

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 842

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1712-93**

(22) Přihlášeno: **14. 02. 92**

(30) Právo přednosti:
20. 02. 91 IT 91TO/118

(40) Zveřejněno: **16. 03. 94**
(Věstník č. 3/94)

(47) Uděleno: **19. 01. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP92/00320**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 92/14782**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 3/02

C 08 K 5/07

(73) Majitel patentu:

NOVAMONT S.p.A., Milano, IT;

(72) Původce vynálezu:

Bastoli Catia, Novara, IT;

Bellotti Vittorio, Novara, IT;

Montino Alessandro, Robbio, IT;

(74) Zástupce:

**Švorčík Otakar JUDr. advokát, Hájkova 2,
Praha 2, 12000;**

(54) Název vynálezu:

**Biologicky degradovatelná
termoplastická polymerní kompozice,
obsahující škrob, vodu a alespoň jeden
syntetický termoplastický polymer**

(57) Anotace:

Biologicky degradovatelná termoplastická polymerní kompozice, obsahující škrob, vodu, alespoň jeden syntetický termoplastický polymer v hmotnostním poměru od 9:1 do 1:9, a plastifikátor v množství 1 až 50 % hmotnosti kompozice, přičemž škrob a polymer tvoří strukturu, ve které jsou alespoň částečně interpenetrovány na molekulové úrovni, jako plastifikátor obsahuje alespoň jednu sloučeninu vybranou ze skupiny přesně specifikované v patentových nárocích, a voda je obsažena v množství až do 15 % hmotnostních, vztaheno na škrob. Způsob přípravy polymerní kompozice zahrnuje stupeň mísení škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru za podmínek teploty od 100 do 220 °C a tlaku od 0,5 do 100 MPa.

CZ 284 842 B6

Biologicky degradovatelná termoplastická polymerní kompozice, obsahující škrob, vodu a alespoň jeden syntetický termoplastický polymer

5 Oblast techniky

Předložený vynález se týká biologicky degradovatelné termoplastické polymerní kompozice, obsahující škrob, vodu a alespoň jeden syntetický termoplastický polymer, která je vhodná pro výrobu v podstatě biologicky degradovatelných výrobků, majících vyhovující fyzikální a mechanické vlastnosti pro zpracování obvyklými technikami pro termoplastické materiál.

Dosavadní stav techniky

15 Termoplastické přípravky výše uvedeného typu jsou popsány v patentových přihláškách č. EP-A-32 802, EP-A-327 505, EP-A 404 723, EP-A-404 727, EP-A 404 728 a EP-A-400 532. Obvykle se tyto přípravky získají smíšením škrobu s jedním nebo více termoplastickými polymery způsobem kterým může porušit krystalinitu škrobu a vytvořit strukturu, která je interpenetrována nebo alespoň částečně interpenetrována syntetickými polymery. Tyto způsoby se mohou výrazně měnit v závislosti na chemických, fyzikálních a reologických vlastnostech syntetické složky a typech přítomných přísad.

Příklady takových postupů jsou popsány v patentových přihláškách č. EP-A-412 798 a EP-A-400 532.

25 Použití farmaceuticky přijatelných plastifikačních směsí s nízkou molekulovou hmotností, jako je glycerin, estery glycerinu a kyseliny octové, ethylenglykol, propylenglykol, sorbitol, natrium-dioktylsulfosukcinát, triethylcitrát a tributylcitrát, v takových přípravcích je známé.

30 Nyní bylo zjištěno, hlavně proto, že změnám ve vlhkosti a teplotě jsou vystaveny výrobky produkované zpracováním takových plastikovaných směsí během časového období, že u výrobků nastává vypocování (odstraňování) a/nebo odpaření plastifikátoru za současné tvorby olejovitého filmu a někdy krystalického prachu na povrchu výrobku, což omezuje výrobek jak z hlediska estetického, tak z hlediska manipulace.

35 Předmětem tohoto vynálezu je zabránit vypocování, ke kterému dochází při použití známých a obvyklých plastifikátorů.

40 Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je biologicky degradovatelná termoplastická polymerní kompozice, obsahující škrob, vodu, alespoň jeden syntetický termoplastický polymer v hmotnostním poměru od 9:1 do 1:9, a plastifikátor v množství 1 až 50 % hmotnosti kompozice, přičemž škrob a polymer tvoří strukturu, ve které jsou alespoň částečně interpenetrovány na molekulové úrovni, jejíž podstata spočívá v tom, že plastifikátorem je alespoň jedna sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující

50 a) sorbitol–acetát, sorbitol–diacetát, sorbitol–monoethoxylát, sorbitol–diethoxylát, sorbitol–dipropoxylát, sorbitol–hexapropoxylát, aminosorbitol, trihydroxymethyl–aminomethan, reakční produkt glukózy s ethylenoxidem, trimethylolpropanmonoethoxylát, mannitol–monoacetát, mannitol–monoethoxylát, butylglukosid, α –methylglukosid, glukóza–monoethoxylát, sodná sůl karboxymethylsorbitolu, polyglycerolmonoethoxylát, polyglycerol mající od 2 do 10 mono-

merních jednotek, polyvinylalkohol mající od 3 do 20 monomerních jednotek, erythritol, arabitól, adonitol, xylitol, mannitol, iditol, galaktitol, allitol, trimethylolpropan a pentaerythritol,

