineita, lannoitteita, viljavinteita, kuten nitraatteja ja fosfaatteja sekä hyönteisten torjunta-aineita ja sen kaltaisia. On välttämätöntä, että nämä lisäaineet liukenevat liuottimeen, joka ei liuota tärkkelysrakeita, jolloin on mahdollista päällystää tärkkelysrakeet riittävän tasaisella lisäainekerroksella sekoittamalla lisäaine sopivaan pitoisuuteen laimennettuna tärkkelysmateriaalin kanssa, minkä jälkeen seuraa kuivausvaihe liuottimen poistamiseksi. Tämä kuivaus voidaan mukavasti suorittaa tunnetulla spray-kuivausmenetelmällä tai sekoitus- ja kuivausoperaatiot voidaan yhdistää siten, että lisäaineliuos viehdään tärkkelykseen, jota pidetään nestemäisessä muodossa kuivausvaikutuksen aikaan saamiseksi sopivassa lämpötilassa olevalla kaasuvirralla.

Seuraavat esimerkit kuvaavat näitä kyseisen keksinnön kahta näkökohtaa:

Esimerkki 1

Vertailevia testejä, joissa verrataan tärkkelys/muoviseoksen suulakepuristusominaisuuksia käytettäessä voiteluainetta sekä ilman sitä

Luonnon maissitärkkelysrakeita ja polyetyleenirakeita, polyetyleenin sulavirtausindeksin ollessa 2 ja tiheyden 0,918, pantiin kuivaseoksena syöttökartioon suulakepuristinkoneeseen, jonka ruuvien halkaisija oli 45 mm ja L:D suhde 20:1. Ruuvi oli normaali kolmijakoinen kierresyvyydeltään pienenevä polyetyleenin pursottamiseen suunniteltu ruuvi, ja koneen lämpötila- ja nopeussäädöt olivat myös polyetyleenin pursottamiseen sopivat. Tärkkelyspitoisuuden ollessa 25 paino-% tärkkelyksen kitka aiheutti paljon melua ja tuote oli ilmeisen epätäydellisesti sekoittunut ja siinä oli paljon palaneita ja värivikaisia tärkkelyshiukkasia. Kun tämä operaatio toistettiin käyttäen kyseisen keksinnön tekniikkaa, mutta käyttäen tärkkelystä, johon oli ennalta kylmänä sekoitettu 10 % etyylioleaattia, erästä öljymäistä ainetta, laskettuna tärkkelyksen painosta

yhdessä 4 %:n kanssa erästä toista öljymäistä ainetta, kalsiumstearaattia tärkkelyksen painosta laskettuna, jolloin pursotusoperaatio tapahtui normaalisti antaen tasaisen ja yhtenäisen tuotteen ilman värivikoja. Etyylioleaatti on itsestään hapettuva aine, kuten patenttiselostuksistamme N:o 1,485,833 ja N:o 1,487,050 käy selville. Tärkkelysrakeet voivat olla käsittelemättömiä, mutta on suositeltavaa, että ne modifioidaan pinnaltaan (saatetaan vettä hylkiviksi) antamalla niiden reagoida yhdisteen kanssa, joka helposti reagoi hydroksyyli-ryhmien kanssa muodostaen esterin tai eetterin. Tämä käy patentin N:o 1,487,050 ohjeiden mukaisesti.

Esimerkki 2

400 g voiteluainetta, puhdistettua parafiinivahaa, jonka sulamisväli on 50-55°C, sulatettiin kattilassa vesihauteella ja pidettiin sitä noin 10°C sen sulamispistettä korkeammassa lämpötilassa. 600 g alle 1 %:in kosteuspitoisuuteen kuivattua ja 70°C:een esikuumennettua maissitärkkelystä lisättiin tasaisesti sekoittaen samalla massaa hidasnoupeuksisella sekoittajalla. Kun kaikki tärkkelys oli dispergoitunut ja kokkareet ja kasaumat olivat hävinneet, saatu juokseva tahna kaadettiin matalille metallilautasille ja sen annettiin jäähtyä ja jähmettyä noin 3 mm:n paksuisiksi kerroksiksi, jotka sitten murrettiin pieniksi palasiksi ja seulottiin 4 mm:n nelikulmaisilla lävillä varustetulla seulalla saaden yhdenmukaisia hiukkasia tai rakeita. Sekoitettuna matalatiheyksiseen polyetyleniin, jonka tiheys on 0,912 ja sulavirtausindeksi 2, suhteessa 8,33 paino-osaa tärkkelyskonsentraattia 91,67 paino-osaan polyetyleeninä nämä hiukkaset voitiin syöttää tavanomaisen kalvopuhalluspuristuskoneen (ruuvin halkaisija 45 mm, L:D suhde 20:1, valmistaja Samfor Limited, Ranska) syöttökartioon ja muokata paksuudeltaan 50 mikrometrin muovikalvoksi, jossa tärkkelyksen voitiin nähdä olevan tasaisesti jakautunut sen pitoisuuden ollessa 5 paino-%.

