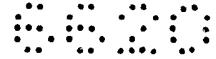


Kivonat

**Hőre lágyuló, keményítőalapú keverék biológiailag lebontható
formatestek előállítására**

A találmány hőre lágyuló, keményítőalapú keverékre, amelyből biológiailag lebontható, javított tulajdonságokkal, előnyösen javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formatestek állíthatók elő, a keverék előállítására és alkalmazására vonatkozik.



Az

Hőre lágyuló, keményítőalapú keverék biológiailag lebontható
formatestek előállítására

A találmány hőre lágyuló, keményítőalapú keverékre, amelyből biológiailag lebontható, javított tulajdonságokkal, előnyösen javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formatestek állíthatók elő, a keverék előállítására és alkalmazására vonatkozik.

A találmány tárgyát tehát keményítőalapú, hőre lágyuló keverékek, ezek előállítása, valamint a keverékek biológiailag lebontható, előnyösen javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formatestek, így formadarabok és fóliák előállítására való alkalmazása képezi.

A keményítő, mint biokompatibilis anyag, azzal a nagy előnnyel rendelkezik, hogy alapvetően jó a biológiai lebontósága. Annak érdekében, hogy az úgynevezett hidrofil polimerek, mint természetes és így fiziológiailag elviselhető és lebontható műanyagok nagyobb mértékű alkalmazása sokféle alkalmazási területen lehetővé váljon, jelentős erőfeszítéseket tettek, melyek arra irányultak, hogy a keményítőt az ismert műanyagfeldolgozási technológiákkal, azaz például fröccsöntéssel és extrúzióval fel lehessen dolgozni. Azonban az így előállított termékek, formadarabok és fóliák gyakran nem rendelkeznek megfelelő mechanikai tulajdonságokkal, például megfelelő szilárdsággal és kellő alaktartással.



A keményítő kémiai átalakításával javulás érhető el. Számos olyan reakció ismert, amellyel a keményítő módosítható. Ezek közé tartoznak az oxidációs eljárások, a polimeranalóg átalakítások szerves reagensekkel, a térhálósítási reakciók és az ojtott polimerizáció, amelynél keményítő monomereket iniciált reakcióval a keményítőgerincre kapcsolnak.

A keményítőelegyeknek a polimereknél szokásos technológiákkal történő további feldolgozásánál a legtöbb esetben a polimerkeverék megolvasztására van szükség (például fröccsöntés, hólyagformálás, extrúzió, koextrúzió).

Ezért követelmény, hogy a keményítőalapú formaanyagok hőre lágyuljanak.

Amikor megkíséreljük a keményítő hőre lágyuló tulajdonságát térhálósítással javítani, melynek során gyakran fontos szerepet játszanak az aldehid alapú bifunkciós molekulák, így például a glioxál, a glutáraldehid, a dialdehidkeményítő, de alkalmazhatók diizocianátok, epoxidok, epiklórhidrin, diészterek is, a térhálósító túl nagy mennyisége azt okozhatja, hogy a térhálósítási reakció a kívánatos hatás, a keményítő jobb plasztifikálhatósága ellen hat. A fokozottabb térhálósítás oldhatatlan, de duzzadó termékhez vezet.

A közelebbi technika állásához tartoznak az alábbi iratok:

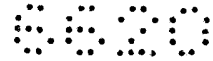
WO 90/05161 (PCT/CH89/00185) = D1,

DE-A 39 31 363 = D2,

US 2 801 242 = D3,

US 2 938 901 = D4,

US 2 328 537 = D5,



WO 94/21236 = D6,

EP-A-0 143 643 = D7,

DE-A-2 308 886 = D8,

EP-A-0 391 853 = D9,

EP-A-0 298 920 = D10 és

Solarek D. B., Modified Starches: Properties and Uses

(Módosított keményítők: tulajdonságok és alkalmazások), 1986,
97-112, Otto B. Publisher, Boca Raton, Florida = D11.

A D1 iratban a hőre lágyulva feldolgozható keményítő előállítását ismertetik, amely szerint a lényegében natív vagy természetes keményítőhöz egy adalékanyagot adnak, és a keverék megolvasztását meleg hozzávezetésével és mechanikai energiával érik el. Az adalékanyag egy olyan anyag, amely a keményítő és az adalékanyagok keverékének olvadáspontját a keményítő bomlás-pontja alá csökkenti. Az adalékanyag például DMSO, 1,3-bután-diol, glicerin, etilén-glikol, propilén-glikol, butilén-glikol, diglicerid, diglikol-éter, formamid, N,N-dimetil-formamid, N-metil-formamid, N,N'-dimetil-karbamid, dimetil-acetamid, N-metil-acetamid lehet. A D1 iratban javasolják továbbá térhálósítószer hozzáadását is, amelyet a következők közül választanak: két- és többértékű karbonsavak és/vagy anhidridjeik, a két- és többértékű karbonsavak halogenidjei és/vagy amidjai, két- és többértékű szervesetlen savak származékai, epoxidok, formaldehid, karbamidszármazékok, divinil-szulfon, izocianát, egy- és többértékű oxovegyületek és a ciánamid.

A D2 irat olyan eljárásra vonatkozik, amelynek célja a keményítő duzzadásképeességének módosítással történő csökkentése,



azáltal, hogy a térhálósító reagenst tisztán vagy kapszulázott formában alkalmazzák, és ezután magasabb hőmérsékleten történő temperálás által érik el, hogy végbe menjen a térhálósodási reakció. Az alkalmazható térhálósítószernek többek között a karbamidszármazékok, az urotropin, a trioxán, a di- és poliepoxi-dok, a di- és poliklórhidrinek, a di- és poliizocianátok, a szénsavszármazékok, a diészterek és a szervesetlen polisavak, így a foszforsavak és a bórsav. A leírt keverékekre jellemző, hogy nagyon nagy tömegarányban (10 és 100 tömeg% közötti mennyiségben) tartalmazzák a térhálósítót, azért, hogy a hőkezelés során kellő mértékben javuljon a mechanikai stabilitás.

A D3 iratban di(keményítő)-foszfátok nátrium-foszfátokkal történő előállítását ismertetik. Ennek során egy foszfát molekulát két különböző keményítőlánccal kötnek össze, és így át-hidalást hoznak létre. Így a keményítő nem lesz plasztikus, hanem megmarad a keményítőmag.

A D4 iratban leírt eljárás a D3 iratban leírthoz hasonló, ennél a nem oldódott és nem duzzadt keményítőmagot foszforsavakkal és sóikkal alkotott szuszpenzióban módosítják nem porzó hintőpor előállítására, amely műtétekhez kapcsolódóan alkalmazható.

A D5 irat szerint szervesetlen kloridokat alkalmaznak a keményítőmag vizes szuszpenzióban történő módosítására. Ezek a keményítőkeverékek sem válnak hőre lágyulóvá, sem az ezekkel a vegyszerekkel történő feldolgozás előtt, sem alatt.

A D6 irat térhálósítók, különösen az epiklórhidrin alkalmazását írja le, oly módon, hogy a keményítő és a térhálósító



keverékét közvetlenül préselik. Az ilyen keményítőkeverékeket tabletták kötőanyagaiként igénylik.

A kétfunkciós karbonsavak, különösen az adipinsav térhálósítóként történő alkalmazását tárgyalják a D7 iratban.

A D8 iratban olyan eljárást írnak le, amelynek során foszfáttartalmú oldatot porlasztanak a keményítőre. Az ezt követő gyúrás által egy morzsolódó anyagot kapnak, amit ezután több órán át legalább 140°C -on hevítenek. A termék a lehűlés után nagyon jól oldódik vízben. A termék kedvezően kis viszkozitása ellensúlyozza azt a hátrányt, hogy a termék összetétele heterogén.

A D9 iratban foszfátcsoportot tartalmazó keményítő alkalmazását ismertetik hőre lágyuló keményítő előállítására. Ehhez natív növényi keményítőt alkalmaznak. A tulajdonságokat különböző adalékokkal, előnyösen kétértékű kationokkal módosítják.

A D 10 iratban foszfátcsoportokat tartalmazó natív keményítő előállítását ismertetik, a keményítőt úgy módosítják, hogy beiktatnak egy mosási eljárást, melynek során először ásványi sóktól mentesített vízzel kimossák a szabad elektrolitot. Ezután a foszfátcsoportok savas protonjait túlnyomórészt kétértékű ionokkal, például Mg^{2+} vagy Ca^{2+} ionokkal helyettesítik, és így módosítják a keményítőt.

A D11 irat a keményítő technika állása szerinti, foszfátokkal, túlnyomórészt szuszpenzióban történő módosítását tekinti át.