5 b) reakční produkty polyolů uvedených pod a) s prodlužovací řetězcí, poskytující skupinu vybranou z $-\text{CHR}_1$, kde R_1 znamená H nebo $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$, ve kterém n značí 1 až 5 (acetal), $-(\text{CH}_2)_n-$, kde n značí 1 a 6, $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-$, kde n značí 1 až 20, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, kde n značí 1 až 20, $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$, kde n značí 0 až 6, $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$, kde Ar je fenylenový radikál, $-\text{PO}_2-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHCO}-$, $-\text{NH}-$ a $-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$, kde n značí celé číslo od 1 do 6,

10

c) oxidační produkty polyolů uvedených pod a), obsahující alespoň jednu aldehydovou nebo karboxylovou funkční skupinu nebo jejich směsi, získané oxidací oxidačním činidlem vybraným z kyseliny jodisté, chlornanu a tetraacetátu olova,

15

a voda je obsažena v množství až do 15 % hmotnostních, vztaženo na škrob.

Při výhodném provedení v kompozici je termoplastický polymer vybrán ze skupiny zahrnující polyvinylalkohol., ethylenakrylovou kyselinu, ethylen-vinylacetát, ethylen-vinylalkohol, modifikovaný ethylen-vinylalkohol, modifikovaný polyvinylalkohol a jejich směsi.

20

Ve výhodné kompozici polymer ethylenu a vinylalkoholu je vyroben hydrolyzou odpovídající ethylen-vinylacetátu se stupněm hydrolyzy acetátových skupin od 50 do 100 % a obsahem ethylenu menším než 40 % hmotnostních.

25

Dalším předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy polymerní kompozice spočívající v tom, že zahrnuje stupeň mísení škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru za teploty od 100 do 220 °C a tlaku od 0,5 do 100 MPa.

Výhodný způsob přípravy polymerní kompozice zahrnuje stupně

30

a) míchání škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru a vody při teplotě mezi 80 a 180 °C k nabobtnání škrobu a syntetického polymeru plastifikátorem za vzniku směsi, přičemž voda je obsažena v množství až do 15 % hmotnostních, vztaženo na škrob,

35

b) podrobení takto získané směsi stříhovým podmínkám, odpovídající podobným viskozitním hodnotám škrobu a syntetických složek.

Při jiném výhodném způsobu podle vynálezu směs ve stupni a) obsahuje vodu v množství 9 až 15 %, vztaženo na škrob, a zahrnuje stupeň odplynění směsi získané ve stupni b) při teplotě od 140 do 180 °C.

40

Při výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu se směs udržuje pod tlakem od 0,5 do 10 MPa během stupňů a) a b).

45

Dalším předmětem tohoto vynálezu je kompozice, která obsahuje škrob a kopolymer ethylenu a vinylalkoholu a/nebo polyvinylalkohol a alifatický polyester v hmotnostním poměru od 6:1 do 1:6.

S výhodou v kompozici je alifatický polyester zvolen z polykaprolaktonu, polyhydroxybutyrátu, polyhydroxybutyrát-valerátu, polyethylenadipátu a polybutylenadipátu.

50

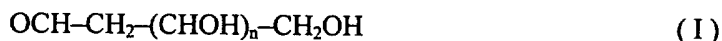
Nyní bude předmětem vynález popsán podrobněji. I když vynález je definován připojenými patentovými nároky, dále se v širších souvislostech vysvětluje, jaké sloučeniny mohou pro provedení vynálezu přicházet v úvahu a čemu se při provedení tohoto vynálezu dává přednost.

Sloučeniny, které mají tlak par nižší než glycerin při teplotě místnosti (25 °C) a které jsou rozpustné ve vodě, jsou preferovány.

- 5 Doba míchání při způsobu přípravy polymerní kompozice, zahrnující stupeň míchání škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru a vody není rozhodující, avšak s výhodou činí od 2 do 50 sekund.

Alifatické polyoly typu a) zahrnují sloučeniny obecného vzorce (I)

10



kde

- 15 n je číslo od 2 do 4,

jako je erythritol, arabitol, adonitol, xylitol, mannitol, iditol, galaktitol a allitol a polyoly, které nespádají do výše uvedeného vzorce, jako je trimethylolpropan, pentaerythritol, polyvinylalkohol se 3 až 20 opakujícími se jednotkami a polyglycerol, vytvořený ze 2 až 10, výhodně 2 až 5, monomerových jednotek, zahrnujících směsi různých oligomerů.

20

Alifatické polyolové deriváty podle odstavce b) mají výhodně strukturní vzorce, které mohou být získány náhradou alespoň jedné alkoholové funkce polyolu přicházejícího v úvahu, výhodně vybraného z polyolů uvedených v předcházejícím odstavci včetně sorbitolu, funkční skupinou vybranou z:

25

- O-(CH₂)_n-H, kde n = 1 až 18, výhodně 1 až 4,
- O-CH=CH-R₁, kde R₁ = H nebo -CH₃,
- O-(-CH₂-CHR₁-O)_n-H, kde R₁ = H nebo CH₃ a n = 1 až 20,
- 30 -O-(CH₂)_n-Ar, kde Ar je jednoduchý, substituovaný nebo heterocyklický aromatický radikál a n = 0 až 4,
- OCO-H,
- OCO-CR₁R₂R₃, kde R₁, R₂ a R₃ skupiny jsou stejné nebo rozdílné a jsou vybrány z H, Cl a F,
- OCO-(CH₂)_n-H, kde n = 2 až 18, výhodně 2 až 5,
- 35 -ONO₂,
- OPO₃M₂, kde M může být H, kationt amoniový, alkalického kovu, kovu alkalické zeminy nebo kationt organický, zejména trimethylaminiový, pyridiniový nebo pikolinový,
- SO₃-Ar, kde Ar je benzen nebo toluen,
- OCO-CH(SO₃M)-COOM, kde M jsou stejné nebo rozdílné a jsou vybrány z H, kationtů alkalických kovů, kovů alkalických zemin, amoniových nebo organických kationtů, zejména pyridiniového, pikolinového nebo methylaminiového,
- 40 -OCO-B-COOM, kde B je (CH₂)_n, kde n = 1 až 6 nebo -CH=CH-, M může být H, alkalický kov, kov alkalické zeminy, -(CH₂)_nH kde n = 1 až 6 nebo arylová skupina,
- OCONH-R₁, kde R₁ může být -H nebo alifatický nebo aromatický radikál,
- 45 -O(CH₂)_n-COOM, kde n = 1 až 6 a M může být H nebo kationt alkalického kovu, kovu alkalické zeminy nebo amoniový či organický kationt, zejména pyridinium, trimethylamonium nebo pikolin,
- O-(CH₂)_n-COOR₁, kde n = 1 až 6, R₁ = H(CH₂)_m- kde m = 1 až 6,
- NR₁R₂, kde R₁ a R₂ = H, CH₃-, CH₃CH₂-, -CH₂-CH₂OH nebo salifikovaná aminoskupina,
- 50 -O-(CH₂)_n-NR₁R₂, kde n = 1 až 4, R₁ a R₂ = H, CH₃-, CH₃CH₂- nebo -CH₂-CH₂OH a kde aminoskupina může být salifikována, -O-CH₂-CH-CH₂,

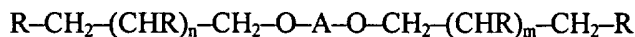


$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{NR}_1\text{R}_2$, kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou vybrány ze skupiny, zahrnující H , a $\text{H}(\text{CH}_2)_n$, kde $n = 1$ až 6 a kde aminoskupina může být salifikována,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{R}_1^+\text{Cl}^-$, kde R^+ je trialkylamonium, pyridinium nebo pikolin,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{R}_1\text{Cl}^-$, kde $n = 1$ až 6 a R_1 je trialkylamonium, pyridinium nebo pikolin,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$, kde $n = 1$ až 6 ,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$, kde $n = 1$ až 6 ,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$, kde m a $n = 1$ až 4 ,
 $-\text{SCSNH}_2$,
 $-\text{O}-\text{SiX}_3$ a $-\text{O}-\text{SiOX}_3$, kde X může být alifatický nebo aromatický radikál.

Mono- a di-ethery a mono- a di-estery polyolů vzorce I uvedeného výše jsou zvláště preferovány a nejvíce jsou preferovány monoethoxylát-, monopropoxylát- a monoacetátové deriváty, zejména sorbitolu.

Sloučeniny podle odstavce c) vznikají ze spojení dvou nebo více polyolových molekul pomocí prodlužovačů řetězce jako jsou bikarboxylové kyseliny, aldehydy a isokyanáty.

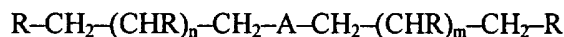
Preferovány jsou sloučeniny obecného vzorce



kde n a m mají stejné nebo rozdílné hodnoty od 1 do 6 , R skupiny jsou stejné nebo rozdílné a jsou to hydroxylové skupiny nebo mají význam uvedený výše a kde A je vybráno ze skupiny, zahrnující

$-\text{CHR}_1$, $\text{R}_1 = \text{H}$ nebo $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$, kde $n = 1$ až 5 (acetaly),
 $-(\text{CH}_2)_n$ kde $n = 1$ až 6 ,
 $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n$, kde $n = 1$ až 20 ,
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ kde $n = 1$ až 20 ,
 $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$, kde $n = 0$ až 6 ,
 $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$, kde Ar je aromatický radikál, který je také heterocyklický,
 $-\text{PO}_2-$,
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n\text{NHCO}-$,

a sloučeniny obecného vzorce



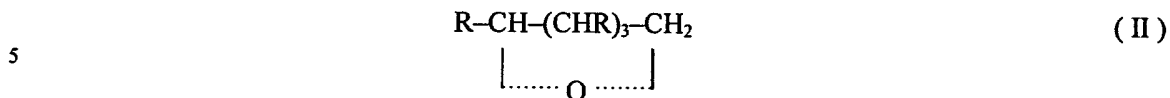
kde n a m jsou stejné nebo rozdílné a jsou to celá čísla od 1 do 6 , R skupiny jsou stejné nebo rozdílné a jsou to hydroxylové skupiny nebo mají výše uvedený význam a kde A je vybráno ze skupiny, zahrnující $-\text{NH}-$ a $-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$, kde n je celé číslo od 1 do 6 .

Ze sloučenin uvedených výše jsou preferovány sloučeniny, kde pouze jedna z R skupin je skupina, tvořící ether nebo ester.

Výraz „polyol“ je míněn tak, že zahrnuje mono- a polysacharidy s až 20 monosacharidovými jednotkami.