Esimerkki 3

400 g puhdistettua parafiinivahaa, jonka sulamisväli on 50 - 55°C sulatettiin kattilassa vesihauteella ja pidettiin sitä noin 10°C sen sulamispistettä korkeammassa lämpötilassa. 600 g lämmintä kuivaa vettä hylkivää maissitärkkelystä (valmistettu brittiläisessä patenttiselostuksessa N:o 1,487,050 kuvatulla tavalla) sekoitettiin sitten juoksevaan vahaan hidasnoupeuksisella

sekoittajalla, mitä seurasi 50 g iso-oktyylioleaattia, 50 g kalsiumoksidia, jonka hiukkaskoko on 5 mikrometriä tai alle, sekä 200 g rutiilia, titaanidioksidia. Saatu juokseva tahna puhdistettiin kuljettamalla se Pascall & Co.:n valmistaman 9" x 3" kolminkertaisen valssaimen läpi telojen lämpötilan ollessa 60°C ja tuote koottiin matalille tarjottimille, missä sen annettiin jäähtyä ja jähmettyä noin 3 mm:n paksuisiksi levyiksi, jotka sen jälkeen murrettiin pieniksi palasiksi ja seulottiin 4 mm:n seulalla. Seulotut hiukkaset tai rakeet sekoitettiin matalatiheyksiseen polyetyleeniin, jonka tiheys oli 0,912 ja MFI (sulavirtausindeksi) 2, suhteessa 11 paino-osaa rakeita 89 paino-osaan polyetyleeninä ennen esimerkissä 2 kuvatun kaltaista pusertamista ja näin saatiin valkea tasainen 50 mikrometriä paksu kalvo, joka sisälsi 6 % tärkkelystä, 2 % pigmenttiä, 0,6 % itsestään hapettuvaa oleiiniestieriä ja 0,5 % kalsiumoksidikuivausainetta.

Esimerkki 4

600 g brittiläisessä patentissa N:o 1,487,050 kuvatulla tavalla valmistettua vettä hylkivää tärkkelystä pantiin suurinopeuksiseen Henschel AG:n valmistamaan fluidisointisekoittimeen, jonka sekoituskammion käyttötilavuus on noin 20 litraa. Sekoittimeen pantiin myös 50 g iso-oktyylioleaattia, 50 g kalsiumoksidijauhetta, jonka hiukkaskoko on 50 mikrometriä tai alle, sekä 150 g karkeaksi jauhettua parafiinivahaa, jonka sulamisväli on 50-55°C. Sekoitinta käytettiin huippunopeudella kunnes vaha sulii ja sitten alemmalla nopeudella antaen lämpötilan pudota noin 40°C:seen, jolloin sekoitus voitiin poistaa lämpimänä kuivana jauheena, joka taas saatettiin syöttää Manesty & Co.:n valmistamaan yksimeistiseen tabletintekokoneeseen. Tabletintekokoneesta saatu tuote oli pienten kiinteiden yhdenmukaisten tablettien muodossa (pillereinä tai rakeina), jotka mitoiltaan vastaavat totuttuja muovirakeita. Tärkkelyskonsentraattirakeita sekoitettiin polyetyleeniin sellaisessa suhteessa, että tärkkelyksen pitoisuus oli 6 % lopullisen tuotteen painosta, ja seos muokattiin muovikalvoksi kuten edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 5

Esimerkissä 4 kuvatulla tavalla suurinopeuksisella sekoittimella dispergoitu ja lämpimänä poistettu, lämmin tärkkelyksen, iso-oktyylioleaatin, kalsiumoksidin ja vahan seos siirrettiin Manesty

Co.: valmistamaan 'Rotogran'-merkkiseen heiluritangoilla toimiivaan rakeistuskoneeseen, jossa liikkuvat terästangot painoivat sen karkean seulan läpi. Tuote oli karkea-rakeinen jauhe, joka voitiin sekoittaa matalatiheyksiseen polyetyleeniin ja pursottaa yhtenäiseksi kälvoksi esimerkissä 3 kuvatulla tavalla.

Yllä olevissa esimerkeissä 2-5 parafiinivaha voitaisiin korvata esimerkiksi alhaisen molekyylipainon omaavalla polyetyleenivahalla. Ei tarvitse rajoittua matalatiheyksiseen polyetyleeniin, onnistuneita kalvoja voidaan puhalttaa suuritiheyksisestä polyetyleenistä. Ei tarvitse rajoittua kalvojen puhaltamiseen, muista polyolefiineistä puristettiin paksuja kappaleita sekä myös tärkkelyksellä täytetystä polypropyleenistä valmistettiin kalvo ruiskuvalamalla jäähdytetylle valutelalle.

