



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0046059

(51)^{2020.01} B29C 48/40; B29C 48/625; C08L 3/02; (13) B
B29C 48/80; B29C 48/92; B29B 7/48;
B29C 48/76

(21) 1-2021-04758

(22) 27/01/2020

(86) PCT/EP2020/051857 27/01/2020

(87) WO 2020/156970 06/08/2020

(30) 19154571.4 30/01/2019 EP

(45) 26/05/2025 446

(43) 25/11/2021 404A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) LOOS, Robert (DE); EFFEN, Norbert (DE); SCHLUTT, Nora (DE); SINKEL, Carsten (DE); AUFFERMANN, Joerg (DE).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỖN HỢP TINH BỘT VÀ HỖN HỢP TINH BỘT NÀY

(21) 1-2021-04758

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình một giai đoạn để sản xuất hỗn hợp tinh bột trong một máy ép đùn trục vít đôi hoặc hai máy ép đùn trục vít đôi được sắp xếp liên tiếp, trong đó i) tinh bột, cùng với chất dẻo hóa, đi qua phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 30D trong máy ép đùn hoặc trong phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 80D nếu hai máy ép đùn được sử dụng ở nhiệt độ dưới nhiệt độ gelatin hóa của tinh bột, được trộn, trong đó D được xác định là đường kính trục vít của trục trục vít và phần tạo ẩm được xác định bắt đầu tại điểm trên trục vít của máy ép đùn tại đó tinh bột và toàn bộ hoặc một phần lượng chất dẻo hóa gặp nhau và kết thúc tại điểm trong máy ép đùn tại đó tinh bột được gelatin hóa và được nấu để tạo ra tinh bột dẻo nhiệt; ii) trong phần dẻo hóa có độ dài nằm trong khoảng từ 10D đến 50D nhiệt độ máy ép đùn được điều chỉnh từng bước đến nhiệt độ trên 130°C, trong đó tinh bột được nấu, phá hủy và được dẻo nhiệt hóa, và được phân tán trong polyme không trộn lẫn tinh bột, và hàm lượng nước nhỏ hơn 5%, tính trên hỗn hợp tinh bột, được thiết đặt trước khi nguyên liệu rời khỏi máy ép đùn; trong đó polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở dạng đã được nấu chảy hoặc dạng hạt ở điểm mong muốn bất kỳ trong máy ép đùn, và hỗn hợp của tất cả các thành phần có mặt được tạo ra sau đó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình một giai đoạn để sản xuất hỗn hợp tinh bột trong một máy ép đùn trực vít đôi hoặc hai máy ép đùn trực vít đôi được sắp xếp liên tiếp, trong đó:

i) tinh bột, cùng với chất dẻo hóa, đi qua phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 30D trong máy ép đùn hoặc trong phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 80D nếu hai máy ép đùn được sử dụng ở nhiệt độ dưới nhiệt độ gelatin hóa của tinh bột, được trộn, trong đó D được xác định là đường kính trục vít của trục trực vít và phần tạo ẩm được xác định bắt đầu tại điểm trên trục vít của máy ép đùn, tại đó tinh bột và toàn bộ hoặc một phần lượng chất dẻo hóa gặp nhau, và kết thúc tại điểm trong máy ép đùn mà tại đó tinh bột được gelatin hóa và được nấu để tạo ra tinh bột dẻo nhiệt;

ii) trong phần dẻo hóa có độ dài nằm trong khoảng từ 10D đến 50D nhiệt độ máy ép đùn được điều chỉnh từng bước đến nhiệt độ trên 130°C, trong đó tinh bột được nấu, phá hủy và được dẻo nhiệt hóa, và được phân tán trong polyme không trộn lẫn tinh bột, và hàm lượng nước nhỏ hơn 5%, tính trên hỗn hợp tinh bột, được thiết đặt trước khi nguyên liệu rời khỏi máy ép đùn;

trong đó polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở dạng đã được nấu chảy hoặc dạng hạt ở điểm mong muốn bất kỳ trong máy ép đùn, và hỗn hợp của tất cả các thành phần có mặt được tạo ra sau đó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hỗn hợp tinh bột, cụ thể là hỗn hợp tinh bột có thể phân hủy sinh học, đã được biết đến trong nhiều thập kỷ trong các tài liệu kỹ thuật, và các quy trình khác nhau để sản xuất hỗn hợp tinh bột này đã được mô tả trong các tài liệu này. Có thể suy ra sự khác biệt về mặt thuật ngữ chung giữa quy trình một giai đoạn và hai giai đoạn.

Quy trình một giai đoạn sẽ cho phép năng suất cao hơn (tính trên kg/giờ) và sẽ tạo ra chất lượng sản phẩm cao có thể so sánh với, hoặc tốt hơn, chất lượng sản phẩm được tạo ra bởi quy trình hai giai đoạn về cơ bản là tốt hơn về chi phí sản xuất và sự tiêu

thụ năng lượng. Trong quy trình hai giai đoạn, tinh bột được nấu trong bước riêng rẽ để tạo ra tinh bột dẻo nhiệt (thermoplastified starch - TPS).

Trong quy trình một giai đoạn, quá trình dẻo hóa tinh bột và trộn tiếp với polyme xảy ra trong một quy trình cho đi qua trong cùng một máy hoặc trong hai máy được sắp xếp liên tiếp, các hoạt động hầu hết được thực hiện trong máy ép đùn trục vít đôi. Chất dẻo hóa được sử dụng cho quá trình dẻo hóa tinh bột, ví dụ là glyxerol, oligoglyxerol, pentaerythritol và sorbitol, tốt hơn là trong hỗn hợp với nước.

Nguyên liệu ban đầu có thể được bổ sung theo nhiều cách: Trong bước bổ sung trực tiếp, tất cả nguyên liệu ban đầu, ví dụ tinh bột, polyme, hoặc tùy ý còn bao gồm chất phụ gia và chất dẻo hóa rắn, tạo ra sự nạp ban đầu trong vùng thứ nhất, và/hoặc chất dẻo hóa lỏng, ví dụ, rượu đa chức và/hoặc nước sau đó được bổ sung trong vùng hướng xuôi (ví dụ, US 2011/0177275A1).

EP 906367A1 và EP 2467418A1 bộc lộ rằng tinh bột đầu tiên được dẻo hóa với chất dẻo hóa ở nhiệt độ trên 140°C. Tinh bột đã dẻo nhiệt (TPS) thu được được loại bỏ các chất dễ bay hơi, và nước sau đó về cơ bản được loại bỏ. Sau đó chỉ polyme được bổ sung tiếp, ở dạng được nấu chảy hoặc dạng hạt rắn.

