

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236194**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429919**

(51) Int.Cl.
C08L 3/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.05.2019**

(54) **Sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej ze skrobi natywnych, zwłaszcza do zastosowań technicznych i skrobia termoplastyczna otrzymana tym sposobem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.01.2020 BUP 01/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.12.2020 WUP 20/20

(73) Uprawniony z patentu:
**GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
JERZY KOROL, Mysłowice, PL
DOROTA BURCHART-KOROL, Mysłowice, PL

(74) Pełnomocnik:
recz. pat. Monika Błaszczyk

PL 236194 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej, zwłaszcza do zastosowań technicznych w przemyśle przetwórstwa tworzyw sztucznych oraz skrobia termoplastyczna otrzymana tym sposobem, która może stanowić gotowy surowiec do wytwarzania wyrobów metodami stosowanymi dla konwencjonalnych tworzyw polimerowych np.: wtryskiwanie – sztućce jednorazowego użytku; wytłaczanie z rozdmuchem – folie opakowaniowe worki na śmieci; termoformowanie i prasowanie – tacki opakowaniowe lub kubeczki jednorazowe. Skrobia termoplastyczna może być również wykorzystana jako surowiec do wytwarzania mieszanin skrobiowo-polimerowych gdzie stanowi napelniając syntetycznych tworzyw termoplastycznych takich jak, polietylen czy polipropylen.

Z opisu patentowego **US6011092A** znany jest sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej i biodegradowalnych mieszanin polimerowych na bazie tej skrobi. Do wytworzenia skrobi termoplastycznej jako plastyfikator zastosowano mieszaninę wody i homo- lub kopolimer alkenolu (poli (alkohol winylowy)). Skrobia ta może być stosowana jako klej i do powlekania wyrobów z papieru i kartonu oraz do przygotowania wyrobów formowanych wtryskowo i kształtowanych termicznie.

Z opisu patentowego **US5922379A** znana jest kompozycja termoplastyczna na bazie skrobi termoplastycznej do plastyfikacji której jako plastyfikator wykorzystano: glicerynę, glikol etylenowy, 1,3-propanodiolu, glikol propylenowy, glikol 1,3-trimetylenowy, sorbitol, sorbitan, mannitolu, diglicerol, 1,2,3-heksanotriol, butanodiol, butanotriol, mocznik, monoocetan glicerolu, dioctan gliceryny i ich mieszaniny.

Z opisu patentowego **US7214414B2** znana jest kompozycja termoplastyczna na bazie skrobi termoplastycznej do plastyfikacji której jako plastyfikator wykorzystano: glicerynę, glikol propylenowy i tym podobne.

Z dokumentu patentowego **US5362777** znany jest sposób wytwarzania termoplastycznie przetwarzalnej skrobi (TPS). TPS jest scharakteryzowany jako termoplastyczny polimer skrobiowy wytworzony przez zmieszanie i ogrzewanie natywnej lub modyfikowanej skrobi w obecności odpowiedniego wysoko wrzącego plastyfikatora, takiego jak gliceryna i sorbitol.

Z polskiego opisu patentowego **PL207301** znany jest sposób wytwarzania biodegradowalnego materiału polimerowego, zawierającego polimer termoplastyczny i zmodyfikowaną skrobię, który polega na tym, że granulaty termoplastycznej skrobi, otrzymane przez zmieszanie skrobi z plastyfikatorem lub ewentualnie mieszaniną plastyfikatora i wody, dodanej w ilości 2–5% wagowych w stosunku do skrobi, i poddanie mieszaniny obróbce termiczno-dynamicznej w stopniowo wzrastającej temperaturze od 40 do 170°C, a następnie poddanie jej działaniu sił ścinających i ciśnienia w temperaturze 120–190°C, przeprowadzenie w stop, wyłoczenie i granulację, miesza się z co najmniej dwoma polimerami termoplastycznymi wybranymi z grupy obejmującej poliolefiny, polimery winylowe, poliestry, poliuretany, z których co najmniej jeden wykazuje właściwości kompatybilizujące składnik hydrofity i hydrofobowy mieszaniny, ewentualnie ze środkami pomocniczymi, w temperaturze w której mieszanina polimerów tworzy stop, wytłacza się i granuluje, przy czym stosunek wagowy zmodyfikowanej skrobi do łącznej masy polimerów termoplastycznych wynosi od 1:1,1 do 1:4.

