SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 327

(21) Číslo prihlášky: **982-95**

(22) Dátum podania prihlášky: **7. 8. 1995**

(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 1. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **1/2002**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **MI 94 A 001725**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **8. 8. 1994**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **IT**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 12. 1996**
Vestník ÚPV SR č.: **12/1996**

(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **27. 11. 2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7] :

C08J 9/00
C08J 9/12
C08L 3/02

(73) Majiteľ: **NOVAMONT S. p. A., Milano, IT;**

(72) Pôvodca: **Bastioli Catia, Novara, IT;**
Bellotti Vittorio, Fontaneto D´Agogna, IT;
Del Tredici Gianfranco, Sesto Calende, IT;
Montino Alessandro, Robbio Lomellina, IT;
Ponti Roberto, Oleggio, IT;

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Biologicky rozložiteľný penový plastický materiál a spôsob jeho prípravy**

(57) Anotácia:
Biologicky rozložiteľný penový plastický materiál má sypnú hustotu od 5 do 13 kg/m^3 a obsahuje od 30 do 99,5 % hmotnostných polysacharidu obsahujúceho viac ako 50 % hmotnostných termoplastického škrobu alebo škrobu komplexovaného polymérnymi štruktúrami, s vnútornou viskozitou menšou ako 1,3 dl/g a menej ako 20 % hmotnostných podielu rozpustného v etanole; od 0,5 do 70 % hmotnostných termoplastického polyméru, ktorý je rozpustný v škrobe alebo je schopný komplexovať škrob a do 20 % hmotnostných vody. Spôsob prípravy materiálu extrúziou zmesi pri 150 až 200 °C a následným spevňovaním pri teplotách do 240 °C a čase od 20 do 60 sekúnd.

SK 282327 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka biologicky rozložiteľných penových plastických materiálov a spôsobu ich prípravy.

Doterajší stav techniky

V oblasti penových materiálov, používaných zvlášť na ochranné balenie, sa viac a viac pociťuje potreba náhrady penového polystyrénu materiálmi spĺňajúcimi požiadavku biologickej rozložiteľnosti.

Vďaka svojej biologickej rozložiteľnosti a antistatickým vlastnostiam predstavujú cennú alternatívu materiály založené na škrobe.

Užívateľské vlastnosti týchto produktov ešte nie sú porovnateľné s vlastnosťami polystyrénu v zmysle cien, krehkosti, tendencie uvoľňovať prach, príliš vysokých hodnôt hustoty.

Európska patentová prihláška EP-A-087 847 opisuje spôsob prípravy na škrobe založených penových výrobkov zahrievaním škrobu alebo škrob obsahujúcich materiálov v extrudéri v prítomnosti 10 až 30 % hmotnostných vody a penotvorného reagentu a následnou extrúziou.

Európska patentová prihláška EP-A-375 831 opisuje penové výrobky tvorené vysokoamylóznym škrobom, ktoré majú dobré mechanické charakteristiky a uzavretú-bunkovú štruktúru.

Tieto penové výrobky sa pripravujú extrúziou v prítomnosti vody pri teplotách zahrnutých do rozsahu od 150 do 250 °C , voliteľne nasleduje spracovanie termotvarovaním. Nevýhodami tohto produktu sú vysoká cena a krehkosť za podmienok nízkej vlhkosti.

Publikovaná medzinárodná prihláška WO 91/02023 opisuje penové výrobky z biologicky rozložiteľného plastického materiálu pripravené extrudovaním zmesi, ktorá obsahuje škrob a syntetický polymér vybratý z kopolymérov etylén/vinylalkoholu a kyseliny etylén/akrylovej, tiež v prítomnosti polymérnej kyseliny a hydrogenuhličitanu sodného ako penotvorného reagentu. V tomto prípade produkty majú extrémne vysokú nárazovú pružnosť a nízke hodnoty hustoty, ale ich vysoká cena spôsobuje, že nie sú konkurenčnými ako výplňový materiál.

Medzinárodná patentová prihláška WO 92/18325 opisuje vo vode dispergovateľné penové materiály vyrábané tak, že sa vychádza z cereálnych a strukovinových potravín s nízkym obsahom amylózy, podrobených čiastočnej dextrinizácii intenzívnym mechanickým spracovaním a/alebo prítomnosťou kyselín. Aby sa materiály ochránili pred prebehnutím degradácie, pridávajú sa v druhom kroku spôsobu výroby tiež polymérne reagenty, ako je polyvinylalkohol.

Hoci je to lacné, tento produkt sa stáva krehkým hneď po extrúzii a na zvýšenie húževnatosti musí byť zvlhčený. Sypná hustota dosiahnutá v prípade teliesok tvaru „C" je zahrnutá v rozsahu od 8 do 15 kg/m^3.

Medzinárodná patentová prihláška WO 92/08579 sa týka škrobu, ktorý tiež obsahuje do 50 % hmotnostných celulózových zvyškov a malé úrovne obsahu prírodného kaučuku. Produkty podľa toho vynálezu majú hodnoty sypnej hustoty zahrnuté v rozsahu od 11 do 36 kg/m^3 a získajú sa priamou extrúziou na extrudéri s pomerom L:D približne 2,5; teplo je dodané trením.

US patent 5,185,382 sa týka výplňových materiálov, ktoré obsahujú škrob a polyetylénglykol, získaných priamou extrúziou, s hodnotami sypnej hustoty zahrnutými v rozsahu od 10,8 do 36 kg/m^3.

Neočakávane sa teraz zistilo, že môže byť pripravený na škrobe založený biologicky rozložiteľný penový plastický materiál, ktorý môže byť použitý ako výplňový materiál a všeobecne ako obalový materiál, vo forme dosiek, malorozmerových spojiteľných častíc, alebo ako injektovaný penový materiál, vybavený s dobrými charakteristikami húževnatosti, tiež za podmienok nízkej vlhkosti a s nízkymi hodnotami sypnej hustoty. Vďaka svojim nízkym hodnotám sypnej hustoty, zahrnutým do rozsahu od asi 13 do 5 kg/m^3, zodpovedajúcim špecifickej hustote menšej ako 32 kg/m^3, je to materiál s nízkou cenou.