A fentebb megadott és ismertetett technika állásának megfelelően a találmány feladata olyan hőre lágyuló, keményítő-



alapú keverék rendelkezésre bocsátása, amely biológiailag lebontható és javított tulajdonságokkal, előnyösen javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formatestek előállítására alkalmazható.

A találmány feladata továbbá hőre lágyuló, extrudálható vagy granulálható keverék előállítására alkalmas eljárás rendelkezésre bocsátása, valamint a hőre lágyuló keverék alkalmazása is.

Ezeket a feladatokat az 1. igénypont szerinti jellemzőkkel rendelkező keverék oldja meg. Az előnyös kiviteli alakokat a termék-aligénypontok tárgyai jelentik. Az eljárás technológiáját illetően a 8. igénypont tárgya oldja meg a találmány előtt álló problémát. A találmány szerinti eljárás előnyös módosításait oltalmazzák a független eljárási igényponthoz csatlakozó aligénypontok. Egy találmány szerinti alkalmazásra vonatkozik a 12. igénypont.

Azáltal, hogy a keményítőalapú, hőre lágyuló keveréket úgy állítjuk elő, hogy

előkészítünk és összekeverünk

100 tömegrész, 0 százalék víztartalomra korigált, tetszőleges natív, kémiaailag módosított, fermentált, rekombináns és/vagy biotranszformációval előállított keményítőt és/vagy ilyen keményítők származékait;

adott esetben legfeljebb 100 tömeg rész fiziológiailag elviselhető, biológiailag lebontható, hőre lágyulva feldolgozható, az A) pont alatt megadottól különböző polimer anyagokat;



1-100 tömegrész vizet;

legalább egy lágyítót 10 tömeg rész és az A) és B) anyagok együttes tömegrészének a feléig terjedő mennyiségben;

legalább egy foszfátot 0,01 tömegrésztől az $(A)+B)/10$ tömegrészig terjedő mennyiségben;

adott esetben további egyéb adalékokat legfeljebb $A)+B)$ tömegrész mennyiségben;

ahol legalább az E) és az A) komponensek összekeverése úgy történik, hogy a hőre lágyuló keverékkel hőenergiát és mechanikai energiát közlünk,

nem kézenfekvő módon sikerül hőre lágyulva feldolgozható, keményítőalapú keverékhez jutni, amely hőre lágyulva kiválóan feldolgozható olyan formadarabokká, amelyek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek és amelyek ennek ellenére biológiailag könnyen lebonthatók, például elrothaszthatók és komposztálhatók.

Ezen túlmenően a termékek, így a formatestek vagy a fóliák alapvetően biokompatibilisek és adott esetben ehetőek, ami lehetővé teszi a termékek ehető csomagolóanyagként, így különösen élelmiszer-csomagolóanyagként való alkalmazását.

Az élelmiszer-csomagolásokon olyan csomagolásokat is értünk, amelyek az élelmiszerekkel csak ideiglenesen érintkeznek, de olyan csomagolásokat is, mint a hajlékony csövek, héjak és bevonatok, amelyek a belső felületükkel az élelmiszerekkel állandóan érintkeznek, és ezért az élelmiszerrel együtt elfogyaszthatók. A csomagolások ennek megfelelően alkalmasak többek között gyümölcsök, tojás, sajtok, desszertek, sütemények, kek-



szek és pezsgőtabletták, üdítőitalok, húsok, kolbászárúk és vagdalthúsok csomagolására.

A találmány szerinti hőre lágyuló formaanyagokból előállítható formatestek felhasználása nemcsak az ideiglenes termékek csomagolására korlátozódik, hanem ideiglenes alkalmazása használati tárgyak és beruházási javak védelmére is szolgálhat a szállítás és a raktározás során. Itt elsősorban az időjárási behatásoktól való védelemre kell gondolni, ami például a gépjárművek tengeren túli szállításánál szükséges.

Meglepő módon azt észleltük, hogy bizonyos meghatározott adalékanyagok, így például foszfátok, előnyösen polifoszfátok, metafoszfátok és/vagy polimetafoszfátok alkalmazásával meghatározott körülmények között olyan hatásokat lehet elérni, amelyek egyrészt módosítják a keményítőt, másrészt lehetővé teszik a keményítő további feldolgozhatóságát a hőre lágyuló műanyagoknál szokásos feldolgozási eljárásokkal.

A találmány szerint meghatározott körülmények között a módosítási reakciót a feldolgozás alatt lehet végrehajtani. A találmány szerinti adalékanyagok már csekély koncentrációban is pozitív hatást fejtenek ki a hőre lágyuló keményítőkeverék tulajdonságaira és feldolgozhatóságára.

A találmány szerinti keményítőkeverék A) komponense

Az A) komponens elengedhetetlen összetevője a találmány szerinti keveréknek.



Az A) komponens egy vagy több keményítő, egy vagy több keményítőszármazék vagy keményítők és keményítőszármazékok keveréke.

A keményítők egy fontos csoportját jelentik a növényi nyersanyagokból nyerhető keményítők. Ide tartoznak többek között a gumókból, így a burgonyából, maniókából, marantából, batátából, a magvakból, így például a búzából, kukoricából, rozsból, rizsből, árpából, kölesből, zabból, cirokból, a termésekből, így a gesztenyéből, makkból, babból, borsóból, egyéb hüvelyesekből, banánból, és növényi nedvekből, például szágópálmából nyerhető keményítők.

A találmány értelmében alkalmazható keményítők lényegében amilózból és amilopektinből állnak, változó mennyiségi arányban.

Különösen jó eredmények érhetők el többek között burgonya-keményítővel (pl. [®]Toffena, Südstärke gyártmány) és kukorica-keményítővel (például Maize Starch, National Starch gyártmány) vagy olyan poliglükánokkal is, amelyekben a polimer tökéletesen lineáris felépítésű.

A találmány szerint alkalmazható keményítők molekulatömege széles tartományban változhat. A találmány szerinti hőre lágyuló keverék alapjául olyan keményítők szolgálhatnak, amelyek lényegében amilóz és amilopektin keverékei, és amelyek M_w molekulatömege 5×10^4 és 1×10^7 közötti érték. Előnyösek a hosszabb láncú polimerek, amelyek molekulatömege 1×10^6 és 5×10^6 közötti érték.



Előnyösek továbbá a lineáris poliszacharidok, előnyösen poliglükánok, különösen az 1,4- α -D-poliglükán, amelynek M_w molekulatömege 5×10^2 és 1×10^5 közötti, előnyösen az M_w molekula-tömeg 1×10^3 és 5×10^4 közötti érték.

A natív növényi eredetű keményítőt tartalmazó formaanyagok mellett a találmány tárgyához tartoznak az olyan hőre lágyuló keverékek vagy formaanyagok is, amelyek kémiaailag módosított, fermentációval nyert, rekombináns eredetű vagy biotranszformációval (más szóval: biokatalízissel) előállított keményítőt tartalmaznak.

A "kémiaailag módosított keményítő" a jelen találmány értelmében olyan keményítőt jelent, amely kémiai úton megváltoztatott tulajdonságokkal rendelkezik a természetes eredetű keményítőhöz képest. Ez lényegében polimeranalóg átalakításokkal érhető el, amelyeknél a keményítőt mono-, bi- vagy poli-funkciós reagensekkel illetve oxidációs szerekkel kezelik. Az ilyen eljárások során a keményítő poliglükán hidroxilcsoportjait előnyösen éterezéssel, észterezéssel vagy szelektív oxidációval átalakítják, vagy a módosítást kopolimerizálható telítetlen monomereknek a keményítő gerincére történő, gyökösen iniciált ojtott kopolimerizációjával hajtják végre.

Az előnyös kémiaailag módosított keményítőkhöz tartoznak többek között a keményítő-észterek, mint például a xantogenátok, acetátok, foszfátok, szulfátok, nitrátok, a keményítő-éterek, mint például a nem ionos, anionos vagy kationos keményítő-éterek, az oxidált keményítők, így például a dialdehid-



keményítők, a karboxi-keményítők, a perszulfáttal lebontott keményítők és hasonló anyagok.

"Fermentációs keményítők"-ön a találmány szóhasználata szerint olyan keményítőket értünk, amelyek a természetben előforduló szervezetek, így gombák, algák, vagy baktériumok alkalmazásával végrehajtott fermentációs eljárással vagy fermentációs eljárások közbeiktatásával és segítségével nyerhetők. A fermentációs eljárással kapott keményítők közé tartoznak például a gumiarábikum és az ezzel rokon poliszacharidok (gellán gumi, gatti gumi, karaja gumi, tragakanta), a xantán, emulzán, ramzán, wellán, szkizofillán, a poligalakturonát, a laminarin, az amilóz, az amilopektin és a pektin.