Korzystnie jako polimer kompatybilizujący stosuje się kopolimer etylenu z kwasem akrylowym.

Korzystnie jako polimer kompatybilizujący stosuje się polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym.

Korzystnie jako polimer kompatybilizujący stosuje się kopolimer ϵ -kapolaktanu, diizocyjanianu izoformonu i glikolu polietylenowego.

Korzystnie jako polimer kompatybilizujący stosuje się poli(chlorek winylu) zmięczony mieszaniną epoksydowanego oleju sojowego i estru alkilowego kwasu cytrynowego, zawierającego alkil C3-C10, zwłaszcza cytrynianu butylowego lub cytrynianu oktylowego.

Z opisu polskiego wynalazku **PL214329** znana jest biodegradowalna kompozycja polimerowa, zawierająca skrobię plastyfikowaną alkoholem wielowodorotlenowym, zwłaszcza gliceryną, oraz mieszaniną polilaktydu i polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym w ilości 1–3 części wagowych bezwodnika na 100 części wagowych polilaktydu, według wynalazku na 100 części wagowych kompozycji zawiera 50 części wagowych skrobi plastyfikowanej i 50 części wagowych mieszaniny polilaktydu i polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym, przy czym udział polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym stanowi 60% mieszaniny, albo 40 części wagowych skrobi plastyfikowanej i 55 lub 57,5 części wagowych mieszaniny polilaktydu i polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym oraz odpowiednio 5 lub 2,5 części wagowych biodegradowalnych substancji pomocniczych

poprawiających kompatybilność składników, zwłaszcza glutenu, przy czym udział polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym stanowi odpowiednio 63,6% lub 65,2% mieszaniny.

Biodegradowalna kompozycja według wynalazku korzystnie zawiera plastyfikowaną skrobię ziemniaczaną lub kukurydzianą.

Korzystnie biodegradowalna kompozycja zawiera skrobię plastyfikowaną gliceryną stanowiącą produkt uboczny w procesie transestryfikacji olejów roślinnych.

Biodegradowalna kompozycja według wynalazku jako polilaktyd korzystnie zawiera polilaktyd amorficzny.

Biodegradowalną kompozycję według wynalazku można wytwarzać w trzech etapach: w etapie pierwszym skrobię natywną miesza się z gliceryną, przeprowadzając proces plastyfikacji skrobi w wyciarkarce i tworzący się stop poddaje procesowi wyciarkania w temperaturze 130–150°C. W etapie drugim polilaktyd miesza się z bezwodnikiem maleinowym oraz inicjatorem wolnorodnikowym, przeprowadzając mieszaninę w stop w wyciarkarce i poddaje procesowi wyciarkania w temperaturze 100–140°C a następnie w trzecim etapie granulaty skrobi termoplastycznej i polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym miesza się z granulatem polilaktydu, przeprowadzając mieszaninę w stop i poddaje procesowi wyciarkania w temperaturze 80–150°C.

Proces może być również prowadzony dwuetapowo. W etapie pierwszym polilaktyd miesza się z bezwodnikiem maleinowym oraz inicjatorem wolnorodnikowym, przeprowadzając mieszaninę w stop i poddaje procesowi wyciarkania w temperaturze 100–140°C. W etapie drugim skrobię natywną miesza się z gliceryną, przeprowadzając proces plastyfikacji skrobi w wyciarkarce w temperaturze 130–150°C, a następnie do stopu tworzącej się *in situ* termoplastycznej skrobi wprowadza się mieszaninę granulatów polilaktydu i polilaktydu szczepionego bezwodnikiem maleinowym lub podaje się mieszaninę w postaci stopu i mieszaninę poddaje się procesowi wyciarkania w temperaturze 150–160°C. Z kompozycji według wynalazku można wytwarzać wyroby metodą wtrysku, wyciarkania i formowania przetłoczonego na elementy urządzeń gospodarstwa domowego, cateringu, artykułów biurowych m.in. kubki, pojemniki, tacki, sztućce, okładki na zeszyty itp.