Podstata vynálezu

Penový materiál podľa tohto vynálezu zahŕňa ako podstatné zložky:

- od 30 do 99,5 % hmotnostných a výhodne od 60 do 95 % hmotnostných polysacharidu obsahujúceho množstvo väčšie ako 50 % hmotnostných termoplastického škrobu, ktorý je plastifikovaný alebo komplexovaný prírodnými alebo syntetickými polymérnymi štruktúrami, kde tento škrob má:
- vnútornú viskozitu v (dimetylsulfoxide) DMSO menšiu ako 1,3 dl/g;
- podiel rozpustný v etanole pri 25 °C menší ako 20 % hmotnostných, výhodne menší ako 10 % hmotnostných a ešte výhodnejšie menší ako 5 % hmotnostných;
- od 0,5 do 70 % hmotnostných, výhodne od 5 do 40 % hmotnostných, jedného alebo viacerých termoplastických polymérov, kde najmenej 10 % hmotnostných z tohto podielu tvorí termoplastický polymér, ktorý (A) je rozpustný v škrobe alebo (B) je schopný komplexovať škrob; a
- od 0 do 20 % hmotnostných, výhodne od 5 do 17 % hmotnostných vody.

Vzťah existujúci medzi sypnou hustotou (hmotnosť definovaného objemu výplňových materiálov) a špecifickou hustotou (pyknometrická hustota, podľa merania s použitím malých sklených guličiek) je ukázaný na obrázku 1. Ako už bolo konštatované, špecifická hustota je menšia ako 32 kg/m^3 a môže dosiahnuť hodnoty nízke až 18,5 kg/m^3,alebo dokonca nižšie.

Penové materiály podľa tohto vynálezu majú uzavretú--bunkovú štruktúru.

Prítomnosť jedného alebo viacerých termoplastických polymérov, ktoré sú rozpustné v škrobe alebo ktoré sú schopné komplexovania škrobu, v zmesi penových materiálov, dovoľuje získať homogénnu roztavenú hmotu s majú teplotou tavenia a z toho penové výrobky, ktoré vykazujú dobrú nárazovú pružnosť a nízku citlivosť k vlhkosti.

Výplňové materiály použiteľné v priemysle balenia môžu byť akéhokoľvek tvaru, zahrnujúc abecedné znaky, tvary hviezdy, valcové tvary a iné.

Termoplastickým škrobom, použiteľným na prípravu penového materiálu podľa tohto vynálezu, môže byť škrob v pôvodnom stave, výhodne kukuričný, zemiakový, tapiokový, ryžový, pšeničný, hrachový a tiež vysokoamylózny škrob, výhodne obsahujúci viac ako 30 % hmotnostných amylózy a voskovité škroby.

Ďalej môžu byť sčasti použité fyzikálne a chemicky modifikované škrobové druhy, ako napríklad etoxylované škroby, oxypropylované škroby, škrobové acetáty, škrobové butyráty, škrobové propionáty, so stupňom substitúcie zahrnutým do rozsahu od 0,1 do 2, kationické škroby, oxidované škroby, zosieťované škroby, gélované škroby, škrobové komplexy s polymérnymi štruktúrami, charakterizované pásom pri 947 cm^{-1}, pri analýze pomocou FTIR s dru-

hou deriváciou (analýza infračervenou spektroskopiou s Fourierovou transformáciou). Škrobový materiál sa konvertuje do termoplastického stavu spracovaním vo vyhrievaných extrudéroch alebo v akýchkoľvek zariadeniach schopných zabezpečiť podmienky teploty a strihu, ktoré sú schopné spôsobiť, že materiál sa stane termoplastickým, pracujúcich v prítomnosti vody a/alebo zvláčňovadla pri teplote od 80 °C do 210 °C.

Pojem polysacharid, ako je použitý v tomto dokumente, nie je mienený len na zahrnutie rafinovaného škrobu, ale aj zŕn obsahujúcich škrob, ako aj celulózové produkty.

Nezávisle od toho, aký východiskový škrob sa použije, penový materiál je charakterizovaný škrobovou zložkou, ktorá má vnútornú viskozitu v DMSO menšiu ako 1,3 dl/g a výhodne spadá do rozsahu od 1,1 do 0,5 dl/g. Takýto pokles viskozity sa má však dosiahnuť bez tvorby vysokého obsahu cukrov rozpustných v etanole.

Neprítomnosť veľkých množstiev frakcií s nízkou molekulovou hmotnosťou je zodpovedná za vyššiu húževnatosť penového materiálu ihneď po jeho extrúzii.

Termoplastické polyméry použiteľné ako zložky penových častíc sú vybraté z:

i. polymérov prirodzeného pôvodu, ktoré môžu byť buď modifikované, alebo nemodifikované, zvlášť celulózových derivátov, ako napríklad acetát celulózy, propionát celulózy, butyrát celulózy a ich kopolyméry, ktoré majú stupeň substitúcie zahrnutý do rozsahu od 1 do 2,5, voliteľne zvláčnené s kaprolaktónom, polykaprolaktónom s nízkou molekulovou hmotnosťou alebo mono-, di- a tri-acetínom, ftalátom, zvlášť dimetylftalátom, propándiolom, polymérmi, ako sú napríklad alkylcelulóza, hydroxyalkylcelulóza, karboxyalkylcelulóza, zvlášť karboxymetylcelulóza, nitrocelulóza a ďalej chitosan, pullulan alebo kazeín a kazeinát, glutén, zeín, sójové proteíny, kyselina algínová a alginát, prírodné kaučuky, polyasparagany,

ii. biologicky rozložiteľných polymérov syntetického pôvodu alebo z fermentácie, zvlášť polyesterov, ako sú napríklad homopolyméry alebo kopolyméry alifatických C_2-C_{24} hydroxykyselín, alebo ich zodpovedajúcich laktónov alebo laktidov, a ďalej polyesterov odvodených od difunkčných kyselín a alifatických diolov, napríklad:

- poly(epsilon-kaprolaktón), jeho očkované alebo blokové kopolyméry, reakčné produkty oligomérov kaprolaktónu alebo polymérov s aromatickými alebo alifatickými izokyanátmi, polyureázy, kopolyméry s kyselinou mliečnou, kyselinou glykolovou s polyhydroxybutyrátmi a polyhydroxybutyrát-valeránmi;
- polyméry kyseliny mliečnej alebo laktidov, polyméry kyseliny glykolovej alebo polyglykolany, kopolyméry kyseliny mliečnej alebo kyseliny glykolovej;
- polyhydroxybutyrát alebo polyhydroxybutyrát-valerát a kopolyméry s inými polyestermi;
- polyalkylénjantaran a zvlášť polyetylén a/alebo polybutylénjantaran, polyalkylénsebakát, polyalkylénazelainát, polyetylén alebo polybytylénbrazilát a ich kopolyméry, voliteľne kopolymerizované s alifatickými alebo aromatickými izokyanátmi, s molekulovou hmotnosťou, ktorá môže byť zvýšená pomocou predĺženia reťazca;

iii. polymérov schopných interagovať so škrobom tvoriac komplexy, t.j. polyméry, ktoré obsahujú hydrofilnú skupinu vsunutú do hydrofóbnej sekvencie, označené ako polyméry (B), ako napríklad:

- etylénové:vinylalkoholové kopolyméry obsahujúce do 50 % hmotnostných, výhodne od 10 do 44 % hmotnostných, etylénových jednotiek, oxidované etylénové/vinylalkoholové kopolyméry alebo etylénové/vinylalkoholové kopolyméry terminované mastnými kyselinami, alebo očkované s polykaprolaktónom, alebo modifikované s akrylovým alebo metakrylovým monomérom a/alebo pyridínom;
- kopolyméry etylén:vinylacetát, tiež čiastočne hydrolyzované;
- kopolyméry etylén:akrylový ester;
- terpolyméry etylén:akrylový ester:maleínový anhydrid alebo etylén:vinylacetát:glycidylmetakrylát;
- etylénové kopolyméry s nenasýtenými kyselinami, ako sú napríklad kyselina akrylová, metakrylová, krotónová, itakónová, anhydrid kyseliny maleínovej, zvlášť kopolyméry etylén:kyselina akrylová obsahujúce 5 až 50 % molových jednotiek odvodených z kyseliny akrylovej;
- etylén: vinylacetát terpolyméry úplne alebo čiastočne hydrolyzované s kyselinou akrylovou alebo metakrylovou, alebo kyselinou krotónovou, alebo kyselinou itakónovou;
- alifatické 6-6, 6-9 alebo 12 polyamidy, alifatické polyuretány, neusporiadané alebo blokové kopolyméry polyuretán/polyamid, polyuretán/polyéter, polyuretán/polyester, polyamid/polyester, polyamid/polyéter, polyester/polyéter, polymočovina/polyester, polymočovina/polyéter;
- polykaprolaktón-uretán, v ktorom veľkosť polykaprolaktónových blokov je zahrnutá v rozsahu 300 až 3000, v jednotkách molekulovej hmotnosti, a v ktorých použité izokyanáty sú MDI (metylén-difenyl-diizokyanát), toluéndiizokyanát, hexametyléndiizokyanát, izoforóndiizokyanát;
- epoxidové živice, ako sú napríklad polyméry polyalkylénoxid/ester zakončené s glycidylovými skupinami.

iv. rozpustných polymérov, akýmkoľvek spôsobom schopných tvoriť vodíkové väzby so škrobom, označené ako polyméry (A), zvlášť polyvinylalkohol s rôznymi stupňami hydrolýzy, s možnou modifikáciou s akrylátom alebo metakrylátom, polyvinylalkohol vopred zvláčnený alebo modifikovaný tak, aby poklesla jeho teplota topenia, s možným obsahom gélujúcich reagentov, ako je napríklad kyselina boritá, boritany alebo fosfáty, kopolyméry vinylacetátu s rôznymi stupňami hydrolýzy s vinylpyrolidínom alebo styrénom, polyetyloxazolíny, polyvinylpyridín. Výhodné termoplastické polyméry sú polyvinylalkohol, kopolyméry olefinického monoméru, výhodne etylénu, s monomérom vybratým z vinylalkoholu, vinylacetátu, kyseliny akrylovej a kyseliny metakrylovej, alifatických polyesterov, ako sú napríklad polykaprolaktón, polybuténjantaran a ich kopolyméry, alifatické polyamidy a polyesteruretány.

Penové materiály podľa tohto vynálezu výhodne obsahujú očkovací reagent.

Množstvo takéhoto očkovacieho reagentu v penovom materiáli je zahrnuté v rozsahu od 0,005 do 5 % hmotnostných, výhodne od 0,05 do 3 % hmotnostných, ešte výhodnejšie od 0,2 do 2 % hmotnostných.

Použiteľné očkovacie reagenty sú napríklad anorganické zlúčeniny, ako je mastenec (kremičitan horečnatý), uhličitan vápenatý, s možnosťou opracovania povrchu aktivátormi adhézie, ako sú silány a titanáty. Ďalej môžu byť použité organické plnivá, ako šupky pochádzajúce zo spracovania cukrovej repy, sušená, mletá a prášková dužina cukrovej repy, drevený prach, celulózový prášok a vlákienka.

Očkovací reagent sa môže pridať do zmesi použitej na prípravu speniteľných peliet alebo alternatívnym spôsobom môže byť pridaný do speniteľných peliet vo forme základnej zmesi. V tomto prípade uvedená základná zmes môže obsahovať množstvá jedného alebo viacerých plnív zahrnuté v rozsahu od 10 do 50 % hmotnostných.