Esimerkki 6

Tulta pidättävää ainetta sisältävä muovi/tärkkelysmuodostelma

Suspentoimalla 220 g kuivaamatonta maissitärkkelystä 1 litraan vettä valmistettiin vetelä lieju. Suspension veteen liuotettiin sitten ammoniummolybdaattia riittävästi niin, että sen lopullinen pitoisuus vastasi 12 % tärkkelyksen painosta. Lieju ajettiin sitten paineilmalla 4 kg:n/cm^2 paineella laboratoriossa käytettävän spray-kuivauslaitteen ruiskutusjärjestelmään ilman sisääntulolämpötilan ollessa kammiossa 165°C ja ulostulolämpötilan 65°C . Ulostulosityklonista koottu tuote oli vapaasti juokseva kuiva valkoinen jauhe, jota käytettiin 50 p.h.r. D.O.P.-pehmennintä ja 0,5 p.h.r. lyijystearaatti-stabiloijaa sisältävien pehmennettyjen PVC-seosten täytteenä, modifioidun tärkkelyksen pitoisuuden ollessa 30 % koko muodostelman painosta. Sekoitus suoritettiin 2-telaisella höyryllä kuumennettavalla valssaimella 150°C :ssa. Tuote, noin 2,5 mm paksu levy, tuotti polttokokeessa paljon vähemmän savua verrattuna samanlaiseen muodostelmaan, josta ammoniummolybdaatti puuttui. Tässäkin tapauksessa on suositeltavaa käyttää vettä hylkiviä patentin N:o 1,487,050 mukaisia tärkkelysrakeita.

Patenttivaatimukset.

1. Muoveja ja biologisesti hajoavia rakeita sisältävän tuotteen valmistusmenetelmä, jossa käytetään kuumentamisen ja paineen kohottamisen käsittävää lopullista muokkausoperaatiota kuten purso- tusta tai ruiskuvalua, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä sisältää vaiheen voiteluaineen littämiseksi rae/muovi-muodostelmaan ennen mainittua operaatiota.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä biologisesti hajoavat hiukkaset ovat luonnon tärkkelyshiukkasia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä voiteluaine sisältää Yhdistyneen Kuningas- kunnan patenttiselostuksessa N:o 1,485,833 esitetyn kaltaisen itsestään hapettuvan aineen.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä biologisesti hajoa- vien rakeiden pinta on saatettu vettä hylkiväksi.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä biologisesti hajoavat hiukkaset on ennalta sekoitettu voiteluaineen kanssa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä biologisesti hajoavat hiukkaset ja voiteluaine muovataan erillisiksi hiukkasiksi.

7. Muovinmuokkauskoneeseen, kuten suulakepuristimeen tai ruiskuvalukoneeseen syötettävä materiaali, t u n n e t t u siitä, että se koostuu suuresta määrästä hiukkasia, joista kukin käsittää tärkkelyshiukkasia ja voiteluainetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että siinä tärkkelyshiukkasten pinta on saatettu vettä hylkiväksi.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että siinä voiteluaine sisältää vahan.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 7-9 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että siinä voiteluaine sisältää itsestään hapettuvan aineen.

11. Tärkkelysrakeita ja selostuksessa esitetyn mukaista modifiointiainetta sisältävä muovipohjainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu modifiointiaine liukenee liuottimeen, joka ei liuota tärkkelysrakeita.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en produkt som inkluderar plast och bionedbrytbara granulater under användande av en slutlig omvandlingsoperation som inbegriper värme och tryck, såsom extrudering eller formsprutning, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet inkluderar steget för införlivande av ett smörjmedel i granulat/plastsammansättningen före nämnda operation.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de bionedbrytbara partiklarna är naturella stärkelsegranulater.
3. Förfarande enligt något av patentkraven 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att smörjmedlet omfattar ett auto-oxiderbart material enligt U.K. Patent Specification No. 1,485,833.
4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytorna av de bionedbrytbara granulaterna görs hydrofobiska.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att de bionedbrytbara partiklarna förblandas med smörjmedlet.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att de bionedbrytbara partiklarna och smörjmedel formas till enskilda partiklar.
7. Material för inmatning i en plastomvandlingsmaskin, såsom en extruder eller en formsprutmaskin, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda material omfattar en mångfald partiklar, vilka var och en omfattar stärkelsegranulater och ett smörjmedel.
8. Material enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytorna av stärkelsegranulaterna görs hydrofobisk.
9. Material enligt patentkraven 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att smörjmedlet omfattar vax.
10. Material enligt något av patentkraven 7-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att smörjmedlet omfattar en auto-oxiderbar substans.
11. Plastbaserad komposition som inkluderar stärkelsegranulater och en modifierande substans av en art som framlagts i beskrivningen, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda substans är löslig i ett lösningsmedel som ej bildar lösningsmedel för stärkelsekorn.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

3440/74 (CO8L23/02), 792851 (CO8L23/02)
(62853)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 47 579 (CO8K 1/84)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

9.8.83 Erkki Kärntinen

Allekirjoitus