



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

21 Numer zgłoszenia: 302695

51 IntCl⁶:

C08L 3/04
C08L 23/06

22 Data zgłoszenia: 18.03.1994

54

**Tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji,
na bazie kompozycji polimerycznej zawierającej modyfikowaną skrobię**

CZYTELNIA
OGÓLNA

43

Zgłoszenie ogłoszono:
02.10.1995 BUP 20/95

73

Uprawniony z patentu:

Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb,
Gliwice, PL
Centralne Laboratorium Przemysłu
Ziemniaczanego, Poznań, PL

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.1998 WUP 03/98

72

Twórcy wynalazku:

Teresa Klecan, Gliwice, PL
Małgorzata Kurcok, Gliwice, PL
Paweł Szewczyk, Mikołów, PL
Grażyna Lewandowicz, Poznań, PL
Aleksander Walkowski, Poznań, PL

57

Tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji na bazie kompozycji poliimerycznej zawierającej modyfikowaną skrobię, w skład którego wchodzi polimer termoplastyczny oraz konwencjonalne dodatki stosowane w znanych ilościach przy przetwarzaniu kompozycji poliolefinowej, takie jak przeciwutleniacze, środki poślizgowe, środki barwiące, środki kryjące, środki stabilizujące **znamiennie tym**, że zawiera 23,0-98,5% wagowych polimeru termoplastycznego, 2,0-60% wagowych skrobi praconej w temperaturze 382-492 K korzystnie 407-482 K przy zachowaniu układu otwartego, uprzednio modyfikowanej chemicznie na drodze obróbki polegającej na traktowaniu skrobi w zawiesinie wodnej ługami lub kwasami, lub estryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcjonalnymi, lub estryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcyjnymi, lub utlenianej, przy czym modyfikowaną chemicznie skrobię fortyfikuje się przed procesem prażenia środkami smarującymi i zwiększającymi płynność podczas przetwórstwa stosowanym w ilości 0,01-2,0% wagowych, będącymi pochodnymi wyższych kwasów tłuszczowych o ogólnych wzorach 1, 2, 2, 4, 5, w których:

k = 12 - 20

m = 1 - 3

p = 1 - 3

n = 12 - 20

Me = wodór, metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych oraz glin,
oraz 0,5-15% wagowych czynnika przyspieszającego proces fotodegradacji w postaci mieszaniny amidu kwasu oleinowego i modyfikatorów polimerów etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000 - 10000 zawierających w swoich cząsteczkach ugrupowania będące wynikiem reakcji utleniania to jest grupy karboksylowe, karbonylowe oraz wiązania nienasycone

Tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji na bazie kompozycji poliemerycznej zawierającej modyfikowaną skrobię

Zastrzeżenie patentowe

Tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji na bazie kompozycji poliemerycznej zawierającej modyfikowaną skrobię, w skład którego wchodzi polimer termoplastyczny oraz konwencjonalne dodatki stosowane w znanych ilościach przy przetwarzaniu kompozycji poliolefinowej, takie jak przeciwutleniacze, środki poślizgowe, środki barwiące, środki kryjące, środki stabilizujące **znamiennie tym**, że zawiera 23,0-98,5% wagowych polimeru termoplastycznego, 2,0-60% wagowych skrobi prażonej w temperaturze 382-492 K korzystnie 407-482 K przy zachowaniu układu otwartego, uprzednio modyfikowanej chemicznie na drodze obróbki polegającej na traktowaniu skrobi w zawieszynie wodnej ługami lub kwasami, lub estryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcyjnymi, lub estryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcyjnymi, lub utlenianej, przy czym modyfikowaną chemicznie skrobię fortyfikuje się przed procesem prażenia środkami smarującymi i zwiększającymi płynność podczas przetwórstwa stosowanym w ilości 0,01-2,0% wagowych, będącymi pochodnymi wyższych kwasów tłuszczowych o ogólnych wzorach 1, 2, 2, 4, 5, w których:

$$k = 12 - 20$$

$$m = 1 - 3$$

$$p = 1 - 3$$

$$n = 12 - 20$$

Me = wodór, metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych oraz glin, oraz 0,5-15% wagowych czynnika przyspieszającego proces fotodegradacji w postaci mieszaniny amidu kwasu oleinowego i modyfikatorów polimerów etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000 - 10000 zawierających w swoich cząsteczkach ugrupowania będące wynikiem reakcji utleniania to jest grupy karboksylowe, karbonylowe oraz wiązania nienasycone.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji na bazie kompozycji poliemerycznej zawierającej modyfikowaną termicznie i chemicznie skrobię.

