(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

FI000114804B

(10) **FI 114804 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.12.2004**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08L 3/00, C08J 9/00, B29C 47/00
// (C08L 3/00, 5:00) (C08L 3/00, 101:00)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **953761**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **08.08.1995**

(24) Alkupäivä - Löpdag **08.08.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **09.02.1996**

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

08.08.1994 IT 94001725 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Novamont S.p.A., 31, Foro Buonaparte, 20121 Milano, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Bastioli,Catia, Via Della Noce 63, 28100 Novara, ITALIA, (IT)
2 •Bellotti,Vittorio, Via Mora e Gibin 9, 28010 Fontaneto d'Agogna (NO), ITALIA, (IT)
3 •Del Tredici,Gianfranco, Via Sempione 31, 21018 Sesto Calende (Varese), ITALIA, (IT)
4 •Montino,Alessandro, Via Bellotti 15, 27038 Robbio Lomellina (PV), ITALIA, (IT)
5 •Ponti,Roberto, Via Momo 64, 28047 Oleggio (NO), ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Biohajoavat vaahtomuovimateriaalit
Biodegraderande cellplastmaterial

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 587078 A1, EP 594977 A1, WO 94/12567 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee biologisesti hajoavaa, vaahdotettua muovimateriaalia, jonka irtopainotiheys on välillä 5 - 13 kg/m^3, ja joka sisältää: 30 - 99,5 paino-% polysakkaridia, joka sisältää yli 50 % kestomuovista tärkkelystä, joka on kompleksoitu polymeerisillä rakenteilla, jonka tärkkelyksen rajaviskositeetti (DMSO:ssa) on alle 1,3 dl/g, ja jossa on alle 20 paino-% etanoliin liukenevaa jaetta; 0,5 - 70 paino-% kestomuovista polymeeria, joka liukenee tärkkelykseen tai kykenee kompleksoimaan sen; ja 0 - 20 paino-% vettä. Materiaalia voidaan käyttää irtotäytteenä tai muihin vaahdotettuihin tuotteisiin. Keksintö koskee myös menetelmää muovimateriaalin valmistamiseksi.

Uppfinningen avser ett biologiskt sönderfallande cellplastmaterial, vars lösviktstäthet är 5 - 13 kg/m^3 och som innehåller: 30 - 99,5 vikt-% polysackarider, som består av 50 % termoplastisk stärkelse, vilken är komplexerad med en polystruktur. Gränsviskositeten av stärkelsen (i DMSO) är under 1,3 dl/g och den har under 20 vikt-% i etanol lösbar fraktion; 0,5 - 70 vikt-% termoplastisk polymer, vilken löser sig i stärkelse eller kan komplexera det; och 0 - 20 vikt-% vatten. Materialet kan användas som lösfyllning eller i andra skummade produkter. Uppfinningen avser även ett förfarande för användning av plastmaterial.

Biohajoavat vaahtomuovimateriaalit

Esillä oleva keksintö koskee biologisesti hajoavia, vaahdotettuja muovimateriaaleja ja menetelmää niiden valmistamiseksi.

Vaahdotettujen materiaalien alalla, joita käytetään erityisesti suojapakkauksiin, tunnetaan yhä enemmän tarvetta vaahdotetun polystyreenin korvaamiseen materiaaleilla, jotka täyttävät biologisen hajoavuuden vaatimuksen.

Tärkkelyspohjaiset materiaalit voivat biologisen hajoavuutensa ja antistaattisten ominaisuuksiensa ansiosta muodostaa arvokkaan vaihtoehdon.

Valitettavasti näiden tuotteiden käyttöominaisuudet eivät ole vielä verrattavissa polystyreenin ominaisuuksiin mitä tulee kustannuksiin, haurauteen, taipumukseen vapauttaa pölyä ja liian korkeisiin tiheysarvoihin.

EP-hakemusjulkaisussa 087 847 selostetaan menetelmää vaahdotettujen, tärkkelyspohjaisten tuotteiden valmistamiseksi kuumentamalla tärkkelystä tai tärkkelystä sisältäviä materiaaleja ekstruderissa, kun läsnä on 10 - 30 paino-% vettä ja vaahdotusainetta ja suulakepuristamalla sitä sen jälkeen.

EP-hakemusjulkaisussa 375 831 selostetaan vaahdotettuja tuotteita, jotka on muodostettu korkean amyloosipitoisuuden tärkkelyksestä ja joilla on hyvät mekaaniset ominaisuudet ja umpisolurakenne.

Nämä vaahdotetut tuotteet valmistetaan suulakepuristamalla veden läsnä ollessa lämpötiloissa, jotka ovat välillä 150 - 250 °C, mitä seuraa valinnaisesti lämpömuovauskäsittely. Korkeat kustannukset ja hauraus alhaisen kosteuden olosuhteissa ovat tämän tuotteen puutteita.

Julkaistussa WO-patenttihakemuksessa 91/02 023 selostetaan biologisesti hajoavaa muovimateriaalia olevia vaahdotettuja tuotteita, jotka on valmistettu suulakepuristamalla koostumusta, joka sisältää tärkkelystä ja syn-

teettistä polymeeria, joka on valittu eteeni/vinyylialkoholi- ja eteeni/akryylihappokopolymeereista, kun läsnä on myös polymeerista happoa ja natriumbikarbonaattia vaahdotusaineena. Tässä tapauksessa tuotteilla on erittäin hyvät taipuisuus- ja pienet tiheysarvot, mutta niiden korkea hinta tekee ne kilpailukyvyttömiksi irtotäytteinä.

WO-patenttihakemuksessa 92/18 325 esitetään vaatimukset veteen dispergoituville vaahdotetuille materiaaleille, jotka on valmistettu lähtien vilja- ja palkojauhoista, joilla on pienet amyloosipitoisuudet, ja jotka on saatettu osittaiseen dekstrinointiin voimakkaalla mekaanisella työstöllä ja/tai happojen läsnä ollessa. Samoin polymeeristen aineiden, kuten polyvinyylialkoholin lisäys aikaansaadaan valmistusprosessin toisessa vaiheessa, jotta estettäisiin materiaaleja hajoamasta.

Vaikka tämä tuote on halpa, se johtaa haurauteen välittömästi suulakepuristuksen jälkeen ja sitä on kostutettava sen sitkeyden parantamiseksi. "C"-muotoisten kappaleiden kyseessä ollen saavutettu irtopainotiheys on välillä noin 8 - 15 kg/m^3.

WO-patenttihakemus 92/08 759 koskee tärkkelystä, joka sisältää myös korkeintaan 50 % selluloosajätteitä ja pieniä luonnonkumin pitoisuuksia. Ko. keksinnön mukaisten tuotteiden irtopainotiheyden arvot ovat välillä 11 - 36 kg/m^3 ja ne saadaan suoralla suulakepuristuksella ekstruderilla, jonka L:D-suhde on suunnilleen 2,5; lämpö kehitetään kitkan avulla.

US patenttijulkaisu 5 185 382 koskee irtotäytteitä, jotka sisältävät tärkkelystä ja polyeteeniglykolia ja jotka on saatu suoralla suulakepuristuksella irtopainotiheysarvojen ollessa välillä 10,8 - 36 kg/m^3.