Znany jest także sposób wytwarzania termoplastycznej skrobi, przez zmieszanie skrobi natywnej z plastyfikatorem i wyciarcie, według wynalazku **PL216930**, który polega na tym, że w pierwszym etapie skrobię natywną w ilości 50–80 części wagowych miesza się w temperaturze 60–100°C z 20–50 częściami wagowymi gliceryny i przeprowadza w suchą mieszaninę z jednoczesnym odprowadzeniem wody, a w drugim etapie kondycjonowaną suchą mieszaninę przeprowadza się w stan uplastyczniony poddając ją działaniu sił ścinających w temperaturze 130–150°C i wyciarka w temperaturze 150–180°C z równoczesnym odgazowaniem części lotnych a następnie granuluje. W sposobie plastyfikowania skrobi według tego wynalazku korzystnie stosuje się natywną skrobię kukurydzianą lub natywną skrobię ziemniaczaną. Jako plastyfikator skrobi w sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się glicerynę stanowiącą produkt uboczny w procesie transestryfikacji olejów roślinnych. Sposób ten korzystnie realizuje się stosując znaną aparaturę: suchą mieszaninę wytwarza się w mieszalniku szybkoobrotowym ogrzewając mieszaninę skrobi i gliceryny do temperatury 60–100°C i całkowitego wchłonięcia plastyfikatora z jednoczesnym odprowadzeniem znacznej ilości wody. Kondycjonowaną, korzystnie przez 24 godziny w zamkniętych pojemnikach, suchą mieszaninę wprowadza się do wyciarczarki ślimakowej i poddaje działaniu sił ścinających, w temperaturze 130–150°C stref grzejnych układu uplastyczniającego wyciarczarki i po przeprowadzeniu w stop, wyciarka się w temperaturze 150–180°C, przy szybkości obrotowej ślimaka 80–150 min⁻¹ z równoczesnym odgazowaniem części lotnych, a następnie granuluje. Proces wyciarkania suchej mieszaniny skrobi prowadzi się najkorzystniej w wyciarkarce dwuślimakowej współbieżnej, wyposażonej w czujniki pomiarowe i regulatory niezbędne do prowadzenia i monitorowania procesu technologicznego. Dodatkowa instalacja próżniowa pozwala na usuwanie zbędnych produktów gazowych, wydzielających się podczas procesu przetwórstwa. Otrzymaną w wyniku procesu granulowaną skrobię termoplastyczną umieszcza się w szczelnych pojemnikach metalowych w celu zabezpieczenia jej przed wilgocią.

Skrobia jest głównym materiałem zapasowym roślin. Występuje ona w ziarnach, korzeniach, bulwach i owocach roślin. Jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych surowców naturalnych na Ziemi. Znalazła zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak przemysł spożywczy, papierniczy i włókienniczy. Stosowana jest jako środek adhezyjny. Skrobia jest otrzymywana poprzez wyodrębnienie np. z pszenicy, ziemniaków, kukurydzy, ryżu, kasawy czy groszku. Skrobia obok celulozy jest najbardziej rozpowszechnionym polisacharydem w świecie roślin.

Ustabilizowane komunalne osady ściekowe stanowią odpad, który ze względu na wartość opałową suchej masy powyżej 6 MJ/kg nie może być składowany. Osady ściekowe charakteryzują się wysoką zawartością substancji organicznych i składników mineralnych, w szczególności osady ściekowe z obszarów nie objętych działalnością przemysłową i o rozdzielczej kanalizacji wykazują wysoką przydatność do ich wykorzystania na cele rekultywacyjne bądź rolnicze.

Celem wynalazku było wyeliminowanie zużycia wody w procesie termoplastyfikacji skrobi i zagospodarowanie odpadu w postaci osadów ściekowych.

Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie sposobu wytwarzania skrobi termoplastycznej ze skrobi natywnych według wynalazku, którego istotą jest to, że od 30% masowych do 60% masowych natywnej skrobi kukurydzianej, albo natywnej skrobi kukurydzianej woskowej, albo natywnej skrobi ziemniaczanej miesza się w obecności 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego oraz przy dodatku plastyfikatora, który stanowi od 10% masowych do 20% masowych gliceryny i od 25% masowych do 45% masowych ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych, po czym mieszaninę zagęszcza się do momentu powstania zwartych granul i wyłącza.

Korzystnie mieszanie prowadzi się do momentu ujednorodnienia składników i uzyskania mieszaniny o bardzo wysokim stopniu homogeniczności.