Zvláště v úvahu přicházejí následující monosacharidy:

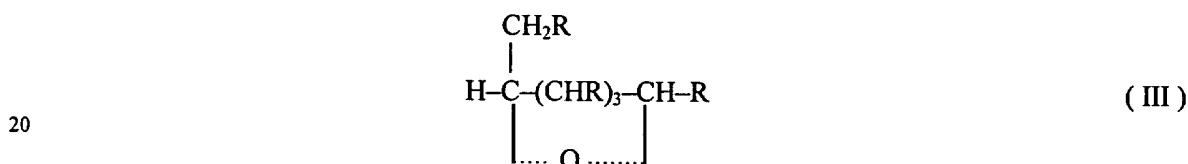
- pentosy a jejich deriváty vzorce II



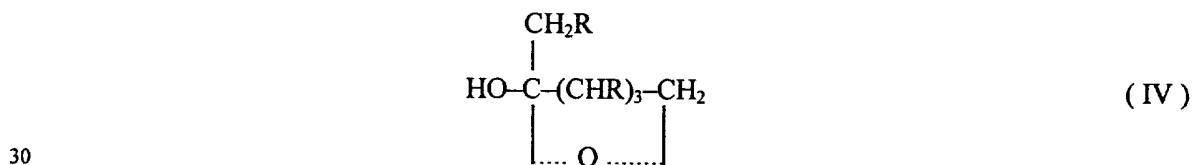
kde R skupiny jsou stejné nebo rozdílné a jsou to hydroxylové skupiny nebo mají výše uvedený význam.

Příklady takových sloučenin jsou arabinosa, lykosa, ribosa a xylosa a výhodně jsou monoethery a monoestery,

- aldohexosy a jejich deriváty obecného vzorce III



a ketohexosy a jejich deriváty obecného vzorce IV



kde R skupiny jsou stejné nebo rozdílné a jsou to hydroxylové skupiny nebo mají výše uvedený význam.

Příklady těchto monosacharidů jsou glukosa, fruktosa, mannosa, allosa, altrosa, galaktosa, gulosa, iodosa, inositol, sarbosa a talitol.

Z jejich etherifikovaných nebo esterifikovaných derivátů jsou preferovány monoethoxylované a monopropoxylované deriváty a monoestery, zejména kyseliny octové.

Polysacharidy zahrnují sloučeniny, mající až 20 opakujících se jednotek vzorce II, III nebo IV s molekulovou hmotností až do molekulové hmotnosti dextrinu.

Funkční R skupiny mohou být zavedeny do základní polyolové struktury známými reakcemi, například jak je popsáno v kapitole 9 a v literatuře citované v publikaci „Polyvinylalkohol“ vydané C.A.Finchem.

Oxidační produkty polyolů z odstavce d) se získají reakcí polyolů s jodistou kyselinou, chloranem nebo teraacetátem olova.

Škrob použitý v polymerních kompozicích je výhodně přírodní škrob, zejména kukuřičný škrob, ale výraz škrob je míněn tak, že také zahrnuje fyzikálně a chemicky modifikované škroby jako jsou ty, které jsou citovány v přihláškách stejných přihlašovatelů č. EP-A-413798 a EP-A-400532.

Jako syntetická polymerní složka mohou být ve škrobových kompozicích použity hydrofilní nebo v podstatě hydrofobní polymery popsané v literatuře. Z těch jsou zvláště požadovány ethylenové kopolymery, obsahující více než 50 % hmotnostních ethylenů a mající teploty tání mezi 80 a 130 °C, jako je ethylen–akrylová kyselina, ethylen–vinylalkohol, ethylen–vinylacetát a jejich směsi.

Nicméně jsou zvláště výhodné polyvinylalkoholy a kopolymery ethylen–vinylalkohol s obsahem ethylenů menším než 40 % hmotnostních s různými stupni hydrolýzy, připravené hydrolýzou odpovídajícího polyvinylacetátu nebo ethylenvinylacetátu. Stupeň hydrolýzy kopolymeru ethylen–vinylalkohol je výhodně mezi 100 % a 50 %.

Alkoholové jednotky polymerů uvedených výše mohou být částečně nebo zcela modifikovány za vzniku:

15

1) etherů vzniklých z reakce s:

- ethylenoxidem,
- ethylenoxidem substituovaným alkylovými radikály až do C₂₀ nebo aromatickými radikály,
- 20 - akrylonitrilem (Ce²⁺ iniciátor),
- akrylamidem,
- arylalkylhalogenidy,
- kyselinou chloroctovou,
- methylchlormethyletherem,
- 25 - silany,

2) aromatických a organických esterů jako jsou sulfáty, nitráty, fosfáty, arsenáty, xantháty, karbamáty, urethany, boráty, titanáty,

30 3) organických esterů vzniklých z reakcí s alifatickými nebo aromatickými kyselinami, chloroacyly, zejména mastných kyselin nebo anhydridů,

4) acetalů a ketalů připravených reakcí s:

- 35 - alifatickými aldehydy s až 22 atomy uhlíku,
- nenasycenými alifatickými aldehydy s až 22 atomy uhlíku,
- chloracetaldehydem,
- glyoxalem,
- aromatickými aldehydy,
- 40 - cyklickými alifatickými aldehydy,
- alifatickými ketony,
- arylalkylketony,
- alkylcykloalkylketony.