A "rekombináns eredetű keményítő" vagy "rekombináns keményítő" a találmány értelmében olyan keményítőket jelent, amelyek a természetben elő nem fordulók, de a természetben előforduló organizmusok, így gombák, algák vagy baktériumok géntechnikai módosításával kapott organizmusok segítségével végzett fermentációval nyerhetők. A fermentációs, géntechnikailag módosított keményítőkre példa többek között az amilóz, az amilopektin és egyéb poliglükánok.

A "biotranszformációval előállított keményítő" a találmány értelmében azt jelenti, hogy a keményítőt, amilózt, amilopektint vagy poliglükánt katalitikus reakcióval monomer építőkövekből, általában oligomer szacharidokból, különösen mono- és diszacharidokból állítják elő úgy, hogy egy biokatalizátort (enzimet) alkalmaznak meghatározott körülmények között. A biokatalitikus eljárással kapott keményítőkre példa többek



között a poliglükán és a módosított poliglükán, a polifruktán és a módosított polifruktán.

Végül az egyes megnevezett keményítők származékainak alkalmazásával is előnyös hőre lágyuló elegyeket kapunk. Emellett a "keményítő származéka" vagy "keményítőszármazék" meghatározások egészen általánosan módosított keményítőket jelentenek, azaz olyan keményítőket, amelyek esetében a tulajdonságok megváltoztatása a természetes amilóz/amilopektin-arány megváltoztatásával vagy előzetes lebontással, részleges hidrolitikus lebontással vagy kémiai módosítással történt.

A jellegzetes keményítőszármazékok közé tartoznak például az oxidált keményítők, például a dialdehid-keményítő vagy egyéb, karboxifunkcióval rendelkező oxidációs termékek, a natív ionos keményítők (például foszfátcsoportokkal) és az ionos, tovább módosított keményítők, az "ionos" kifejezés az anionos és a kationos módosított keményítőkre egyaránt utal.

Különösen előnyös hőre lágyuló keverékek állíthatók elő, ha olyan keményítőket alkalmazunk, amelyek csak csekély részben tartalmazznak olyan vegyületeket, amelyek nem tartoznak a szacharidok közé (például fehérjéket, zsírokat, olajokat), ilyen keményítő például előnyösen a burgonyakeményítő, vagy ha ionos keményítőket alkalmazunk alapanyagként vagy ilyen keményítőket adunk a keverékhez, és/vagy ha keményítő alapként a szerkezet, molekulatömeg és tisztaság szempontjából kiemelkedően egységes keményítőt, például biotranszformációval előállított 1,4-a-D-poliglükánt alkalmazunk.



A találmány szerinti hőre lágyuló keveréket számítással korrigáljuk 0% vizet tartalmazó A) komponenst vagy A) komponens-keveréket tartalmazó keverékre, azaz meghatározzuk az A) komponens víztartalmát, és ezt a 100 tömegrész A) komponens bemérésénél levonjuk, és a C) komponens bemérésénél is figyelembe vesszük.

A találmány szerinti hőre lágyuló keményítőalapú keverék B) komponense

A B) komponenst a találmány szerinti hőre lágyulva feldolgozható keverék kívánt esetben tartalmazza.

A B) komponens közelebbről fiziológiailag elviselhető, lényegében biológiailag lebontható, hőre lágyulva feldolgozható, az A) polimertől különböző polimer anyag, amelyet a keverék legfeljebb 100 tömegrész mennyiségben tartalmazhat. A B) komponens két vagy több ilyen vegyület keveréke is lehet.

Az egyik, a feltételeknek megfelelő anyagcsoportot a fehérjék alkotják. A találmány értelmében alkalmazható B) komponensek közé tartozik többek között a zselatin, a növényi fehérjék, mint például a napraforgófehérje, szójafehérje, gyapotmagfehérje, mogyorófehérje, a repcemagfehérje, a plazmafehérjék, a tojásfehérje, a tojássárgája és más hasonló fehérjék.

Előnyös keverékek állíthatók elő zein, glutén (kukorica, burgonya), albumin, kazein, kreatin, kollagén, elasztin, fibroin és/vagy tejfehérjék hozzáadásával is.



Fontos B) komponensek továbbá az olyan poliszacharidok is, amelyek különböznek az A) komponensek között megnevezett keményítőktől.

Előnyösen vízoldható poliszacharidok, például az alginsav és sói, a karragén, furcellarán, guar gumi, agar-agar, a gumi arábikum és a rokon poliszacharidok (gatti gumi, karaja gumi, tragakanta), a tamarind gumi, xantán gumi, arália gumi, szentjánoskenyér gumi ("locust bean gum"), arabino-galaktán, pullulán, kitozán, dextrin és a cellulóz alkalmazhatók.

Előnyös hatást fejtenek ki a lentinán, a laminarin, a kitin, a heparin, az inulin, az agaróz, a galaktán, a hialuronsav, a dextránok, a dextrinek és/vagy a glikogének.

A találmány szerinti keverék C) komponense

A C) komponens a találmány szerinti keverék elengedhetetlen alkotórésze.

A találmány szerinti keverék 1-100 tömegrész vizet tartalmaz. Ha a víz mennyisége 1 tömegrész alatti, akkor a keverék destrukturálása és homogenizálása nem megfelelő. Ha a víztartalom 100 tömegrésznél nagyobb, akkor fennáll annak a veszélye, hogy a keverék viszkozitása túlságosan alacsony. Az előnyös tartomány a 10 és 75 tömegrész közötti. A különösen előnyös tartomány a 20 és 60 tömegrész közötti.

Ha a kívánt esetben alkalmazandó B) komponens számottevő mennyiségben van jelen a találmány szerinti keverékben, akkor ezt a vízmennyiség meghatározásánál külön is figyelembe kell venni. A víztartalom ebben az esetben előnyösen 1 és



közötti. Ha a víztartalom az A) és B) komponensek összegének a felével egyenlő, akkor a keverék hőre lágyuló tulajdonsága különösen jó. Előnyös az 5 tömegrész és az $(A+B)/2$ tömegrész közötti víztartalom is, különösen célszerű a 10 és $(A+B)/3$ tömegrész közötti víztartalom alkalmazása.

A fenti előnyös tartományokban optimális a keverék plasztifikálhatósága, azaz a keményítő lebontása és a keverék homogenizálása, valamint a keverék hőre lágyulva való feldolgozhatósága.

A C) víztartalom egyrészt a ténylegesen hozzáadott vizet jelenti, másrészt a többi komponens számított víztartalmát, különösen az A) komponenshez kötött illetve az A) komponensben lévő vizet és adott esetben az E) komponenshez kötött illetve az E) komponensben lévő vizet.

A C) komponens milyensége a találmány szempontjából nem kritikus. Alkalmazhatunk desztillált vizet, ionmentes vizet, de ugyanígy megfelel a jó minőségű vezetékes víz vagy más eredetű víz, feltéve, hogy sótartalma és egyéb idegen anyag tartalma a tervezett felhasználás szempontjából elviselhető.

A találmány szerinti keményítőkeverék D) komponense

A D) komponens a találmány szerinti keverék elengedhetetlen alkotórésze.

A D) komponens mennyisége különös jelentőségű, azaz csak meghatározott határok között lehet szabadon megválasztani. A találmány szerinti kompozícióban egy vagy több lágyító van, 10 tömegrésztől az A) és B) komponensek együttes tömegrészének a



feléig terjedő mennyiségben. Ha a lágyító vegyületek mennyisége 10 tömegrésznél kisebb, akkor a plasztifikálhatóság nem megfelelő, még nagyobb mechanikai és/vagy hőenergiák alkalmazása mellett sem. Ha a lágyító vegyület mennyisége nagyobb, mint az A) és B) komponensek együttes tömegrésze felének megfelelő tömegrész, a keverék plasztifikálhatósága említésre méltóan nem javul.

A lágyító előnyösen 12,5 és $(A+B)/2$ tömegrész közötti mennyiségben van jelen, különösen célszerűen a keverék lágyító tartalma 15 és $(A+B)/4$ tömegrész közötti.

A találmány értelmében a lágyító-, plasztifikáló- és elasztifikálószer fogalma azonos jelentésű a lágyítóéval.

Alkalmazható minden indifferens, előnyösen szerves anyag, általában olyanok, amelyeknek kicsi a gőznyomása, amelyek kémiai reakció nélkül, előnyösen oldó és duzzasztó hatás által, de ilyen hatás nélkül is, az A) és adott esetben a B) komponensekkel fizikai kölcsönhatásba lépnek és homogén rendszert képeznek.