Nyt on odottamatta havaittu, että voidaan valmistaa tärkkelyspohjainen, biologisesti hajoava vaahdotettu muovimateriaali, jota voidaan käyttää irtotäytteinä ja yleisesti pakkausmateriaalina, levyn tai pienikokoisten, toi-

siinsa sidottavien, ruiskutetun, vaahdotetun materiaalin hiukkasten muodossa, jolla on hyvät sitkeysominaisuudet myös alhaisen kosteuden olosuhteissa, ja alhaiset irtopainotiheyden arvot. Materiaalin alhaisten irtopainotiheysarvojen ansiosta, jotka ovat välillä noin 13 - 5 kg/m^3, mikä vastaa ominaispainoa alle 32 kg/m^3, se tuottaa alhaiset kustannukset.

Esillä olevan keksinnön mukainen vaahdotettu materiaali sisältää olennaisina komponentteina: - 30 - 99,5 % ja edullisesti 60 - 95 paino-% polysakkaridia, joka sisältää yli 50 %:n määrän kestomuovitärkkelystä, joka on pehmitetty tai kompleksoitu luonnon tai synteettisillä polymeerirakenteilla, jossa mainitulla tärkkelyksellä on:

rajaviskositeetti (dimetyylisulfoksidissa DMSO), joka on alle 1,3 dl/g;

etanoliin liukeneva jae 25 °C:ssa, joka on alle 20 paino-%, edullisesti alle 10 % ja vielä edullisemmin alle 5 %;

0,5 - 70 % ja edullisesti 5 - 40 paino-% yhtä tai useampia kestomuovipolymeereja, jossa vähintään 10 % tästä jakeesta koostuu kestomuovipolymeerista (A) joka liukenee tärkkelykseen tai (B) joka kykenee kompleksoimaan tärkkelystä; ja

0 - 20 %, edullisesti 5 - 17 paino-% vettä.

Suhde, joka vallitsee irtopainotiheyden (irtotäytteiden määrätyn tilavuuden paino) ja ominaispainon (pyknometrinen tiheys mitattuna käyttäen pieniä lasikuulia) esitetään kuviossa 1. Kuten jo mainittiin ominaispaino on alle 32 kg/m^3 ja voi saavuttaa niinkin alhaiset arvot kuin 18,5 kg/m^3 tai jopa alhaisemmat.

Esillä olevan keksinnön mukaisilla vaahdotetuilla materiaaleilla on umpisolurakenne.

Yhden tai useampien sellaisten kestomuovipolymeerien läsnäolo, jotka liukenevat tärkkelykseen tai kykenevät kompleksoimaan vaahdotettujen materiaalien koostumuk-

sessa olevaa tärkkelystä, tekee mahdolliseksi saada homogeenista, suuren sulalujuuden sulaa massaa ja siitä vaahdotettuja tuotteita, joilla on hyvä joustavuus ja vähäinen kosteusherkkyys.

Pakkausteollisuudessa käyttökelpoisille irtotäytteille voidaan antaa mitä tahansa muotoja mukaan luettuna aakkosten kirjaimet, tähtimuodot, sylinterimäiset muodot ja muut.

Kestomuovitärkkelys, joka on käyttökelpoinen esillä olevan keksinnön mukaisen vaahdotetun materiaalin valmistukseen, voi olla luonnon tärkkelys, edullisesti maissi-, peruna-, tapioka-, ruis-, vehnä- tai hernetärkkelys ja myös runsaasti amylaasia sisältävä tärkkelys, joka sisältää edullisesti yli 30 paino-% amylaasia, ja vahamainen tärkkelys.

Tämän lisäksi voidaan osittain käyttää fysikaalisesti ja kemiallisesti modifioituja tärkkelyslaatuja, kuten etoksiloituja tärkkelyksiä, oksipropyloituja tärkkelyksiä, tärkkelysasetaatteja, tärkkelysbutyraattia, tärkkelyspropionaatteja, joiden substituointiaste on välillä 0,1 - 2, kationisia tärkkelyksiä, hapetettuja tärkkelyksiä, silloitettuja tärkkelyksiä, geelitettyjä tärkkelyksiä, tärkkelyksiä, jotka on kompleksoitu polymeerisilla rakenteilla ja joille on tunnusomaista piikki kohdassa 947 cm^{-1}, kun ne analysoidaan toisen derivaatan FTIR-analyysillä (Fourier Transform Infra Red-analyysi). Tärkkelysmäinen materiaali konvertoidaan kestomuoviseen tilaan käsittelemällä kuumennetuissa ekstrudereissa tai missä tahansa laitteissa, jotka kykenevät takaamaan lämpötila- ja leikkausolosuhteet, jotka kykenevät saamaan materiaalin muuttumaan kestomuoviseksi, ja jotka toimivat veden ja/tai pehmittimen läsnä ollessa 80 - 210 °C:n lämpötilassa.

Tässä käytettynä termin "polysakkaridi" tarkoitetaan kattavan ei vain puhdistettua tärkkelystä, vaan myös

jyvät, jotka sisältävät sekä tärkkelys- että selluloosatuotteita.

Riippumatta käytetystä lähtötärkkelyksestä vaahdotetulle materiaalille on tunnusomaista, että tärkkelyskomponentin rajaviskositeetti DMSO:ssa on alle 1,3 dl/g ja on edullisesti välillä 1,1 - 0,5 dl/g. Tällaisen viskositeetin laskun on kuitenkin tapahduttava kehittämättä suurta etanoliin liukenevien sokerien pitoisuutta.

Alhaisen moolimassan jakeiden suurten määrien puuttuminen on syynä vaahdotetun materiaalin suurempaan sitkeyteen jo välittömästi niiden suulakepuristuksen jälkeen.

Vaahdotettujen kappaleiden komponentteina hyödylliset kestomuovipolymeerit valitaan:

i) luonnon alkuperää olevista polymeereista, jotka voivat olla joko modifioituja tai modifioimattomia, erityisesti selluloosajohdannaisista, kuten selluloosa-asetaatista, selluloosapropionaatista, selluloosabutyraatista ja niiden kopolymeereista, joiden substituointiaste on välillä 1 - 2,5, ja jotka on valinnaisesti pehmitetty kaprolaktonilla, alhaisen moolimassan polykaprolaktonilla tai mono-, di- ja triasetiinilla, ftalaatilla, erityisesti dimetyyliftalaatilla, propaanidiolilla, sellaisista polymeereista kuin alkyyliselluloosasta, hydroksialkyyliselluloosasta, karboksialkyyliselluloosasta, erityisesti karboksimetyyliselluloosasta, nitroselluloosasta ja lisäksi kitosaanista, pullulaanista tai kaseiinista ja kaseinaatista, gluteenista, seiinistä, soijapapuproteiineista, algiinihaposta ja alginaatista, luonnonkumeista, polyaspartaateista.