45 Reakce pro přípravu organických a anorganických esterů a acetalů uvedených výše mohou být snadno provedeny jak je popsáno v kapitole 9 a v citované literatuře v publikaci „Polyvinylalkohol“ vydané C.A. Finchem.

50 Je také možno použít polyvinylalkoholové a ethylen–vinylalkoholové vícefunkční polymery (s obsahem ethylenů až do 40 % hmotnostních a stupněm hydrolýzy acetátu mezi 100 a 50 %), ve kterých až 50 % ethylenů může být substituováno ko–monomery, vybranými ze skupiny, zahrnující:

propylen, isobuten, styren, vinylchlorid, 1,1-dichlorethen, vinylethery vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{OR}'$, kde R je vodík nebo methylová skupina a R' je alkylová skupina s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkylová skupina nebo polyether, akrylonitril, methakrylonitril, vinylketony vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}'$, kde R je vodík nebo methylová skupina a R' je vodík nebo C₁-C₆ alkylová skupina, akrylová nebo methakrylová kyselina nebo jejich estery vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOR}'$, kde R je vodík nebo methylová skupina a R' je vodík nebo C₁-C₆ alkylová skupina a soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin těchto kyselin, vinylderiváty vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{OCOR}'$, kde R je vodík nebo methylová skupina a R' je vodík, methylová skupina, methylová skupina mono-, bi- nebo tri-substituovaná skupina fluoru nebo chloru nebo C₃-C₆ alkylovými skupinami, vinylkarbamáty vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CONR}'\text{R}''$, kde R je vodík nebo methylová skupina a R' a R'' jsou stejné nebo rozdílné a jsou vodík nebo C₁-C₃ alkylové skupiny, maleinanhydrid, anhydrid kyseliny fumarové, vinylpyrrolidon, vinylpyridin nebo 1-vinylimidazol.

Kopolymerace se provádí za použití radikálových iniciátorů jako je peroxid vodíku, peroxy-sulfáty a benzoylperoxy jak je popsáno v kapitole „Polymerisation process of vinyl esters“ a literatuře citované na str. 406 a dále Dílu 17 „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“.

Výše uvedené plastifikátory mohou být také použity v přípravcích, obsahujících škrob, první syntetickou složku vybranou z kopolymeru ethylen-vinylalkohol, popřípadě modifikovaného polyvinylalkoholu a jejich směsí a další syntetická složka obsahuje jeden nebo více polymerů jako jsou hydrofobní polymery polyethylenu nebo jeho vinylkopolymery jako ty, které jsou uvedeny výše, nebo alifatické polyester (např. polyvinylacetát, polykaprolakton, polyhydroxybutyrát (PHP) a polyhydroxybutyrátvalerát (PHBV), polymléčná kyselina, polyethylen a polybutylenadipáty nebo sebakáty), polyethery (např. polyoxymethylen, polyoxyethylen, polyoxypropylen, polyfenylenoxid), polyamidy (nylon 6, nylon 12 atd), polyakrylonitril, polyurethany, kopolymery polyester/polyurethan, kopolymery polyester/polyamid, polyglykolidové nebo hydrofilní polymery jako: polyvinylpyrrolidon, polyoxazolin acetáty a nitráty celulózy, regenerovaná celulóza, alkylcelulóza, karboxymethylcelulóza, proteiny kaseinového typu a jejich soli, přírodní gumy jako je arabská guma, algin a algináty, chitin a chitosan.

Vzájemný poměr škrobu a syntetického kopolymeru v kompozici se může měnit v širokém rozsahu a je obecně mezi 1:99 99:1 (bezvodý škrob/syntetický polymer), výhodně mezi 1:9 a 9:1. Pokud se vyžadují u připravených polymerních kompozic vlastnosti biodegradability, jsou preferovány kompozice s vyššími obsahy škrobu a zejména kompozice, ve kterých je obsah bezvodého škrobu od 20 do 80 % celkového množství bezvodého škrobu a syntetického polymeru.

Jestliže se použije směs syntetického polymeru, obsahující již uvedenou první a druhou hydrofobní nebo hydrofilní syntetickou složku, je výhodně hmotnostní poměr uvedené složky mezi 1:6 a 6:1.

Koncentrace plastifikátoru se může měnit v širokém rozsahu v závislosti na mechanických vlastnostech, které mají mít výrobky získané za použití polymerní kompozice. Koncentrace plastifikátoru je výhodně od 1 do 50 % a nejvýhodněji od 5 do 40 % celkové hmotnosti kompozice.

Polymerní materiál může také obsahovat činidla, která rozrušují vodíkové vazby, jako je močovina a hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, které se přidávají ke směsi škrobu a kopolymeru v množství mezi 0,5 až 20 % hmotnosti celé kompozice.

Polymerní materiál může také obsahovat zesilující činidla jako jsou aldehydy, ketony a glyoxaly, přísady pro zpracování a uvolňování a lubrikační činidla běžně začleňovaná do kompozice pro lisování nebo extruzi, jako jsou mastné kyseliny, estery mastných kyselin, vyšší alkoholy, poly-

ethylenové vosky, fungicidy, čínidla pro nehořlavou úpravu, herbicidy, antioxidanty, hnojiva, zakalovací prostředky a stabilizátory.