Đặc điểm chung của tất cả các quy trình được mô tả trong tài liệu kỹ thuật là quá trình gelatin hóa/dẻo hóa của tinh bột xảy ra ngay sau khi bổ sung chất dẻo hóa ở nhiệt độ trên nhiệt độ gelatin hóa.

Một trong số các nhược điểm của quy trình một giai đoạn được mô tả ở trên là năng suất thấp. Ví dụ, EP 906367A1 đạt được chỉ từ 50 đến 60 kg/giờ trong máy ép đùn 45 mm, và EP 2467418A1 chỉ đạt được 10 kg/giờ trong máy ép đùn 26 mm. Không kể đến việc năng suất thấp, mà TPS nói chung chỉ thể hiện sự phân tán hạt thô trong cơ chất polyme. EP 2467418A1 có thể bù đắp cho nhược điểm này đến một mức độ nào đó bằng cách bổ sung chất tương thích đặc trưng và đắt tiền dựa trên lượng maleic anhydrit. Cuối cùng, dải polyme của màng hỗn hợp tinh bột được nêu ở trên mà được tạo ra từ đó thể hiện độ thô cao và hạt chưa phân tán, được cho là do hạt tinh bột kết tụ, phân tán kém. Hơn nữa, lượng nạp vào thấp trong máy ép đùn theo tài liệu kỹ thuật dẫn đến việc đưa vào lượng lớn năng lượng không tương xứng, bởi vì lực cắt cao tạo thành được đưa vào lượng chất nóng chảy nhỏ, và do đó dẫn đến tác dụng đổi màu từ màu nâu nhạt sang

màu nâu đậm không mong muốn trong sản phẩm được tạo ra từ các hỗn hợp tinh bột này bởi vì nhiệt độ tạo thành đôi cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình một giai đoạn có năng suất sản xuất hỗn hợp cao có sự phân tán hạt nhỏ của TPS trong cơ chất polyme, và có độ trắng cao.

Đáng ngạc nhiên là, mục đích này đạt được nhờ quy trình được mô tả trong phần mở đầu, trong đó tinh bột được làm ẩm bởi chất dẻo hóa trong phần tạo ẩm tương đối dài của máy ép đùn ở nhiệt độ bên trong dưới nhiệt độ gelatin hóa của tinh bột, trước khi tinh bột trải qua quá trình nấu bất kỳ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình theo sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Quá trình gelatin hóa, nghĩa là, nấu các hạt tinh bột, xảy ra ở nhiệt độ chủ yếu phụ thuộc vào bản chất của tinh bột được sử dụng, cụ thể là hàm lượng nước của nó, và cũng phụ thuộc vào lượng và cấu trúc của chất dẻo hóa và hàm lượng nước của nó (xem ví dụ Tan et al., Carbohydrate Polymers 2004, 58, 191-204; Taghizadeh & Favis, Carbohydrate Polymers 2013, 92, 1799-1808). Trong khoảng nồng độ chất dẻo hóa thích hợp đối với hỗn hợp tinh bột, quá trình gelatin hóa của tinh bột thường bắt đầu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ trên 70°C đến 100°C. Do đó, ở bước i) của quy trình theo sáng chế tốt hơn là thiết đặt nhiệt độ của máy ép đùn tạo thành là dưới 100°C, tốt hơn là dưới 85°C và ưu tiên cụ thể là dưới 60°C.

Phần tạo ẩm được xác định trong máy ép đùn (bước i) là cần thiết để đạt được việc làm ẩm đủ và đồng đều tinh bột bởi chất dẻo hóa ở năng suất cao. Phần tạo ẩm được xác định từ điểm tại đó tinh bột và chất dẻo hóa, hoặc một phần lượng chất dẻo hóa, gặp nhau đầu tiên đến điểm tại đó nhiệt độ của máy ép đùn được làm tăng vượt quá nhiệt độ tại đó tinh bột bắt đầu gelatin hóa (nhiệt độ gelatin hóa). Độ dài của phần tạo ẩm trong máy ép đùn thường là 8D, (nghĩa là, 8 x đường kính của trụ trục vít), và tốt hơn ít nhất là 12D. Nếu sự vận hành được thực hiện với hai máy ép đùn được sắp xếp liên tiếp, thì máy ép đùn thứ nhất thường được sử dụng cho việc làm ẩm tinh bột, và độ dài của nó thường nằm trong khoảng từ 8D đến 80D và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12D đến

60D. Thời gian lưu bổ sung của tinh bột cùng với chất dẻo hóa dẫn đến sản phẩm chỉ chứa lượng rất nhỏ hạt tinh bột kết tụ mà chưa được nấu hoàn toàn. Sự cân nhắc về kinh tế chỉ ra rằng phần tạo ẩm dài hơn 30D trong một máy ép đùn và 60D nếu hai máy ép đùn được sử dụng rất ít được quan tâm.

Theo phương án A của quy trình theo sáng chế, chỉ các chi tiết trục vít truyền tải được lắp đặt trong phần tạo ẩm của máy ép đùn. Ở chế độ hoạt động này có thể polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở điểm mong muốn bất kỳ của phần tạo ẩm; điểm này cũng có thể ở vùng 1 ở đầu vào của máy ép đùn. Polyme tốt hơn là được bổ sung ở dạng rắn. Phương án A của quy trình này cùng với việc bổ sung sớm polyme ở dạng rắn trong vùng 1 của máy ép đùn được minh họa trong ví dụ sáng chế 8.

Được lắp đặt trong phần tạo ẩm của máy ép đùn theo phương án được ưu tiên B, bên cạnh các chi tiết trục vít truyền tải có, ít nhất một, tốt hơn là hai hoặc nhiều hơn hai, các chi tiết trục vít trộn chuyên dụng mà thúc đẩy thêm việc làm ẩm đồng đều tinh bột bởi chất dẻo hóa và lần nữa làm giảm số lượng hạt tinh bột kết tụ trong sản phẩm cuối (bước i). Cụm từ “các chi tiết trục vít trộn chuyên dụng” nghĩa là các khối nhào trộn, các chi tiết trộn có răng hoặc các chi tiết cắt khác. Theo phương án B được chứng minh là có lợi để bổ sung polyme không trộn lẫn tinh bột, tốt hơn là ở dạng rắn, chỉ bổ sung theo xuôi hướng theo các chi tiết trục vít trộn chuyên dụng này, nhưng ngược hướng với đầu kết thúc của phần tạo ẩm của máy ép đùn. Chế độ hoạt động được ưu tiên của phương án B này được minh họa trong ví dụ sáng chế từ 1 đến 7.

