



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **338489**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C08L 29/04 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20065202	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.05.11 PCT/GB2005/50062
(22)	Inng.dag	2006.11.13	(85)	Videreføringsdag	2006.11.13
(24)	Løpedag	2005.05.11	(30)	Prioritet	2004.05.11, GB, 0410388
(41)	Alm.tilgj	2007.02.05			
(45)	Meddelt	2016.08.22			
(73)	Innehaver	Monosol AF Ltd, Oak Drive, Hartlebury Trading Estate, Hartlebury, GB-DY104JB KIDDERMINSTER, WORCESTERSHIRE, Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Graham John Whitchurch, Triangle, Westend, GB-DN174RX GARTHORPE, LINCOLNSHIRE, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for å danne en polymer ekstruderingsgjenstand eller støp gjenstand.			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5393804 A US 5322866 A			
(57)	Sammendrag				

En polymer film fremstilt ved å blande sammen pelleter av stivelse og av PVA, og deretter ekstrudere blandingen termoplastisk. Blandingens bør inneholde minst 10% og foretrukket minst 25% (uttrykt i vekt) av hver polymer, og ekstrudering danner en homogen film som fremstår som uniform. Den kan være så tynn som 20 µm. Den resulterende film kan lett bionedbrytes, den er vannoppløselig eller vanddispergerbar og har gode fysiske egenskaper. Denne samme ekstruderingsprosess av en pelletblanding, etterfulgt av sprøytstøping, kan anvendes for å danne andre gjenstander.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å danne en polymer ekstruderingsgjenstand eller støpt gjenstand.

Oppfinnelsen vedrører også en polymer støpt gjenstand og en polymer ekstruderingsgjenstand.

Et stort mangfold av ulike polymerer er kommersielt tilgjengelige i form av pelleter. Slike pelleter kan ekstruderes termoplastisk for å danne filmer, og to ulike teknikker er kjent: den første er omtalt som filmstøpinsekstrudering, og den andre er kjent som filmblåsingsekstrudering. Pelleter av PVA (polyvinylalkohol) kan f.eks. anvendes for å danne filmer med tykkelse i området 120-20 μm ved anvendelse av filmblåsingsekstrudering gjennom en ringformet dyse. Dette er imidlertid en mere kostbar polymer enn f.eks. polyetylen. Stivelse er også tilgjengelig som pelleter, og kan ekstruderes ved filmstøpings-ekstrudering, med fremstilling av filmer med tykkelse ned til omtrent 120 μm . Slike filmer er passende for enkelte formål, men det er ikke blitt funnet mulig å danne tynnere filmer fordi stivelse ikke er sterk nok, og den er ikke tilstrekkelig elastisk, idet den er alt for sprø og alt for klebrig til å danne tynnere filmer.

US 5 393 804 omhandler en bionedbrytbar sammensetning oppnådd fra en smelte som omfatter omdannet stivelse, en mykner og minst en komponent valgt fra alkenol-homopolymerer og/eller alkenol-kopolymerer som er kombinert under betingelser som er tilstrekkelige til å sikre dannelsen av homogen smelte, hvor minst en komponent er tilstede i sammensetningen i en konsentrasjon fra 10 til 200 deler per 100 deler av tørr, omdannet stivelse.

US 5 322 866 omhandler en fremgangsmåte for fremstilling og ekstrudering av bionedbrytbare stivelsesblandinger til bionedbrytbare produkter på en slik måte at pre-prosesseringstrinn, slik som gelatinering eller destruktivering av stivelsen ikke er nødvendig. Ikke-prosessert rå

stivelse kombineres med bionedbrytbare kopolymerer slik som polyvinylalkohol (PVOH) eller etylenvinylalkohol (EVOH), et kjernedannelsesmiddel og en mykner.

I overensstemmelse med den foreliggende oppfinnelse er der tilveiebrakt en fremgangsmåte for å danne en polymer ekstruderingsgjenstand eller støpt gjenstand hvori pelleter av termoplastisk ekstruderbar stivelse og pelleter av termoplastisk ekstruderbar PVA blandes og deretter ekstruderes ved en temperatur i området fra 160°C til 190°C for å danne ekstruderingsgjenstanden eller den støpte gjenstand, og hvori den termoplastiske stivelsen er en som er blitt fremstilt ved å anvende i alt vesentlig tørr stivelse med høyst omtrent 5% fuktighet, bearbeidet ved en økt temperatur med svellemiddel eller mykner slik som glyserol eller sorbitol i en ekstruderingsprosess slik at stivelsen er smeltet.