5 Polymerní kompozice se výhodně připraví smísením výše uvedených složek v extrudéru zahřátém na teplotu obecně mezi 100 a 220 °C. Kompozice dodávaná do extrudéru obsahuje vodu, což je způsobeno vnitřním obsahem vody ve škrobu, který se používá (9 až 15 % hmotn.) a voda může být přidávána podle potřeby.

10 Za účelem výroby výrobků se vhodnými mechanickými vlastnostmi, vznikajícími lisováním nebo extruzí polymerní kompozice, se obsah vody v celkové kompozici výhodně snižuje mezistupňovým odplyněním během extruze na obsah vody, který se mění podle technologie zpracování a stupně tuhosti, požadované pro finální materiál.

15 Tlaky, kterým je směs podrobena během tepelného zpracování jsou typické pro extruzi v jedno- a dvoušnekových extrudérech. I když se způsob výhodně provádí v extrudéru, mohou být škrob, syntetický polymer a plastifikátor smíseny pomocí jakéhokoliv zařízení, které dosahuje podmínek teploty a stříhové síly vhodných pro takové zpracování použitého škrobu a polymeru, že jsou kompatibilní z rheologického hlediska.

20 Jestliže se použijí syntetické polymery s vysokými teplotami tání, jako například polyvinyl-alkohol a kopolymer ethylen-vinylalkohol s obsahem ethylenu ne vyššími než 40 % hmotnostních, působí popsané plastifikátory jako důležitá složka v procesu, vedoucí ke tvorbě kompozice a (alespoň částečně) interpenetrovanou strukturou. Teploty tání těchto polymerů (160 až 200 °C) jsou tak vysoké, že je nemožná úplná interpenetrace se škrobovými molekulami;
25 přídavek plastifikátorů ke škrobu a polymerním složkám snižuje teploty tání syntetických polymerů a současně mění jejich rheologické vlastnosti.

Výhradně pro tuto funkci a se syntetickými polymery citovanými v předloženém popise, které mají teploty tání řádově 160 až 200 °C, mohou být také použity běžné plastifikátory jako je
30 ethylenglykol, propylenglykol sorbitol a glycerin, buď samotné, nebo ve směsi s popsanými plastifikátory.

Výhodný způsob přípravy kompozic podle předloženého vynálezu zahrnuje následující stupně:

35 - botnání škrobu a syntetického polymeru pomocí plastifikátoru a možné vody při teplotě mezi 80 a 180 °C s dynamickou změnou v jejich teplotách tání a rheologických vlastnostech; tohoto účinku může být například dosaženo během prvního stadia dopravy složek v extrudéru, po doby řádově 2 až 50 sekund,

40 - podrobení směsi stříhovým podmínkám, odpovídajícím podobným hodnotám viskozity dvou složek tak, že se vyvolá interpenetrace molekul dvou složek,

- volné odplynění směsi, za řízeného tlaku nebo za vakua za vzniku taveniny při teplotě 140 až 180 °C s obsahem kapaliny takovým, že se netvoří bublinky při atmosférickém tlaku, tj. například
45 klad při výstupu z extrudéru,

- ochlazení konečného produktu ve vodní lázni nebo na vzduchu.

Celý způsob vyžaduje tlak mezi 0,5 a 10 MPa, výhodně mezi 1 a 5 MPa.

50 Jak je uvedeno, termoplastická kompozice se výhodně připraví smísením přímo uvedených složek: škrob však může také být zpracován předem za přítomnosti plastifikátoru, popřípadě za přídavku vody, při teplotě od 100 do 220 °C za vzniku termoplastického škrobu. Tento škrob může být smísen se syntetickým polymerem a dalším množstvím plastifikátoru ve druhém stupni.

U polyvinylalkoholu a kopolymeru ethylen–vinylakohol se přidá část celkového množství plastifikátoru na začátku mísení předem zpracovaného škrobu a syntetického polymeru, protože plastifikátor samotný je použitelný pro modifikaci teploty tání a rheologických vlastností polymeru tak, aby tento byl kompatibilní se škrobem.

5

Jestliže se použije směs, obsahující první syntetickou složku a druhou syntetickou složku, jak byly dříve definovány, může být způsob přípravy kompozic podle vynálezu také proveden smísením první syntetické složky se škrobem a plastifikátorem pro získání pelet a pak smísením těchto pelet se druhou syntetickou složkou v následujícím extruzním stupni.

10

Příklady provedení vynálezu

15 Příklad 1 (srovnávací)

37 dílů škrobu Globe 3401 (11 % hmotnosti vody), 37 dílů ethylen–vinylakoholu s obsahem ethylenu 42 % molárních a se stupněm hydrolyzy acetátových skupin 99,5 % 3 díly kopolymeru ethylen–kyselina akrylová se 20 % kyseliny akrylové a index toku taveniny 2 (při 125 °C a zatížení 0,325 kg), 0,3 díly Armidu E, 5 dílů močoviny, 15 dílů glycerinu a 2,7 dílů vody se smísí v jednošnekovém extrudéru OMC o průměru 20 mm a poměru délka/průměr 30, pracujícím s následujícím teplotním profilem: 90-180-150-140 °C a majícím vloženou odplynovací sekci. Extrudovaný a granulovaný produkt, který měl obsah vody 3,2 % hmotnostní pak byl lisován ve vstřikovacím lise za vzniku desek o rozměrech 70 x 70 x 1 mm, které pak byly zasunuty do klimatizovaných buněk programovaných na cykly od 20 °C a 30% relativní vlhkosti do 30 °C a 80% relativní vlhkosti během 6 hodin na celkem 20 cyklů.

