(19) Országkód:
HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:
211 429 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 00119
(22) A bejelentés napja: 1992. 05. 12.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 41 16 404 1991. 05. 18. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/CH 92/00091
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/20740

(51) Int. Cl.[6]
C 08 L 3/02
C 08 L 23/02
C 08 J 5/16

(40) A közzététel napja: 1995. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1995. 11. 28.

(72) Feltaláló:
dr. Tomka, Ivan, Bourguillon (CH)

(73) Szabadalmas:
Bio-tec Biologische Naturverpackungen GmbH., Emmerich (DE)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás polimerkeverék előállítására és alaktest

(57) KIVONAT

A találmány értelmében a polimerkeveréket úgy állítják elő, hogy natív keményítőt 15–40 tömeg% mennyiségben vett egy vagy több lágyítóval <1 t% víztartalom mellett összekevernek, és az így kapott hőre lágyuló keményítő legfeljebb 70 tömeg%-át olvadékban 165–210 °C-on 10–90 tömeg% poliolefinnel, 1–35 tömeg% etilén-akrilát-maleinsavanhidrid-kopolimerrel és adott esetben anhidrid-csoportokat hordozó vinilvegyülettel legfeljebb 2,8 tömeg% össznedvességtartalom betartása mellett összekeverik.

HU 211 429 B

A találmány tárgya eljárás keményítőből és poliolefinből álló polimerkeverék előállítására. A találmány továbbá a polimerkeverékből álló vagy ebből egy vagy több réteget tartalmazó fóliára vonatkozik.

Keményítőt tartalmazó polimerkeverékek ismertek; a keményítőt vagy más biopolimert főleg a biológiai lebonthatósága, kedvező ára és az ásványolajtól való függetlensége miatt választják.

Számos szabadalmi leírás vonatkozik a biopolimerek technikai műanyagkénti felhasználására. Az EP 0 118 240, EP 282 451, EP 298 920, EP 304 401, EP 326 514, GB 2 214 919 és EP 327 505 szabadalmi leírásokban leírják a természetes keményítő, zselatin vagy más biopolimer módosítását, ill. destruktúrálását, amely a technikai polimerkénti felhasználás előfeltétele. A destruktúrálás a keményítő, ill. a biopolimer víz – vagy a saját, vagy adagolt – jelenlétében végzett extrudálásával vagy gyúrásával történik, bár a destruktúrált biopolimer extrudálása során a viszonylag nagy víztartalom kifejezetten hátrányos. A PCT–WO90–05 161 sz. publikált nemzetközi szabadalmi bejelentés szerint a természetes keményítőt víz nélkül, adalékanyagok, így lágyítók, például glicerin jelenlétében extrudálják, aminek során műszakilag használható polimer, a hőre lágyuló keményítő keletkezik. Az így előállított keményítőpolimer feldolgozhatósága és vízállósága az előzőleg említett eljárások szerint nyert termékekét lényegesen meghaladja ugyan, a termék mechanikai tulajdonságai, és a vízállósága is számos műszaki alkalmazási terület, például a fóliagyártás követelményeinek nem felelnek meg.

Emiatt számos szabadalmi leírás (EP 0 402 826, EP 0 404 723, EP 404 727, EP 404 728, EP 407 350) szerint célszerű a keményítőt hőre lágyuló műanyaggal, például poliolefinnel, polialkohollal, ABS-kopolimerrel, etilén/akrilsav-kopolimerrel, vinilpirrolidinek kopolimerjeivel, aminocsoportot tartalmazó kopolimerrel összekeverni. Az így kapott polimerkeverékben azonban felmerül a komponensek összeférhetőségének a kérdése, és a fázisok teljesen homogén eloszlása szintén nehezen érhető el.

Ez például fóliák előállításakor mutatkozik; ha a nem-keményítő adalékanyagból, azaz a polimerből külön fóliát készítenénk, az vékonyabb falvastagsága ellenére nagyobb szakítószilárdságot mutatna, mint a polimerkeverékből előállított vastagabb fólia.

Az EP 400 531 és EP 400 532 sz. publikált európai szabadalmi bejelentésekben azt javasolják, hogy termo-plasztikusan feldolgozható, azaz hőre lágyuló keményítő előállítására a WO90–05 161 szerint magas forráspontú lágyítóval, pl. glicerinnel, karbamiddal vagy szorbitollal kezelt keményítőt etilén-akrilsavval és/vagy polivinilalkohol-polimerekkel kell keverni Az ebből a keverékből készített fóliák szakítószilárdsága jobb, de vízállóságuk változatlanul rossz.

Ugyanez érvényes a WO90–14 388 szerint előállított keményítő-polimer-keverékekre is, amely glicerinnel lágyított keményítőből és polietilénből, valamint etilén/akrilsav kopolimerből áll.

A találmány feladata főleg fóliák előállítására alkalmas, lényegében keményítőből álló polimerkeverék kifejlesztése volt, mely keverék formatestek, így extrudált tárgyak, például fóliák alakjában jó mechanikai tulajdonságokat mutat és a nedvesség ellen érzéketlen.

A fenti feladatot a találmány értelmében olyan eljárással oldottuk meg, amelynek során natív keményítőt 15–40 tömeg% mennyiségben vett egy vagy több lágyítóval <1 t% víztartalom mellett összekeverünk, az így kapott hőre lágyuló keményítő legfeljebb 70 tömeg%-át olvadékban 165–210 °C-on 10–90 tömeg% poliolefinnel, 1–35 tömeg% etilén-akrilát-maleinsavanhidrid-kopolimerrel és adott esetben anhidrid-csoportokat hordozó vinilvegyülettel legfeljebb 2,8 tömeg% össznedvességtartalom betartása mellett összekeverjük.