A találmány szerint alkalmazandó D) komponens előidézi a keverék fagyáspontjának csökkenését, javítja az alakíthatóságot, javítja a rugalmasságát, csökkenti a keménységét és adott esetben növeli a tapadóképességét.

A találmány szerinti előnyös lágyítók szagtalanok, színtelenek, jó a fény-, hideg- és melegállóságuk, kevésbé higroszkóposak, vízállóak, egészségre ártalmatlanok, nehezen éghetők és lehetőleg kevésbé illékonyak, kémiaailag semlegesek, a polimerekkel és a segédanyagokkal keverhetők, és jó a gélesítő



képességük. Különösen az A) és adott esetben a B) komponenssel szemben kell jó elviselhetőséget, gélesítő tulajdonságot és lágyító hatást mutatniuk.

A találmány szerint D) komponensként alkalmazandó vegyületekkel szembeni további követelmény, hogy csekély legyen a migrációs hajlamuk, aminek különösen a találmány szerinti formatestek élelmiszeripari alkalmazásánál van jelentősége.

A különösen előnyös lágyító D) komponensek közé tartozik többek között a dimetil-szulfoxid, az 1,3-butándiol, a glicerin, az etilén-glikol, a propilén-glikol, a diglicerid, a diglikol-éter, a formamid, az N,N-dimetil-formamid, az N-metil-formamid, a dimetil-acetamid, az N-metil-acetamid és/vagy az N,N'-dimetil-karbamid.

Különösen célszerűek a polialkilén-oxidok, a glicerin mono-, di- vagy triacetátok, a szorbit és más cukoralkoholok, mint például az eritrit, a cukorsavak, mint például a glükonsav, a polihidroxi-karbonsavak, a szacharidok, mint például a glükóz és a fruktóz, vagy a szacharózok, mint például a citromsav és származékai.

A találmány szerinti keményítőalapú hőre lágyuló keverék E) komponense

Az E) komponens a találmány szerinti keverék elengedhetetlen alkotórésze.

Különös jelentősége van annak, hogy az E) komponens milyen mennyiségben van jelen a találmány szerinti keverékben. Az E) komponens mennyisége 0,01 tömegrész és $(A+B)/10$ tömegrész



közötti mennyiségben van jelen a találmány szerinti keverékben. Célszerű a legalább 0,1 tömegrész, előnyös a 0,1 tömegrész és $(A+B)/10$ tömegrész közötti mennyiség.

Ha az E) komponens mennyisége túlságosan csekély, a találmány szerinti keverékből előállítható formatestek mechanikai tulajdonságai rosszak. Ha az E) komponens mennyisége az $(A+B)/10$ tömegrésznél nagyobb, ez a formaanyag plasztifikálhatóságát befolyásolja hátrányosan.

Az E) komponens a találmány értelmében valamilyen foszfát. Ezen a találmány szerint különböző foszforsavak sóit és észtereit értjük. Messzemenően előnyösek a találmány értelmében a különböző foszforsavak sói. A találmány szerint az E) komponenst különböző foszforsavak egy vagy több sója és/vagy észtere, ezen belül egy vagy több foszfát is képezheti.

E) komponensként sikerrel alkalmazhatók többek között az $M'H_2PO_4$ (például NaH_2PO_4) és az $M''(H_2PO_4)_2$ [például $Ca(H_2PO_4)_2$] általános képletű orto-foszfátok, az M'_2HPO_4 vagy $M''HPO_4$ általános képletű szekunder orto-foszfátok (például K_2HPO_4 , $CaHPO_4$), vagy az M'_3PO_4 vagy $M'''_3(PO_4)_2$ általános képletű terciér ortofoszfátok [például Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$], ahol M' egyértékű kation, mint például $^+NRR'R''R'''$, ahol a képletben R , R' , R'' és R''' jelentése egymástól függetlenül, azonosan vagy eltérően hidrogénatom, egyenes vagy elágazóláncú 1-8 szénatomos alkilcsoport, 4-8 szénatomos arilcsoport, előnyösen fenilcsoport, alkálifémion, előnyösen Na^+ vagy K^+ ion, M'' jelentése kétértékű kation, előnyösen alkáliföldfémion, különösen előnyösen Ca^{2+} ion.



Az E) komponensek különösen előnyös képviselői továbbá a hevítéskor víz kilpése közben keletkező kondenzált foszfátoknak az ortofoszforsav savanyú sóiból levezethető csoportja, amely a metafoszfátok (a szisztematikus elnevezés szerint: ciklopoli-foszfátok) és a polifoszfátok (szisztematikus elnevezéssel: katéna-polifoszfátok) csoportjára osztható fel.

Az előnyös képviselők közé tartoznak többek között a Graham-só, a Kurrol-só, a Maddrel-só valamint az olvasztott és izzított foszfátok.

Különösen előnyös E) módosítószerrek továbbá az $M'_n[P_nO_{3n}]$ általános képletű metafoszfátok, ahol M' egyértékű kationt, előnyösen fémiót, célszerűen alkálifémiót, előnyösebben Na^+ vagy K^+ iont vagy $^+NRR'R''R'''$ általános képletű iont jelent, ahol a képletben R , R'' és R''' egymástól függetlenül azonosan vagy különbözően hidrogénatomot, 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot, 4-8 szénatomos arilcsoportot, előnyösen fenilcsoportot jelent, n természetes pozitív egész szám, előnyösen 3 és 10 közötti szám. Itt azok a metafoszfátok előnyösek, amelyekben n értéke 3, 4 vagy 5 és M' nátrium vagy kálium. A legelőnyösebb képviselők a nátrium-trimetafoszfát, a nátrium-tetrametafoszfát és a nátrium-pentametafoszfát.

Előnyösek azok a keverékek is, amelyek $M'_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ vagy $M'_n[H_{2n}P_nO_{3n+1}]$ általános képletű polifoszfátokat tartalmaznak, a képletekben M' egyértékű kation, előnyösen fémiót, célszerűen alkálifémiót, legelőnyösebben nátrium- vagy káliumiont vagy $^+NRR'R''R'''$ általános képletű csoport, ahol R , R' , R'' és R''' jelentése egymástól függetlenül azonosan vagy különbözően hid-



rogénatom, 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport, 4-8 szénatomos arilcsoport, előnyösen fenilcsoport, és n 2-nél nagyobb természetes pozitív egész szám. Előnyösek azok a nátrium- és kálium-polifoszfátok, amelyekben n 10-nél nagyobb.

Kedvező tulajdonságokkal rendelkező keverékeket kaphatunk akkor is, ha E) komponensként $M'_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ általános képletű polifoszfátot alkalmazunk, a képletben M' jelentése egyértékű kation, előnyösen fémion, célszerűen alkálifémion, előnyösen Na^+ vagy K^+ ion, vagy $'NRR'R''R'''$ általános képletű csoport, ahol a képletben R , R' , R'' és R''' egymástól függetlenül, azonosan vagy különbözően hidrogénatomot, 1-8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot, 4-8 szénatomos arilcsoportot, előnyösen fenilcsoportot jelent, és n 3 és 10 közötti természetes pozitív egész szám. Előnyös többek között a pentanátrium-tripolifoszfát.

A találmány szerinti hőre lágyuló keverék előnyös kiviteli alakját az jellemzi, hogy az E) komponens egy metafoszfát vagy polifoszfát alkálisója.

A találmány szerinti hőre lágyuló keverék egy további előnyös kialakítását jelenti, ha az E) komponens nátrium-trimetafoszfát, nátrium-metafoszfát, nátrium-polifoszfát és/vagy nátrium-hexametafoszfát, előnyösen nátrium-polifoszfát.

A fent nevezett foszfátok különböző hidratációs fokúak lehetnek. Tekintettel arra, hogy az E) komponens aránya viszonylag csekély a hőre lágyuló keverékben, ennek víztartalmát az E) komponens tömegrészének meghatározásakor általában fi-



gyelmen kívül lehet hagyni, és a víztartalom nem káros, mivel a C) komponens mindig jelen van.

A találmány szerinti keményítőkeverék F) komponense

A találmány szerinti keverék kívánt esetben tartalmazza az F) komponenst, azaz az F) komponensnek nem feltétlenül kell jelen lennie a találmány szerinti keverékben.

Az F) komponens egy vagy több anyag lehet, amelyeket összesen legfeljebb 200 tömegrész, előnyösen nem több, mint 100 tömegrész mennyiségben alkalmazhatunk.