25

Po tomto zpracování byly desky olejovité.

30

Příklad 2

Kompozice, odpovídající kompozici ze srovnávacího příkladu 1, ve které byl glycerin nahrazen polyglycerolem vytvořeným kondenzací a majícím průměrný obsah glycerinu 4 mol.

35

Byly získány desky a zpracovány jak je popsáno v příkladu 1. Desky nevykazují ani výrazné vypocování ani ztrátu plastifikátoru během období stárnutí.

40 Příklad 3 (srovnávací)

Kompozice stejná jako v příkladu 1 byla použita, ale místo glycerinu byl použit sorbitol.

Na konci cyklu zahřívání měly desky esteticky nepřijatelný vzhled, který byl způsoben bíle zbarveným prašným povrchem.

45

Příklad 4-12

Byly použity kompozice shodné s příkladem 1 s tím, že glycerin byl nahrazen složkou, která je uvedena dále.

50

Ve všech případech byl zjev desek po zahřívacích cyklech esteticky dobrý, neboť se nejevil olejovitý a nebylo na něj možno otisknout prst a desky nevykazovaly žádnou ztrátu plastifikátoru během tohoto období.

5	Příklad č.	plastifikátor
	4	sorbitolacetát
	5	sorbitoldiacetát
	6	sorbitolmonoethoxylát
10	7	sorbitoldiethoxylát
	8	sorbitoldipropoxylát
	9	sorbitolhexapropoxylát
	10	aminosorbitol
	11	trihydroxymethylaminomethan
15	12	glukosa/PEG (20 mol PEG)
		produkt reakce glukosy s ethylenoxidem

Některé z kompozic uvedených výše byly zpracovány vyfukováním na fólie.

- 20 Mechanické charakteristiky fólií byly obecně dobré a v některých případech lepší než u přípravků s glycerinem.

	Příklad	zatížení MPa	prodloužení %	modul MPa	energie kJ/m ²
25	1	15	330	180	1650
	3	14	250	155	1400
	4	11	360	165	1700
	5	10	180	340	1250
30	6	18	340	280	2150
	7	13	310	160	1650
	8	14	310	170	1540
	9	10	35	390	650

35

Jiné plastifikátory zahrnují:

- trimethylolpropanmonoethoxylát,
- mannitol-monoacetát,
- 40 - mannitol-monoethoxylát,
- butylglykosid,
- alfa-methylglukosid,
- glukosa-monoethoxylát,
- sodnou sůl karboxymethylsorbitolu,
- 45 - polyglycerolmonoethoxylát (stupeň polymerace 3,9).

V kompozicích podle vynálezu a ve výrobcích vytvořených z těchto kompozic, tvoří škrob a syntetický polymer strukturu, která je alespoň částečně interpenetrována na molekulové úrovni. V případě kompozic, ve kterých složka syntetického polymeru zahrnuje polymer ethylen-vinyl-alkohol s koncentracemi škrobu a polymeru v poměru od 1:4 do 4:1, je kompozice považována za mající alespoň částečně interpenetrovanou strukturu, vykazuje-li jeden nebo více z následujících jevů.

- škrobová fáze nemůže být oddělena od ethylen–vinylalkoholové fáze (EVOH) využitím rozpustnosti škrobu. Tento jev může být pozorován nejen ve studené vodě, ale také ve vodě teplé 100 °C. V tomto případě má vzorek sklon se rozpadat, ale částice po rozpadu si udržují stejné poměry EVOH a škrobu (FTIR metoda),
 - 5 - mikrostruktura pozorovaná pomocí TEM může vykazovat úplnou nepřítomnost fází nebo přítomnost fází s rozměry menšími než 0,3 mikrometry; fáze jsou vzájemně smíseny bez zřetelných ohraničení,
 - 10 - v tg delta spektru přítomnost, při dynamicko–mechanické analýze, jediného beta přechodu spojeného s mobilitou –OH skupin obou složek s modifikací píku škrobu,
 - mechanické vlastnosti blízké vlastnostem PE při T 23 °C a 50% vlhkosti. Protažitelnost mezi 80 a 600 % a energii při přetržení srovnatelnou s těmito vlastnostmi u PE. Tyto charakteristiky jsou
 - 15 zcela vzdáleny od těchto charakteristik u výchozích dvou produktů.
- Navíc fázové separace by měla sklon ke snížení protažitelnosti a energie pro přetržení.
- Tento celý soubor charakteristik může být vysvětlován jako následek „propletení“ řetězců škrobu
- 20 a EVOH, která jsou silnější než amylopektinová „rozvětvení“ a stabilizací struktury vodíkovými vazbami. Toto vysvětlení v žádném případě nijak neomezuje rozsah ochrany předloženého vynálezu.
- Vytvořené výrobky, fólie, desky a vlákna vyrobené z polymerních kompozic vstřikávacích
- 25 lisováním, extruzí, vyfukovací extruzí, tvarováním za tepla a podobnými běžnými metodami pro termoplastické materiály, spadají do rozsahu předloženého vynálezu.
- Specifické aplikace zahrnují: fólie pro pleny, materiál k mulčování, materiál pro balení obecně,
- 30 fólie pro ochranné potahy nebo fólie koextrudované s biodegradabilními a nebiodegradabilními polymery,
- výlisky ze vstřikovacího lisování pro části stříkaček, tamponové aplikátory, nádoby pro rostliny atd.,
- 35 - tepelně tvarované misky, hluboké mísy, blisterová balení,
- kompozice s hliníkem, papírem nebo dalšími polymery,
- extrudované výrobky jako jsou lepidla bavlna–vlna, vrstvy pro tepelné zpracování, desky pro
- 40 papírenské výrobky atd.,
- produkty expandované pouze vodou nebo plyny jako je CO₂, používané při balení a pro hamburgerové misky a podobně,
- 45 - vlákna pro savé, netkané výrobky a vyfukovaná z taveniny,
- nádoby a kontejnery vyrobené vyfukováním do formy.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Biologicky degradovatelná termoplastická polymerní kompozice, obsahující škrob a alespoň jeden syntetický termoplastický polymer v hmotnostním poměru od 9:1 do 1:9, a plastifikátor v množství 1 až 50 % hmotnosti kompozice, přičemž škrob a polymer tvoří strukturu, ve které jsou alespoň částečně interpenetrovány na molekulové úrovni, a vodu, **v y z n a ě u j í c í s e**
10 **t í m**, že plastifikátorem je alespoň jedna sloučenina vybraná ze skupiny zahrnující