Gjenstanden kan være en film eller rør fremstilt ved filmblåsingsekstrudering eller den kan alternativt være en gjenstand dannet ved sprøytestøping. Fremgangsmåten gjør det mulig å danne et ønsket produkt som kombinerer stivelse og PVA, uten at det først kreves fremstilling av blandede pelleter.

I et annet aspekt tilveiebringer den foreliggende oppfinnelse en polymer støpt gjenstand som primært består av termoplastisk stivelse og PVA, og som er dannet ved den ovennevnte fremgangsmåte, og som er dannet ved sprøytestøping; eller oppfinnelsen tilveiebringer en polymer ekstruderingsgjenstand som primært består av termoplastisk stivelse og PVA, og som er dannet ved den ovennevnte fremgangsmåte.

I en utførelsesform av oppfinnelsen er polymer ekstruderingsgjenstanden en film.

Den oppnådde polymer produkt omfatter foretrukket minst 10%, men mere foretrukket minst 25% stivelse og minst 10%,

foretrukket minst 20% og mere foretrukket minst 25% PVA (uttrykt i vekt). Det kan f.eks. omfatte like mengdeandeler stivelse og PVA, eller opp til 75% av en komponent. Sammensetningen kan også inkludere en mykner. Pelletene av stivelse kan f.eks. inneholde en mykner, og/eller pelletene av PVA kan inneholde en mykner. Pelletene av stivelse og pelletene av PVA har foretrukket i alt vesentlig den samme størrelse, og mest foretrukket har de samme dimensjoner til innen omtrent 25%. Pelletene av stivelse og pelletene av PVA kan f.eks. hver være i form av små, tykke sylindere med diameter 3 mm og lengde 3 mm.

Skjønt stivelse og PVA er kjemisk ubeslektet, og er signifikant forskjellige hva angår deres fysiske egenskaper, er det overraskende blitt funnet at de danner en homogen film som fremstår som uniform. (Dette kan stå i motsetning til resultatet fra ekstrudering av en blanding av PVA og polyetylen, som produserer en ikke-homogen film som er trevlet og vevlignende). Filmen ifølge oppfinnelsen kan blåses til tykkelser ned til så tynn som 20 μm uten tap av uniformitet. Stivelsen og PVA har ønskelig i alt vesentlig den samme smelteindeksen, idet området for verdier av smelteindeks avviker med høyst omtrent 50%, foretrukket med høyst 25%. Ekstruderingsprosessen anvender foretrukket en enskrue-ekstruder.

Videre er den oppnådde film betydelig lettere bionedbrytbar enn PVA (som ikke er bionedbrytbar før den er oppløst), og den vil bionedbrytes i en komposteringsprosess. Selve stivelsen er foretrukket vannoppløselig, skjønt komposteringsprosessen kun krever fuktighet for vekst av mikroorganismene som forårsaker bionedbrytning. Den resulterende film har også fordelen med at den er betydelig billigere enn PVA alene.

Pelleter av stivelse og av PVA blandes i smelte i en enskrue-ekstruder for å danne en homogen blanding, og ekstruderes deretter. Pelletene kan klart blandes før de innføres i

ekstruderen, eller de kan innføres separat i ekstruderen og blandes i den. Det er følgelig svært enkelt å innstille mengdeandelen av de to komponentene, PVA og stivelse, ved kun å justere antall pelleter av hver. Betegnelsen "smelte" som anvendt heri inkluderer, men er ikke begrenset til, kun mykgjøring av polymerene i tilstrekkelig grad for ekstrudering. Stivelsens smeltepunkt er omtrent 120-130°C og det til PVA er omtrent 180-220°C, avhengig av kvalitet, idet ekstruderingsprosessen foretrukket gjennomføres ved temperaturer i området fra omtrent 160° til 185°C (avhengig av kvaliteten av PVA), dvs. ved temperaturer over smeltepunktet til stivelse men under smeltepunktet til PVA.