A szokásos adalékanyagok vagy additívek közé tartoznak többek között a töltőanyagok, a csúsztatóanyagok, amelyek eltérőek a D) alatt megnevezett lágyítóktól, a flexibilizálószerke, a pigmentek, a színezőanyagok, a formaleválasztók és egyébek.

Töltőanyagként alkalmazhatók például szintetikus polimerek, amelyek a keverékben lényegében oldódnak, ilyenek például a tejsav alapú polimerek, így a @Lacea, a Mitsui cég gyártmánya, a @Resomer, a Boehringer Ingelheim cég gyártmánya, továbbá más tejsav alapú és ezzel rokon tejsavpolimerek, melyek gyártója a Wako Pure Chemical Industries Ltd., a Medisorb Co., Birmingham Polymers, Inc., a Polyscences Inc., a Purac Biochem BV, az Ethicon, a Cargill vagy a Chronopo cég, de ez a felsorolás nyilvánvalóan nem lehet teljes.

Alkalmazhatók továbbá fiziológiailag elviselhető hidroxikarbonsavak más poliészterei is, például polihidroxivajsavko-valeriánsavak, különösen a @Biopol márkanevű poliészter.



Ajánlatos továbbá legalább egy szervetlen töltőanyagot, például magnézium-oxidot, alumínium-oxidot, SiO_2 -t, TiO_2 -t vagy hasonlót hozzáadni a keverékhez.

A keverék színezésére különösen a szerves vagy szervetlen pigmentek, különösen a biokompatibilis pigmentek, vagyis azok megfelelőek, amelyek az élő szervezetek szempontjából elviselhetőként vannak számon tartva, ilyenek az úgynevezett gyöngyfénypigmentek, amelyek szilikát alapúak és amelyek így lényegében ehető anyagok, és amelyeket 0,001 és 10 tömegrész közötti arányban lehet alkalmazni.

A folyási tulajdonságok javítására különösen az állati vagy növényi zsírok és/vagy a lecitin alkalmas, amelyeket előnyösen hidrogénezett formában alkalmazunk, mimellett a zsírok és egyéb zsírsavszármazékok olvadáspontja előnyösen 50°C -nál magasabb.

Azért, hogy a hidrofil tulajdonságot csökkentjük és ezáltal a hőre lágyulva feldolgozható keverék vízállóságát javítsuk, a keverékhez kis mennyiségben térhálósító szert adunk a keményítő kémiai módosítása érdekében. Előnyösen alkil-sziloxánt alkalmazunk, legfeljebb 5 tömegrész mennyiségben.

Térehálósítóként alkalmazhatók többek között a két- és többértékű karbonsavak és ezek anhidridjei, a két- és többértékű savak savhalogenidjei, a két- és többértékű savak amidjai, a két- és többértékű szervetlen savak származékai, amelyek az E) komponenstől eltérnek, az epoxidok, a formaldehid és/vagy karbamidszármazékok, a divinilszulfon, az izocianátok, az oxovegyületek és/vagy a ciánamid; ugyanakkor ezek a vegyületek



különösen alkalmasak a kémiai módosításra a termoplasztikus feldolgozásnál is, így különösen a mechanikai tulajdonságok további javításához járulnak hozzá.

A találmány szerinti keverék A) - F) komponenseit egymással összekeverjük, oly módon, hogy legalább az E) komponensnek az A) komponenssel való összekeverése során a hőre lágyuló eleggyel hőenergiát és mechanikai energiát közlünk.

Előnyösen a mechanikai energia és a hőenergia közlése egyidejűleg történik, például úgy, hogy a műveletet emelt hőmérsékleten végezzük és ugyanakkor nyíróerőt is kifejtünk a plasztifikálandó, hőre lágyuló, keményítőalapú keverékre.

Általában igaz, hogy a magasabb hőmérséklet a keverék jobb homogenitását eredményezi. A hőmérséklet azonban nem lehet túlságosan magas, azért, hogy a formaanyag szükségtelen elszíneződését és bomlását elkerüljük. Ilyen összefüggésben a találmány szerinti hőre lágyuló keverék előnyös átalakítását 60°C és 200°C közötti hőmérsékleten történő keveréssel érhetjük el.

A keverék homogenizálódása alapvetően nő a bevitt teljesítménnyel. Azaz, minél nagyobb a keverőberendezés teljesítménye, annál jobban megy végbe a hőre lágyuló keményítőkeverék homogenizálása. Ezért a találmány egy további változatát jelenti a nagy nyíróerőt kifejtő keverő berendezéssel történő keveréssel előállítható hőre lágyuló keverék, amelynél a keverékbe bevitt energia különösen az alkalmazott feldolgozó-berendezés teljesítményéből vezethető le. Így a feldolgozás mindenek előtt olyan berendezésekkel lehetséges, amelyek plasztifikáló eleme 5 és 300 Nm (1 newtonméter) közötti forgatónyomatékokat fejt ki. A



feldolgozás előnyösnek bizonyult 10 és 100 Nm közötti forgatónyomaték alkalmazásával. Különösen előnyös a feldolgozás 20 és 40 Nm közötti forgatónyomaték mellett.

A hő- és/vagy mechanikai energiát előnyösen úgy közöljük a keverékekkel, hogy a találmány szerinti keverék alkotórészeit valamilyen műanyagfeldolgozó-gépben, például extruderben, gyúrógépben vagy hasonló berendezésben keverjük és homogenizáljuk. Az eljárást előnyösen egy- vagy kétcsigás extruderrel végezzük. Ezek előnyösen egyetlen házba vannak beépítve, amely temperálható köpennyel rendelkezik. A csiga kialakítását illetően nincs semmiféle megkötés, lehet szállítóelem (tolóperemmel vagy anélkül), gyúróelem és/vagy keverőelem. Lehetséges továbbá, és gyakran előnyös, hogy a porzó vagy visszamaradó komponenseket részletekben, azaz szakaszosan adagoljuk az extruderbe, és így az ott-tartózkodási időt és a keverék tulajdonságait befolyásoljuk és szabályozzuk.

Különös jelentősége lehet annak is, hogy a keverék A)-F) komponenseit milyen sorrendben keverjük be.

A találmány tárgya ezért hőre lágyuló, keményítőalapú keverék előállítására alkalmas eljárás is, melynek során

A) 100 tömegrész, számítással 0% víztartalomra korrigált tetszőleges natív, kémiaailag módosított, fermentált, rekombináns és/vagy biotranszformációval előállított keményítőt és/vagy ilyen keményítők származékát;

B) adott esetben legfeljebb 100 tömegrész, az A) komponenstől különböző, fiziológiailag elviselhető, biológiailag lebontható, hőre lágyulva feldolgozható polimer anyagot;



C) 1 - 100 tömegrész vizet;

D) legalább egy lágyítót 10 tömegrész és az A) és B) komponensek együttes összege felének megfelelő tömegrész közötti mennyiségben;

E) legalább egy foszfátot, előnyösen foszforsavsót 0,01 tömegrész és $(A+B)/10$ tömegrész közötti mennyiségben;

F) adott esetben legfeljebb $(A+B)$ tömegrész egyéb szokásos adalékanyagot

kimérünk és összekeverünk,

ahol az E) komponenst az A)-D) komponensekhez és adott esetben az F) komponenshez adjuk, ahol legalább az E) komponenst a többi komponenshez úgy keverjük hozzá, hogy a hőre lágyuló keverékekkel hőenergiát és mechanikai energiát közlünk, előnyösen úgy, hogy a műveletet magasabb hőmérsékleten és nyíróerő egyidejű alkalmazása mellett végezzük.

Ez az eljárás módjában és hatásában jelentősen különbözik a technika állásából ismert eljárásoktól.

Amikor korábban a hőre lágyuló keményítőalapú keverékek előállításánál módosító anyagként foszforsavakat vagy ezek sóit vagy észtereit alkalmazták, kizárólag és mindig közvetlenül csak a keményítőmagot módosították, vagy a foszfát nagy arányban történő hozzáadása és az ezt követő hőkezelés után végbement térhálósodás olyan formaanyagokhoz vezetett, amelyek hőre lágyulva nem voltak feldolgozhatók.

Ezzel ellentétben a találmány szerinti eljárás biztosítja nemcsak a keményítőmag felületének, hanem a keményítőmolekula egészének, előnyösen a gerincnek a módosítását. Ez másfajta



termékekhez vezet, amelyek javított tulajdonságai nem voltak minden további nélkül előre láthatók.