Korzystnie mieszanie prowadzi się w intensywnym mieszalniku przeciwbieżnym.

Korzystnie zagęszczanie prowadzi się ciśnieniowo, w przeciwbieżnym granulatorze walcowym.

Korzystnie w procesie granulacji ciśnieniowej, zawarty w przetwarzanej mieszaninie skrobi natywnych plastyfikator, w postaci osadu ściekowego i gliceryny, stanowi substancję pomocniczą.

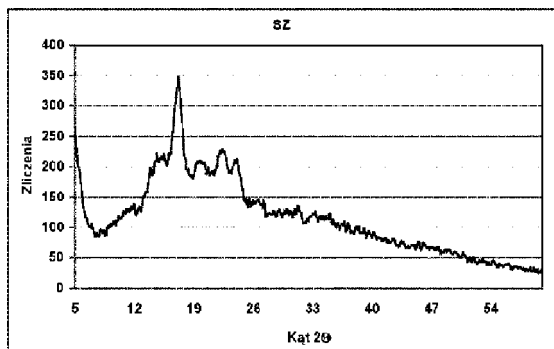
Korzystnie wyłaczanie prowadzi się w wyłaczarce z co najmniej jednym ślimakiem, a najlepiej z dwoma pracującymi u układzie współbieżnym, których stosunek długości do średnicy wynosi 44.

Korzystnie po wyłoczeniu materiał granuluje się za pomocą mechanicznego, jednonożowego granulatora.

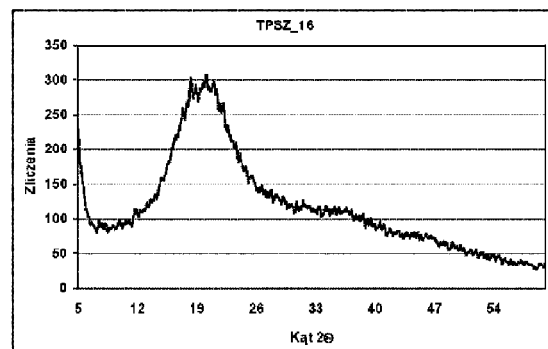
Istotą skrobi termoplastycznej ze skrobi natywnych, zwłaszcza do zastosowań technicznych jest to, że zawiera od 30% masowych do 60% masowych natywnej skrobi kukurydzianej, albo natywnej skrobi kukurydzianej woskowej, albo natywnej skrobi ziemniaczanej, od 25% masowych do 45% masowych ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych, od 10% masowych do 20% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego.

Skrobia termoplastyczna według wynalazku, może stanowić gotowy surowiec do wytwarzania wyrobów metodami stosowanymi dla konwencjonalnych tworzyw polimerowych np.: wtryskiwanie – sztucce jednorazowego użytku; wyłaczanie z rozdmuchem – folie opakowaniowe worki na śmieci; termoformowanie i prasowanie – tacki opakowaniowe lub kubeczki jednorazowe. Skrobia termoplastyczna może być również wykorzystana jako surowiec do wytwarzania mieszanin skrobiowo-polimerowych gdzie stanowi napełniacz syntetycznych tworzyw termoplastycznych takich jak, polietylen czy polipropylen.

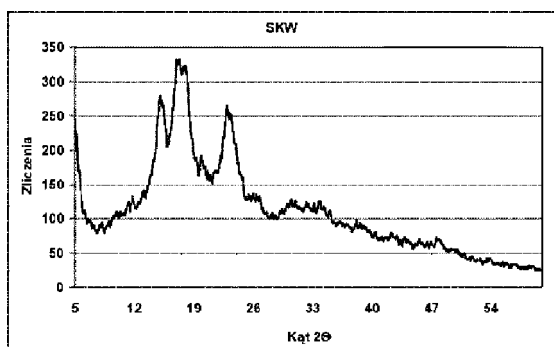
Uzyskane skrobie termoplastyczne: ziemniaczana (TPSZ), kukurydziana (TPSK), kukurydziana woskowa (TPSKW), oraz skrobie natywne poddane zostały badaniu z zastosowaniem rentgenografii strukturalnej (XRD). Badania te miały na celu, ocenę skuteczności modyfikacji skrobi podczas wyłaczania. Badania rentgenowskiej analizy fazowej XRD przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na polikryształach. Badania wykonano na dyfraktometrze, posiadającym pionowy układ ogniskowania. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą. Dyfraktogramy skrobi natywnych i skrobi termoplastycznych przedstawiono na **Wykresach 1–6**.