Filmblåsingsekstrudering er vel kjent som en prosess for å fremstille plastsekker og plastfolie. En slange av smeltet plast ekstruderes typisk fra en ringformet dyse, og strekkes og ekspanderes deretter til en større diameter og en redusert radial tykkelse ved indre lufttrykk og spenning fra valser. Den varme slangen avkjøles ved omgivelsesluft. Omgivelsesluft anvendes også for å tilveiebringe det indre lufttrykket inne i slangen og således reguleres størrelsen og tykkelsen av filmslangen. Der kan således være en luftstrøm over kun den eksterne overflaten, eller over både den eksterne og den interne overflaten av slangen for å oppnå den ønskede grad av kjøling. Forsiktig kontroll av lufttrykket i slangen gjør det mulig å regulere den endelige diameteren av slangen, såvel som filmtykkelsen.

Betegnelsen "stivelse" i denne beskrivelsen refererer til karbohydrater av naturlig, vegetabilsk opprinnelse, som hovedsakelig består av amylose og/eller amylopektin. En rekke planter kan anvendes som en stivelseskilde, f.eks. poteter, mais eller tapioka. Termoplaststivelsen er en som er blitt fremstilt ved å anvende i alt vesentlig tørr stivelse, med høyst omtrent 5% fuktighet, prosessert med et svellemiddel eller mykner slik som glyserol eller sorbitol i en ekstruderingsprosess ved en økt temperatur (f.eks. mellom 120°C og 220°C) slik at stivelsen smeltes. Den oppnådde

termoplastiske stivelsen er i alt vesentlig fri for krystallinske fraksjoner, og dens egenskaper forandrer seg ikke signifikant under lagring. Et passende material fremstilles f.eks. av Biotec Biologische Naturverpackungen GmbH & Co KG, og fremstillingsmetoden er beskrevet i US 6 472 497. Det vil forstås at stivelsespelletene derfor typisk vil inneholde en mykner, og de kan inneholde andre bionedbrytbare polymerer, idet fremgangsmåten ikke er blitt funnet til å virke når det anvendes stivelsespelletter som også inneholder polymelkesyre.

Oppfinnelsen skal nå beskrives mere spesielt ved hjelp av eksempler under henvisning til den vedlagte tegning som viser, i diagramform, et sideriss av et filmblåsings-ekstruderingsapparat.

Idet det nå henvises til tegningen, vil et konvensjonelt filmblåsings-ekstruderingsapparat 10 innlemme en trakt 12 hvortil pelletter av termoplastisk stivelse (f.eks. Bioplast TPS) og pelletter av PVA tilføres gjennom renner 13. Pelletene har typisk en diameter i området 2-3 mm og en lengde i området 2-4 mm. Som et eksempel har pelletene av hver komponent foretrukket en smelteindeks (ved 210°C og en belastning på 2,16 kg) i området 0,45 til 1,6 g/10 min. Blandingen av pelletter i trakten 12 innføres i en enskrueekstruder 14 som blander og oppvarmer polymerene, og den resulterende smeltede blanding tilføres til en ringformet dyse 16. Den kommer ut som en polymerslange 15. Komprimert luft tilføres til innsiden av slangen fra en rørledning 18 slik at slangen 15 øker i diameter, idet diameterøkningen typisk er i området fra 2,5 til 4,5 ganger. Når slangen 15 avkjøles, vil de fysiske dimensjonene stivne (ved hva man omtaler som "frysepunktet"). Slangen 15 ledes deretter ved vinklede ledeinnretninger 20 til et par nipvalser 22 som trykker slangen flat for å danne to flate filmer 24, idet nipvalsene 22 drar slangen 15 ved en hurtigere hastighet enn det den ekstruderes ved gjennom dysen 16 slik at slangen 15 strekkes longitudinelt (så vel som at den strekkes transverselt ved lufttrykket). Filmene 24 kan

deretter mates på en lagringsvalse 26. Et slikt apparat 10 er kjent og er f.eks. beskrevet i US 3 959 425 og i US 4 820 471, i det minste når det gjelder danning av filmer fra polyetylen.