ii) synteettistä alkuperää olevista tai fermentoinnista saaduista polymeereista, erityisesti polyestereistä, kuten alifaattisten C_{2-24}-hydroksihappojen homopolymeereista tai kopolymeereista tai niitä vastaavista laktoneista tai laktideista ja lisäksi polyestereistä, jotka on johdettu

difunktionaalisista hapoista ja alifaattisista dioleista, esim:

poly(ε-kaproplaktonista), sen oksas- tai segmenttikopolymeereista, kaprolaktonioligomeerien tai -polymeerien reaktiotuotteista aromaattisten tai alifaattisten isosyanaattien, polyureoiden kanssa, kopolymeereista maitohapon, glykolihapon, polyhydroksibutyraattien ja polyhydroksibutyraatti-valeraatin kanssa;

maitohapon tai laktidin polymeereista, glykolihapon tai polyglykolidin polymeereista, maitohapon tai glykolihapon kopolymeereista;

polyhydroksibutyraatista tai polyhydroksibityraatti-valeraatista ja niiden kopolymeereista muiden polyestereiden kanssa;

polyalkyleenisukkinaateista ja erityisesti polyeteeni- ja/tai polybuteenisukkinaatista, polyalkyleenisebasaatista, polyalkyleeniatselaatista, polyeteeni- tai polybuteenibrassilaatista ja niiden kopolymeereista, valinnaisesti kopolymeroituna alifaattisten tai aromaattisten isosyanaattien kanssa, joiden moolimassa voidaan nostaa ketjunpidennysaineiden avulla;

iii) polymeereista, jotka kykenevät vuorovaikutukseen tärkkelystä muodostavien kompleksien kanssa, ts. kopolymeereista, jotka sisältävät hydrofiilisen ryhmän, joka on sovitettu hydrofobisten ryhmitysten väliin ja joita nimitetään (B)-polymeereiksi, kuten:

eteeni-vinyylialkoholikopolymeereista, jotka sisältävät korkeintaan 50 paino-%, edullisesti 10 - 44 paino-% eteeniyksiköitä, hapetetuista eteeni-vinyylialkoholikopolymeereista tai eteeni-vinyylialkoholikopolymeereista, jotka on päätetty rasvahapoilla tai oksastettu polykaprolaktonilla tai modifioitu akryyli- tai metakryylimonomeereilla ja/tai pyridiniumilla;

eteeni-vinyyliasetaattikopolymeereista, jotka on myös osittain hydrolysoitu;

eteeni-akryyliesterikopolymeereista;

eteeni-akryyliesteri-maleiinihappoanhydridi- tai eteeni-vinyyliasetaatti-glysidyylimetakrylaattiterpolymeereista;

eteenikopolymeereista tyydyttymättömien happojen, kuten akryylihapon, metakryylihapon, krotonihapon, itakonihapon, maleiinihappoanhydridin kanssa, erityisesti eteeni-akryylihappokopolymeereista, jotka sisältävät 5 - 50 mol-% akryylihaposta peräisin olevia yksiköitä;

eteeni-vinyyliasetaattiterpolymeereista, jotka on kokonaan tai osittain hydrolysoitu akryylihapolla tai metakryylihapolla tai krotonihapolla tai itakonihapolla;

alifaattisista 6-6-, 6-9- tai 12-polyamideista, alifaattisista polyuretaaneista, satunnais- tai segmenttikopolymeereista polyuretaani/polyamidi, polyuretaani/polyeetteri, polyuretaani/polyesteri, polyamidi/polyesteri, polyamidi/polyeet-teri, polyesteri/polyeetteri, polyurea/polyesteri, polyurea/polyeetteri;

polykaprolaktoni-uretaanista, jossa polykaprolaktonisegmentin koko on välillä 300 - 3 000 moolimassana, ja jossa käytetyt isosyanaatit ovat MDI:a (metyleenidifenyylidi-isosyanaatti), tolueenidi-isosyanaattia, heksametyleenidi-isosyanaattia, isoforonidi-isosyanaattia;

epoksihartseista, kuten glysidyyliryhmillä päätetyistä polyalkyleenioksidi/esteripolymeereista;

iv) liukoisista polymeereista, jotka kykenevät joka tapauksessa muodostamaan vetysidoksia tärkkelyksen kanssa, joita nimitetään (A)-polymeereiksi, erityisesti polyvinyylialkoholista, jolla on vaihtelevat hydrolysoitumisasteet ja joka on mahdollisesti modifioitu akrylaatilla tai metakrylaateilla, polyvinyylialkoholista, jota on aikaisemmin pehmitetty tai modifioitu sen sulamispisteen alentamiseksi ja joka mahdollisesti sisältää geelitysaineita, kuten boorihappoa, boraatteja tai fosfaatteja, eri hydrolysointiasteissa olevan vinyyliasetaatin kopolymeereista vinyylipyr-

rolidonin tai styreenin kanssa, polyetyylioksatsoliineista, polyvinyylipyridiinistä. Edullisia kestomuovisia polymeereja ovat polyvinyylialkoholi, olefiinisen monomeerin, edullisesti eteenin kopolymeerit monomeerin kanssa, joka on valittu vinyylialkoholista, vinyyliasetaatista, akryylihaposta ja metakryylihaposta, alifaattiset polyesterit, kuten polykaprolaktoni, polybuteenisukkinaatti ja niiden kopolymeerit, alifaattiset polyamidit ja polyesteriuretaanit.

Esillä olevan keksinnön mukaiset vaahdotetut materiaalit sisältävät edullisesti ydintäjäainetta.

Tällaiseen ydintäjäaineen määrä vaahdotetussa materiaalissa on välillä 0,005 - 5 paino-%, edullisesti 0,05 - 3 paino-% ja vielä edullisemmin 0,2 - 2 paino-%.

Käyttökelpoisia ydintäjäaineita ovat esim. epäorgaaniset yhdisteet, kuten talkki (magnesiumsilikaatti), kalsiumkarbonaatti, joiden pinta on mahdollisesti käsitelty tartuntaa edistävillä aineilla, kuten silaaneilla ja titanaateilla. Tämän lisäksi voidaan käyttää orgaanisia täyteaineita, kuten sokerijuurikkaan prosessoinnista tulevien hiivojen kuoria, kuivattua, jauhettua ja pulveroitua sokerijuurikkaan lihaa, puupölyä, selluloosajauhoa ja fibrillejä.

Ydintäjäainetta voidaan lisätä seokseen, jota käytetään vaahdottuvien rakeiden valmistukseen tai vaihtoehtoisen reitin mukaisesti sitä voidaan lisätä vaahdottuviin rakeisiin tiivistemuodossa. Tällaisessa tapauksessa mainittu tiiviste voi sisältää määriä, jotka ovat 10 - 50 paino-% yhdestä tai useammista täyteaineista.

Vaahdottuvat kappaleet tai vaahdotettava kokoonpano voivat lisäksi sisältää yhtä tai useampia voitelu- ja/tai dispergointiaineita, joiden hydrofiilinen/lipofiilinen tasapainokerroin (HLB) on välillä 3 - 25, edullisesti välillä 6 - 20. Kun näitä aineita käytetään, niitä voi olla

läsnä määrät välillä 0,01 - 5 paino-%, edullisesti 0,1 - 3 paino-%.

Vaahdottuvat rakeet tai vaahdotettava kokoonpano voivat sisältää myös yhtä tai useampia pehmitinaineita. Kun mainittuja pehmitinaineita käytetään, niitä on läsnä määrä välillä 0,5 - 20 paino-%, edullisesti 0,5 - 5,0 paino-%.

Käyttökelpoisia pehmitinaineita ovat esimerkiksi ne, joita on selostettu julkaistussa WO-patenttihakemuksessa 92/14 782, jonka sisällön on ymmärrettävä liitetyn viitteenä esillä olevaan selostukseen. Glyseroli, sorbitoli, mannitoli, erytritoli, alhaisen moolimassan polyvinyylialkoholi mainittujen yhdisteiden oksietyloitujen tai oksipropyloitujen johdannaisten ohella ja lisäksi urea ovat erityisen sopivia.