a) sorbitol–acetát, sobitol–diacetát, sorbitol–monoethoxylát, sorbitol–diethoxylát, sorbitol–dipropoxylát, sorbitol–hexapropoxylát, aminosorbitol, trihydroxymethylaminomethan, reakční produkt gukozy s ethylenoxidem, trimethylolpropanmonoethoxylát, mannitol–monoacetát,
15 mannitol–monoethoxylát, butylglykosid, α –methylglukosid, glukóza–monoethoxylát, sodnou sůl karboxymethylsorbitolu, polyglycerolmonoethoxylát, polyglycerol mající od 2 do 10 monomerních jednotek, polyvinylalkohol mající od 3 do 20 monomerních jednotek, erythritol, arabitol, adonitol, xylitol, mannitol, iditol, galaktitol, allitol, trimethylolpropan a pentaerythritol,

b) reakční produkty polyolů uvedených pod a) s prodlužovači řetězce, poskytující skupinu vybranou z $-\text{CHR}_1$, kde R_1 znamená H nebo $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$, ve kterém n značí 1 až 5 (acetyly), $-(\text{CH}_2)_n-$, kde n značí 1 až 6, $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-$, kde n značí 1 až 20, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, kde n značí 1 až 20, $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$, kde n značí 0 až 6, $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$, kde Ar je fenylenový radikál, $-\text{PO}_2-$, $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHCO}-$, $-\text{NH}-$ a $-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$, kde n značí celé
25 číslo do 1 do 6,

c) oxidační produkty polyolů uvedených pod a) obsahující alespoň jednu aldehydovou nebo karboxylovou funkční skupinu nebo jejich směsi, získané oxidací oxidačním činidlem vybraným z kyseliny jodisté, chlornanu a tetraacetátu olova,

30

a voda je obsažena v množství až do 15 % hmotnostních, vztaženo na škrob.

2. Kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že termoplastický polymer je vybrán ze skupiny zahrnující polyvinylalkohol, ethylenakrylovou kyselinu, ethylen–vinylacetát, ethylen–vinylalkohol, modifikovaný ethylen–vinylalkohol, modifikovaný polyvinylalkohol a jejich směsi.

3. Kompozice podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že polymer ethylenu a vinylalkoholu je vyroben hydrolýzou odpovídajícího ethylen–vinylacetátu se stupněm hydrolýzy acetátových skupin od 50 do 100 % a obsahem ethylenu menším než 40 % hmotnostních.

4. Způsob přípravy polymerní kompozice podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje stupeň mísení škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru za podmínek teploty od 100 do 220 °C a tlaku od 0,5 do 100 MPa.

5. Způsob přípravy polymerní kompozice podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje stupně

a) míchání škrobu, syntetického polymeru a plastifikátoru a vody při teplotě mezi 80 a 180 °C k nabobtnání škrobu a syntetického polymeru plastifikátorem za vzniku směsi, přičemž voda je obsažena v množství až do 15 % hmotnostních, vztaženo na škrob,

b) podrobení takto získané směsi stříhovým podmínkám, odpovídajícím podobným viskozitním hodnotám škrobu a syntetických složek.

- 5 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směs ve stupni a) obsahuje vodu v množství 9 až 15 %, vztaženo na škrob, a zahrnuje stupeň odplynění směsi získané ve stupni b) při teplotě od 140 do 180 °C.
- 10 7. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že doby mísení ve stupni a) jsou od 2 do 50 sekund.
8. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se směs udržuje pod tlakem od 0,5 do 10 MPa během stupňů a) a b).
- 15 9. Kompozice podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje škrob a kopolymer ethylenu a vinylalkoholu a/nebo polyvinylalkohol a alifatický polyester v hmotnostním poměru od 6:1 do 1:6.
- 20 10. Kompozice podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alifatický polyester je zvolen z polykaprolaktonu, polyhydroxybutyrátu, polyhydroxybutyrát–valerátu, polyethylenadipátu a polybutylenadipátu.

25

Konec dokumentu