A találmány szerint előállított polimer-keverék keményítőből és poliolefinből áll és úgy készül, hogy hőre lágyuló keményítőt egy vagy több poliolefinnel és egy vagy több etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimerrel és/vagy anhidrid-csoportot szubsztituensként hordozó vinilvegyülettel 2,8 tömeg% víztartalom betartása mellett összekeverünk. A hőre lágyuló keményítő meghatározásával és előállításával kapcsolatban itt a WO–05 161 sz. alatt publikált nemzetközi bejelentésre utalunk, amely tartalma a jelen bejelentés részét képezi.

A kopolimer, illetve anhidridcsoportokat hordozó vinilvegyület hatása azon alapul, hogy kopolimer, ill. vinilvegyület fázisközvetítőként hat a keményítőfázis és a poliolfázis között. A kopolimernek mind hidrofób, mind hidrofil csoportjai vannak, így képes áthatolni a keményítő és a poliolefin közötti fázishatárt.

Főleg a jó mechanikai tulajdonságok, így szilárdság, valamint nedvességgel szembeni érzéketlenség elérése céljából előnyösen 45–70 t%, különösen előnyösen 50 t%–65 t% hőre lágyuló keményítőt, amely lágyítóként glicerint, karbamidot, aminoalkoholt, szorbitolt és/vagy borostyánkősavanhidridet, 10–40 t%, előnyösen 20–35 t% polietilénnel vagy polipropilénnel és 10–35 t%, előnyösen 15–25 t% etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimerrel összekeverünk. A poliolefin és a kopolimer befolyásolja a szilárdságot és a vízállóságot, túl nagy részarányban azonban nem lehet felhasználni ezeket a komponenseket, mert költségesek.

Ezen túlmenően a kopolimer és a poliolefin növeli a fólia gázáteresztő képességét, míg nagy részarányban keményítőt tartalmazó fólia alig enged át például oxigént.

A találmány szerinti polimer-keveréket úgy állítjuk elő, hogy természetes (natív) keményítőt 15–40 t% lágyítóval, így glicerinnel, karbamiddal, aminoalkohollal, szorbitollal és/vagy borostyánkősavanhidriddel <1 tömeg% víztartalom betartása mellett összekeverünk, majd az így kapott, hőre lágyuló keményítőt megolvasztjuk és az olvadékhoz 165–210 °C-on poliolefinnel, előnyösen polietilénnel és/vagy polipropilénnel és etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimerrel vagy szubsztituensként anhidridcsoportot hordozó vinilvegyülettel összekeverjük.

Az összekeverés során a kopolimerben, ill. a vinil-

vegyületben lévő anhidridcsoportok a keményítő szabad hidroxilcsoportjait észterezi, a csatolt 6/1 sz. rajzon feltüntetett reakcióvázlat szerint. A poliolefin, így például a polietilén vagy a polipropilén egyfajta mátrixot képez, amely bezárja a keményítőt. A etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer, ill. a vinilvegyület – mint ahogy már említettük – a két fázis közötti jó kötést biztosítja, ami a keverékből készített fólia ill. alaktest jó mechanikai tulajdonságát, például szilárdságát eredményezi.

A fázishatár mentén kialakuló kötésért a kopolimer segítségével jön létre, főleg az említett észterezési reakció révén. Az infravörös színképen kimutatható, hogy a keményítő és a kopolimer összekeverése alatt zajlik le ez a reakció. Az infravörös színképre később még kitérünk.

A hőre lágyuló keményítő előállításával kapcsolatban még egyszer utalunk a WO90–05 161 szám alatt publikált nemzetközi bejelentésre, amely tartalma a jelen bejelentés részét képezi.

A találmány szerint előállított polimer-keverékek főleg egy- vagy többrétegű fóliák előállítására alkalmasak. A fólia készítése közvetlenül következhet a polimer-keverék előállítására oly módon, hogy a polimer olvadékot fúvófejjel vagy széles szájú fúvóka segítségével extrudáljuk. Lehetséges azonban az is, hogy a polimer-keveréket granuláljuk, és majd később a granulátumból készítünk fóliát.

Lehetséges továbbá, hogy a polimer-keveréket egyéb polimerekkel együtt többrétegű fóliává extrudáljuk. Egy ilyen fólia lehet például háromrétegű; a két külső rétege találmány szerint előállított polimer-keverékből készül, míg a belső réteg hőre lágyuló keményítőből áll.

A találmány szerint előállított polimer-keverékhez extrudálás előtt hajtógázfejlesztő anyagot, például nátriumkarbonátot vagy szerves savat, például citromsavat adhatunk.

A találmány szerint előállított polimer-keverékből természetesen nemcsak fóliát, hanem egyéb formatesteket, például extrudált tömlőt is lehet előállítani. A polimerkeverék összetételét – a találmány értelmében megadott intervallumokon belül – az előállítani kívánt termékkel szemben támasztott követelmények szabják meg.

A találmányt a csatolt rajzok alapján az alábbi kiviteli példákkal közelebbről ismertetjük. Az

1. ábra a polimerkeverék infravörös színképét mutatja a keverési folyamat elején és végén; a
2. ábra a natív keményítő hőáramlási görbéjét (a felvett hőmennyiséget a hőmérséklet függvényében) mutatja, a
3. ábra ugyanezt a görbét mutatja hőre lágyuló keményítő esetén, a
4. ábra hőre lágyuló keményítő és etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer keverékének hőáramlási görbéjét ábrázolja, végül az
5. ábra natív keményítő, glicerin és etilén/akrilát /maleinsavanhidrid-kopolimer keverékének hőáramlási görbéjét mutatja.