Skrobia natywna, która znajduje się w produktach roślinnych nie posiada właściwości użytkowych umożliwiających jej wykorzystanie w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Skrobia z natury swej hydrofilowa nie tworzy jednorodnych układów z polimerami hydrofobowymi typu PE i PP, a mieszaniny fizyczne w układzie polimer-skrobia charakteryzują się drastycznie obniżonymi właściwościami wytrzymałościowymi, uniemożliwiającymi ich praktyczne wykorzystanie. Tylko w nielicznych przypadkach udało się uzyskać zadawalające rezultaty, jeśli chodzi o właściwości użytkowe tworzywa wypełnianego skrobią /patent USA 4 016 117, patenty angielskie nr 1 485 833 i nr 1 487 050/, jednak nie na tyle, by tworzywa te weszły do powszechnego użytku. Zgodnie z powyższymi opisami patentowymi otrzymanie biodegralnego tworzywa polega na prostym wysuszeniu skrobi kukurydzianej i wprowadzeniu tego materiału do matrycy poliolefinowej co daje możliwość uzyskania folii lub kształtek biodegradowalnych z 6-20% udziałem skrobi. Niestety, wprowadzenie tak przygotowanego materiału skrobiowego bardzo niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne produktu finalnego i np. folie polietylenowe o zawartości 8% skrobi stają się od strony mechanicznej papieropodobne. Z drugiej strony dodatek skrobi do poliolefin nadaje im nowe, ciekawe właściwości użytkowe między innymi poprawia drukowalność i przepuszczalność pary wodnej.

Dotychczas znane sposoby polepszania wzajemnej relacji między hydrofobowymi tworzywami poliolefinowymi a skrobią posiadającą hydrofilowy charakter polegają na destrukcyj-

zacji skrobi wskutek obróbki termicznej w temperaturze 352 K - 472 K przy podwyższonym ciśnieniu. Ponadto, w celu obniżenia temperatury zeszklenia przed procesem destrukuryzacji skrobię demineralizuje się przez przemywanie wodą dejonizowaną lub rozcieńczonymi kwasami kwasami i wodą dejonizowaną.

Z opisów patentowych EP nr 298 920, EP nr 304 401, z opisów zgłoszeń patentowych polskich P 285 754, P 286 376, P 286 007, P 285 727, P 285 925, P 285 673, P 286 006, P 286 051, P 285 924, P 286 005, oraz opisu patentowego nr 165 399 znane są sposoby destrukuryzacji skrobi natywnej zawierającej określoną ilość wody, poprzez nadanie jej cech termoplastyczności w wyniku poddawania skrobi działaniu podwyższonej temperatury w układzie zamkniętym to jest pod zwiększonym ciśnieniem z wytworzeniem stopu.

Stop ten, będący w istocie skrobią destrukuryzowaną jest wynikiem procesu ogrzewania skrobi w temperaturze wyższej od temperatury zeszklenia i temperatury topnienia jej składników. Następuje dezintegracja i topnienie granulek skrobiowych, nieuporządkowanie jej struktury molekularnej co w efekcie prowadzi do uzyskania termoplastycznego stopu. Wysokiej jakości stop uzyskuje się w warunkach, w których skrobię ogrzewa się do na tyle wysokiej temperatury, przez tak długi okres czasu, aby zniknęło określone względnie wąskie pasmo występujące na krzywej (DSC) tuż przed degradacją termiczno-oksydacyjną. Pasma to odpowiada określonej przemianie endotermicznej fizycznego przejścia fazowego. Temperatura endotermicznej przemiany fazowej jest ściśle uzależnione od ilości i rodzaju wiązań metalicznych występujących w materiale wyjściowym, a te z kolei są zależne od ilości i jakości elektrolitu zawartego w skrobi.