Speniteľné častice alebo prípravky, ktoré majú byť napenené, môžu ďalej obsahovať jedno alebo viac mastív a/alebo dispergačných reagentov, ktoré majú index hydrofilne/lipofilnej rovnováhy (HLB) zahrnutý v rozsahu od 3

do 25, výhodne od 6 do 20. Ak sú použité, potom tieto reagenty môžu byť prítomné v množstvách zahrnutých v rozsahu od 0,01 do 5 % hmotnostných, výhodne od 0,1 do 3 % hmotnostných.

Speniteľné pelety alebo prípravky, ktoré majú byť napenené môžu tiež obsahovať jedno alebo viac zvláčňujúcich činidiel. Ak sa použijú, sú tieto zvláčňujúce činidlá prítomné v množstvách zahrnutých v rozsahu od 0,5 do 20 % hmotnostných, výhodne od 0,5 do 5 % hmotnostných.

Použiteľné zvláčňovacie reagenty sú napríklad tie, ktoré sú opísané v publikovanej medzinárodnej patentovej prihláške WO92/14782, ktorej obsah sa považuje za včlenený v tomto dokumente odkazom. Vhodné sú okrem oxo--etylovaných alebo oxo-propylovaných derivátov týchto látok najmä glycerol, sorbit, manit, erytrit, polyvinylalkohol s nízkou molekulovou hmotnosťou a tiež močovina.

Zmesi môžu tiež obsahovať zlúčeniny polyvalentných prvkov patriacich do III. a IV. skupiny periodickej tabuľky, výhodne patriacich do III. skupiny, a výhodne v prítomnosti kyslíka.

Takéto zlúčeniny zahŕňajú: kyselinu boritú, anhydrid kyseliny boritej, metaboritan sodný, boritan sodný bezvodý aj hydratovaný, hydratovaný oxid hlinitý, uhličitan hlinitý, octan hlinitý a ešte ďalšie karboxyláty, boritan hlinitý, fosforečnan hlinitý, fosforečnan hlinitosodný, kyselinu kremičitú, hlinitany alkalických kovov a kovov alkalických zemín, ako napríklad kremičitan sodný a kremičitan horečnatý.

Ďalej speniteľné pelety alebo prípravky, ktoré majú byť napenené, môžu tiež obsahovať jeden alebo viac retardérov horenia, ktoré môžu byť pridané do zmesi použitej na prípravu penových častíc alebo podľa alternatívneho spôsobu môžu byť pridané do penových častíc vo forme základnej zmesi, zvlášť v spojení s očkovacím činidlom.

Ak sú použité, sú tieto retardéry horenia prítomné v množstvách zahrnutých v rozsahu od 0,1 do 20 % hmotnostných, výhodne od 1 do 10 % hmotnostných, ešte výhodnejšie od 2 do 5 % hmotnostných.

Použiteľné retardéry horenia môžu byť vybraté z retardérov odvodených z fosfor, síru alebo halogén obsahujúcich produktov alebo ich kombinácii. Na účely uvedenia príkladov, pre zamýšľaný cieľ sú vhodné trifenylfosfát, tributylfosfát, trikrezylfosfát, tributoxyfenylfosfát, melamínpyrofosfát, amóniumpolyfosfát, etyléndiamín, guanidínfosfát, anhydrid kyseliny tetrabrómftalovej, halogénované parafíny, difenyloxid z rôznymi stupňami bromácie, síran amónny, sulfamát amónny. Zvlášť výhodne sú síran amónny, sulfamát amónny, amóniumpolyfosfát, guanidínfosfát a melamínpyrofosfát.

Ešte ďalšími retardérmi horenia, ktoré môžu byť použité, sú hydroxid hlinitý, oxid antimonitý, peroxoboritan amónny, oktamolybdát amónny.

V prípade niektorých aplikácii môže byť požadovaná v penových prípravkoch prítomnosť látok majúcich aktivitu odpudzovania hlodavcov. Tieto látky sa môžu pridať do zmesi použitej na prípravu penových materiálov, alebo môžu byť pridané do penových materiálov ako mikrokapsuly obsahujúce aktívnu zložku, alebo ako základná zmes, zvlášť v spojení s očkovacími reagentmi a/alebo retardérmi horenia.

Na tieto účely môžu byť použité také látky ako N,N--dietyl-m-toluamid, dietylfenylacetamid, decenal, chlorid amónny, chlorečnan draselný, terpenoidy, cykloheximid, diguanidínoazaheptadekán. Výhodné sú terpenoidy a zvlášť mentol a limonén.

Ak sú použité, sú tieto odpudzovače hlodavcov prítomné v množstvách zahrnutých v rozsahu od 0,1 do 5 % hmotnostných, výhodne zahrnutých do rozsahu od 1 do 3 % hmotnostných.

Penový materiál podľa tohto vynálezu môže byť pripravený pomocou dvojkrokového procesu, prvý krok pozostáva z priamej extrúzie škrobovej zmesi, uskutočňovanej pomocou jednozávitovkového alebo dvojzávitovkového extrudéra, pri teplote zahrnutej do rozsahu od 150 do 200 °C.

V tomto prvom kroku je nesušený škrob extrudovaný v prítomnosti množstva pridanej vody spadajúceho do rozsahu od 5 do 20 % hmotnostných.

Extrúzia spôsobí, že škrob sa stane termoplastickým a/alebo komplexovaným v dôsledku spoločného účinku vody, teploty, prítomnosti špecifických termoplastických polymérov typov (A) a/alebo (B). Celkový obsah vody v dýze je zahrnutý do rozsahu od 5 do 20 % hmotnostných a vnútorná viskozita škrobu v DMSO spadá do rozsahu od 1,5 do 8 dl/g v tých prípadoch, v ktorých škrob je tvorený menej ako 50 % hmotnostnými amylózy. Celkový obsah vody v peletách je medzi 5 a 20 % hmotnostných.