1. Hőre lágyuló keményítő előállítása

Szárított natív keményítőből indulunk ki, amelynek víztartalma előnyösen 1 t% alatti. A keményítőt alkalmas lágyítóval, például glicerinnel feltárjuk, amikor is a glicerint előnyösen 25–35 t% mennyiségben alkalmazzuk az össztömegre vonatkoztatva. A keményítő-glicerin-keveréket ezt követően extruderben vagy keverőben 160–190 °C-on, előnyösen nagy nyíróerők mellett erélyesen homogenizáljuk.

Lágyítóként természetesen egyéb anyagokat, például karbamidot, szorbitolt, borostyánkősavanhidridet, aminoalkoholt stb. alkalmazhatunk. Itt újból utalunk a WO90–05 161 sz. alatt közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentésre, amelyben további alkalmas lágyítók és egyéb adalékanyagok szerepelnek.

Az így kapott, hőre lágyuló keményítőt ugyanebben a keverőedényben feldolgozhatjuk, de úgy is járhatunk el, hogy a keményítőt granuláljuk.

2. Az etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer előállítása

A fenti kopolimer előállítására itt nem óhajtunk kitérni bővebben, hiszen a kereskedelmi forgalomban kapható termékekről van szó, előállításuk nem tartozik a találmány tárgyához.

A találmány szempontjából alkalmas polimerek összetétele előnyösen az alábbi:

etilén	80–95 t%
akrilsav-metilészter +	
akrilsav-etilészter	5–15 t%
maleinsavanhidrid	0,2–1 t%.

A találmány szerinti polimer-keveréket bemutató példában az alábbi összetételű kopolimert alkalmaztuk:

etilén	88,0 t%
akrilsav-metilészter	9,0 t%
akrilsav-etilészter	2,5 t%
maleinsavanhidrid	0,5 t%.

3. A keményítő-polietilén-kopolimer keverék előállítása

Az 1. pont szerint előállított, hőre lágyuló keményítőhöz ugyanabban az extruderben, de egy másik keverő zóna elején 170 °C-on polietilén és a 2. pont szerinti kopolimer homogén keverékét adagoljuk. Az olvadék hőmérséklete ezen a helyen mintegy 190–200 °C. A keményítő, polietilén és kopolimer keverékét az említett második keverő zónában (torló és terelő elemekkel létrehozott) erős nyíróerők mellett keverjük. A keverést előnyösen gyúrógépben vagy kétcsigás extruderben végezzük. Az összesen bevitt fajlagos mechanikai energia mintegy 0,4 kWóra/kg.

A polietilén és a kopolimer alkalmazott mennyiségeit az alábbi táblázatban foglaltuk össze, amelyben az alábbi rövidítések szerepelnek.

HLK = hőre lágyuló keményítő
KO = kopolimer és
Eth = polietilén
részaránya.

A találmány szerint előállított keményítő-polietilén-kopolimer-keverékek

Víz t%	Lágyító t%	HLK/KO /Eth	Húzószilárdság (MPa)	Folyáshatár melletti szilárdság	Nyúlás %
2,8	18,6	50:20:30	18,2	–	95,0
0,5	25,7	50:10:40	15,9	–	43,0
0,5	25,7	50:25:25	12,2	–	168,0
0,5	25,7	65:21:14	12,0	–	75,0
0,5	25,7	50:15:35	16,6	–	59,0
0,5	25,7	55:32:13	16,2	–	53,0
0,8	19,1	55:13:32	17,5	–	30,0
0,8	17,3	50:15:35	16,7	–	26,5
0,8	17,3	60:12:28	15,7	–	14,0
0,5	12,0	50:15:35	20,5	hosszirány 21,0	290
0.5	12,0	50:15:35	20,5	keresztbe 21,0	290

Az alkalmazott polietilén a BASF cég által gyártott nagynyomású polietilén volt. A táblázatban az alkalmazott lágyító (glicerin) részaránya is szerepel.

A találmány szerinti polimer-keverékekből fóliákat készítettünk, amelyeknek a húzószilárdságát és a nyúlását mértük. A mérési eredmények szintén a táblázatban találhatók.

A húzószilárdság kapcsán megállapítható, hogy az egyes komponensek keverési tömegarányának csak viszonylag csekély befolyással bír, míg a nyúlás esetén a polietilén és a kopolimer mennyisége erős befolyást gyakorol olyan értelemben, hogy viszonylag kevés polietilén, de viszonylag kevés kopolimer esetén is viszonylag gyenge a nyúlás.

4. Észterezési reakció

Amikor a hőre lágyuló keményítőt, a polietilént és az etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimert az extruderban összekeverjük, észterezési reakció zajlik le a kopolimer maleinsavanhidrid-csoportjai és a keményítő OH-csoportjai között. A maleinsavanhidrid-csoportok a lágyítóként adagolt glicerin OH-csoportjaival reakcióba léphet, de ez a reakció viszonylag jelentéktelen.

Az észterezési reakció kimutatása céljából mintát vettünk a polimerkeverékből a keverőszakasz elején és végén. A mintákról az 1. ábrán mutatott infravörös színképet vettük fel. Infravörösre aktív molekularezgés az 1780 cm^{-1} hullámszámon az anhidrid-csoportokat jelzi, a 1740 cm^{-1} az észtercsoportokat.

Az 1. görbe az infravörös színképet a keverés elején, a 2. görbe a keverés végén mutatja. A keverőszakasz mentén vett minták vizsgálata azt bizonyította, hogy az anhidridcsoportok csúcsának intenzitása a keverés előrehaladtával csökken, az észtercsoportok csúcsának intenzitása pedig nő.