Den foreliggende oppfinnelse muliggjør således fremstilling av bionedbrytbare, vannoppløselige eller vanddispergerbare filmer ved relativt lave omkostninger, og med gode fysiske egenskaper. Dette fremgår klart fra de målte egenskapene til de resulterende filmene som er vist i tabell 1, hvori målingene som er utført på en konvensjonell PVA film er sammenlignet med dem utført på en blanding av PVA og stivelse som inneholder 50% av hver komponent, og i dette tilfellet har PVA en kvalitet som gjør at den er oppløselig i kaldt vann ved omtrent ved 10°C. De to filmene ifølge oppfinnelsen var av nominell tykkelse på 25 og 75 µm. De mekaniske egenskapene (av tørr film) er tabulert i både maskinretningen (MD), som er den langsgående retningen av ekstruderingsgjenstanden, og i den tverrgående retningen (TD). Desintegreringstiden og oppløsningstiden er den tiden som filmene bruker for å desintegrere eller oppløse i vann ved 10°C.

Tabell 1

	PVA	PVA/stivelse	PVA/stivelse
Gauge/µm	30,0	23,9	69,0
Maksimal spenning (MD)/MPa	50	14,61	14,80
Maksimal spenning (TD)/MPa	35	13,10	14,27
Bruddforlengelse (MD)/%	200	307	363
Bruddforlengelse (TD)/%	350	308	363
Elastisitetsmodul (MD)/MPa	30	4,4	3,4
Elastisitetsmodul (TD)/MPa	5	3,6	3,3
Desintegreringstid/s	10	1	14
Oppløsningstid/s	45	128	420

Idet man nå skal vise til tabell 2, er der vist målinger for filmer av en konvensjonell PVA film og for dem fremstilt fra blandinger av PVA og stivelse, og i dette tilfellet er PVA av en kvalitet som vil være oppløselig i varmt vann, omtrent ved 60°C. Det skal bemerkes at filmene ifølge oppfinnelsen var av forskjellige tykkelser. De mekaniske egenskapene (av tørr film) er tabulert i både maskinretningen (MD) som er den langsgående retningen av ekstruderingsgjenstanden, og i den tverrgående retningen (TD). Desintegreringstiden og oppløsningstiden er tiden det tar for å desintegrere eller oppløse filmene i vann ved 63°C.

Tabell 2

	PVA	PVA/50% stivelse	PVA/25% stivelse	PVA/33% stivelse
Gauge/μm	25,6	18,9	50,8	24,9
Maksimal spenning (MD)/MPa	74,40	30,96	40,00	44,35
Maksimal spenning (TD)/MPa	50,60	29,60	35,73	46,92
Bruddforlengelse (MD)/%	169	130	222	166
Bruddforlengelse (TD)/%	304	219	274	261
Elastisitetsmodul (MD)/MPa	121	50	50	61
Elastisitetsmodul (TD)/MPa	49	22	32	27
Desintegreringstid/s	1,33	1	2,66	2
Oppløsningstid/s	38,7	127	302	152

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å danne en polymer ekstruderingsgjenstand eller støpt gjenstand,
k a r a k t e r i s e r t v e d at pelleter av termoplastisk ekstruderbar stivelse og pelleter av termoplastisk ekstruderbar PVA blandes og ekstruderes deretter ved en temperatur i området fra 160°C til 190°C for å danne ekstruderingsgjenstanden eller den støpte gjenstanden, og hvori den termoplastiske stivelsen er en som er blitt fremstilt ved å anvende i alt vesentlig tørr stivelse med høyst omtrent 5% fuktighet, bearbeidet ved en økt temperatur med svellemiddel eller mykner slik som glyserol eller sorbitol i en ekstruderingsprosess slik at stivelsen er smeltet.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori pelletene blandes og ekstruderes ved anvendelse av en enskrueekstruder.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori mengdeandelen av stivelse og PVA som blandes er minst 10% stivelse og minst 10% PVA, uttrykt i vekt.

4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori pelletene av stivelse og pelletene av PVA har i alt vesentlig den samme størrelse, og mest foretrukket har de samme dimensjoner til innen omtrent 25%.

5. Polymer støpt gjenstand,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den primært består av termoplastisk stivelse og PVA, og at den er dannet ved en fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, og som er dannet ved sprøytestøping.

6. Polymer ekstruderingsgjenstand,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den primært består av termoplastisk stivelse og PVA og at den er dannet ved en fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av kravene 1 til 4.

7. Polymer ekstruderingsgjenstand som angitt i krav 6, som er en film.

8. Film som angitt i krav 7, som har en tykkelse på mindre enn 50 μm .

1/1