Việc làm ẩm hiệu quả tinh bột bởi chất dẻo hóa theo phương án B được chứng minh là thành công cụ thể là ở chế độ hoạt động có năng suất cao trên 100 kg/giờ, cụ thể là trên 120 kg/giờ và ưu tiên cụ thể là trên 150 kg/giờ, trong từng trường hợp dựa trên máy ép đùn trục vít đôi có đường kính trục vít là 40 mm, và dựa trên sản phẩm cuối là dạng khan (hỗn hợp tinh bột). Năng suất đạt được trong máy ép đùn trục vít đôi có đường kính trục vít là 65 mm là trên 400 kg/giờ, cụ thể là trên 500 kg/giờ và ưu tiên cụ thể là trên 600 kg/giờ – dựa trên sản phẩm cuối là dạng khan.

Cụ thể là phương án B cũng thích hợp để sản xuất hỗn hợp tinh bột có sự phân tán rất nhỏ của TPS trong cơ chất polyme, hoặc thực tế là cấu trúc liên tục đồng thời có cấu trúc phiến rất nhỏ. Đáng ngạc nhiên là, đạt được sự phân tán tốt ngay cả trong hỗn hợp tinh bột có hàm lượng TPS cao trên 29%, thực tế trên 39% và thực tế cụ thể là trên

44%.

Trong cả hai phương án phát hiện ra là có lợi để đưa polyme không trộn lẫn tinh bột ở dạng rắn (ví dụ, dạng hạt) vào cụ thể là trước khi dẻo nhiệt hóa tinh bột, nghĩa là, ở nhiệt độ dưới điểm gelatin hóa của hỗn hợp tinh bột/chất dẻo hóa, sao cho quá trình nóng chảy của polyme và dẻo nhiệt hóa của tinh bột xảy ra đồng thời trong vùng nóng chảy sau đó.

Theo nguyên lý, có thể bổ sung polyme không trộn lẫn tinh bột ở điểm mong muốn bất kỳ của máy ép đùn (bước ii). Tuy nhiên, để bổ sung polyme theo hướng xuôi thì phải có độ dài trục vít đủ để cho phép sự nóng chảy cần thiết bất kỳ của polyme (nếu polyme được bổ sung ở dạng rắn), và để đảm bảo việc trộn với tinh bột (được dẻo nhiệt hóa hoặc chưa được dẻo nhiệt hóa) và sự phân tán của tinh bột dẻo nhiệt vào cơ chất polyme.

Để tạo ra sự nóng chảy cần thiết bất kỳ cho polyme không trộn lẫn tinh bột trong bước ii) và để nấu, phá hủy, và dẻo nhiệt hóa tinh bột và phân tán cùng trong polyme nóng chảy, thì nhiệt độ bên trong của máy ép đùn được làm tăng từng bước cùng với phần dẻo hóa đến nhiệt độ trên 130°C. Tốt hơn là nhiệt độ thùng được thiết đặt trong phần dẻo hóa, tùy ý tăng lên đến khuôn xả của máy ép đùn, bắt đầu ở nhiệt độ 90°C và kết thúc ở nhiệt độ 260°C, tốt hơn là kết thúc ở nhiệt độ 230°C và ưu tiên cụ thể là kết thúc ở nhiệt độ 220°C, và trong đó nhiệt độ của vật liệu nóng chảy polyme khi xả từ khuôn được duy trì dưới 250°C, ưu tiên là dưới 240°C, và ưu tiên cụ thể là dưới 230°C.

Chế độ hoạt động ở nhiệt độ tương đối thấp trong bước i) có ưu điểm là trong thời gian tiếp theo của quá trình ép đùn việc trộn và đồng nhất vật liệu nóng chảy xảy ra trong sự có mặt của hàm lượng nước đáng kể, thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15% theo khối lượng, cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 10% theo khối lượng, tính trên toàn bộ sản phẩm cuối là dạng khan. Tinh bột sau đó về cơ bản được bảo vệ khỏi bất kỳ sự phân hủy bởi nhiệt bất lợi nào liên quan đến sự đổi màu. Hàm lượng nước cao có mặt ít nhất ở điểm bắt đầu của phần dẻo hóa sau đó tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán tinh bột hạt nhỏ đồng nhất trong cơ chất polyme. Hàm lượng nước mà có mặt trong hỗn hợp, hoặc tốt hơn là vật liệu nóng chảy, và thu được từ nước được đưa vào bởi tinh bột, hoặc bởi chất dẻo hóa hoặc hỗn hợp chất dẻo hóa được sử dụng, hoặc nhờ việc đưa vào riêng rẽ, được làm giảm thêm nữa trong bước ii), ví dụ bằng cách loại bỏ các chất dễ bay hơi ở bên, sao cho

lượng xả ra khỏi máy ép đùn (ở khuôn xả) nêu trên là dưới 5%, tính trên hỗn hợp tinh bột. Trong trường hợp tạo hạt hỗn hợp tinh bột bằng thiết bị tạo hạt dưới nước, có lợi khi thiết đặt hàm lượng nước ở khuôn xả dưới 3%, tính trên hỗn hợp tinh bột. Nếu thiết bị tạo hạt dạng dải được sử dụng, thì hàm lượng nước thường được thiết đặt đến dưới 2% và tốt hơn là dưới 1%, tính trên hỗn hợp tinh bột.

Nguyên liệu được sử dụng làm thành phần trong quy trình theo sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây:

Tinh bột được sử dụng thường bao gồm tinh bột tự nhiên. Tinh bột tự nhiên ở dạng hạt kết tinh cao (hạt) điểm nóng chảy của chúng trên nhiệt độ phân hủy của chúng. Tinh bột tự nhiên thường chứa tỷ lệ đáng kể các hạt tương đối lớn có đường kính trên 10 micromet, và ở dạng không được nấu và không được dẻo nhiệt hóa do đó không thích hợp để sản xuất màng mỏng chất lượng cao. Cụm từ “tinh bột tự nhiên” thường có nghĩa là tinh bột ngô, tinh bột khoai tây, tinh bột lúa mì, tinh bột đậu hoặc tinh bột gạo hoặc hỗn hợp của chúng. Cụ thể là, cụm từ “tinh bột tự nhiên” nghĩa là tinh bột lúa mì, và ưu tiên cụ thể là tinh bột ngô hoặc tinh bột khoai tây.