Koostumukset voivat sisältää myös moniarvoisten alkuaineiden yhdisteitä, jotka alkuaineet kuuluvat jaksollisen järjestelmän ryhmiin III ja IV, erityisesti ryhmään III ja edullisesti hapen läsnä ollessa.

Tällaisia yhdisteitä ovat: boorihappo, boorihappoanhydridi, natriummetaboraatti, sekä hydratoimaton että hydratoitu natriumboraatti, alumiinioksidi, hydratoitu alumiinioksidi, alumiinikarbonaatti, alumiiniasetaatti ja vielä muut karboksylaatit, alumiiniboraatti, alumiinifosfaatti, natrium-alumiinifosfaatti, piihappo, alkali- ja maa-alkalimetallisilikaatit, kuten natriumsilikaatti ja magnesiumsilikaatti.

Tämän lisäksi vaahdottuvat rakeet tai vaahdotettava kokoonpano voivat sisältää yhtä tai useampia liekkiä hidastavia aineita, joita voidaan lisätä vaahdotettujen kappaleiden valmistukseen käytettyyn seokseen tai vaihtoehtoisen reitin mukaisesti voidaan lisätä vaahdotettuihin kappaleisiin tiivisteen muodossa, erityisesti yhdessä ydintäjäaineen kanssa.

Kun näitä liekkiä hidastavia aineita käytetään, niitä on läsnä määrät välillä 0,1 - 20 paino-%, edullisesti 1 - 10 paino-% ja vielä edullisemmin 2 - 5 paino-%.

Käyttökelpoisia liekkiä hidastavia aineita voidaan valita niistä, jotka on johdettu fosforia, rikkiä tai halogeenia sisältävistä tuotteista tai niiden yhdistelmistä. Esimerkkitarkoituksessa trifenyylifosfaatti, tributyylifosfaatti, trikresyylifosfaatti, tributoksifenyylifosfaatti, melamiinipyrofosfaatti, ammoniumpolyfosfaatti, etyleenidiamiini, ammoniumpolyfosfaatti, guanidiniumfosfaatti, tetrabromiftaalihappoanhydridi, halogenoidut parafiinit, difenyylioksidi, jolla on eri bromausasteet, ammoniumsulfaatti, ammoniumsulfamaatti ovat sopivia aiottuun tarkoitukseen. Erityisen edullisia ovat ammoniumsulfaatti, ammoniumsulfonaatti, ammoniumpolyfosfaatti, guanidiniumfosfaatti ja melamiinipyrofosfaatti.

Vielä muita liekkiä hidastavia aineita, joita voidaan käyttää, ovat alumiinihydroksidi, antimonioksidi, ammoniumperboraatti, ammoniumoktamolybdaatti.

Erikoissovellutusten kyseessä ollen vaahdottuvissa kokoonpanoissa saatetaan vaatia sellaisten aineiden läsnäoloa, joilla on jyrsijöitä karkottavaa aktiivisuutta. Näitä aineita voidaan lisätä vaahdotettujen materiaalien valmistukseen käytettyyn seokseen tai niitä voidaan lisätä vaahdotettuihin materiaaleihin aktiivista aineosaa sisältävinä mikrokapseleina tai tiivisteenä erityisesti yhdessä ydintäaineiden ja/tai liekkiä hidastavien aineiden kanssa.

Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää sellaisia aineita kuin N,N-dietyyli-m-toluamidia, dietyylifenyyliasetamidia, 2-dekenaalia, ammoniumkloridia, kaliumkloraattia, terpenoideja, sykloheksimidiä, diguanidiinoatsaeptadekaania. Terpenoidit ja erityisesti mentoli ja limoneeni ovat edullisia.

Kun näitä jyrsijäkarkotteita käytetään, niitä on läsnä määrät välillä 0,1 - 5 paino-%, edullisesti välillä 1 - 3 paino-%.

Esillä olevan keksinnön mukainen vaahdotettu materiaali voidaan valmistaa kaksivaiheisella prosessilla, joista ensimmäinen vaihe koostuu tärkkelyspohjaisen koostumuksen suorasta suulakepuristuksesta, joka suoritetaan yksi- tai kaksiruuviekstrudereilla toimien lämpötilavälillä 150 - 200 °C.

Tässä ensimmäisessä vaiheessa kuivaamaton tärkkelys suulakepuristetaan lisätyn vesimäärän läsnä ollessa, joka on välillä 5 - 20 paino-%.

Suulakepuristus saa tärkkelyksen muuttumaan kestomuoviseksi ja/tai kompleksoiduksi johtuen veden, lämpötilan ja erityisten kestomuovipolymeerien (A) ja/tai (B) läsnäolon yhteisvaikutuksesta. Kokonaisvesipitoisuus suuttimessa on välillä 5 - 20 paino-% ja tärkkelyksen rajaviskositeetti DMSO:ssa on välillä 1,5 - 8 dl/g niissä tapauksissa, joissa tärkkelys koostuu alle 50-%:isesti amyloosista. Kokonaisvesipitoisuus rakeissa on välillä 5 - 20 paino-%.

Toinen vaihe koostuu sellaisten vaahdottuvien rakeiden vaahdottamisesta, jotka sisältävät tärkkelystä, jonka rajaviskositeetti DMSO:ssa on välillä 2 - 8 dl/g, käyttäen yksiruuviekstruderia, jolla on mikä tahansa ruuvin pituuden ja ruuvin halkaisijan välinen suhde ja joka on varustettu ruuvilla, joka kykenee tuottamaan suuremman ominaisenergian kuin:

$$0{,}1 \text{ kWh/kg} - \frac{T - 200}{5} \times 0{,}01 \quad (1)$$

sulan materiaalien viipymäajoilla, jotka ovat yli

$$\frac{140 - L/D}{30}$$

sekuntia, jossa L/D on ruuvin pituuden ja halkaisijan välinen suhde, ja ekstruderin pään lämpötiloilla (T), jotka ovat huoneenlämpötilasta 240 °C:seen.

Jos tällaiset olosuhteet varmistetaan, saadaan alhaisen ominaispainon materiaalia, jonka ominaispaino on alle 32 kg/m^3 ja rajaviskositeetti alle 1,3 dl/g viipymäajoilla ekstruderikammion sisällä, jotka ovat välillä 20 - 60 s.

Vaahdotuslaitteisto, joka kykenee kehittämään yhtälön (1) määrittelemän energian, tekee mahdolliseksi saada vaahdotettuja materiaaleja, joiden tiheys on alle 32 kg/m^3 silloinkin, kun syötetään rakeita, jotka on valmistettu liisteröivissä olosuhteissa, ts. ensimmäisen vaiheen lämpötilaolosuhteissa, jotka ovat alle 150 °C ja käyttäen suurempia määriä vettä (12 - 30 paino-% lisättyä vettä). Toimittaessa edellä mainittujen liisteröinnin olosuhteiden alapuolella saadaan tärkkelysrakeiden paisumista (geelittyminen) tuhoamatta kuitenkaan tärkkelyksen rakennetta. Vesipitoisuus pidetään vaahdotukselle optimaalisissa arvoissa lopullisella kuivausvaiheella.

Rakeita voidaan valmistaa myös kasaamalla yhteen tärkkelys ja muut komponentit pelkän paineen vaikutuksella käyttämättä lämpöä.