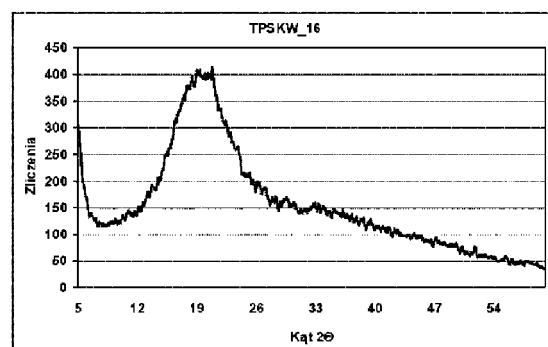
Wykres 1. Dyfraktogram natywnej skrobi ziemniaczanej



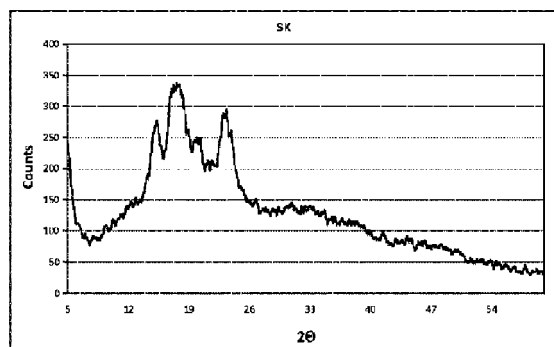
Wykres 2. Dyfraktogram, termoplastycznej skrobi ziemniaczanej



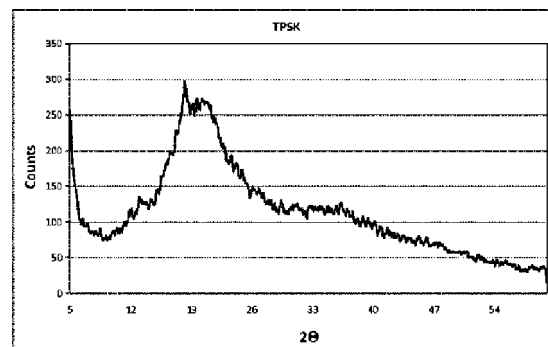
Wykres 3. Dyfraktogram natywnej skrobi kukurydzianej woskowej



Wykres 4. Dyfraktogram, termoplastycznej skrobi kukurydzianej woskowej



Wykres 5. Dyfraktogram natywnej skrobi kukurydzianej



Wykres 6. Dyfraktogram, termoplastycznej skrobi kukurydzianej

Analiza dyfraktogramów wszystkich rodzajów skrobi wykazała, że w trakcie procesu wyłaczania w obecności gliceryny i osadu ściekowego o zawartości 25% suchej masy, pełniących rolę plastyfikatora, skrobie natywne zostały pozbawione swojej częściowej struktury krystalicznej, w efekcie uzyskano materiał amorficzny w postaci skrobi termoplastycznej, destrukuryzowanej, co potwierdziło skuteczność wykorzystania osadu ściekowego jako jednego z plastyfikatorów w procesie termoplastyfikacji skrobi natywnej.

Sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej ze skrobi natywnych, zwłaszcza do zastosowań technicznych i skrobi termoplastyczną według niniejszego wynalazku, opisano w poniższych przykładach realizacji.

Przykład realizacji I

Zastosowane skrobie różnią się pochodzeniem i zawartością polisacharydów, z których są zbudowane. Skrobia jest polisacharydem zawierającym makrocząsteczki amylopektyny w ilości ok. 75%–85% z wyjątkiem skrobi kukurydzianej woskowej zawierającej ~99% amylopektyny będącej polisacharydem o budowie rozgałęzionej i makrocząsteczki amylozy w ilości ok. 15%–25% będącej polisacharydem o budowie liniowej. Na stopień krystaliczności i strukturę nadcząsteczkową skrobi naturalnej wpływa przede wszystkim jej frakcja amylopektynowa. Udział tych dwóch polisacharydów, długość ich łańcuchów oraz kształt i wymiary granul skrobi naturalnej zmieniają się w zależności od jej pochodzenia. Stosunek amylozy do amylopektyny w badanych skrobiach przedstawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Udział amylozy i amylopektyny w poszczególnych skrobiach.