A 2. és 3. ábra a természetes keményítőből és glicerinből álló keverék, illetve a hőre lágyuló keményítő hőáramlási görbéjét mutatja.

A 4. és 5. ábra hőáram-kaloriméterrel végzett mérés eredményét ábrázolja. A felfűtési sebesség 10 °C/perc volt. 165 °C és 207 °C között egy exoterm reakció lezajlását lehetett észlelni, a maximum 190 °C-on volt. A 4. ábra esetén a kiindulási anyag hőre lágyuló keményítő volt etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimerrel, az 5. ábra esetén natív keményítő, glicerin és etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer keveréke.

A találmány szerinti, hőre lágyuló keményítőből, poliolefinből, például polietilénből és etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimerből álló polimer-keverékek alaktestek és extrudált termékek előállítására alkalmasak. Különösen alkalmasak a találmány szerinti polimer-keverékek fóliák előállítására, mely fóliák egyrétegűek vagy többrétegűek lehetnek. Az utóbbi esetben a találmány szerinti polimerkeveréket egy másik, hőre lágyuló keményítővel együtt lehet extrudálni.

Végül megjegyezzük, hogy az etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer helyett olyan vinilvegyületet is alkalmazhatunk, amely anhidrid-csoportokat tartalmaz.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás keményítőből és poliolefinből álló polimer-keverék előállítására, *azzal jellemezve,* hogy natív keményítőt 15–40 tömeg% mennyiségben vett egy vagy több lágyítóval <1 t% víztartalom mellett összekeverünk, az így kapott hőre lágyuló keményítő legfeljebb 70 tömeg%-át olvadékban 165–210 °C-on 10–90 tömeg% poliolefinnel, 1–35 tömeg% etilén-akrilát-maleinsavanhidrid-kopolimerrel és adott esetben anhidrid-csoportokat hordozó vinilvegyülettel legfeljebb 2,8 tömeg% össznedvességtartalom betartása mellett összekeverjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy lágyítóként glicerint, karbamidot, aminoalkoholt, szorbitolt és/vagy borostyánkősavat alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy legfeljebb 70 t% hőre lágyuló keményítőt, 10–40 t% polietilént és/vagy polipropilént és 10–35 t% etilén/akrilat/maleinsavanhidrid-kopolimert extruderban vagy gyúrógépben összekeverünk, mimellett a bevitt fajlagos energia mintegy 0,4 kWóra/kg, és a jó elkeveredés biztosítására torló terelő elemeket alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy 1 t%-nál kisebb víztartalmú natív keményítőt 160–190 °C-on lágyítóval extruderban vagy gyúrógépben homogenizálunk, majd egy további extrudálási lépésben vagy ugyanennek az extrudernak a következő keverőzónájában a polietilént és/vagy polipropilént és a kopolimert adagoljuk.

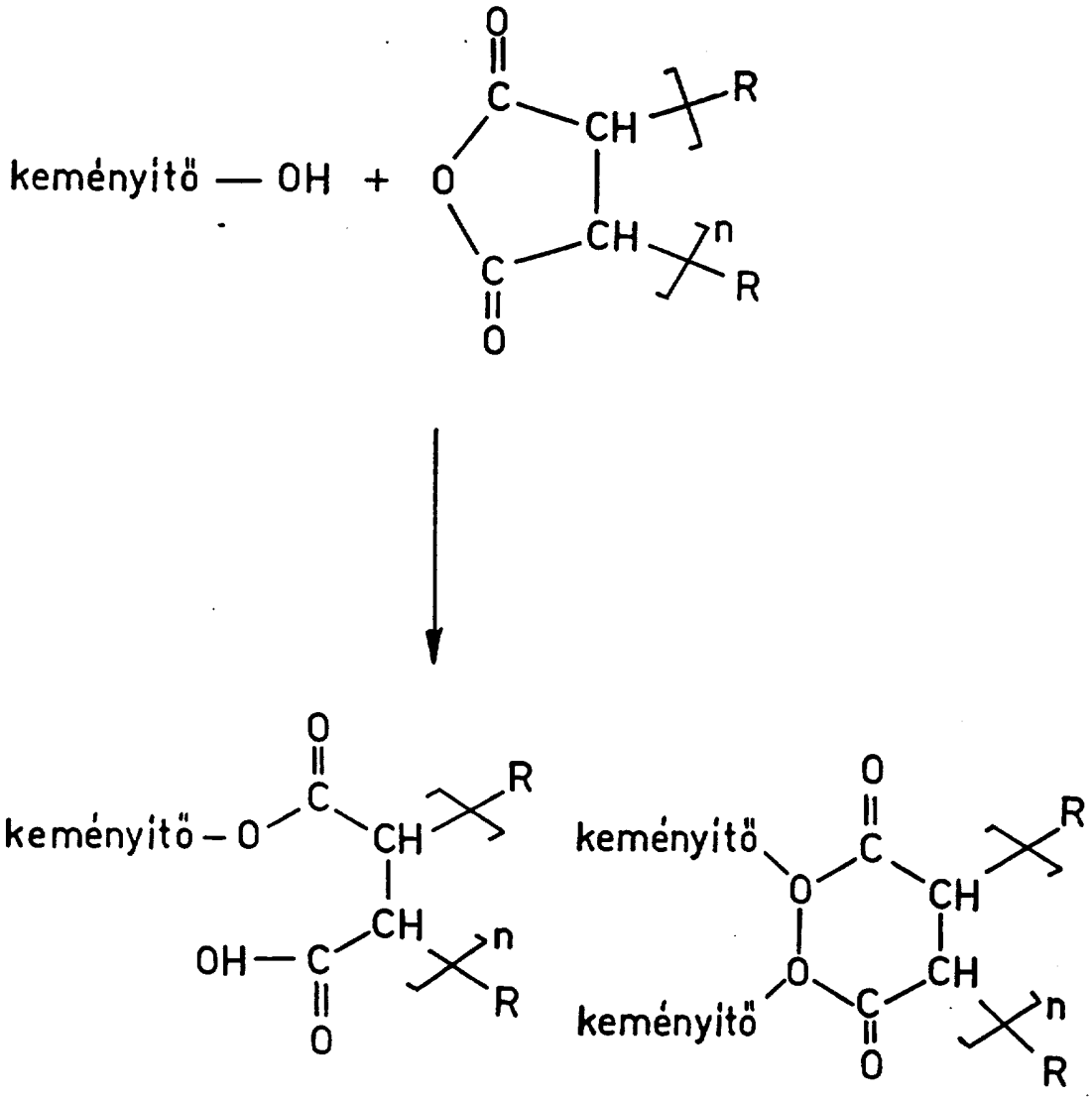
5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az alkalmazott etilén/akrilát/maleinsavanhidrid-kopolimer 80–95 t% etilén,