Druhý krok pozostáva v penení speniteľných peliet obsahujúcich škrob s vnútornou viskozitou v DMSO zahrnutou v rozsahu od 2 do 8 dl/g, použitím jednozávitovkového extrudéra s akýmkoľvek pomerom „dĺžka závitu/priemer závitu", vybaveného so závitovkou schopnou dodať špecifickú energiu viac ako:

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

pre časy pobytu roztopeného materiálu dlhšie ako (140xL/D)/30 sekúnd, kde L/D je pomer dĺžka/priemer závitovky a pre teploty (T) v hlave extrudéra zahrnuté v rozsahu od laboratórnej teploty do 240 °C.

Ak sú zaistené takéto podmienky, potom sa tiež získa materiál s nízkou špecifickou hustotou, ktorý má nižšiu špecifickú hustotu ako 32 kg/m^3 a nižšiu vnútornú viskozitu ako1,3 dl/g, pre časy pobytu vnútri komory extrudéra zhrnuté v rozsahu od 20 do 60 sekúnd.

Speňovacie zariadenie schopné vyvinutia energie definovanej rovnicou (1) dovoľuje získať penový materiál, ktorý má hustotu nižšiu ako 32 kg/m^3 dokonca pri použití granúl, pripravených za podmienok zlepovania, t.j. za teplotných podmienok v prvom kroku nižších ako 150 °C a s použitím väčších množstiev vody (od 12 do 30 % hmotnostných pridanej vody). Pri práci za podmienok nad zlepovaním sa získa napučanie (gélovanie) škrobových granúl ale bez účinku na škrobovú štruktúru. Koncentrácia vody sa udržuje na hodnotách optimálnych pre spenenie s krokom koncového sušenia.

Granuly môžu byť tiež pripravené agregovaním škrobu a ostatných zložiek len účinkom tlaku bez použitia tepla.

Metóda stanovenia rozpustnosti v alkohole

Množstvo 1 g penového produktu sa disperguje v 30 ml vodného roztoku, ktorý obsahuje 80 % hmotnostných etanolu. Po 15 minutách premiešavania pomocou mechanického miešadla sa suspenzia odcentrifuguje pri 180 otáčkach za minútu počas 10 minút. Supernatant sa oddekantuje, potom sa extrahuje ešte raz. Cukry obsiahnuté v supernatante sa stanovia antrónovou metódou.

Metóda stanovenia vnútornej viskozity v DMSO

Objem 10 ml dimetylsulfoxidu (DMSO) sa naplní do tanku viskozimetra BISHOP, takto pripravený prístroj sa potom prenesie do termostatického kúpeľa nastaveného na 30 °C a približne o 30 minút neskôr sa začne záznam časov toku čistého rozpúšťadla. Asi 50 mg vzorky sa potom odváži a pridá do nádobky viskozimetra; pridá sa 10 ml DMSO, tank sa uzavrie s vhodným zabrúseným uzáverom a celý prípravok sa premiešava počas 1 hodiny pri teplote 70 až 80 °C . Keď je rozpúšťanie ukončené, nádobka sa vloží do viskozimetra a prístroj sa prenesie do termostatického kúpeľa s teplotou 30 °C . Zaznamenajú sa časy toku roztoku, uskutočnením viacerých odčítaní a vypočítaním priemeru času toku.

Pomocou účelne umiestnenej rúrky sa roztok umiestnený v tanku zriedi s 10 ml čistého DMSO; keď výsledný zriedený roztok dosiahne rovnovážnu teplotu, zaznamenajú sa časy toku.

Ďalšie zriedenie sa uskutoční s ďalšími 10 ml DMSO a celý proces sa opakuje.

Na výpočet vnútornej viskozity sa na grafe znázornia hodnoty koncentrácie (c) oproti pomeru špecifická viskozita: koncentrácia (η sp/c) a výsledná čiara je extrapolovaná na (c = 0), aby sa získala hodnota [η] (vnútorná viskozita).

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

kde

$$\eta \text{ rel} = \frac{t \text{ solut.}}{t \text{ solv.}} - 1,$$

c = koncentrácia, vyjadrená ako g polyméru na 100 ml roztoku,
t solut. = priemerný čas toku roztoku v sekundách
t solv. = priemerný čas toku čistého rozpúšťadla v sekundách.

Definície

Špecifická hustota (kg/m^3) pyknometrická hustota individuálnych penových telies

Sypná hustota (kg/m^3) hodnota hustoty počítaná z hmotnosti penových prvkov, ktoré sú potrebné na naplnenie objemu 16 litrov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

75 hmotnostných dielov zemiakového škrobu, 9 hmotnostných dielov 87 %-hydrolyzovaného polyvinylalkoholu s molekulovou hmotnosťou 70000, 15 hmotnostných dielov vody a 0,1 hmotnostného dielu monooleátu glycerolu sa nadávkujú do dvojzávitovkového extrudéra s priemerom 60 mm, L/D = 36.

Závitovka, ktorá bola vytvorená 8 priemerov dlhou zónou zmiešavacích prvkov, mala odvzdušňovaciu zónu medzi priemermi 29 a 32.

Hlava, ktorá obsahovala 24 otvorov 3 mm priemeru, sa termostatovala na 120 °C. Teplotný profil použitý pre 9 vyhrievaných zón bol nasledujúci: 90-110-175-175-175--175-130-120-120 °C .

Rýchlosť otáčania závitovky bola 120 ot./min. a nasadená dávka bola rádu 40 kg/h.

Výsledkom bol materiál s vnútornou viskozitou v DMSO 3,1 dl/g a obsahom vody 15,7 % hmotnostných.

Príklady 2 až 5

Pelety získané podľa spôsobu, ako je opísaný v príklade 1, boli nadávkované do extrudéra Ghioldi s jednou závitovkou 40 mm priemeru s L:D = 30, vnútené plnenie na 4-zóne, termostatovanej (chladenie ventilátormi), vybavenej s 20 mm dlhou dýzou s priemerom 2 mm, ekvivalent k pomeru L:D = 10.