Rodzaj skrobi	Udział amylozy, %	Udział amylopektyny, %
Kukurydziana	24	76
Kukurydziana woskowa	0	~99
Ziemniaczana	22	78

Pierwszy etap wytwarzania skrobi termoplastycznej polega na wytworzeniu jednorodnej mieszaniny skrobi natywnej, gliceryny, osadu ściekowego oraz roztworu 10% kwasu octowego. Mieszanie jest jednym z procesów, decydującym o jakości uzyskanej skrobi termoplastycznej, gdzie kluczowym parametrem jest jednorodne rozprowadzenie wszystkich komponentów w masie skrobi. Celem jednorodnego rozprowadzenia gliceryny, osadu ściekowego i roztworu 10% kwasu octowego w objętości skrobi zastosowano energooszczędny, intensywny mieszalnik przeciwbieżny. Mieszalnik ten umożliwia realizację procesu ujednorodniania materiału, uzyskując mieszaniny o bardzo wysokim stopniu homogeniczności z substancji drobnocziarnistych.

Kolejnym etapem prac jest zagęszczenie uzyskanych mieszanin z zastosowaniem granulatora bębnowego, umożliwiającego zagęszczenie skrobi przed jej wprowadzeniem do wycłaczarki. Dzięki temu zabiegowi mieszanina skrobi, gliceryny, osadu ściekowego i roztworu 10% kwasu octowego przekształca się do postaci zwartych granul ułatwiających dozowanie surowca do wycłaczarki.

Kolejny etap wytwarzania skrobi termoplastycznej polega na jej wycłoczeniu. Zagęszczoną uprzednio mieszaninę skrobi natywnych i pozostałych komponentów wycłacza się w wycłaczarce dwuślimakowej. Granulat skrobiowy (skrobia z osadem ściekowym, gliceryną i roztworem kwasu octowego) podaje się do leja wycłaczarki za pomocą automatycznego dozownika grawimetrycznego zapewniającego dokładność dozowania 0,1% wagowych. Skrobie wycłaczano w wycłaczarce dwuślimakowej, posiadającej trzy strefy odgazowania swobodnego w układzie uplastyczniającym wycłaczarki i jedną strefę odgazowania próżniowego, wycłaczarkę zaopatrzoną w ślimaki o stosunku długości do średnicy $L/D = 44$, posiadającymi układ ścinająco-mieszający pracującymi w trybie współbieżnym. Parametry procesu wycłaczania przedstawiono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Parametry pracy wycłaczarki podczas modyfikacji skrobi natywnych.

Rodzaj skrobi	Profil temperaturowy wycłaczarki, °C								T, °C	C, bar	M, Nm	OS, min ⁻¹	W, kg/h
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	P1	P2					
SZ	60	80	90	110	120	130	125	120	141	5	152	320	18
SK	60	80	90	110	120	130	125	120	143	7	152	330	20
SKW	60	80	90	110	120	130	125	120	139	8	162	350	22

gdzie: **SZ** – skrobia ziemniaczana, **SK** – kukurydziana, **SKW** – kukurydziana woskowa; **S1** – **S6** – termostatowane strefy grzewcze; **P1** – pierścień pośredni pomiaru ciśnienia; **P2** – płyta mocowania głowicy; **T** – temperatura wycłaczanej skrobi; **C** – ciśnienie wycłaczanej skrobi; **M** – moment obrotowy; **OS** – obroty ślimaków; **W** – wydajność.

Wstęgę wytłoczonej skrobi granuluje się za pomocą mechanicznego, jednołożowego granulatora.

Uzyskany w procesie wytłaczania granulata skrobi termoplastycznej zaformowano do postaci znormalizowanych próbek badawczych w postaci wiosełek z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej, korzystnie wyposażonej w formę kieszeniową oraz wyposażoną w cyfrowy system kontroli parametrów procesu wtrysku. Parametry procesu wtryskiwania: temperatura stopu tworzywa: $140^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, temperatura formy: $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, prędkość wtryskiwania: 190 mm/s, czas cyklu: 60 s, ciśnienie wtryskiwania: 500 bar, ciśnienie docisku: 350 bar. Próbki poddano również sezonowaniu w środowisku wodnym.