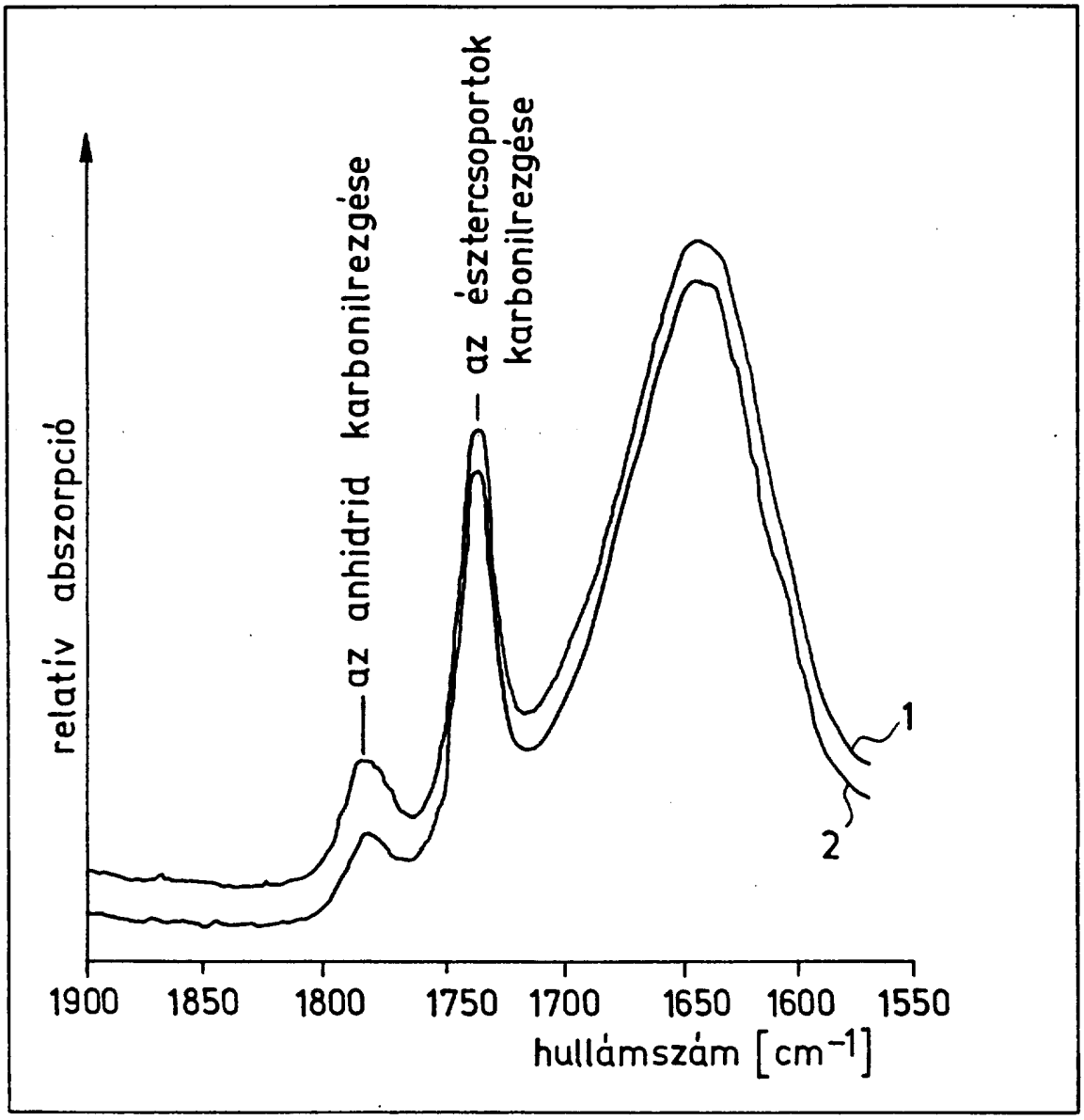
1–15 t% akrilsav-metilészter és/vagy akrilsav-etilészter és 0,1–15 t% maleinsavanhidrid felhasználásával készült.