Các tài liệu mô tả nhiều hợp chất có khối lượng phân tử thấp và khối lượng phân tử tương đối cao làm chất dẻo hóa cho tinh bột. Các nguyên liệu được chứng minh là thành công cho quy trình này cụ thể là nước và rượu đa chức, và hỗn hợp của chúng. Trong số rượu đa chức, ưu tiên là glyxerol, sorbitol, sorbitol este, glyxerol và pentaerythritol được oligome hóa, và ưu tiên cụ thể là glyxerol, sorbitol, và glyxerol được oligome hóa (oligoglyxerol). Các thành phần được ưu tiên của oligoglyxerol được sử dụng như được mô tả trong WO 2012/017095 và WO 2017/153431; cụ thể là, về cơ bản để tránh bay hơi monoglyxerol trong quá trình ép đùn màng sau đó, lượng monoglyxerol của oligoglyxerol tốt hơn là dưới 10% theo khối lượng.

Sorbitol đặc biệt được ưu tiên làm chất dẻo hóa, và ở đây ưu tiên cụ thể là dung dịch sorbitol chứa nước mà hàm lượng nước của nó nằm trong khoảng từ 5 đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 50% và cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 35%.

Dung dịch sorbitol chứa nước mà được tạo ra bằng cách sử dụng dung dịch tinh bột được khử polyme không hoàn toàn và vẫn chứa tỷ lệ đáng kể ít nhất là 5%, tốt hơn

là nhiều hơn 10% và cụ thể tốt hơn nữa là nhiều hơn 15%, tính trên hỗn hợp khan, của hợp chất có khối lượng phân tử cao hơn sorbitol được xác định là chất dẻo hóa được ưu tiên cụ thể.

Chất dẻo hóa (không chứa nước) thường được sử dụng theo tỷ lệ với tinh bột tự nhiên (không chứa nước) nằm trong khoảng từ 5 đến 40% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 30% theo khối lượng và ưu tiên cụ thể là nằm trong khoảng từ 15 đến 25% theo khối lượng.

Hàm lượng nước có mặt trong máy ép đùn hỗn hợp trước khi loại bỏ các chất dễ bay hơi và thu được từ nước được đưa vào bởi tinh bột, hoặc bởi chất dẻo hóa hoặc hỗn hợp chất dẻo hóa được sử dụng, hoặc nhờ việc đưa riêng rẽ vào máy ép đùn, thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15% theo khối lượng, cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 10% theo khối lượng, tính trên toàn bộ sản phẩm cuối là dạng khan. Hỗn hợp mà được chứng minh là có ưu điểm để tối ưu hóa hàm lượng nước trong máy ép đùn và ngăn hàm lượng nước này không trở nên dư thừa chứa dung dịch sorbitol chứa nước với oligoglyxerol có tỷ lệ sorbitol:oligoglyxerol nằm trong khoảng từ 15:85 đến 75:25, trong từng trường hợp tính trên tỷ lệ định lượng của dung dịch sorbitol khan bao gồm oligome mạch dài bất kỳ có mặt, được tính theo tỷ lệ trên hỗn hợp oligoglyxerol khan.

Cụm từ “polyme không trộn lẫn tinh bột” nghĩa là polyetylen hoặc polypropylen làm ví dụ, và cụ thể là ở đây polyme được tạo ra từ nguyên liệu có thể tái tạo được, polystyren và ưu tiên cụ thể là polyeste, trong đó các polyme này có thể phân hủy sinh học theo DIN EN 13432.

Trong số các polyme nêu sau cụ thể là polyeste loại axit diol-dicarboxylic, và lần lượt suy ra sự khác biệt giữa polyeste béo được cấu thành từ diol béo và diacid béo và polyeste béo-thơm được cấu thành từ diol béo và diacid béo và thơm. Dấu hiệu phổ biến đối với các polyeste này là chúng có thể phân hủy sinh học theo DIN EN 13432.

Trong số các polyeste béo-thơm có thể phân hủy sinh học mà cụ thể được ưu tiên là polyeste không mở rộng chuỗi, mạch thẳng của loại đã được mô tả ví dụ trong WO 92/09654, và tốt hơn là polyeste mở rộng chuỗi và/hoặc mạch nhánh của loại đã được mô tả ví dụ trong WO 96/15173, WO-A 2006/097353 hoặc WO 98/12242. Cụ thể là,

cụm từ “polyeste béo-thơm” nghĩa là sản phẩm chẳng hạn như ecoflex® (BASF SE) và Origo-Bi® (Novamont).

Trong số các polyeste béo-thơm được ưu tiên cụ thể là polyeste mà chứa các thành phần cơ bản là:

A) thành phần axit được tạo ra từ:

a1) từ 30 đến 99 mol%, tốt hơn là từ 30 đến 70 mol%, là axit C₄-C₁₈-dicarboxylic béo, ví dụ tốt hơn là axit suxinic, axit adipic, axit sebaxic, axit azelaic hoặc axit brassilic hoặc dẫn xuất tạo thành este của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng, hoặc hỗn hợp của axit sebaxic với axit adipic hoặc axit suxinic;

a2) từ 1 đến 70 mol%, tốt hơn là từ 30 đến 70 mol%, là axit terephthalic hoặc axit furandicarboxylic hoặc dẫn xuất tạo thành este của chúng hoặc hỗn hợp của chúng, và

B) từ 98,5 đến 100 mol%, tính trên thành phần axit A, là thành phần C₂-C₆- diol, ví dụ tốt hơn là 1,3-propandiol và 1,4-butandiol và ưu tiên cụ thể là 1,4-butandiol được tạo ra từ nguyên liệu có thể tái tạo;

và

C) từ 0 đến 1,5 mol%, tốt hơn là từ 0,01 đến 1 mol%, tính trên thành phần axit A, là thành phần được chọn từ:

c1) hợp chất có ít nhất ba nhóm có khả năng tạo thành este,

c2) di- hoặc polyisoxyanat,

c3) di- hoặc polyepoxit,

hoặc hỗn hợp của từ c1) đến c3).