Przykład II

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 30% masowych natywnej skrobi kukurydzianej; 45% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 20% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 4,7 MPa
- moduł sprężystości: 39,7 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 60,7%
- chłonność wody po 24 godzinach: 17,9%.

Przykład III

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 30% masowych natywnej skrobi kukurydzianej woskowej; 45% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 20% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 5,6 MPa
- moduł sprężystości: 83,1 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 35,3%
- chłonność wody po 24 godzinach: 18,6%.

Przykład IV

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 45% masowych natywnej skrobi ziemniaczanej; 35% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 15% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 16,9 MPa
- moduł sprężystości: 594,4 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 14,9%
- chłonność wody po 24 godzinach sezonowania: 28,9%.

Przykład V

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 45% masowych natywnej skrobi kukurydzianej; 35% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 15% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 17,7 MPa
- moduł sprężystości: 653,3 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 24,6%
- chłonność wody po 24 godzinach: 29,2%.

Przykład VI

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 45% masowych natywnej skrobi kukurydzianej woskowej; 35% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 15% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 1% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 18,2 MPa
- moduł sprężystości: 659,2 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 64,5%
- chłonność wody po 24 godzinach: 29,6%.

Przykład VII

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 45% masowych natywnej skrobi ziemniaczanej; 35% masowych ustabilizowanego

osadu ściekowego, 15% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 16,9 MPa
- moduł sprężystości: 594,4 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 14,9%
- chłonność wody po 24 godzinach sezonowania: 44,1%.

Przykład VIII

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 60% masowych natywnej skrobi kukurydzianej; 25% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 10% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 18,69 MPa
- moduł sprężystości: 691,31 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 20,1%
- chłonność wody po 24 godzinach: 33,5%.

Przykład IX

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 60% masowych natywnej skrobi kukurydzianej woskowej; 25% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 10% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 19,87 MPa
- moduł sprężystości: 698,91 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 53,1%
- chłonność wody po 24 godzinach: 34,7%.

Przykład X

Według sposobu opisanego w **przykładzie I** uzyskano skrobię termoplastyczną do wytworzenia której zastosowano 60% masowych natywnej skrobi ziemniaczanej; 25% masowych ustabilizowanego osadu ściekowego, 10% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego. Uzyskana skrobia termoplastyczna, charakteryzuje się następującymi parametrami:

- wytrzymałość na rozciąganie: 16,98 MPa
- moduł sprężystości: 594,41 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 11,85%
- chłonność wody po 24 godzinach sezonowania: 51,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej ze skrobi natywnych, **znamienny tym**, że od 30% masowych do 60% masowych natywnej skrobi kukurydzianej, albo natywnej skrobi kukurydzianej woskowej, albo natywnej skrobi ziemniaczanej miesza się w obecności 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego oraz przy dodatku plastyfikatora, który stanowi od 10% masowych do 20% masowych gliceryny i od 25% masowych do 45% masowych ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych, po czym mieszaninę zagęszcza się do momentu powstania zwartych granул i wytlacza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie prowadzi się do momentu ujednorodnienia składników i uzyskania mieszaniny o bardzo wysokim stopniu homogeniczności.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie prowadzi się w intensywnym mieszalniku przeciwbieżnym.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zagęszczanie prowadzi się ciśnieniowo, w przeciwbieżnym granulatorze walcowym.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w procesie granulacji ciśnieniowej, zawarty w przetwarzanej mieszaninie skrobi natywnych plastyfikator, w postaci osadu ściekowego i gliceryny, stanowi substancję pomocniczą.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytłaczanie prowadzi się w wytłaczarce z co najmniej jednym ślimakiem, a najlepiej z dwoma pracującymi u układzie współbieżnym, których stosunek długości do średnicy wynosi 44.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że po wytłoczeniu materiał granuluje się za pomocą mechanicznego, jednołożowego granulatora.
8. Skrobia termoplastyczna ze skrobi nasywanych, zwłaszcza do zastosowań technicznych, **znamienna tym**, że wytwarza się ją z: od 30% masowych do 60% masowych nasywnej skrobi kukurydzianej, albo nasywnej skrobi kukurydzianej woskowej, albo nasywnej skrobi ziemniaczanej, od 25% masowych do 45% masowych ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych, od 10% masowych do 20% masowych gliceryny i 5% masowych roztworu 10% kwasu octowego.