6. Alaktest *azzal jellemezve,* hogy az 1–5. igénypontok bármelyike szerint előállított polimerkeverékből áll.

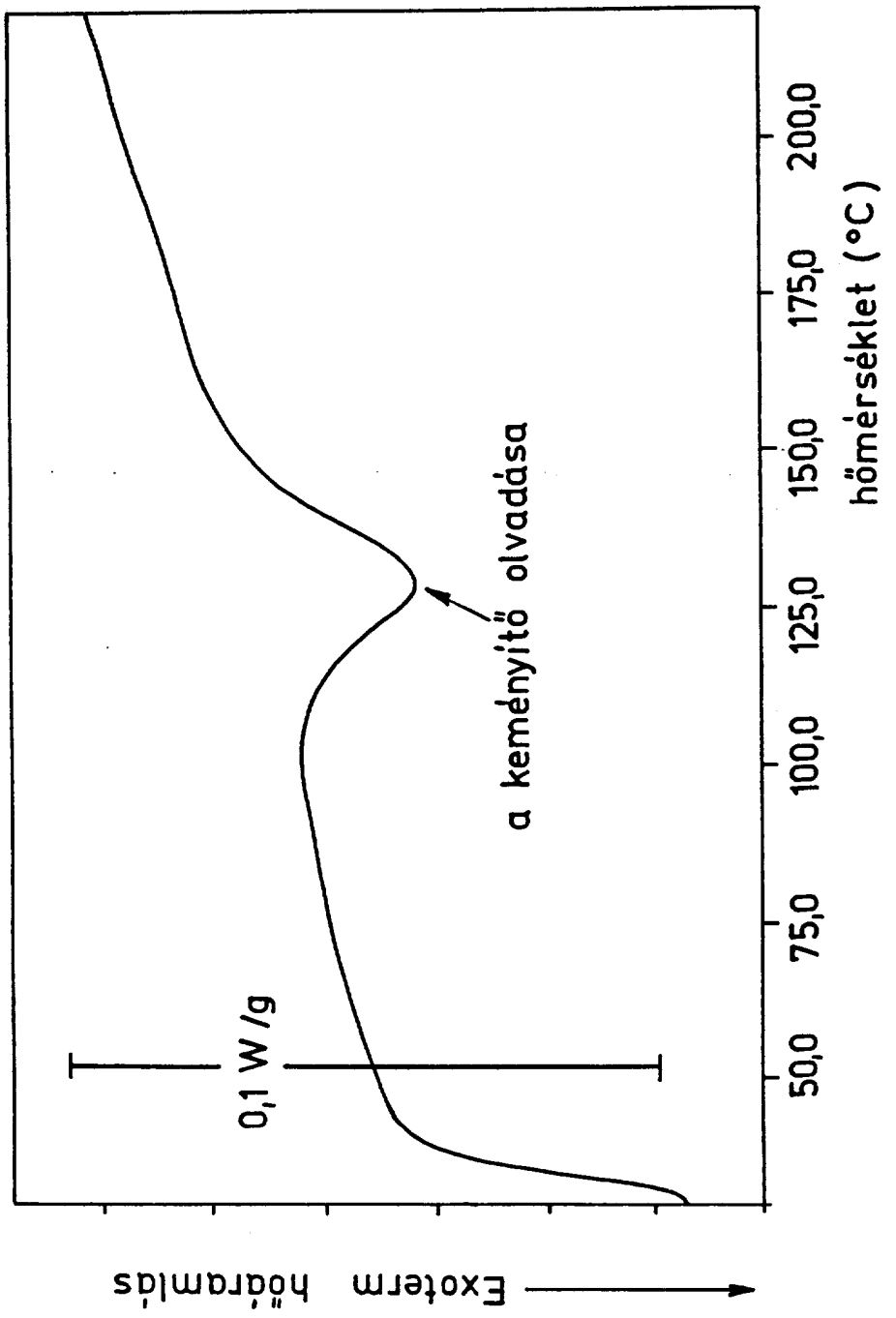
7. A 6. igénypont szerinti alaktest *azzal jellemezve,* hogy az alaktest egyrétegű fólia.

8. A 6. igénypont szerinti alaktest, *azzal jellemezve,* hogy többrétegű fólia, amelynek legalább egyik rétege az 1–5. igénypontok bármelyike szerint előállított polimerkeverékből áll.