Menetelmä alkoholiliukoisuuden määrittämiseksi

1 gramman määrä vaahdotettua tuotetta dispergoidaan 30 ml:aan vesiliuosta, joka sisältää 80 % etanolia. 15 minuutin sekoituksen jälkeen käyttäen mekaanista sekoitinta suspensiota sentrifugoidaan nopeudella 180 kierrosta minuutissa 10 minuutin ajan. Yläpuolinen neste dekantoidaan pois, minkä jälkeen tuote uutetaan vielä kerran. Yläpuoliseen nesteeseen sisältyvät sokerit määritetään antronimenetelmän avulla.

Menetelmä rajaviskositeetin määrittämiseksi DMSO:ssa

10 ml:n tilavuusmäärä dimetyylisulfoksidia (DMSO) panostetaan BISHOP-viskosimetrin säiliöön, näin valmistettu instrumentti siirretään sitten 30 °C:seen asetettuun termostaattihauteeseen ja noin 30 minuuttia myöhemmin aloitetaan puhtaan liuottimen virtausaikojen mittaaminen. Tämän jälkeen punnitaan noin 50 mg:n näyte ja se lisätään viskosimetrin kuppiin; 10 ml DMSO:a lisätään, säiliö suljetaan sopivalla hiostulpalla ja koko kokoonpanoa pidetään sekoitettuna 1 tunti 70 - 80 °C:ssa. Kun liukeneminen on saatu päätökseen, kuppi sovitetaan viskosimetriin ja instrumentti siirretään 30 °C:ssa olevaan termostaattihauteeseen. Liuoksen virtausajat mitataan suorittaen useita mittauksia ja laskemalla keskimääräinen virtausaika.

Tarkoitukseen valmistetun putken läpi instrumentin säiliöön sisältyvä liuos laimennetaan 10 ml:lla puhdasta DMSO:a; tuloksena olevan laimennetun liuoksen annetaan saavuttaa lämpötilatasapaino ja virtausajat mitataan.

Lisälaimennus suoritetaan sitten toisella 10 ml:n DMSO-tilavuudella ja koko prosessi toistetaan.

Rajaviskositeetin laskemiseksi väkevyyden (c) arvot esitetään graafisesti spesifisen viskositeetin ja väkevyyden välisen suhteen (η sp/c) funktiona ja saatu suora ekstrapoloidaan arvoon c = 0 [η]:n (rajaviskositeetti) arvon saamiseksi.

$$\eta \text{ sp/c} = \frac{\eta \text{ rel}}{c}$$

jossa

$$\eta \text{ rel} = \frac{t \text{ liuos}}{t \text{ liuotin}} - 1$$

c = väkevyys ilmoitettuna yksiköinä g polymeeria/1 000 ml liuosta.

t liuos = liuoksen keskimääräinen virtausaika sekunneissa

t liuotin = puhtaan liuottimen keskimääräinen virtausaika sekunneissa.

Määritelmät

Ominaispaino (kg/m^3)	yksittäisten vaahdotettujen kappaleiden pyknometrinen tiheys
Irtopainotiheys (kg/m^3)	tiheysarvo, joka on laskettu sen määrän painosta vaahdotettuja kappaleita, joka tarvitaan täyttämään 16 litran tilavuus.

Esimerkki 1

75 paino-osaa perunatärkkelystä, 9 paino-osaa 87-%:isesti hydrolysoitua polyvinyylialkoholia jonka molekyylipaino on 70000, 15 paino-osaa vettä ja 0,1 paino-osaa glyserolimono-oleaattia syötetään kaksiruuviekstruderiin, jonka halkaisija on 60 mm ja L/D = 36.

Ruuvissa oli 8 halkaisijaa pitkä sekoituselementtien muodostama vyöhyke ja paineenalennusvyöhyke halkaisijoiden 29 - 32 välillä.

Pää, joka sisälsi 24 kpl halkaisijaltaan 3 mm:n reikää, oli termostoitu 120 °C:seen. Yhdeksässä lämmitysvyöhykkeessä käytetty lämpötilaprofiili oli seuraava: 90 - 110 - 175 - 175 - 175 - 175 - 130 - 120 - 120 °C.

Ruuvin pyörimisnopeus oli 120 rpm ja tuotanto oli luokkaa 40 kg/h.

Materiaali antoi rajaviskositeetiksi DMSO:ssa 3,1 dl/g ja vesipitoisuudeksi 15,7 %.

Esimerkit 2 - 5

Rakeet, jotka saatiin toimimalla esimerkin 1 selostuksen mukaisesti, syötettiin Ghioldin yksiruuviekstruderiin, jonka halkaisija oli 40 mm ja L:D = 30, jossa oli

4-vyöhykkeen termostoitu (jäähdytystuulettimilla) pakkosyöttö, joka oli varustettu 20 mm pitkällä, halkaisijaltaan 2 mm:n suuttimella ja joka vyöhyke vastasi suhdetta L:D = 10.

Useisiin esimerkkeihin käytettiin kahta ruuvityyppiä:

puristussuhde 1:3 tasaisella profiililla;

puristussuhde 1:3 annostelevalla profiililla.

Ennen vaahdotusta vaahdottuviin rakeisiin lisättiin 0,5 % talkkia (keskihiukkaskoko = 1,3 µm).

Tulokset ilmoitetaan taulukossa 1.

Saaduista tuloksista käy selvästi ilmi, että kun kyseessä on tasaisen profiilin puristussuhde (esimerkit 2C - 5C), joka kykenee aikaansaamaan korkeintaan 0,1 kWh/kg:n ominaisnergian sulan materiaalin noin 140 sekunnin viipymisajaksi kammiossa, vaahdotetun materiaalin tiheys, kun viipymisajat ekstruderin kammiossa ovat välillä 40 - 66 sekuntia, kasvaa ruuvin pyörimisnopeuden kasvaessa ja on aina yli 32 kg/m^3. Yllättäen kun kyseessä on annosteleva ruuvi (esimerkit 2 - 5), joka jo 140 sekunnin viipymäajalla ekstruderin kammiossa saa aikaan yli 0,1 kWh/kg:n ominaisenergian, saadaan erittäin alhaiset tiheysarvot, jotka pyrkivät pysymään vakiona vaihtelevilla tuotantonopeuksilla.

Annostelevalla ruuvilla saadut tuotteet ovat hyvin joustavia pian vaahdotuksen jälkeen.

Esimerkissä 3 liukeneva osa etanolin 80-%:isessa vesiliuoksessa on 5 %.

Esimerkit 6 - 8

Käytetyt vaahdotusolosuhteet ovat samanlaiset kuin esimerkissä 3C ja lämpötilaa vaihdellaan taulukossa 2 ilmoitetun mukaisesti. Havaitaan, että lämpötilan nosto aiheuttaa jatkuvaa irtopainotiheyden laskua, kunnes saavutetaan alle 32 kg/m^3:n arvot lähtien 215 °C:n sulan materiaalin lämpötiloista. Ominaisenergian arvot 140 sekunnin

viipymäajoilla ekstruderin kammiossa lähtien 215 °C:sta osoittautuvat itse asiassa suuremmiksi tai yhtä suuriksi kuin yhtälöstä (1) saadut arvot.

Esimerkit 9 - 11

Sovellettiin samoja olosuhteita kuin esimerkissä 5, mutta eri lämpötilaprofiililla, joka oli taulukossa 2 ilmoitetun mukainen.

Tiheyden jatkuva lasku voidaan nähdä selvästi ja se jää aina alle arvon 32 kg/m^3. Ominaisenergia 140 sekunnin viipymäajalla osoittautuu aina korkeammaksi kuin kaavan (1) esittävät arvot.