Nieoczekiwanie okazało się, że lepsze rezultaty w procesie nadawania skrobi cech kompatybilności z tworzywami poliolefinowymi można uzyskać na drodze obróbki termicznej skrobi uprzednio modyfikowanej chemicznie.

Tworzywo zdolne do bio- i fotodegradacji według wynalazku zawiera 23,0-98,5% wagowych polimeru termoplastycznego, 2,0-60% wagowych skrobi prażonej w temperaturze 382-492 K, korzystnie 407-482 K przy zachowaniu układu otwartego to jest pod ciśnieniem atmosferycznym, uprzednio modyfikowanej chemicznie na drodze obróbki polegającej na traktowaniu skrobi w zawiesinie wodnej ługami lub kwasami lub estryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcyjnymi, lub eteryfikowanej czynnikami mono- lub polifunkcyjnymi lub utlenianej. Modyfikowaną chemicznie skrobię fortyfikuje się przed procesem prażenia środkami smarującymi i zwiększającymi płynność podczas przetwórstwa stosowanymi w ilości 0,01-2,0% wagowych, będącymi pochodnymi wyższych kwasów tłuszczowych o ogólnych wzorach 1, 2, 3, 4, 5, w których:

$$k = 12 - 20$$

$$m = 1 - 3$$

$$p = 1 - 3$$

$$n = 12 - 20$$

Me = wodór, metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych oraz glin.

Tworzywo według wynalazku zawiera ponadto 0,5-15% wagowych czynnika przyspieszającego proces fotodegradacji w postaci mieszaniny amidu kwasu oleinowego i modyfikatorów polimerów etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000-10000, zawierających w swoich cząsteczkach ugrupowania będące wynikiem reakcji utleniania to jest grupy karboksylowe, karbonylowe, oraz wiązania nienasycone.

W literaturze panuje pogląd, że miarą kompatybilności skrobi z tworzywami poliolefinowymi jest zanik endotermicznego pasma na krzywej DSC. Nieoczekiwanie okazało się, że doskonałą miarą przydatności skrobi do wypełniania tworzyw jest badanie przebiegu kleikowania preparatu skrobiowego przy pomocy wiskografu Brabendera.

Granule skrobiowe stanowią zwarty układ semikrystaliczny, w którym cząsteczki skrobiowe oraz woda połączone są dość silnymi wiązaniami fizycznymi (solwatacja, wiązania wodorowe, wiązania krystaliczne). Podczas kleikowania układ granuli skrobiowej musi ulec destrukcji z utworzeniem układu, w którym obecne są w pełni solwatowane cząsteczki skrobi. Konieczność rozerwania wiązań międzycząsteczkowych w granuli skrobiowej manifestuje się silnym wzro-

stem lepkości roztworu (pik na wiskogramie Brabendera). Proces prażenia skrobi powoduje obniżenie lepkości skrobi podczas kleikowania. Obniżenie to jest tym silniejsze im wyższa jest temperatura procesu prażenia. Przeprowadzenie procesu modyfikacji chemicznej skrobi pozwala na obniżenie temperatury procesu prażenia skrobi, prowadzonego celem nadania jej cech kompatybilności z tworzywami poliolefinowymi. Ilustrują to wykresy przedstawione na rysunku na którym fig. 1 przedstawia przebieg kleikowania skrobi natywnej prażonej w różnych temperaturach, fig. 2 przedstawia przebieg kleikowania skrobi demineralizowanej i prażonej w różnych temperaturach, fig. 3 przedstawia przebieg kleikowania skrobi modyfikowanej chemicznie i prażonej w różnych temperaturach. Zmiany zachodzące podczas reakcji chemicznej polegające między innymi na zmianie masy cząsteczkowej skrobi, naruszeniu regularności jej budowy molekularnej, hydrofobizacji, czynią granule skrobiowe bardziej podatnymi na obróbkę termiczną (niższa temperatura pozwala na osiągnięcie pożądanej przemiany fizycznej).