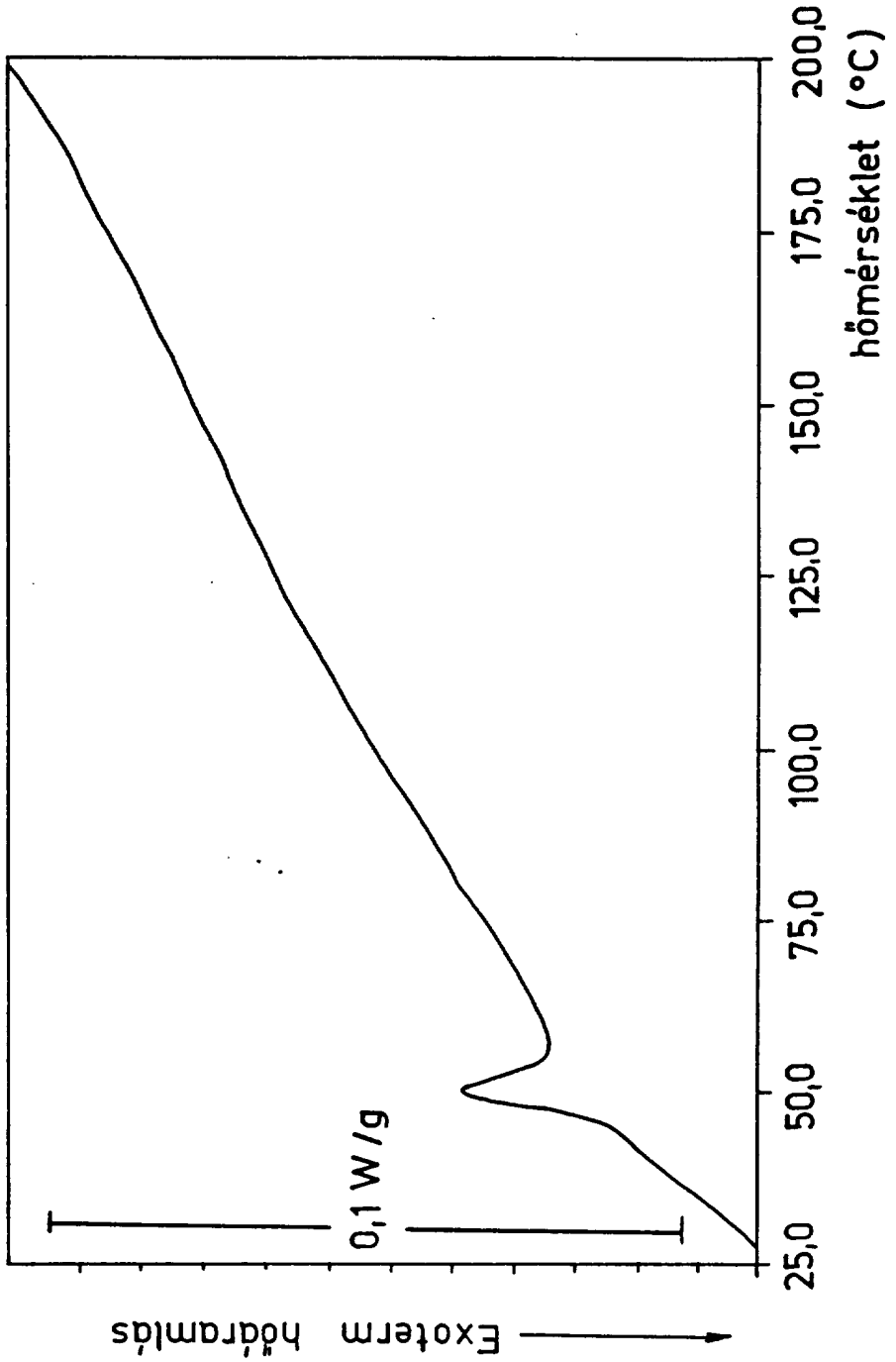



relatív abszorpció
az anhidrid karbonilrezgése
az észtercsoportok karbonilrezgése
1
2
1900
1850
1800
1750
1700
1650
1600
1550
hullámszám [cm⁻¹]