Ưu tiên cụ thể là đối với polyeste béo-thơm dưới đây: polybutylen sebacat-co-terephthalat (PBSeT), polybutylen azelat-co-terephthalat (PBazT), polybutylen adipat-co-terephthalat (PBAT), polypropylen adipat-co-terephthalat (PPrAT), polybutylen suxinat-co-terephthalat (PBST) hoặc polybutylen sebacat-co-adipat-co-terephthalat (PBSeAT) hoặc polybutylen sebacat-co-suxinat-co-terephthalat (PBSeST) hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn hai trong số các polyeste nêu trên. Các polyeste béo-thơm nêu trên tốt hơn là bao gồm 1,4 butandiol làm thành phần diol từ nguồn có thể tái tạo được.

Polyeste béo-thơm được ưu tiên được đặc trưng bởi khối lượng mol (M_n) nằm trong khoảng từ 1000 đến 100 000, cụ thể là nằm trong khoảng từ 9000 đến 75 000 g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 000 đến 50 000 g/mol và điểm nóng chảy nằm trong khoảng từ 60°C đến 170°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 150°C.

Nghĩa của cụm từ “polyeste béo” cũng bao gồm polyeste được tạo ra từ diol béo và axit dicarboxylic béo, ví dụ polybutylen suxinat (PBS), polybutylen adipat (PBA), polybutylen suxinat adipat (PBSA), polybutylen suxinat sebacat (PBSe), polybutylen sebacat (PBSe) hoặc các polyeste tương ứng có cấu trúc polyesteramid một phần hoặc cấu trúc polyeste uretan một phần. Polyeste béo được bán trên thị trường ví dụ như BIUOPBS bởi Mitsubishi. WO-A 2010/034711 mô tả các phát triển gần đây.

Hỗn hợp của polyeste béo và polyeste béo-thơm, hoặc của polyeste béo hoặc polyeste béo-thơm nêu trên, hơn nữa cũng có thể được sử dụng, trong đó polyeste nêu sau được sử dụng tốt hơn là bao gồm polybutylen adipat-coterephthalat (PBAT), polybutylen sebacat-coterephthalat (PBSeT), và cũng bao gồm hỗn hợp của PBAT và PBSeT, và lên đến 44,99% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 29,9% theo khối lượng và ưu tiên cụ thể là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% theo khối lượng, là các polyme có thể phân hủy sinh học khác được chọn từ nhóm bao gồm: axit polylactic (PLA), polycaprolacton (PCL), polypropylen cacbonat, polyhydroxyalkanoat được bổ sung.

Chất tương thích, ví dụ a) copolyme mà chứa các nhóm epoxy và gốc styren, acrylat và/hoặc metacrylat, và/hoặc b) amit của axit béo, este của axit béo, hoặc dầu tự nhiên chứa các nhóm epoxy có thể được bổ sung vào hỗn hợp polyme – cụ thể là vào hỗn hợp chứa axit polylactic.

Cụm từ “copolyme mà chứa các nhóm epoxy và gốc styren, acrylat và/hoặc metacrylat” nghĩa là cấu trúc a) dưới đây. Các nhóm epoxy chứa các đơn vị tốt hơn là glycidyl (met)acrylat. Copolyme mà có ưu điểm được chứng minh có hàm lượng glycidyl metacrylat của copolyme là trên 20% theo khối lượng, cụ thể tốt hơn là trên 30% theo khối lượng và ưu tiên cụ thể là trên 50% theo khối lượng. Khối lượng đương lượng epoxy (epoxy equivalent weight - EEW) trong các polyme này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 150 đến 3000 g/đương lượng, và ưu tiên cụ thể là nằm trong khoảng từ 200 đến 500 g/đương lượng. Khối lượng phân tử trung bình (khối lượng trung bình) M_w

của polyme tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2000 đến 25 000, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3000 đến 8000. Khối lượng phân tử trung bình (trung bình số) M_n của polyme tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 6000, cụ thể là nằm trong khoảng từ 1000 đến 4000. Độ đa phân tán (Q) thường nằm trong khoảng từ 1,5 đến 5. Copolyme của loại nêu trên chứa các nhóm epoxy được bán trên thị trường ví dụ bởi BASF Resins B.V. với nhãn hiệu Joncryl® ADR. Joncryl® ADR 4368 hoặc Joncryl ADR 4468C hoặc Joncryl ADR 4468HP đặc biệt thích hợp làm chất tương thích.

Lượng được bổ sung của chất tương thích a) nằm trong khoảng từ 0 đến 2% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,6% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp tinh bột.

Amit của axit béo, este của axit béo, hoặc dầu tự nhiên (được epoxy hóa) bao gồm các nhóm epoxy có thể được sử dụng thêm nữa làm chất tương thích b). Cụm từ “dầu tự nhiên” nghĩa là dầu oliu, dầu hạt lanh, dầu đậu nành, dầu cọ, dầu lạc, dầu dừa, dầu rong biển, dầu gan cá thu hoặc hỗn hợp của các hợp chất này. Dầu đậu nành được epoxy hóa được đặc biệt ưu tiên (ví dụ, Merginat® ESBO từ Hobum, Hamburg, hoặc Edenol® B 316 từ Cognis, Düsseldorf). Chất tương thích của loại cấu trúc a) và b) cũng có thể được kết hợp, ví dụ là Joncryl® ADR 4368 (loại cấu trúc a)) và Merginat® ESBO (loại cấu trúc b).

Lượng được bổ sung của chất tương thích b) thường nằm trong khoảng từ 0 đến 6% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp tinh bột.

Cụ thể là khi chất tương thích b) được sử dụng, có thể bổ sung thêm axit hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng, ví dụ là axit malic, axit lactic, axit tartric hoặc axit xitric. Axit thường được sử dụng ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,45% theo khối lượng và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,3% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp tinh bột.

Chất độn khoáng cũng có thể được bổ sung vào hỗn hợp tinh bột, ví dụ là đá phấn, graphite, thạch cao, muối than dẫn điện, sắt oxit, canxi phosphat, dolomit, cao lanh, silic dioxit (thạch anh), natri cacbonat, titan dioxit, silicat, wolastonit, mica, hoặc montmorillonit. Lượng chất độn khoáng được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0,1

đến 20% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 15% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp tinh bột.