Analiza przebiegu krzywych kleikowania przedstawionych na rysunku fig. 1-3, oraz przeprowadzone próby otrzymywania napełnionych skrobią tworzyw termoplastycznych wykazały, że dobre rezultaty technologiczne uzyskuje się w przypadku skrobi, dla których przebieg krzywej kleikowania nie manifestuje się gwałtownym wzrostem lepkości w zakresie temperatur 332-362K (strony pik na wiskogramie Brabendera), a jednocześnie nie następuje zbyt daleko posunięta degradacja biopolimeru przejawiająca się znikomą wartością lepkości.

W wynalazku stosuje się poliolefiny takie jak polipropylen, polietylen, kopolimer etylen-propylen, kopolimery etylen-buten, etylen-heksan, etylen-okten, poliizobutylen, oraz polistyren, poliamidy, PVC.

Jako surowiec skrobiowy według wynalazku stosuje się skrobię ziemniaczaną, kukurydzianą, pszenną, topiokową, sago, ryżową, owsianą lub mieszaniny tych skrobi.

Obróbki chemicznej skrobi według wynalazku dokonuje się stosując:

- wodorotlenki metali I i II grupy układu okresowego,
- kwasy: solny, siarkawy, fosforowy, azotowy, sulfonowy, octowy,
- środki estryfikujące: bezwodnik octowy, octan winylu, trimetafosforan sodowy, POCl_3 , ortofosforany sodu, potasu i amonu, mocznik, siarczany i kwaśne siarczany sodu, potasu i amonu, kwasy dikarboksylowe zawierające w cząsteczce 2-10 atomów węgla, kwasy jabłkowy i cytrynowy, bezwodnik propionowy,

- środki estryfikujące: tlenek etylenu, kwas monochlorooctowy, tlenek propylenu i jego pochodne o wzorze ogólnym 6:

R - chlorowec, wodór, grupy: hydroksylowa, karboksylowa, karbonylowa, eterowa, I, II, III-rz. aminowa,

- środki utleniające: podchloryn sodu, nadtlenuk wodoru, nadmanganian potasu, kwas nadjodowy.

Jako czynnik przyspieszający fotodegradację stosuje się według wynalazku mieszaniny amidu kwasu oleinowego i modyfikatorów polimerów etylenu o średniej masie cząsteczkowej 1000-10000 zawierających w swoich cząsteczkach ugrupowania będące wynikiem reakcji utleniania to jest grupy karboksylowe, karbonylowe oraz wiązania nienasycone.

Tworzywo według wynalazku zawiera również konwencjonalne dodatki, stosowane w znanych ilościach przy przetwarzaniu kompozycji poliolefinowej takie jak przeciwutleniacze, środki poślizgowe, środki barwiące, środki kryjące, środki stabilizujące, środki antyblokingowe.

Przedmiot wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania, przy czym w przykładzie I w punktach A, B, C przedstawiono sposób obróbki chemicznej skrobi, natomiast w punkcie D obróbkę termiczną skrobi modyfikowanej chemicznie. Natomiast przykłady II, III, IV ilustrują sposób zastosowania kompozycji polimerycznej według wynalazku w przetwórstwie dla uzyskania określonych wyrobów tworzywowych.

P r z y k ł a d I. Modyfikacja skrobi w drodze obróbki kwasami i solami.

100 g skrobi rozprawdza się przy ciągłym mieszaniu w 150 ml wody wodociągowej. Utworzoną zawiesinę ogrzewa się do temperatury 307 K. Przy pomocy 3% roztworu NaOH doprowadza się pH mieszaniny do wartości 10,0-11,0. Zawiesinę przetrzymuje się przy ciągłym

mieszaniu w temperaturze 307 K w czasie 1 godziny. Następnie przy pomocy 5% roztworu kwasu solnego doprowadza się pH mieszaniny do wartości 4,5 i kontynuuje mieszanie przez 0,5 godziny. Po tym czasie skrobię odsącza się i ponownie rozprowadza w 150 ml wody wodociągowej o temperaturze 307-312 K i doprowadza pH do wartości 4,5. Po odsączeniu skrobię pozostawia się do swobodnego wyschnięcia na powietrzu.