V rôznych príkladoch boli použité dva typy závitovky:
- kompresný pomer 1:3 s konštantným profilom;
- kompresný pomer 1:3 s dávkovacím profilom.

Pred napenením sa pridali speniteľné pelety s 0,5 % hmotnostných mastenca (priemerná veľkosť častíc = = 1,3 μm).

Výsledky sú uvedené v tabuľke 1.

Zo získaných údajov jasne vidno, že v prípade závitovky s konštantným kompresným pomerom (príklady 2C - - 5C), schopnej dodať špecifickú energiu nie väčšiu ako 0,1 kWh/kg pre čas pobytu roztaveného materiálu v komore okolo 140 sekúnd, ktorý nevyhovuje podmienkam zo vzťahu (1), hustota penového materiálu pre čas pobytu vnútri komory extrudéra zahrnutý v rozsahu od 40 do 66 sekúnd, vzrastá so vzrastom rýchlosti otáčania závitovky a je vždy väčšia ako 32 kg/m^3. Prekvapivo v prípade dávkovacej závitovky (príklady 2 až 5), ktorá vždy pri čase pobytu vnútri komory extrudéra 140 sekúnd dodá špecifickú energiu vyššiu ako 0,1 kWh/kg, získajú sa veľmi nízke hodnoty hustoty, ktoré majú tendenciu zostať konštantnými pri premenlivých rýchlostiach dávkovaného množstva.

Produkty získané s dávkovacou závitovkou sú hneď po spenení veľmi odolné proti nárazu.

V príklade 3 je rozpustný podiel vo vodnom 80 % roztoku etanolu 5 % hmotnostných.

Príklady 6 až 8

Použité podmienky spenenia sú podobné k podmienkam ako v príklade 3C, s teplotou, ktorá sa mení podľa toho, ako je uvedené v tabuľke 2. Možno pozorovať, že vzrast teploty spôsobuje postupný pokles sypnej hustoty, až kým sa dosiahnu nižšie hodnoty ako 32 kg/m^3 vychádzajúc z teplôt roztaveného materiálu 215 °C . Hodnoty špecifickej energie pri čase pobytu v komore extrudéra 140 sekúnd začínajúc od 215 °C sú v skutočnosti vyššie alebo rovnaké ako tie, ktoré sú určené rovnicou (1).

Príklady 9 až 11

Boli použité tie isté podmienky ako v príklade 5, ale s odlišným teplotným profilom, ktorý bol taký, ako je uvedené v tabuľke 2.

Jasne vidno postupný pokles hustôt, ktoré zostávajú vždy nižšie ako 32 kg/m^3. Špecifická energia pri 140 sekundách je vždy vyššia, ako hodnoty dané vzorcom (1).

Príklady 12 až 13

Opakovali sa tie isté podmienky ako v príklade 3C až 4C, ale so zväčšeným objemom komory. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

Zvlášť môže byť pozorovaný slabý pokles hustoty, ktorý je však nedostatočný na dosiahnutie nižších hodnôt hustoty ako 32 kg/m^3 v skúšanom rozsahu času pobytu.

Príklady 14 až 18

Podmienky pre tieto príklady sú uvedené v tabuľke 3 a týkajú sa zmeny objemu komory extrudéra, so všetkými ostatnými podmienkami rovnakými ako v príkladoch 3 až 5. Možno pozorovať, že v tomto prípade vzrast časov pobytu má veľmi významný účinok na pokles hustoty, ktorá sa v niektorých prípadoch blíži k 21 kg/m^3.

Zodpovedajúca sypná hustota dosahuje hodnoty 6,5 kg/m^3. Všetky údaje o hustote z uvedených príkladov korelujú, v tomto systéme, s hodnotami vnútornej viskozity, ktorú majú tie isté materiály podľa merania v DMSO.

Príklad 19

Rovnaká zmes ako v príklade 1, v ktorej zemiakový škrob je nahradený vysoko-amylóznym škrobom Eurylon VII, sa spracovala za rovnakých podmienkach ako v príklade 1 a potom spenila podľa podmienok ako v príklade 5, okrem toho dýza namiesto kruhovej bola tvaru „S", s plochou povrchu 6,2 mm^2.

Zistili sa tieto hodnoty vnútornej viskozity škrobu penového materiálu, špecifickej hustoty a sypnej hustoty: 0,67 dl/g, 18,8 kg/m^3 a 5 kg/m^3.

Príklad 20

Použila sa taká istá zmes ako v príklade 1 s jediným rozdielom, že sa nahradil polyvinylalkohol s polykaprolaktón-uretánom Estane 54351, ktorý obsahuje polykaprolaktónové jednotky s molekulovou hmotnosťou 530 a uretánové jednotky odvodené z metyléndifenyldiizokyanátu.

Za rovnakých podmienok ako v príklade 5 sa získal penový produkt, ktorý obsahuje škrob, ktorý má vnútornú viskozitu v DMSO 1 dl/g, špecifickú hustotu 25 kg/m^3 a sypnú hustotu 7 kg/m^3.

Príklad 21

84,5 hmotnostných dielov pšeničného škrobu, 14 hmotnostných dielov polyvinylalkoholu, 0,4 hmotnostných dielov monostearátu glycerolu, 1,6 hmotnostného dielu vody a 0,5 hmotnostného dielu mastenca za zmiešalo v pomalom mixéri a nadávkovalo do peletizéra tvoreného žliabkovanými rotormi stláčajúcimi zmes oproti dierkovanému kruhu. Rozmer peliet je regulovaný nožom rotujúcim okolo kruhu.

Vzrast teploty počas extrúzie spôsobený trením bol 60 až 80 °C.

Získané pelety boli napenené ako v príklade 5.

Špecifická hustota bola 25,9 kg/m^3 a vnútorná viskozita 1,29 dl/g.