Esimerkit 12 - 13

Toistettiin samat olosuhteet kuin esimerkeissä 3C - 4C, mutta kammion tilavuutta lisättiin. Tulokset ilmoitetaan taulukossa 3.

Erityisesti voidaan havaita pieni tiheyden lasku, joka on joka tapauksessa riittämätön alempien kuin 32 kg/m^3:n tiheysarvojen saavuttamiseksi tutkitulla viipymäaikaalueella.

Esimerkit 14 - 18

Näiden esimerkkien olosuhteet ilmoitetaan taulukossa 3 ja ne koskevat ekstruderikammion tilavuuden muutosta kaikkien muiden olosuhteiden ollessa samat kuin esimerkeissä 3 - 5. Havaitaan, että tässä tapauksessa viipymäaikojen pidentämisellä on erittäin merkittävä vaikutus tiheyden laskuun, joka tiheys eräissä tapauksissa on noin 21 kg/m^3.

Vastaava irtopainotiheys saavuttaa arvot 6,5 kg/m^3. Kaikki edellä esitetyistä esimerkeistä saadut tiheystulokset korreloivat tässä systeemissä samoilla materiaaleilla saatujen rajaviskositeettiarvojen kanssa, jotka mitattiin DMSO:ssa.

Esimerkki 19

Samaa koostumusta kuin esimerkissä 1, jossa perunatärkkelys oli korvattu runsaasti amyloosia sisältävällä

tärkkelyksellä Eurylon VII, prosessoitiin samojen olosuhteiden mukaisesti kuin esimerkissä 1 ja vaahdotettiin sitten esimerkin 5 olosuhteiden mukaisesti lukuunottamatta suuttimen muotoa, joka sen sijaan, että olisi ollut rengasmainen, oli "S"-muotoinen ja sen pinta-ala oli 6,2 mm^2.

Tärkkelyksen rajaviskositeetin, vaahdotetun materiaalin ominaispainon ja irtopainotiheyden havaittiin olevan samassa järjestyksessä 0,67 dl/g, 18,8 kg/m^3 ja 5 kg/m^3.

Esimerkki 20

Otetaan tarkastettavaksi koostumus, joka eroaa esimerkin 1 koostumuksesta vain siinä, että polyvinyylialkoholi on korvattu polykaprolaktoni-uretaanilla Estane 54351, joka sisältää polykaprolaktoniyksiköitä, joiden moolimassa on 530, ja uretaaniyksiköitä, jotka ovat peräisin metyleenidifenyylidi-isosyanaatista.

Samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5 saatiin vaahdotettua tuotetta, joka sisältää tärkkelystä, jonka rajaviskositeetti DMSO:ssa oli 1 dl/g ja jonka ominaispaino on 25 kg/m^3 ja irtopainotiheys 7 kg/m^3.

Esimerkki 21

84,5 paino-osaa vehnätärkkelystä, 14 paino-osaa polyvinyylialkoholia, 0,4 paino-osaa glyserolimonostearaattia, 1,6 paino-osaa vettä ja 0,5 paino-osaa talkkia sekoitettiin keskenään hitaassa sekoittimessa ja syötettiin rakeistimeen, joka oli muodostettu uritetuista roottoreista, jotka puristivat seosta reikärengasta vasten. Rakeiden kokoa säädettiin veitsellä, joka pyöri renkaan ympäri.

Lämpötilan nousu suulakepuristuksen aikana oli 60 - 80 °C kitkasta johtuen.

Saadut rakeet vaahdotettiin esimerkin 5 mukaisesti.

Ominaispaino oli 25,9 kg/m^3 ja rajaviskositeetti 1,29 dl/g.

Taulukko 1: Esimerkit 2 - 5

Esim. nro	Ruuvi	Ominaisenergia 140 sekunnin viipymäajalla ekstruuderin kammiossa (kWh/kg)	Ruuvin pyörimisnopeus, rpm	Syötön virtausnopeus (kg/h)	Sulan lämpötila (°C)	Viipymisaika ekstruuderin kammiossa (s)	Vaahdotetun materiaalin ominaisuudet Ominaispaino (kg/m^3)	Rajaviskositeetti η (DMSO:ssa) (dl/g)
2 C+	C.T. CR 1:3	0,085	90	46,9	195	66	33,6	1,4
3 C+		0,085	110	57,5	195	53	37,3	
4 C+		0,085	130	69,7	199	44	38,4	
5 C+		0,085	150	79,4	200	39	40	1,56
2	Annosteleva CR 1:3	0,12	90	34,1	200	77	25,6	1,1
3		0,12	110	41,1	197	64	25,7	1,28
4		0,12	130	48,9	197	53	25,1	
5		0,12	150	56,8	202	46	24,9	1,31

C+ = Vertailuesimerkki

CR = Puristussuhde

114804

Taulukko 2: Esimerkit 6 - 11

Esim. nro	Ruuvi	Ominaisenergia 140 sekunnin viipymäajalla ekstruuderin kammiossa (kWh/kg)	Ruuvin pyörimisnopeus, rpm	Syötön virtausnopeus (kg/h)	Sulan lämpötila (°C)	Viipymisaika ekstruuderin kammiossa (s)	Vaahdotetun materiaalin ominaisuudet Ominaispaino (kg/m^3)	Rajaviskositeetti η (DMSO:ssa) (dl/g)
3 C+	C.T. CR 1:3	0,085	110	57,5	195	53	37,3	
6 C+		--	110	58,5	210	53	34	
6		0,068	110	58,7	215	52	32	
7		--	110	58,6	220	52	29,8	
8		0,057	110	58,6	225	52	26,9	
5	Annosteleva CR 1:3	0,12	150	56,8	198	46	24,9	1,31
9		0,1	150	58	210	45	25	
10		0,09	150	60	215	44	25	
11		--	150	60,5	225	43	24	

C+ = Vertailuesimerkki

CR = Puristussuhde

114804

Taulukko 3: Esimerkit 12 - 18

Esim. nro	Ruuvi	Ekstruuderin tilavuus (cm^3)	Ruuvin pyörimis-nopeus, rpm	Syötön virtausnopeus (kg/h)	Sulan lämpötila (°C)	Viipymisaika ekstruuderin kammiossa (s)	Vaahdotetun materiaalin ominaisuudet Ominaispaino (kg/m^3)	Rajaviskositeetti η (DMSO:ssa) (dl/g)
3 C+	C.T. CR 1:3	610,8	110	57,5	195	53	37,3	
4 C+		610,8	130	69,7	199	44	38,4	
12	C.T. CR 1:3	802,5	110	57,1	208	71	35,4	
13		802,5	130	67,9	209	59	34,3	1,45
3	Annosteleva CR 1:3	518,6	110	41,1	197	64	25,7	1,28
4		518,6	130	48,9	197	53	25,1	
5		518,6	150	56,8	202	46	24,9	1,31
14	Annosteleva CR 1:3	722,5	110	42	199	87	21,6	0,91
15		722,5	130	50	196	73	21,5	
16		722,5	150	57,5	198	63	22,3	0,94
17	Annosteleva CR 1:3	790,5	110	43,5	210	91	21,6	
18		790,5	150	59,5	211	67	21,2	0,85