B. Modyfikacja skrobi w drodze estryfikacji bezwodnikiem octowym (czynnik monofunkcyjny)

1000 g skrobi rozprowadza się w 1200 ml wody wodociągowej. Przy pomocy 3% roztworu NaOH doprowadza się pH mieszaniny do wartości zawierającej się w granicach 8,5-9,5. Następnie dozuje się 80 ml bezwodnika octowego cały czas utrzymując pH zawiesiny w granicach 8,5-9,5. Po zakończeniu reakcji zawiesinę zakwasza się przy pomocy 5% kwasu fosforowego do wartości 6,0. Modyfikowaną skrobię odsącza się i ponownie rozprowadza w 2000 dm³ wody destylowanej, odsącza i pozostawia do swobodnego wyschnięcia na powietrzu.

C. Modyfikacja skrobi na drodze sieciowania trimetafosforanem (estryfikacja czynnikiem dwufunkcyjnym). Do zbiornika z mieszadłem wlewa się 4,5 m³ wody wodociągowej o temperaturze 327 K. Przy ciągłym mieszaniu zasypuje się 3100 kg skrobi i ogrzewa mieszaninę tak aby temperatura wynosiła 322 K. Przy pomocy 3% roztworu NaOH doprowadza się pH układu do wartości 11,2-11,3 i zasypuje 2,5 kg trimetafosforanu sodu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 322 K w czasie 2 godzin przy ciągłym mieszaniu zawiesiny. Po zakończeniu reakcji układ doprowadza się przy pomocy 5% kwasu solnego do pH 5,5 skrobię modyfikowaną odwadnia na odwadniaczu próżniowym i rozprowadza ponownie w 5 dm³ wody wodociągowej. Przy pomocy 5% roztworu HCl nastawia się pH zawiesiny na 5,5. Skrobię ponownie odwadnia się na odwadniaczu próżniowym i suszy w suszarni pneumatycznej o zawartości wilgoci 15-20%.

D. Obróbka termiczna skrobi modyfikowanej chemicznie.

Do mieszalnika do mas sypkich zasypuje się 500 kg modyfikowanej chemicznie skrobi (według przykładów A, B, C) i dodaje 5 kg stearynianu wapnia. Mieszanie prowadzi się w czasie nie krótszym niż 30 minut. Następnie mieszaninę kieruje się na ciągły prażalnik obrotowy ogrzany do temperatury 442 K. Szybkość przesuwu skrobi reguluje się tak aby czas prażenia wynosił 55-65 minut. Z kolei wyprażony preparat kieruje się transportem pneumatycznym na osiewacze i następnie pakuje w opakowania zabezpieczające przed dostępem wilgoci.

Przykład II. Wytworzenie kompozycji polimerycznej skrobia - polietylen w stosunku 1:1.

Proces wytwarzania kompozycji polimerycznej rozpoczyna się od wstępnego wymieszania poliolefinowych granulek ze skrobią według przykładu ID do uzyskania równomiernego pokrycia powierzchni granulek składnikiem sypkim. Tak przygotowaną mieszaninę zasypuje się do dozownika wytlaczarki dwuślimakowej będącej częścią linii do wytwarzania granulatów napełnionych. W pierwszej fazie powstaje uplastyczniony materiał zawierający stopiony polietylen ze skrobią. Dzięki specjalnej konstrukcji ślimaków wytlaczarki następuje dalsza homogenizacja kompozycji, która zostaje wytłoczona przez dysze w formie żyłek tworzywa. Następuje schłodzenie tworzywa w łaźni wodnej, a następnie cięcie żyłek w granulatorze.

Parametry przetwórstwa:

- temperatury stref wytlaczarki - 432-462 K
- prędkość ślimaków - 180 obr/min
- ciśnienie stopu - 18 MPa

Otrzymany granulat jest kompozycją skrobia - polietylen o WSP 3 g/10 min/ temperatura 462 K, dysza 2,095, obciążenie 2,16 N/, którą dodaje się odpowiednio dozując przy wytwarzaniu na przykład wyrobów foliowych, wtryskowych opakowań jednorazowych.