Tabuľka 1: Príklady 2 až 5

Príklad č.	Závitovka	Špecifická energia pri dobe pobytu v komore extrudéra 140 sekúnd (kWh/kg)	Rýchlosť otáčania (ot/min)	Rýchlosť toku zmesi (kg/h)	Teplota (°C)	Doba pobytu vo vnútri komory extrudéra (sekundy)	Charakteristiky penového materiálu: Špecifická hustota (kg/m^3)	Vnútorná viskozita (v DMSO) (dl/g)
2 C+	C.T.CR 1:3	0,085	90	46,8	195	66	33,6	1,4
3 C+		0,085	110	57,5	195	53	37,3	
4 C+		0,085	130	68,7	199	44	38,4	
5 C+		0,085	150	79,4	200	39	40	1,56
2	dávkovacia	0,12	90	34,1	200	77	25,6	1,1
3	CR 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+ = porovnávací príklad
CR = kompresný pomer

Tabuľka 2: Príklady 6 až 11

Príklad č.	Závitovka	Špecifická energia pri dobe pobytu v komore extrudéra 140 sekúnd (kWh/kg)	Rýchlosť otáčania (ot/min)	Rýchlosť toku zmesi (kg/h)	Teplota (°C)	Doba pobytu vo vnútri komory extrudéra (sekundy)	Charakteristiky penového materiálu: Špecifická hustota (kg/m^3)	Vnútorná viskozita (v DMSO) (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	32,4	
7		---	110	58,6	220	52	28,8	
8		0,057	110	58,6	225	52	24,9	
5	dávkovacia	0,12	150	56,8	198	46	24,9	1,31
9	CR 1:3	0,1	150	58	210	45	25	
10		0,09	150	60	215	44	25	
11		---	150	60,5	225	43	24	

C+ = porovnávací príklad
CR = kompresný pomer

Tabuľka 3: Príklady 12 až 18

Príklad č.	Závitovka	Objem extrudéra (cm^3)	Rýchlosť otáčania (ot/min)	Rýchlosť tvárnenia (kg/h)	Teplota (°C)	Doba pobytu vo valci (sekundy)	Charakteristiky penového materiálu: Špecifická hmotnosť (kg/m^3)	Vnútorná viskozita (v DMSO) (dl/g)
3 Cr	C.T.CR 1:3	610,8	110	57,5	195	53	37,3	
4 Cr		610,8	130	5869,7	199	44	38,4	
12	C.T.CR 1:3	802,5	110	57,1	208	71	35,4	1,45
13		802,5	130	67,9	209	59	34,3	
3	dvojvrecia	518,6	110	41,1	197	64	25,7	1,28
4	CR 1:3	518,6	130	48,9	197	53	25,1	
5		518,6	150	56,8	202	46	24,9	1,31
14	dvojvrecia	722,5	110	42	199	67	21,4	0,91
15	CR 1:3	722,5	130	50	196	73	21,5	
16		722,5	150	57,1	198	63	22,3	0,94
17	dvojvrecia	790,5	110	43,5	210	51	21,6	
18	CR 1:3	790,5	150	59,5	211	67	21,2	0,85

Cr = porovnávací príklad
CR = kompresný pomer

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Biologicky rozložiteľný penový plastický materiál, ktorý má sypnú hustotu od 5 do 13 kg/m^3 a zodpovedajúcu špecifickú hustotu menšiu alebo rovnajúcu sa 32 kg/m^3, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje:

od 30 do 99,5 % hmotnostných polysacharidu obsahujúceho množstvo väčšie ako 50 % hmotnostných termoplastického škrobu alebo škrobu komplexovaného prírodnými alebo syntetickými polymérnymi štruktúrami, kde tento škrob má vnútornú viskozitu menšiu ako 1,3 dl/g a podiel rozpustný v etanole pri 25 °C menší ako 20 % hmotnostných;

od 0,5 do 70 % hmotnostných jedného alebo viacerých termoplastických polymérov, kde najmenej 10 % hmotnostných z tohto podielu je tvorené termoplastickým polymérom (A), ktorý je rozpustný v škrobe, alebo (B) je schopný komplexovať škrob a

do 20 % hmotnostných vody.

2. Penový materiál podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že škrob má vnútornú viskozitu v rozsahu od 1,1 do 0,5 dl/g a obsah podielu rozpustného v etanole je menší ako 20 % hmotnostných.

3. Penový materiál podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že obsah podielu rozpustného v etanole je menší ako 10 % hmotnostných.

4. Penový materiál podľa nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým**, že je vo forme dosiek alebo spekateľných častíc, alebo vtláčaním lisovaných kusov, alebo ako penový materiál na vypĺňanie voľných priestorov použiteľný pri balení.

5. Penový materiál podľa predchádzajúcich nárokov 1 až 4, **vyznačujúci sa tým**, že termoplastický polymér je vybratý z modifikovaných a nemodifikovaných prírodných polymérov.

6. Penový materiál podľa nároku 5, **vyznačujúci sa tým**, že prírodným polymérom je celulózový derivát so stupňom substitúcie zahrnutým v rozsahu od 1 do 2,5.

7. Penový materiál podľa predchádzajúcich nárokov 1 až 4, **vyznačujúci sa tým**, že termoplastický polymér je vybratý z homopolymérov a kopolymérov alifatických C_2-C_{24} hydroxykyselín, ich zodpovedajúcich laktónov a laktidov a alifatických polyesterov odvodených z bikarboxylových kyselín a alifatických diolov.

8. Penový materiál podľa predchádzajúcich nárokov 1 až 4 a 7, **vyznačujúci sa tým**, že (A) termoplastický polymér je vybratý z polyvinylalkoholu s možnou modifikáciou s akrylátmi alebo metakrylátmi, polyvinylalkoholu vopred plastifikovaného alebo modifikovaného s cieľom znížiť jeho teplotu topenia, kopolymérov vinylacetátu s vinylpyrolidínom alebo styrénom, polyetyloxazolínov alebo polyvinylpyridínu.