Az E) komponens adagolása a homogenizáló- vagy keverőberendezésben, így gyúrógépben vagy extruderben történő feldolgozás közben, a savastól a lúgosig terjedő körülmények között, ahhoz vezet, hogy a reakció a keményítővel, a keményítőszármazékkal és vagy a hozzákevert fehérjékkel csak kismértékű térhálósodást okoz, azaz elsősorban a polimer gerinc módosítása következik be.

Ez a különbség a technika állásából ismert keményítő-foszfátokkal szemben például a helyettesítési fokban mutatkozik meg.

A keményítő egy glükózegységére vonatkoztatva a más funkciós csoporttal (foszfáttal) helyettesített hidroxilcsoportok számát DS-nek ("degree of substitution"), szubsztitúciós foknak nevezzük.

Egy glükózegységben 3 szabad hidroxilcsoport van jelen. Így a szubsztitúciós fok 0,0 és 3,0 között változhat.

A DS szubsztitúciós fok csupán egy statisztikai érték. Ha a DS szubsztitúciós fok 1,0, az csupán annyit jelent, hogy egy glükóz egységre átlagosan egy helyettesített hidroxilcsoport jut. Azaz, ha a DS 1,0, az nem jelenti feltétlenül azt, hogy minden egyes glükózegységen egy helyettesített hidroxilcsoport és két nem-helyettesített hidroxilcsoport van.

Ismert például, hogy a natív keményítő maga is tartalmazhat foszfátcsoportokat. A szubsztitúciós fok ebben az esetben körülbelül 0,001. Ez azt jelenti, hogy tisztán statisztikusan



számítva a polimerben kb. minden 300 glükózegységre jut egy foszfátcsoport.

Az ismert eljárásoknál, amelyek a keményítőmagot, és túlnyomórészt annak csak a felületét módosítják, a DS szubsztitúciós fok 0,001 és 0,01 közötti érték.

Azonban a találmány szerinti, a plasztifikálás közben, foszfátokkal (E) komponens) történő módosítással lényegesen nagyobb helyettesítési fokot érünk el. Ez körülbelül 0,01 és 1,0 közötti érték. A találmány szerint módosított A) komponens DS szubsztitúciós foka előnyösen körülbelül 0,05 és 0,5 közötti érték. Különösen előnyös a 0,1 és 0,3 közötti szubsztitúciós fok.

Ezen túlmenően a lágyítók hozzáadásával, amelyekben per se nagy a hidroxilcsoportoknak és a más, hidrogénhidat képző csoportoknak a szénatomokhoz viszonyított aránya, megfelelő reakciókörülmények között elérhető, hogy a foszfátok reakciója által a lágyító is hozzákapcsolódjon a keményítőgerinchez, ami végül - különösen a feldolgozás során - csökkenti a lágyítónak a keverékből való migrációját. Ugyanakkor a lágyító plasztifikáló hatása nincs kizárva, ami által a keményítő lebomlása, a keményítőmag feltárását értve ezalatt, először válik lehetővé. Azoknak a reakcióknak a fenti értelmezése, amelyek a meglepő eredményekhez vezettek, nem zárja ki azonban az ettől eltérő értelmezési lehetőségeket.

A találmány szerinti hőre lágyuló formaanyag ismert eljárásokkal dolgozható fel termékekké. Így például első lépésben granulálhatók vagy pelletizálhatók.



Így a találmány tárgyát képezi a találmány szerinti hőre lágyuló keverékből extrúzió és pelletképzés által előállítható granulátum is.

Ezen kívül a hőre lágyuló granulátumot közvetlenül vagy egy újabb termoplasztikus feldolgozással javított tulajdonságokkal, előnyösen javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, biológiailag jól lebontható formadarabokká vagy fóliákká lehet átalakítani.

A találmány tárgyához tartozik végül a hőre lágyuló keverék alkalmazása formadarabok és fóliák előállítására.

A hőre lágyuló formaanyagokra és a további feldolgozással előállítható formatestekre és fóliákra jellemző, hogy az E) elengedhetetlenül szükséges komponens hozzákeverése által jobb hőállóság és ugyanakkor jobb lángállóság érhető el.

A találmány szerinti termékek alkalmazási lehetősége igen széles. Ehhez tartoznak többek között a papírokhoz és hullámpapírokhoz használható ragasztók, a fröccsöntéssel előállított formatestek, mindenek előtt a rudak, csövek, palackok, kapszulák, granulátumok, élelmiszeradalékok, filmek, mint bevonatok vagy szabadon lévő filmek, és a laminátok is, elsősorban a fóliák, csomagolóanyagok, zacskók, a késleltetett, szabályozott hatóanyag-felszabadulást lehetővé tevő anyagok általában, különösen gyógyszerekhez, peszticidekhez vagy más, a mezőgazdaságban használatos hatóanyagokhoz, műtrágyákhoz, aromaanyagokhoz stb. Ezeknél az aktív anyag felszabadulása filmekből, fóliákból, préselt anyagokból, részecskékből, mikrorészecskékből,



rudacskákból és más extrudált vagy egyéb formatestekből történhet.

A további előnyös alkalmazáshoz tartoznak az élelmiszer-csomagolások, különösen a kolbász- és sajtthéjak, abszorberek, hintőporok és hasonlók.

Egy előnyös kiviteli forma szerint a találmány szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazható olyan formatestek előállítására, amelyek hatóanyag szabályozott felszabadulását teszik lehetővé, ilyenek például a tabletták vagy a drázsék.

A találmány szerinti hőre lágyuló keverék egy további célszerű és különösen előnyös alkalmazása olyan formatestek előállítása, amelyek alkalmasak tömör formatestek, üreges testek vagy ezek kombinációjának előállítására.

A találmány szerinti hőre lágyuló keverékek egy további kiváló alkalmazása mezőgazdasági fóliák előállítása.

A találmány egy további előnyös megvalósítási módja a hőre lágyuló keverék alkalmazása élelmiszereknél felhasználható fóliák előállítására.

A hőre lágyuló keverékek még egy speciális alkalmazása az az élelmiszer-csomagolóanyagként használható fóliák előállítása.

A találmány szerinti hőre lágyuló keverékek egy további előnyös alkalmazása olyan élelmiszer-csomagolóanyagok előállítása, amelyek az élelmiszer teljes felületével érintkeznek.

Végül különösen előnyös a találmány szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása sima és tubuláris fóliák előállítására,



amelyek élelmiszerek, így sajtok és kolbászok héjaként használhatók fel.

A találmány körén belül előnyös továbbá a hőre lágyuló keverékek alkalmazása műszaki tárgyak ideiglenes védőbevonataként.

A következő példák a találmány tárgyát világítják meg.

1. példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása burgonyakeményítőből nátrium-polifoszfáttal, gumiarábikummal és glicerinnel

A vegyületeket egy kereskedelemben kapható gyúrógépbe (Brabender Knetter) mérjük be. A gyúrógépet $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük, és 30 g burgonyakeményítőt (Toffena, Südstärke gyártmány) mérünk bele működés közben. 0,9 g NaCO_3 -t 10 g vízben oldunk, és az oldatot hozzáadjuk a gyúróberendezésben lévő burgonyakeményítőhöz. A keveréket homogenizáljuk. Ez kb. 3 percig tart. Végül egyszerre hozzáadunk 9 g gumiarábikumot. A keveréket ismét homogenizáljuk. Ezután 9 g glicerint adunk hozzá részletekben (kb. 3 azonos nagyságú adagban, mindig 2 perces gyúrászt beiktatva az adagolások közé). További 2 perc eltelte után 5 ml vízben oldott 1,2 g nátrium-polifoszfátot (Riedel de Haen) adunk hozzá. Az egész keveréket további két percig gyúrjuk. A masszát kivesszük, miközben a készüléket még felfűtött állapotban tartjuk. A termék egy homogén massa, amely enyhén sárgára színeződött. A termék nem átlátszó. A hőre lágyuló massa lehűlés után további feldolgozásra alkalmas.



A termékből hőre lágyulva előállítható filmek átlátszóak és jó a mechanikai szilárdságuk.

2. Összehasonlító példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása burgonyakeményítőből nátrium-polifoszfáttal és gumiarábikummal

A keverék előállítása az 1. példában leírtak szerint történik. Az egyetlen különbség, hogy nem adunk hozzá glicerint lágyítóként.

A homogenizálás befejezése után kivesszük a masszát, miközben a szerkezet még felfűtött állapotban van. A termék homogén massa, amely enyhén barnára színeződött. A termék nem átlátszó és hajlamos a rideg viselkedésre. További feldolgozása, különösen fóliákká és filmekké, csak a massa előzetes, vízzel történő kezelése után lehetséges.

3. példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása kazeinből és burgonyakeményítőből nátrium-polifoszfáttal

A keveréket kereskedelemben kapható gyúróberendezésben (Brabender Knetter) állítjuk elő. A gyúróberendezést 100°C-ra melegítjük, és 20 g kazeint és 10 g burgonyakeményítőt (Toffena, Südstärke gyártmány) mérünk bele működés közben. Azonnal hozzáadunk 5 ml vízben oldott 1,2 g nátrium-polifoszfátot (Riedel de Haen), és a keveréket 3 percen át homogenizáljuk. Ezután 6 g glicerint adunk hozzá részletekben (kb. 3 azonos nagyságú adagban, 2 perces gyúrási időket közbeiktatva). A



keveréket további 2 percen át homogenizáljuk. A termék enyhén sárgára színeződött, hőre lágyulva feldolgozható massa, ami még melegen, közvetlenül a gyúróberendezésből való kivétel után vagy lehűtést követően feldolgozható.

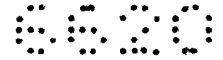
A filmek, amelyeket termoplasztikus eljárással kapunk, átlátszóak és jó mechanikai tulajdonságokkal, így jó szakítónyúlással és szakítószilárdsággal rendelkeznek.

4. példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása burgonyakeményítőtől nátrium-polifoszfáttal

Az eljárást az 1. példában leírtakhoz hasonlóan végezzük. A gyúróberendezést (Brabender) 100°C-ra melegítjük. 30 g burgonyakeményítőt (Toffena, Südstärke gyártmány) mérünk bele működés közben, azonnal 10 ml vízben oldott 0,9 g nátrium-karbonátot adunk hozzá, és a keveréket 3 percen át homogenizáljuk. Végül 15 g glicerint adunk hozzá részletekben (3 kb. egyforma adagban, amelyek hozzáadása közé 2 perces gyúrási időket iktatunk be). A keveréket 2 percig homogenizáljuk, és végül 5 ml vízben oldott 0,15 g nátrium-polifoszfátot (Riedel de Haen) adunk hozzá. Egy további homogenizálási fázis után a kísérletet befejezzük. A termék kissé sárga, hőre lágyulva alakítható massa, amely lehűlés után feldolgozható.

A termoplasztikus feldolgozás után kapott filmek átlátszóak és nagyon jó a mechanikai szilárdságuk. A filmvastagság 100 és 150 mm közötti. A fólia rugalmassága lehetővé teszi a



további feldolgozást, például az élelmiszerekkel való tölthetőséget.

5. példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása burgonyakeményítóből és kazeinből nátrium-polifoszfáttal

Az előállítást az 1. példában leírtakhoz hasonlóan végezzük. A gyúrógépet 120°C-ra melegítjük. 21 g burgonyakeményítőt (Toffena, Südstärke gyártmány) és 9 g kazeint mérünk a gyúrógépbe (Brabender) működés közben. 0,9 g nátrium-karbonátot 10 g vízben oldunk, és az oldatot hozzáadjuk a gyúrógépben lévő keményítő/kazein keverékhez. A keveréket homogenizáljuk. A műveletet körülbelül 3 percig végezzük. Ezután 10 ml vízben lévő 1,5 g Pluronic F 68-at, majd 6 g glicerint adunk hozzá, és a keveréket ismételten homogenizáljuk. Körülbelül 2 perc eltelte után hozzáadunk 5 ml vízben oldott 1,2 g nátrium-polifoszfátot (Riedel de Haen). Az egész keveréket további két percig gyúrjuk. A masszát kivesszük, miközben a berendezés még felfűtött állapotban van. A termék nagyon fehér homogén massa. A hőre lágyuló massa lehűlés után feldolgozható.

A termoplasztikus feldolgozás után kapott filmek opálosak. A filmvastagság 160 és 200 mm közötti. A mechanikai szilárdság olyan filmvastagság mellett, amelyet a préseléssel kapunk, bizonyos fokú ridegséget eredményez. Ezért az élelmiszerekhez történő alkalmazáshoz további vízzel való kezelés szükséges.

6. példa



Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása
kazeinből és kukoricakeményítőből nátrium-polifoszfáttal

A műveletet az 1. példában leírtakhoz hasonlóan végezzük. A gyúróberendezést (Brabender) 100°C-ra melegítjük. 24 g kazeint és 6 g kukoricakeményítőt adagolunk a gyúrógépbe működés közben. Rövid idő múlva 10 ml vizet és 4 g glicerint adunk a keverékhez. További rövid ideig tartó homogenizálás után 2 ml vízben lévő 0,8 g nátrium-polifoszfátot (Riede de Haen) adunk hozzá. Egy újabb homogenizálási fázis után a kísérletet befejezzük. A termék enyhén sárgás, hőre lágyulva alakítható massa, amely lehűlés után további feldolgozásra alkalmas.

A termoplasztikus feldolgozás (préselés) után kapott filmek enyhén opálosak és nagy a mechanikai szilárdságuk. A filmvastagság 170 és 190 mm közötti. A fóliák rugalmassága lehetővé teszi a további feldolgozást, például az élelmiszerrel való töltést.

7. példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása
kazeinből és burgonyakeményítőből nátrium-polifoszfáttal

Az előállítást az 1. példában leírtakhoz hasonlóan végezzük. A gyúróberendezést (Brabender) 100°C-ra melegítjük. 15 g kazeint és 15 g burgonyakeményítőt (például Toffena, Südstärtke gyártmány) mérünk be a gyúróberendezésbe működés közben. Rövid idő múlva hozzáadunk 1,5 g citromsavat 10 ml vízben, majd 6 g glicerint. További, rövid ideig tartó homogenizálás után hozzá-



adunk 1,2 g nátrium-polifoszfátot (Riedel de Haen) 5 ml vízben. Ismételt homogenizálás után befejezzük a kísérletet. A termék sárgás homogén szilárd massa, amely lehűlés után további feldolgozásra alkalmas.

A filmek, amelyeket a termoplasztikus feldolgozás (prézelés) után kapunk, sárgás színűek és átlátszóak vagy enyhén opálosak. A fóliák nagyon vékonyak, 80 és 100 mm közötti vastagságúak.

8. példa

Fóliák előállítására prézeléssel az 1-7. példák szerint előállított hőre lágyuló formaanyagokból

Egy hőre lágyuló, fent leírt formaanyag feldolgozását az alábbiak szerint végezzük.

Egy kereskedelemben kapható, Schwabenthan gyártmányú (Polystat 300 S) prést használunk. A prést 100°C-ra melegítjük. A próbagyártást "szendvics-technikával" végezzük két, szálerősítésű politetrafluor-etilén (PTFE, Teflon) fólia között, amelyek távolságát egy körülbelül 100 mm vastag fémkeret tartja. Körülbelül 2 g, gyúrógépben előállított masszát az előállítás során az alsó fólia közepére helyezünk. A próbát 5 percen át 100°C-on 1 t nyomás alatt hőkezeljük. Ezután a próbát 100°C-on 5 percen át 10 t nyomással prézeljük. Ez 200×10^5 Pa nyomásnak felel meg. A prést tehermentesítjük, és a próbát lehűtés céljából egy másik présbe tesszük át. Ez egy Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge gyártmányú vízhűtéses prés. A hűtési folyamat alatt 2 percen át 50×10^5 Pa nyomást



alkalmazunk. Ezután a próbát kivehetjük, hogy további vizsgálatoknak vessük alá. Megjegyzendő, hogy a levegőn való tárolás - az alkalmazott anyagok hidrophil tulajdonságától függően - öregedési jelenségeket okoz, amelyek az ingadozó víztartalomra vezethetők vissza.

9. példa

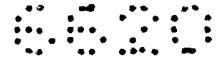
Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása
kukoricakeményítőből nagy nátrium-polifoszfát-tartalommal

A keveréket egy kereskedelemben kapható gyúróberendezésben állítjuk elő (IKA Duplex Knetter). A gyúróberendezést 100°C-ra melegítjük, és 150 g kukoricakeményítőt (Maize Starch, National Starch gyártmány) és 45 g glicerint mérünk bele működés közben. 5,0 g nátrium-karbonátot 50 g vízben oldunk, és az oldatot a gyúrógépben lévő kukoricakeményítőhöz adjuk. A keveréket homogenizáljuk. A művelet 5-10 percig tart, ami alatt a keverék üvegesse válik. Végül hozzáadunk 25 ml vízben oldott 15 g nátrium-trifoszfátot (Riedel de Haen). Az egész keveréket további 5 percig gyúrjuk. A masszát kivesszük, miközben a készülék még felfűtött állapotban van.