Przykład III. Przykład ilustruje materiał foliowy wytworzony na bazie kompozycji polimerycznej otrzymanej w przykładzie II. Kompozycję polimeryczną o wskaźniku płynięcia 3 g/10 min w ilości 20 części wagowych miesza się wstępnie z polietylenem o wskaźniku płynięcia WSP = 1 g/10 min w ilości 63 części wagowych oraz z 15 częściami wagowymi mieszaniny w stosunku 1:2 amidu kwasu oleinowego i polietyleny o średnim ciężarze cząsteczkowym 3000 zawierających w swoich cząsteczkach ugrupowania będące wynikiem reakcji utleniania tj. grupy

karbonylowe i podwójne wiązanie dodatkowo w ilości 2 części wagowych stosuje się środki modyfikujące proces przetwórstwa. Tak przygotowaną mieszkankę po wstępnym wymieszaniu dozujemy się do leja zasypowego wytłaczarki gdzie tworzywo jest uplastycznione i formowane metodą wytłaczania z rozdmuchem.

Właściwości uzyskanej folii ilustruje tabela 1.

T a b e l a 1
Wpływ składowania w kompoście i przyspieszonego starzenia na wydłużenie folii z dodatkiem bio- i fotodegradującym (wydłużenie względne w %)

Rodzaj folii	Folia przed badaniami	Folia po kompostowaniu w czasie 8 miesięcy	Folia po 500h w aparacie Xenotest
Folia z przykładu (zawartość 15% czynnika bio- 0,5% foto-)	400	próbki zniszczone	80
Folia z przykładu (zawartość 10% czynnika bio- 0,5% foto-)	308	156	62
Folia z przykładu (zawartość 5% czynnika bio- 1% foto-)	231	100	38

X) grubość folii - 0,04 mm

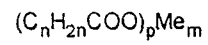
Przykład IV. Opakowanie jednorazowego użytku (kubek) otrzymane metodą porcjowanego wtrysku na bazie polipropylenu z dodatkiem kompozycji polimerycznej według przykładu II.

Skład mieszaniny: 57 części wagowych polipropylenu o WSP - $2,2 \pm 0,2$ g/10 min (temperatura 482 K A.A), 40 części wagowych kompozycji polimerycznej skrobia-polietylen o WSP $3 \pm 0,2$ g/10 min (temperatura 462 K, A.A). 2+3 części wagowych typowych dodatków stosowanych przy wytwarzaniu wyrobów wtryskowych (środki poślizgowe, smarujące, itp.).

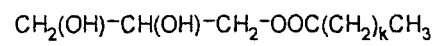
Fizyczną mieszaninę granulatów wprowadza się do dozownika wtryskarki. W poszczególnych strefach grzewczych ślimaka wtryskarki następuje uplastycznienie i pełna homogenizacja mieszaniny polimerów. Wtryskuje się kubki jednorazowego użytku o grubości ścianek 1 mm, masie 15 g, czas przebywania 100 s, ciśnienie wtrysku 200 MPa, ciśnienie wsteczne 45 MPa.

Kompozycja polimeryczna według wynalazku tworzy termoplastyczne stopy. Metody przetwórstwa tych stopów są identyczne jak w przypadku zwykłych materiałów termoplastycznych to jest wytłaczanie płaskie, wwtłaczanie z rozdmuchem, wtrysk, współwytłaczanie, termoformowanie, jednorazowy wtrysk porcjowany, spienianie i prowadzą do wytworzenia całego szeregu znanych wyrobów. Do wyrobów tych należą granulaty, pianki, folie, materiały opakowawcze, butelki, rury, pręty.