C+ = Vertailuesimerkki

CR = Puristussuhde

114804

Patenttivaatimukset

1. Biologisesti hajoava, vaahdotettu muovimateriaali, jonka irtopainotiheys on välillä 5 - 13 kg/m^3 ja vastaava ominaispaino on yhtä suuri tai pienempi kuin 32 kg/m^3, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

30 - 99,5 paino-% polysakkaridia, joka sisältää yli 50 %:n määrän kestomuovista tärkkelystä tai tärkkelystä, joka on kompleksoitu luonnon tai synteettisillä polymeerirakenteilla, jolla mainitulla tärkkelyksellä on:

- rajaviskositeetti alle 1,3 dl/g;
- etanoliin liukeneva jae 25 °C:ssa on alle 20 paino-%;

0,5 - 70 paino-% yhtä tai useampia kestomuovisia polymeereja, josta jakeesta vähintään 10 % koostuu kestomuovisesta polymeerista (A): joka on liukeneva tärkkelykseen tai (B), joka kykenee kompleksoimaan tärkkelystä; ja

- 0 - 20 paino-% vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyksen rajaviskositeetti on välillä 1,1 - 0,5 dl/g ja etanoliin liukenevan jakeen pitoisuus on alle 20 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että etanoliin liukenevaa jaetta on alle 10 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että se on levyn tai sintrautuvien kappaleiden tai ruiskuvalettujen tuotteiden muodossa tai vaahdotettuina irtotäytteinä, jotka ovat käyttökelpoisia pakkauksissa.

5. Edellä olevien patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kestomuovinen polymeeri on valittu modifioiduista tai modifioimattomista luonnon polymeereista.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että luonnon polymeeri on

selluloosajohdannainen, jonka substituointiaste on välillä 1 - 2,5.

7. Edellä olevien patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kestomuovinen polymeeri on valittu homopolymeereista ja kopolymeereista, jotka koostuvat alifaattisista C_{2-24}-hydroksihapoista, niitä vastaavista laktoneista ja laktideista ja alifaattisista polyestereistä, jotka on johdettu bikarboksyylihapoista ja alifaattisista dioleista.

8. Edellä olevien patenttivaatimusten 1 - 4 ja 7 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kestomuovinen polymeeri (A) on valittu polyvinyylialkoholista, jota on mahdollisesti modifioitu akrylaateilla tai metakrylaateilla, polyvinyylialkoholista, jota on aikaisemmin pehmitetty tai modifioitu sen sulamispisteen alentamiseksi, vinyyliasetaatin ja vinyylipyrrolidonin tai styreenin kopolymeereista, polyetyylioksatsoliineista tai polyvinyylipyridiinistä.

9. Edellä olevien patenttivaatimusten 1 - 4, 7 ja 8 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kestomuovinen polymeeri (B) on valittu eteenin ja vinyylialkoholin tai vinyyliasetaatin tai tyydyttymättömien happojen kopolymeereista, alifaattisista 6-6-, 6-9- tai 12-polyamideista, alifaattisista polyuretaaneista, polyuretaani-polyamidi-, polyuretaani-polyeetteri-, polyuretaani-polyesterikopolymeereista.

10. Edellä olevien patenttivaatimusten 5 - 9 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kestomuovista polymeeria sisältyy siihen määrä, joka on välillä 2 - 35 paino-%.

11. Patenttivaatimusten 1 - 10 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että kompleksoitu kestomuovinen tärkkelys on saatu luonnon tärkkelyksestä, johon kuuluvat maissi-, peruna-, tapioka-, riisi-, vehnä- tai hernetärkkelykset ja tärkkelys, jonka amyloosipitoisuus on yli 30 paino-%.

12. Patenttivaatimusten 1 - 4 ja 7 - 10 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että synteettinen polymeeri on valittu polyvinyylialkoholista, eteenin kopolymeereista monomeerin kanssa, joka on valittu vinyylialkoholista, vinyyliasetaatista, akryylihaposta ja metakryylihaposta, polykaprolaktonista, polybuteenisukkinaatista ja sen kopolymeereista, alifaattisista polyamideista ja polyesteriuretaaneista.

13. Patenttivaatimusten 1 - 12 mukainen vaahdotettu materiaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäainetta, joka on valittu ydintäjäaineista, liekkiä hidastavista aineista ja aineista, jotka toimivat jyrsijäkarkotteina.

14. Menetelmä patenttivaatimusten 2 - 13 mukaisen vaahdotetun materiaalin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa

(a) suulakepuristetaan lämpötilassa, joka on välillä noin 150 - 200 °C, koostumusta, joka sisältää 30 - 99,5 paino-% polysakkaridia, joka sisältää vähintään 50 % kuivaamatonta tärkkelystä, 0,5 - 70 % kestomuovista polymeeria, josta vähintään 10 % koostuu (A) polymeerista, joka liukenee tärkkelykseen tai (B) polymeerista, joka kykenee kompleksoimaan tärkkelystä; ja 5 - 20 paino-% vettä, jota lisätään sen veden lisäksi, joka sisältyy lähtöaineena käytettyyn tärkkelykseen, kunnes saadaan tärkkelyksen rajaviskositeetti, joka on välillä 1,5 - 8 dl/g; ja

(b) vaahdotetaan edellisestä vaiheesta saatavat vaahdottuvat rakeet, mikä suoritetaan yksiruuviekstruderilla, joka kykenee aikaansaamaan ominaisenergian, joka on suurempi kuin

$$0{,}1\ \text{kWh/kg} - \frac{T - 200}{5} \times 0{,}01$$

sulan materiaalin viipymäaikojen ajan, jotka ovat yli

$$\frac{140 \cdot L/D}{30}$$

sekuntia, jossa L/D on ruuvin pituus/halkaisijasuhde ja lämpötiloissa ekstruderin päässä, jotka ovat huoneenlämpötilasta 240 °C:seen, viipymäaikojen ollessa vaahdotuksen aikana välillä 20 - 60 s ja lämpötilojen välillä 180 - 240 °C.

Patentkrav

1. Biologiskt nedbrytbart skumplastmaterial, vars lösviktstäthet är mellan 5 och 13 kg/m^3 och motsvarande specifika vikt är lika med eller mindre än 32 kg/m^3, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller:

30-99,5 vikt-% polysackarid, som innehåller en mängd över 50 % av termoplaststärkelse eller stärkelse komplexerad med natur- eller syntetpolymerstrukturer, varvid nämnda stärkelse har:

- en gränsviskositet under 1,3 dl/g;
- en i etanol löslig fraktion vid 25 °C under 20 vikt-%;

0,5-70 vikt-% av en eller flera termoplastpolymerer, varvid åtminstone 10 % av fraktionen består av en termoplastpolymer (A): som är löslig i stärkelse eller B), som förmår komplexera stärkelse; och

- 0-20 vikt-% vatten.

2. Skummaterial enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att stärkelsens gränsviskositet är mellan 1,1 och 0,5 dl/g och halten av den i etanol lösliga fraktionen är under 20 vikt-%.

3. Skummaterial enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att det finns under 10 vikt-% av den i etanol lösliga fraktionen.

4. Skummaterial enligt patentkrav 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att det förekommer i form av skivor eller sintrade stycken eller formsprutade artiklar eller som skumlösfyllningar, vilka är användbara i förpackningar.

5. Skummaterial enligt de föregående patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att termoplastpolymeren har valts från modifierade eller icke-modifierade naturpolymerer.