10. összehasonlító példa

Hőre lágyulva feldolgozható formázókeverék előállítása
kukoricakeményítőből nátrium-polifoszfát nélkül

A keveréket egy kereskedelemben kapható gyúróberendezésben (IKA Duplex Knetter) állítjuk elő. A gyúróberendezést 100°C-ra melegítjük. 150 g kukoricakeményítőt (Maize Starch, National



Starch gyártmány) és 45 g glicerint mérünk bele működés közben. 5,0 g nátrium-karbonátot 50 g vízben oldunk, és az oldatot a gyúrógépben lévő kukoricakeményítőhöz adjuk. A keveréket homogenizáljuk. A művelet körülbelül 5-10 percig tart, mialatt a keverék üvegesse válik. Az egész keveréket további 5 percig gyúrjuk. A masszát kivesszük, miközben a berendezés még fel-fűtött állapotban van.

11. példa

Fóliák előállítása préseléssel keményítőalapú, hőre lágyuló anyagokból

A hőre lágyuló formaanyagot az itt leírt préselési technikával dolgozzuk fel fóliákká. Ehhez a kereskedelemben kapható, Schwabenthan gyártmányú prést (Polystat 300 S) alkalmazunk. A prést 100°C-ra előmelegítjük. A próbaelőállítás "szendvicstechnikával" történik két, szálerősítésű teflonfólia között, amelyek távolságát egy 100 mm vastag fémkeret tartja. Körülbelül 2 g, gyúrógépben előállított masszát helyezünk az előállítás során az alsó fólia közepére. A próbát 5 percen át 100°C-on, 1 t nyomás alatt hőkezeljük. Végül a próbát 100°C-on 5 percig 10 t nyomással préseljük. Ez 200×10^5 Pa nyomásnak felel meg. A prést tehermentesítjük, és a próbát hűtés céljából egy másik présbe helyezzük. Ez a prés egy Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge gyártmányú vízhűtéses prés. A hűtés alatt, 2 percen át 50×10^5 Pa nyomást alkalmazunk.

12. példa



A 9. példa szerinti és a 10. összehasonlító példa szerinti hőre lágyuló formaanyagokból a 11. példa szerint előállított fóliák hőstabilitásának vizsgálata

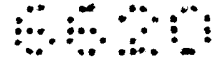
Egy 5 cm-szer 5 cm-es fóliát egy 3 cm belső átmérőjű gyűrűre helyezünk. A fóliát fémkapcsokkal úgy rögzítjük, hogy enyhe levegőmozgás semmit se változtasson a fóliák rögzítésén. A gyűrűt egy, a gyűrűre illesztett tartórúd segítségével vízszintesen rögzítjük, úgy, hogy a fólia 20 cm-rel a laborasztal lapja fölött, azzal párhuzamosan helyezkedjen el. A gyűrű alatt egy nyílt lángot helyezünk el, amely mindegyik kísérletnél adott idő alatt azonos mennyiségű energiát szolgáltat, és amelynek a magassága 1-2 cm. A nyílt lángot úgy helyezzük el, hogy felső határa $5 \pm 0,5$ cm távolságra legyen a fóliától. Stopperórával mérjük azt az időt, amely ahhoz szükséges, hogy a hőre lágyuló fólia a gyűrű felületének 50%-át meghaladó mértékben elszenesedjen.

Minden 10 mérés eredményét átlagoljuk.

A 9. példa szerinti, nátrium-trifoszfátot tartalmazó fólia szenesedési ideje: 25 másodperc \pm 3 másodperc.

A 10. összehasonlító példa szerinti, nátrium-trifoszfátot nem tartalmazó fólia szenesedési ideje: 16 másodperc \pm 3 másodperc.

A találmány további előnyeit és kiviteli alakjait az igénypontokban fogalmazzuk meg.



Szabadalmi igénypontok:

1. Hőre lágyuló, keményítőalapú keverék biológiailag lebontható, javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formatestek előállítására, amely

A) 100 tömegrész, számítással 0% víztartalomra korrigált tetszőleges natív, kémiaailag módosított, fermentációs, rekombináns és/vagy biotranszformációval előállított keményítő és/vagy a fent nevezett keményítők származéka;

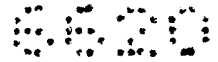
B) adott esetben 100 tömegrész fiziológiailag elviselhető, biológiailag lebontható, hőre lágyulva feldolgozható, az A)-tól különböző polimer anyag;

C) 1 - 100 tömegrész víz;

D) legalább egy lágyító, amelynek mennyisége 10 tömegrész és az A) és B) komponensek összege felének megfelelő tömegrész közötti;

E) legalább egy foszfát, amelynek mennyisége 0,01 tömegrész és az $(A+B)/10$ tömegrész közötti;

F) adott esetben legfeljebb az $(A+B)$ tömegrésznek megfelelő további adalék bemérésével és összekeverésével állítható elő; ahol legalább az E) komponensnek az A) komponenssel történő összekeverése úgy történik, hogy a hőre lágyuló eleggyel hőenergiát és mechanikai energiát közlünk.



2. Az 1. igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy az E) komponenst legalább 0,1 tömegrész mennyiségben tartalmazza.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy az E) komponenst legfeljebb $(A+B)/20$ tömegrész mennyiségben tartalmazza.

4. Az előző egy vagy több igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy az E) komponens egy metafoszfát vagy polifoszfát alkálisója.

5. A 4. igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy az E) komponens nátrium-trimetafoszfát, nátrium-metafoszfát, nátrium-polifoszfát és/vagy nátrium-hexametafoszfát, előnyösen nátrium-polifoszfát.

6. Az előző egy vagy több igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy 60 °C és 200 °C közötti hőmérsékleten történő keveréssel állítható elő.

7. Az előző egy vagy több igénypont szerinti hőre lágyuló keverék, azzal jellemezve, hogy erősen nyíró plasztifikáló elemmel rendelkező keverőberendezésben végzett keveréssel állítható elő, ahol a plasztifikáló elem forgatónyomatéka 10 és 100 Nm, előnyösen 20 és 40 Nm közötti.

8. Eljárás keményítőalapú, hőre lágyuló keverék előállítására, melynek során

A) 100 tömegrész számítással 0% víztartalomra korrigált tetszőleges natív, kémiaailag módosított, fermentációs, rekombinációs és/vagy biotranszformáció útján előállított keményítőt és/vagy ilyen keményítők származékát;



B) adott esetben 100 tömegrész az A)-tól különböző, fiziológiailag elviselhető, biológiailag lebontható, hőre lágyulva feldolgozható polimer anyagot;

C) 1 - 100 tömegrész vizet;

D) legalább egy lágyítót, amelynek mennyisége 10 tömegrész és az A) és B) komponensek összege felének megfelelő tömegrész közötti;

E) legalább egy foszfátot, előnyösen foszforsavsót, amelynek mennyisége 0,01 tömegrész és az (A+B)/10 tömegrész közötti;

F) adott esetben legfeljebb az (A+B) tömegrésznek megfelelő további adalékot mérünk be és keverünk össze, azzal jellemezve, hogy az E) komponens az A)-D) komponensekhez és adott esetben az F) komponenshez úgy adjuk hozzá, hogy legalább az E) komponens és a többi komponens összekeverését a hőre lágyuló keverékkel hő- és mechanikai energiát közölve, előnyösen magasabb hőmérsékleten és nyíróerő egyidejű kifejtése mellett végezzük.

9. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverékből extrúzióval és pelletizálással előállítható granulátum.

10. Biológiailag lebontható, javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező formadarab vagy fólia az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverékből előállítva.

11. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása formadarabok vagy fóliák előállítására.



12. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása hatóanyagok szabályozott felszabadulását biztosító formatestek előállítására.

13. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása tömör formatestek, üreges testek és ezek kombinációjának előállítására szolgáló formatestek előállítására.

14. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása mezőgazdaságban használható fóliák előállítására.

15. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása élelmiszereknél használható fóliák előállítására.

16. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása élelmiszerek csomagolására használható fóliák előállítására.

17. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása élelmiszer-csomagolóanyagként használható, élelmiszerekkel teljes felületen érintkező fóliák előállítására.

18. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása sima és tubuláris fóliák előállítására élelmiszerhéjként történő alkalmazásra, kolbászhoz és sajthoz.

19. Az 1-7. igénypontok szerinti hőre lágyuló keverék alkalmazása műszaki használati tárgyakhoz ideiglenes védőfilmként.

42 oldal rajz mellé

kr

A meghatalmazott:

ADVOPATENT
SZABADALMI ÉS VÉDJEJY IRODA
KARÁCSONYI BÉLA
szabadalmi ügyvéd