9. Penový materiál podľa predchádzajúcich nárokov 1 až 4 a 7, 8, **vyznačujúci sa tým**, že (B) termoplastický polymér je vybratý z kopolymérov etylénu s vinylalkoholom alebo vinylacetátom, alebo nenasýtenými kyselinami, alifatických 6-6, 6-9 alebo 12 polyamidov, alifatických polyuretánov, kopolymérov polyuretán-polyamid, polyuretán-polyéter, polyuretán-polyester.

10. Penový materiál podľa predchádzajúcich nárokov 5 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje termoplastický polymér v množstve zahrnutom do rozsahu od 2 do 35 % hmotnostných.

11. Penový materiál podľa nárokov 1 až 10, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje komplexovaný termoplastický škrob získaný z prirodzeného škrobu, zahrnujúc kukuričný, zemiakový, tapiokový, ryžový, pšeničný alebo hrachový škrob a škrob s obsahom amylózy vyšším ako 30 % hmotnostných.

12. Penový materiál podľa nárokov 1 až 4 a 7 až 10, **vyznačujúci sa tým**, že syntetický polymér je vybratý z polyvinylalkoholu, etylénových kopolymérov s monomérom vybratým z vinylalkoholu, vinylacetátu, kyseliny akrylovej a kyseliny metakrylovej, polykaprolaktónu, polybutylénjantaranu a ich kopolymérov, alifatických polyamidov a polyesteruretánov.

13. Penový materiál podľa nárokov 1 až 12, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje aditíva vybraté spomedzi očkovacích reagentov, retardérov horenia a reagentov pôsobiacich na odpudzovanie hlodavcov.

14. Spôsob prípravy penového materiálu podľa nárokov 2 až 13, **vyznačujúci sa tým**, že zahŕňa kroky:

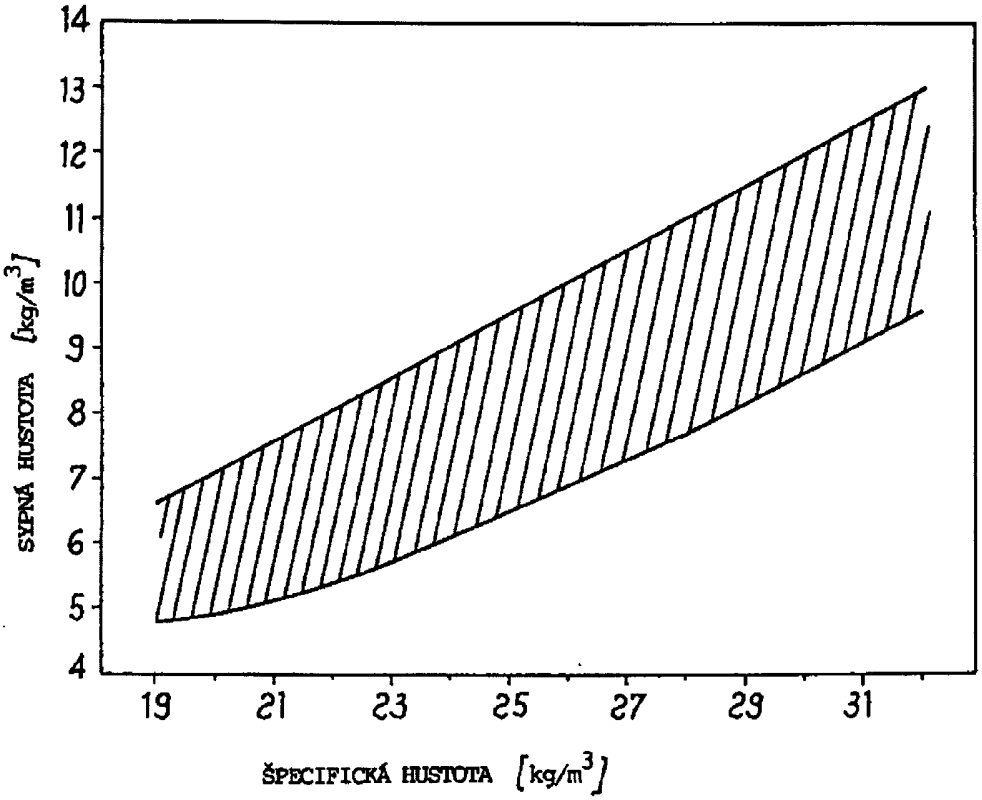
(a) extrúziu pri teplote, ktorá je zahrnutá v rozsahu od 150 do 200 °C, zmesi obsahujúcej od 30 do 99,5 % hmotnostných polysacharidu obsahujúceho najmenej 50 % hmotnostných nesušeného škrobe, od 0,5 do 70 % hmotnostných termoplastického polyméru, z ktorého najmenej 10 % hmotnostných je tvorených polymérom, ktorý (A) je rozpustný v škrobe, alebo (B) je schopný komplexovať škrob; a od 0 do 20 % hmotnostných vody pridávanej k vode obsiahnutej v použitom škrobe ako východiskovom materiáli, kým sa získa vnútorná viskozita škrobu, ktorá spadá do rozsahu od 1,5 do 8 dl/g; a

(b) napenenie speniteľných peliet z predchádzajúceho kroku uskutočnené použitím jednozávitovkového extrudéra schopného dodať špecifickú energiu vyššiu ako:

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

pre časy pobytu roztopeného materiálu dlhšie ako (140xL/D)/30 sekúnd, kde L/D je pomer dĺžka/priemer závitovky a pre teploty v hlave extrúdera zahrnuté v rozsahu od laboratórnej teploty do 240 °C, časy pobytu počas napenenia sú zahrnuté v rozsahu od 20 do 60 sekúnd pri teplote zahrnutej do rozsahu od 180 do 240 °C .

1 výkres



OBR. 1

Koniec dokumentu