Hỗn hợp tinh bột theo sáng chế có thể thường chứa thêm chất phụ gia đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Ví dụ ở đây là các chất bổ sung thường được sử dụng trong công nghệ chất dẻo, ví dụ chất làm ổn định, chất làm nhân chẳng hạn như chất độn khoáng đã được nêu ở trên, và cũng có axit polylactic kết tinh; chất làm trơn và chất giải phóng chẳng hạn như stearat (cụ thể là canxi stearat); chất hoạt động bề mặt chẳng hạn như polysorbat, palmitat hoặc laurat; chất chống tĩnh điện, chất hấp thụ tia UV; chất làm ổn định UV; chất chống tạo sương mù, hoặc chất nhuộm màu, ví dụ graphit. Chất phụ gia thường được sử dụng ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0 đến 2% theo khối lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp tinh bột.

Một khả năng khác, thay cho việc sử dụng hỗn hợp của polyeste hoặc polycarbonat có thể phân hủy sinh học nêu trên, là bổ sung các polyeste hoặc polycarbonat này vào trong máy ép đùn ở các điểm khác nhau. Do đó, có thể là polyeste dễ bị thủy phân, ví dụ polybutylen suxinat, polyhydroxyalkanoat, hoặc axit polylactic được bổ sung ở một điểm trong máy ép đùn tại đó, sau khi loại bỏ các chất dễ bay hơi từ trước đó, hàm lượng nước của vật liệu nóng chảy polyme đã được làm giảm.

Các polyme nêu trên có thể còn chứa thêm chất phụ gia đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Ví dụ về các chất bổ sung thường được sử dụng trong công nghệ chất dẻo, ví dụ chất làm ổn định, chất chống phong bế, chất làm trơn, chất làm nhân, chất chống tĩnh điện, chất hấp thụ tia UV; chất dẻo hóa chẳng hạn như Citrofol, hoặc chất chống tạo sương mù chẳng hạn như Atmer, chất tương thích, ví dụ copolyme mà chứa các nhóm epoxy và gốc styren, acrylat và/hoặc metacrylat, hoặc chất nhuộm màu. Tất nhiên có thể sử dụng chất phụ gia mà thường được sử dụng cho hỗn hợp tinh bột, ví dụ axit hữu cơ và este của axit béo được mô tả trong EP0947559 và bởi Zhang et al., Polm. Adv. Technol. 2018 trên các trang 1-11. Nồng độ thường được sử dụng trong các chất phụ gia này nằm trong khoảng từ 0 đến 2% theo khối lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1% theo khối lượng, tính trên hỗn hợp polyeste theo sáng chế.

Chất phụ gia hoặc chất phụ trợ nêu trên cũng có thể được cấp vào máy ép đùn một cách riêng rẽ với polyme không trộn lẫn tinh bột.

Quy trình một giai đoạn theo sáng chế có nhiều ưu điểm. Quá trình tạo ẩm không mạnh mẽ và hiệu quả của tinh bột bởi một hoặc nhiều chất dẻo hóa trong phần tạo ẩm của máy ép đùn dẫn đến, trong chu trình tiếp theo của phần dẻo hóa, quá trình gelatin hóa/dẻo nhiệt hóa không mạnh mẽ của tinh bột và sự kết hợp không mạnh mẽ của TPS với cơ chất của polyme không trộn lẫn tinh bột. Khi so sánh với các quy trình được mô tả tài liệu tình trạng kỹ thuật, các quy trình này xem xét xảy ra trong sự có mặt của hàm lượng nước đáng kể trong phần dẻo hóa, thường nằm trong khoảng từ 1 đến 20%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 15%, cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 10%, tính trên toàn bộ sản phẩm cuối là dạng khan, và tinh bột sau đó về cơ bản được bảo vệ khỏi sự phân hủy nhiệt bất lợi bất kỳ liên quan đến sự đổi màu. Tại cùng thời điểm, sự phân tán hạt nhỏ của tinh bột trong cơ chất polyme được cho phép, cùng với năng suất cao và lượng tinh bột cao trong polyme. Hơn nữa, có thể tránh được việc bổ sung chất tương thích đặc trưng và đắt tiền mà hầu hết được bổ sung trong tài liệu tình trạng kỹ thuật để đạt được sự phân tán của TPS trong polyme.

Với quy trình theo sáng chế trong điểm 1 đến 12, và tốt hơn là từ 10 đến 12, do đó có thể trong lần đầu tiên sản xuất, trên quy mô công nghiệp lớn, hỗn hợp tinh bột có hàm lượng tinh bột nằm trong khoảng từ 39 đến 47% theo khối lượng, tính trên toàn bộ tinh bột khan và chất dẻo hóa khan, cùng với giá trị độ sáng L^* theo EN ISO 11664-4 có L^* trên 75 và tốt hơn là trên 80. Hơn nữa, cũng có thể đạt được giá trị dưới 22 đối với b^* (giá trị xanh lam-vàng) theo EN ISO 11664-4. Điều này đạt được ngay cả với tinh bột ngô, mà có hàm lượng protein cao hơn tinh bột khoai tây và do đó về cơ bản dễ bị tác động đổi màu khi tiếp xúc với áp lực nhiệt hơn. Hơn nữa, hỗn hợp tinh bột đáng ngạc nhiên hơn là có hàm lượng tạp chất vòng thấp chẳng hạn như tetrahydrofuran (THF). Hàm lượng THF của hỗn hợp tinh bột được tạo ra bởi quy trình theo điểm 12 theo sáng chế thường dưới 10 ppm, cụ thể là dưới 5 ppm và ưu tiên cụ thể là dưới 3 ppm.

Quy trình theo sáng chế tạo ra hỗn hợp tinh bột chủ yếu chứa (đến mức độ trên 50% theo khối lượng) và tốt hơn là trên 60% nguyên liệu có thể tái tạo. Tỷ lệ của nguyên liệu có thể tái tạo có thể được xác định bởi phương pháp ^{14}C theo tiêu chuẩn DIN CERTCO hoặc Vincotte. Các hỗn hợp tinh bột này cũng có thể phân hủy sinh học trong

phân ủ tổng hợp trong vườn theo tiêu chuẩn OK Compost HOME của hệ thống chứng nhận Vincotte. Bởi vì hỗn hợp tinh bột này có thể được tạo ra mà hầu như không có hạt chưa phân tán, chúng có thể được kéo để tạo thành màng mỏng có độ dày dưới 20 micromet, và tốt hơn là dưới 10 micromet. Bởi vì sự phân tán đồng đều của các hạt tinh bột trong cơ chất polyme, màng có các tính chất cơ học rất tốt, ví dụ cụ thể là độ bền kéo cao, và độ bền phát triển vết xé cũng cao.