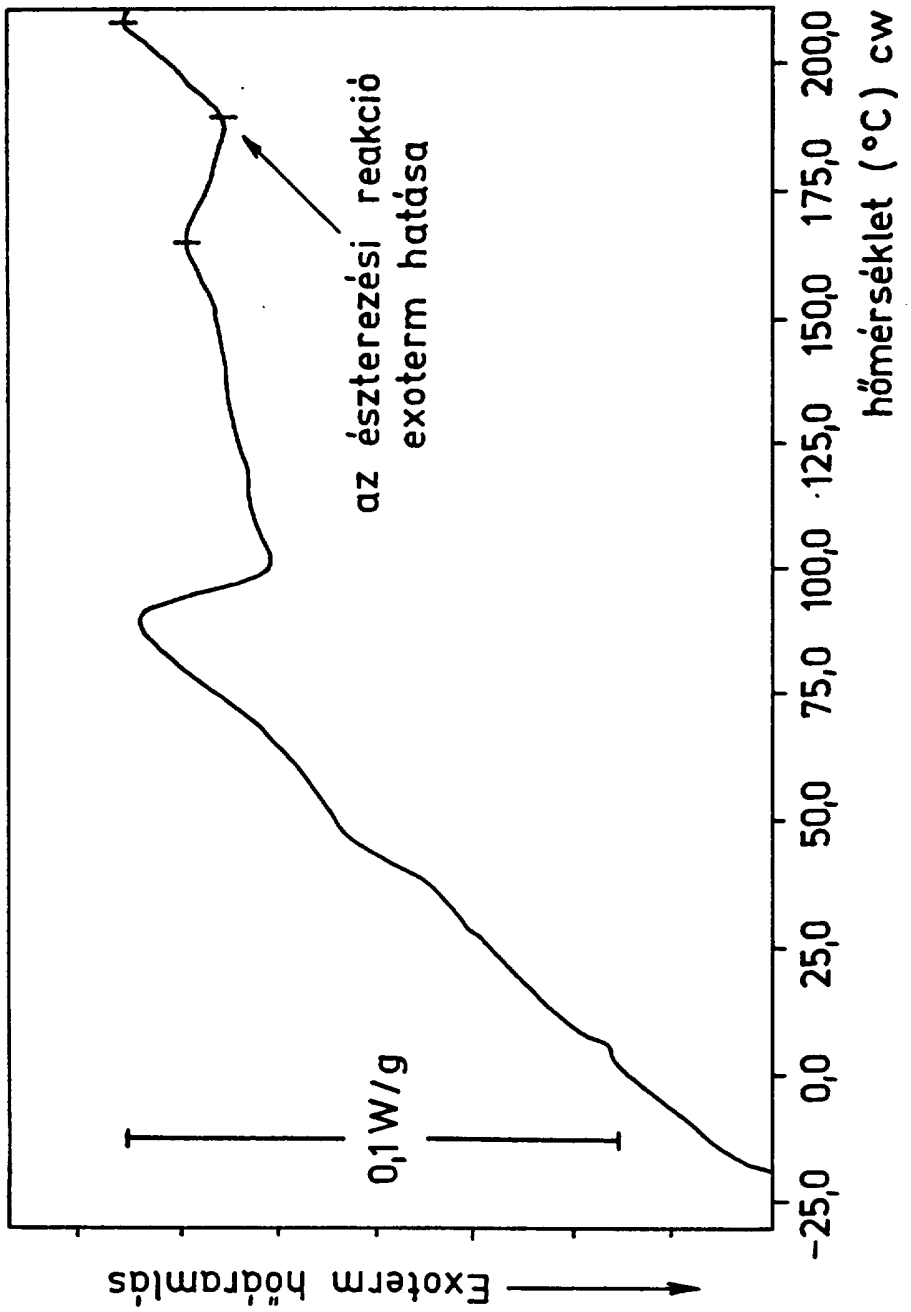
1. ábra


Exoterm hőáramlás
0,1 W/g
a keményítő olvadása
50,0
75,0
100,0
125,0
150,0
175,0
200,0
hőmérséklet (°C)

2. ábra

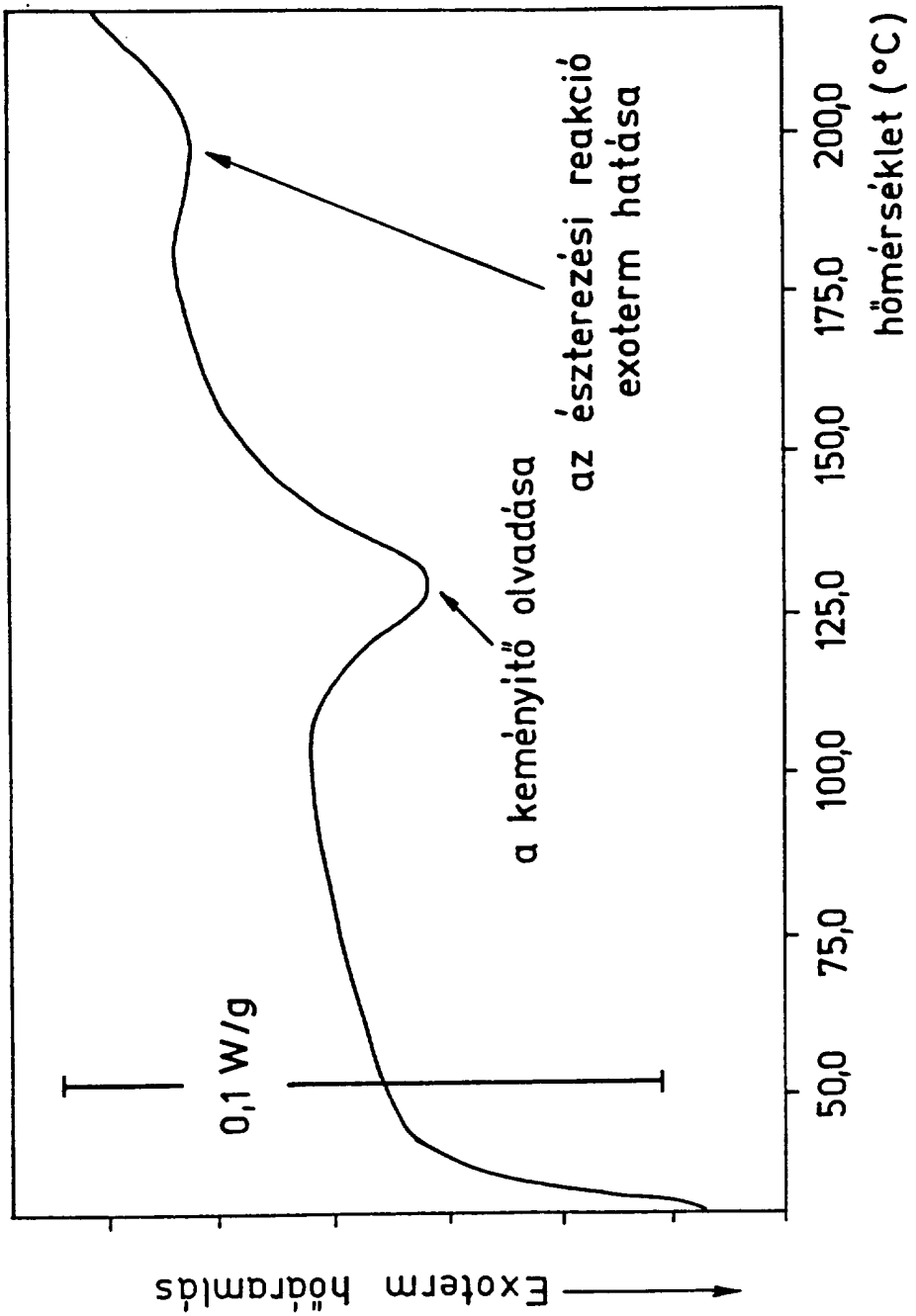

Exoterm hőáramlás
0,1 W/g
25,0
50,0
75,0
100,0
125,0
150,0
175,0
200,0
hőmérséklet (°C)

3. ábra


az észterezési reakció
exoterm hatása
0,1 W/g
Exoterm hőáramlás
-25,0
0,0
25,0
50,0
75,0
100,0
125,0
150,0
175,0
200,0
hőmérséklet (°C) cw

4. ábra

Int. Cl.[6]: C 08 L 3/02



5. ábra

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Gyurcsekné Philipp Clarisse osztályvezető
ARCANUM Databases – BUDAPEST