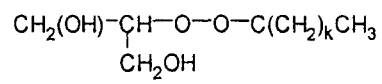
173 504



wzór 1



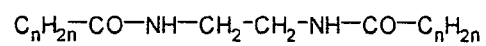
wzór 2



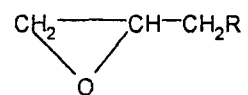
wzór 3



wzór 4



wzór 5



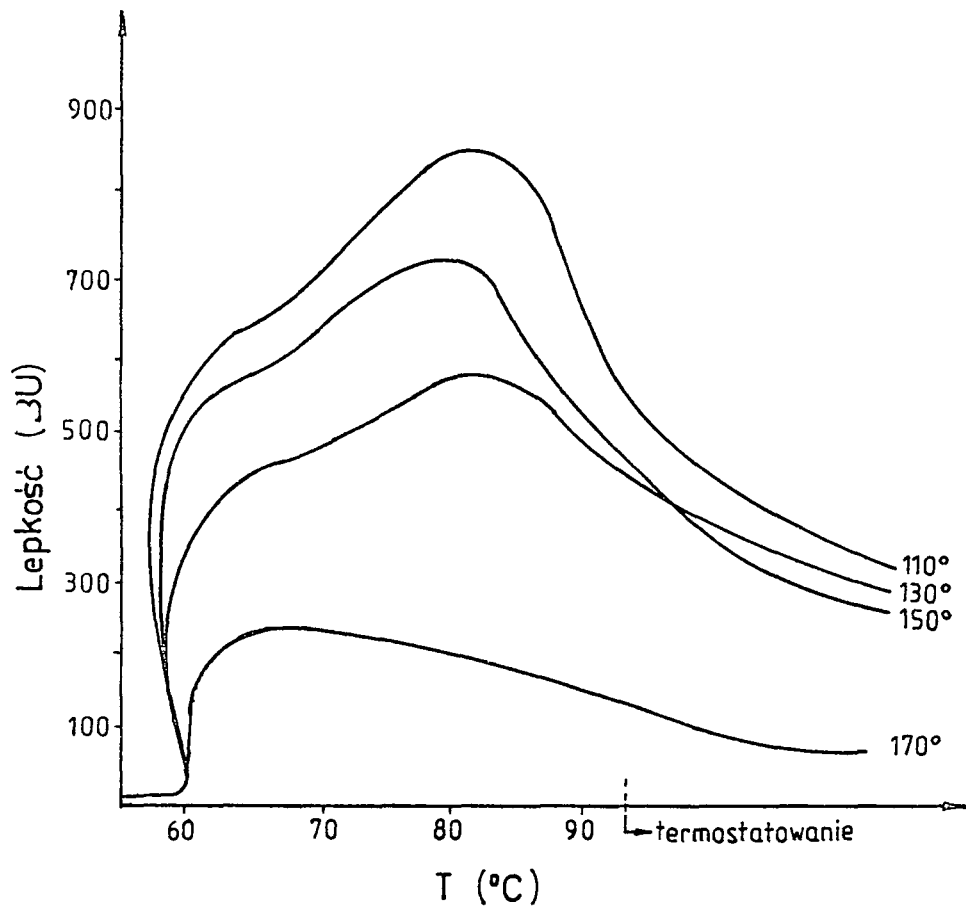


fig. 1

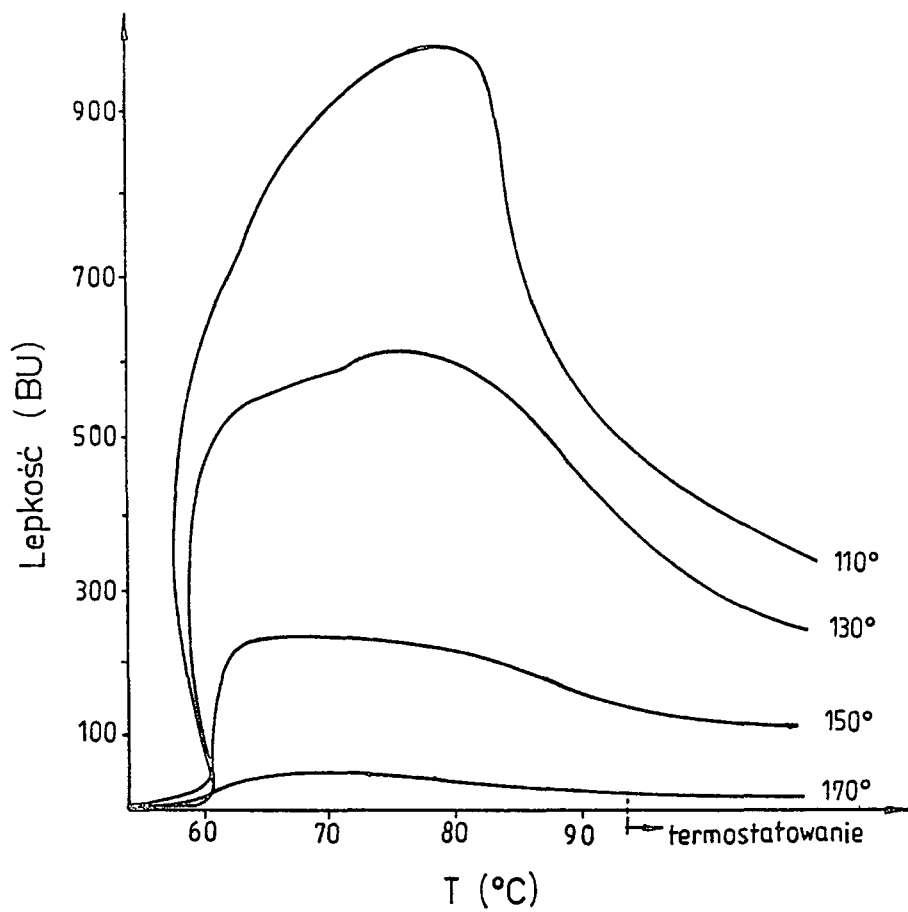


fig. 2

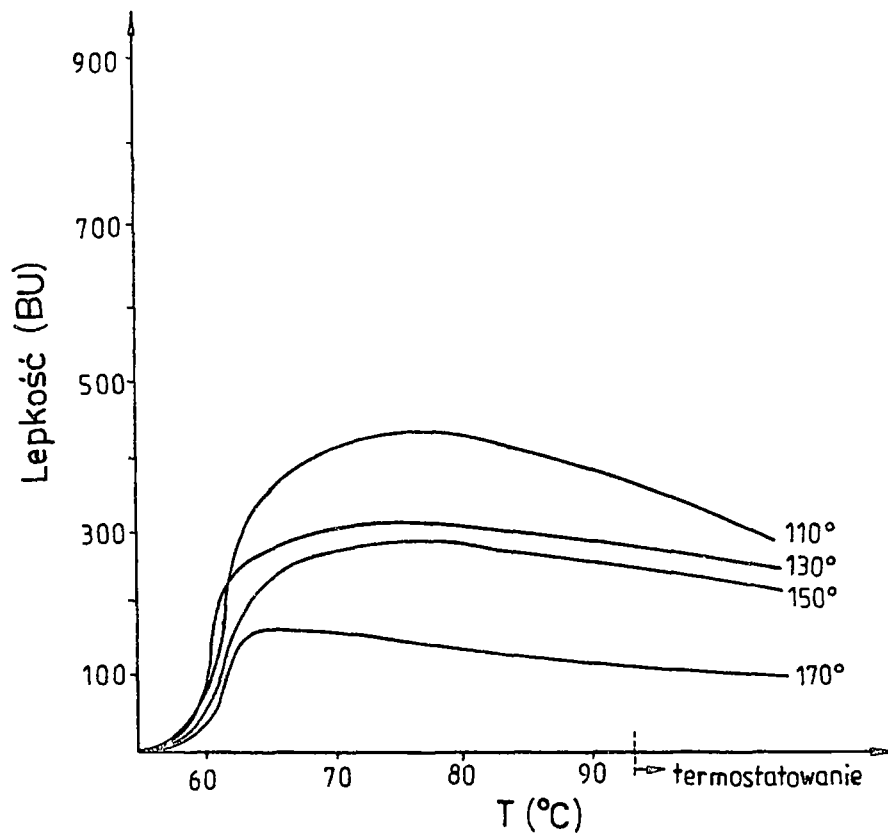


fig. 3