Hỗn hợp tinh bột được ưu tiên có profin đặc tính nêu trên có thành phần dưới đây:

i) từ 53 đến 61% theo khối lượng của polybutylen adipat-coterephthalat (PBAT) và/hoặc polybutylen sebacat-coterephthalat (PBSeT), lần lượt chứa 1,4-butandiol từ các nguồn có thể được tái tạo;

ii) từ 39 đến 47% theo khối lượng của tinh bột dẻo nhiệt.

Cụ thể là, ưu tiên là hỗn hợp tinh bột mà có profin đặc tính nêu trên và có thành phần dưới đây:

i) từ 45,4 đến 62,95% theo khối lượng của PBAT và/hoặc PBSeT, bao gồm 1,4-butandiol từ các nguồn có thể được tái tạo;

ii) từ 35 đến 47% theo khối lượng của tinh bột dẻo nhiệt.

iii) từ 2 đến 7% theo khối lượng của axit polylactic;

iv) từ 0,05 đến 0,6% theo khối lượng của copolyme mà chứa các nhóm epoxy và dựa trên styren, acrylat và/hoặc metacrylat.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nguyên liệu ban đầu:

A1) ecoflex® F Blend C1200, polyeste béo-thơm từ BASF có MVR nằm trong khoảng từ 3 đến 5 cm³/10 phút ở nhiệt độ 190°C/2,16 kg.

B1) Tinh bột ngô tự nhiên, hàm lượng nước khoảng 12%.

C1) Neosorb 70/70 – dung dịch sorbitol có độ nhay rất thấp đối với quá trình kết tinh từ Roquette, hàm lượng chất rắn là 70%, hàm lượng sorbitol ít nhất là 50%.

Mô tả máy ép đùn được sử dụng:

Máy ép đùn trục vít đôi quay E1) ZSK 40 MC từ Coperion, đường kính 40 mm, 14 vùng thùng có thể làm mát bằng nước và gia nhiệt bằng điện lần lượt có độ dài là 4D, $L/D = 56$ có phần tạo ẩm có độ dài 20D, ba khối nhào trộn được kết hợp vào đó. Công suất động cơ là 130 kW, mômen riêng là 11,5 Nm/cm³.

Mô tả thiết bị màng thổi:

Thiết bị màng thổi bao gồm máy ép đùn một trục vít có đường kính 30 mm và độ dài 25D, bộ phân phối lõi xoắn có đường kính là 80 mm và khoảng hở khuôn là 0,8 mm. Tỷ lệ thổi thường là 3,5, dẫn đến độ rộng bong bóng màng phẳng là khoảng 440 mm.

Phân tích:

Xác định hàm lượng nước: Hàm lượng nước dư của các hạt được xác định bằng phương pháp Karl Fischer (Mettler-Toledo InMotion KF).

Tỷ lệ thể tích nóng chảy: Tỷ lệ thể tích nóng chảy được xác định theo EN ISO 1133 ở nhiệt độ đã nêu và có khối lượng được nêu, và được chỉ ra là cm³/10 phút.

Đường kính hạt tinh bột trung bình: Mẫu được thu ở nhiệt độ -80°C từ màng được tạo ra trong ví dụ 2 bằng phần dao cắt mỏng song song với hướng ép đùn. Mẫu này được nghiên cứu bằng kính hiển vi lực nguyên tử trên các phần đo lần lượt là 15 x 15 micromet. Pha TPS tương đối cứng có thể được phân biệt rất dễ dàng với pha polyme tương đối mềm, và cho phép xác định chính xác hình thái của hỗn hợp và kích thước hạt của các hạt tinh bột được phân tán trong polyme. Đánh giá kích thước hạt có kích thước hạt trung bình bằng 466 nanomet và đường kính hạt tối đa chỉ bằng 1488 nanomet; đây là bằng chứng của sự phân tán hạt rất nhỏ của các hạt tinh bột trong pha polyme.

Xác định THF: Việc xác định THF được thực hiện bởi Headspace GC-MS dựa trên DIN 38407-F 43 2014-10 và LA-GC-013.071 (Headspace GC-MS xác định các chất hữu cơ bay hơi trong thực phẩm ít chất béo). Đối với điều này, lượng mẫu thích hợp được hòa tan trong dimethylacetamid và THF-d8 được bổ sung làm chất chuẩn nội. Mẫu được đậy kín trong chai Headspace GC thủy tinh được gia nhiệt ở nhiệt độ 85°C trong 30 phút trong lò Headspace trong Agilent HS GC/MS, và sau đó được mang đi đo. Heli được sử dụng làm khí mang. Giá trị được hiệu chuẩn bên ngoài trên cơ sở thu hồi chất chuẩn nội (THF-d8) và kiểm soát hiệu ứng ma trận (Matrix Spike).

Xác định giá trị độ sáng L^* và giá trị b^* : Cả hai giá trị được xác định theo EN ISO 11664-4 (CIE 15:2004). Giá trị trung bình được tính toán từ 4 phép đo đối với hạt dạng hạt (kích thước nằm trong khoảng từ 3 đến 8 mm, ở lớp có độ dày 2 cm để đảm bảo rằng chúng tạo thành lớp mờ). Trong số bốn phép đo, vật chứa được quay lần lượt 90° . Bộ dữ liệu màu sắc 650 được sử dụng cho phép đo này. Phép đo này được thực hiện với hình cầu, $d/8^\circ$, có thành phần phản chiếu được bao gồm (specular component included - SCI), và độ chiếu sáng tiêu chuẩn D65 kết hợp với thiết bị quan sát tiêu chuẩn CIE 1963 10° .

Ví dụ theo sáng chế

Ví dụ từ 1 đến 7 (máy ép đùn E1, phương án B):

Hệ thống đo trọng lượng được sử dụng để bổ sung tất cả nguyên liệu ban đầu. Tinh bột tự nhiên B được bổ sung ở dạng bột vào vùng 1 của máy ép đùn. Bơm có bánh răng được điều khiển bởi trọng lực được sử dụng để bổ sung (các) chất dẻo hóa C, ví dụ ở giữa vùng 2. Nguyên liệu ban đầu A được bổ sung bằng thiết bị cấp bên (ZSB) ở dạng hạt trong vùng 6 của máy ép đùn. Giữa điểm bổ sung chất dẻo hóa trong vùng 2 và điểm bổ sung polyme trong vùng 6 không chỉ có chi tiết truyền tải được cài đặt mà còn có 1 - 5 chi tiết trộn (các khối nhào trộn trung tính và/hoặc chi tiết trộn chuyển tải ngược có răng). Hàm lượng nước dư được loại bỏ trong vùng 13 qua bộ loại bỏ các chất dễ bay hơi bên 40 mm, và sản phẩm được ép đùn bằng tấm khuôn ở dạng dải, được làm mát trong bể nước và được tạo hạt.