6. Skummaterial enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t av att naturpolymeren är ett cellulosaderivat, vars substitutionsgrad är mellan 1 och 2,5.

7. Skummaterial enligt de föregående patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att termoplastpolymeren har valts från homopolymerer och kopolymerer, vilka består av alifatiska C_{2-24}-hydroxisyror, motsvarande laktoner och laktider och alifatiska polyestrar härledda från bikarboxylsyror och alifatiska dioler.

8. Skummaterial enligt de föregående patentkraven 1-4 och 7, k ä n n e t e c k n a t av att termoplastpolymeren (A) har valts från polyvinylalkohol, som eventuellt modifierats med akrylater eller metakrylater, från polyvinylalkohol, som tidigare uppmjukats eller modifierats för att sänka dess smältpunkt, från kopolymerer av vinylacetat och vinylpyrrolidon eller styren, polyetyloxazoliner eller polyvinylpyridin.

9. Skummaterial enligt de föregående patentkraven 1-4, 7 och 8, k ä n n e t e c k n a t av att termoplastpolymeren (B) har valts från kopolymerer av eten och vinylalkohol eller vinylacetat eller omättade syror, från alifatiska 6-6-, 6-9- eller 12-polyamider, alifatiska polyuretaner, polyuretan-polyamid-, polyuretan-polyeter-, polyuretan-polyesterkopolymerer.

10. Skummaterial enligt de föregående patentkraven 5-9, k ä n n e t e c k n a t av att av termoplastpolymeren ingår däri en mängd som är mellan 2 och 35 vikt-%.

11. Skummaterial enligt patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t av att den komplexerade termoplaststärkelsen har erhållits från naturstärkelse, som omfattar majs-, potatis-, tapioka-, ris-, vete- eller ärtstärkelse och stärkelse, vars amyloshalt är över 30 vikt-%.

12. Skummaterial enligt patentkraven 1-4 och 7-10, k ä n n e t e c k n a t av att syntetpolymeren har valts från polyvinylalkohol, kopolymerer av eten med en monomer, som har valts från vinylalkohol, vinylacetat, akrylsyra

och metakrylsyra, polykaprolakton, polybutensuckinat och kopolymerer därav, alifatiska polyamider och polyesteruretaner.

13. Skummaterial enligt patentkraven 1-12, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller ett tillsatsmedel, som har valts från kärnbildningsmedel, brandhindrande medel och medel mot gnagare.

14. Förfarande för framställning av ett skummaterial enligt patentkraven 2-13, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar följande steg:

(a) extrudering vid en temperatur, som är mellan cirka 150 och 200 °C, av en komposition, som innehåller 30-99,5 vikt-% polysackarid, som innehåller minst 50 % otorkad stärkelse, 0,5-70 % termoplastpolymer, varav minst 10 % består av (A) en polymer, som är löslig i stärkelse, eller B) en polymer, som förmår komplexera stärkelse; och 5-20 vikt-% vatten som tillsätts vid sidan av det vatten som ingår i stärkelsen som använts som utgångsmaterial, tills stärkelsens gränsviskositet som är mellan 1,5 och 8 dl/g uppnås; och

b) skumning av de skumbara fraktionerna som erhålls från det föregående steget, vilken utförs med en enkelskruvextruder som förmår åstadkomma specifik energi större än

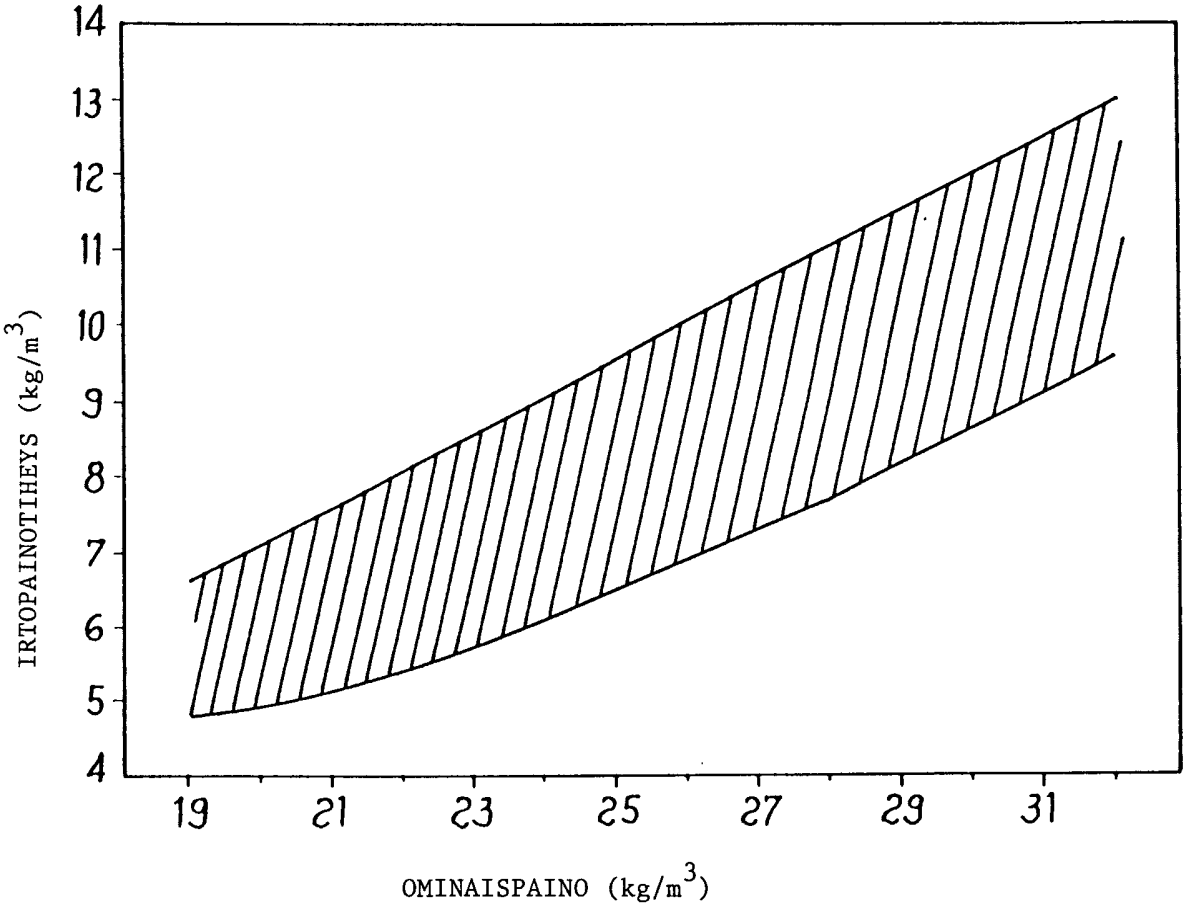
$$0{,}1 \text{ kWh/kg} - \frac{T-200}{5} \times 0{,}01$$

under det smälta materialets fördröjningstider, som är över

$$\frac{140.L/D}{30} \text{ sekunder,}$$

där L/D är skruvens längd/diameterförhållande och vid temperaturer i extruderns huvud, vilka sträcker sig från rumstemperatur upp till 240 °C, varvid fördröjningstiderna under skumningen är mellan 20 och 60 s och temperaturerna mellan 180 och 240 °C.

Fig.1


14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
IRTOPAINOTIHEYS (kg/m3)
19
21
23
25
27
29
31
OMINAISPAINO (kg/m3)