Hạt polyme sau đó được làm khô ở nhiệt độ 70°C đến độ ẩm còn lại được nêu trong bảng.

Ví dụ 8 (máy ép đùn E1, phương án A):

Hệ thống đo trọng lượng được sử dụng để bổ sung tất cả nguyên liệu ban đầu. Tinh bột tự nhiên B và nguyên liệu ban đầu A được bổ sung trong vùng 1 của 2 máy ép đùn bằng hệ thống đo trọng lượng riêng rẽ. (Các) chất dẻo hóa C được bổ sung ở dạng lỏng gần như ở giữa vùng 2 bằng cách sử dụng bơm có bánh răng được điều khiển bởi trọng lực. Các vùng 1-6 sử dụng mình các chi tiết trực vít truyền tải. Hàm lượng nước dư được loại bỏ trong vùng 13 qua hệ thống loại bỏ các chất dễ bay hơi bên 40 mm, và sản

phẩm được ép đùn bằng tấm khuôn ở dạng dải, được làm mát và được tạo hạt trong bể nước.

Các hạt polyme sau đó được làm khô ở nhiệt độ 70°C đến độ ẩm còn lại được nêu trong bảng.

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Máy ép đùn	E1	E1	E1	E1	E1
Tốc độ quay vòng/phút	350	350	350	350	350
Profin nhiệt độ / °C	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế
Vùng 1	WC* / 31	Làm mát bằng nước WC* / 33	WC* / 34	WC* / 31	WC* / 32
Vùng 2	30 / 38	30 / 39	30 / 38	30 / 36	30 / 37
Vùng 3	30 / 42	30 / 46	30 / 46	30 / 43	30 / 44
Vùng 4	30 / 46	30 / 48	30 / 49	30 / 43	30 / 44
Vùng 5	30 / 56	30 / 57	30 / 58	30 / 49	30 / 49
Vùng 6	30 / 57	30 / 97	30 / 98	30 / 50	30 / 51
Vùng 7	60 / 57	120 / 119	120 / 121	60 / 62	60 / 60
Vùng 8	140 / 137	140 / 141	140 / 144	140 / 138	140 / 143
Vùng 9	160 / 158	160 / 160	160 / 160	160 / 160	160 / 160
Vùng 10	160 / 160	160 / 160	160 / 160	160 / 160	160 / 160
Vùng 11	160 / 178	160 / 179	160 / 178	160 / 186	160 / 180
Vùng 12	160 / 160	160 / 160	160 / 160	160 / 164	160 / 163
Vùng 13	160 / 159	160 / 160	160 / 160	160 / 160	160 / 162
Vùng 14	160 / 173	160 / 175	160 / 171	160 / 177	160 / 168
Vùng 15 (đầu)	160 / 164	160 / 164	160 / 161	160 / 167	160 / 161
Phần tạo ẩm **	20D	20D	20D	20D	20D

* WC = làm mát bằng nước, không được kiểm soát

** được xác định là khoảng cách từ điểm bổ sung chất dẻo hóa (tất cả hoặc một phần) đến điểm bắt đầu của vùng làm nóng chảy tinh bột / vùng dẻo hóa trong nhiều máy ép đùn đường kính D.

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Lượng A1 được bổ sung & vùng (kg/giờ)	65,0 / Z6	65,0 (Z6)	60,0 (Z6)	65 / Z6	60,0 / Z6

Lượng B1 được bổ sung (kg/giờ)	29,5	29,5	33,7	29,5	33,7
Lượng C1 được bổ sung (kg/giờ)	13,0	13,0	14,0	11,5	14,0
Báo cáo tổng / kg/giờ	107,5	107,5	107,7	105,5	107,7
Nhiệt độ nóng chảy (tại đầu ra của khuôn đơn vị °C)	209	213	205	210	201
Hàm lượng TPS trong sản phẩm cuối / %	35,0	35,0	39,7	34,4	39,7
Độ ẩm còn lại sau khi làm khô (ppm)	850	720	860	1910	2490
MVR sau khi làm khô (190°C, 5 kg)	4,5	4,5	3,6	4,8	4,1
Máy ép đùn tạo màng					
Tốc độ quay (vòng/phút)	80	80	80	80	80
Profin nhiệt độ (°C)					
Vùng hấp thụ	được làm mát bằng nước	được làm mát bằng nước	được làm mát bằng nước	được làm mát bằng nước	được làm mát bằng nước
Vùng 1	120	120	120	120	120
Vùng 2	170	170	170	170	170
Vùng 3	170	170	170	170	170
Mép	170	170	170	170	170
Chỗ nối	170	170	170	170	170
Bộ phận phối lõi xoắn	170	170	170	170	170
Khuôn	170	170	170	170	170
Tỷ lệ thổi	1: 3,5	1: 3,5	1: 3,5	1: 3,5	1: 3,5
Độ dày màng (µm, khối lượng trên mỗi đơn vị diện tích)	14,9	14,9	15,4	14,9	14,6 và 9,0*
Độ dày màng (µm, nhờ thiết bị đo màng)	16	17	19	17	18 / 11

Đánh giá trực quan màng **	1	1	1	1	1
L* (giá trị độ sáng)	-	-	-	-	83,04***
b* (giá trị xanh lam-vàng)	-	-	-	-	18,2***
Hàm lượng THF để làm khô	-	-	-	-	2,3 ppm

* Tốc độ tháo tối đa có thể có của thiết bị màng B2 là 30/phút giới hạn độ dày màng tối thiểu có thể đạt được là 9 micromet - chất lượng của hỗn hợp tinh bột cũng sẽ cho phép sản xuất các màng mỏng hơn nữa.

** **1:** ít, và chỉ có các hạt nhỏ, chưa phân tán, không có lỗ **2:** ít hạt chưa phân tán, một số trong số đó lớn hơn, không có lỗ **3:** nhiều hạt chưa phân tán hơn, thỉnh thoảng cũng có các hạt chưa phân tán có kích thước trung bình đến lớn, thỉnh thoảng có lỗ **4:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và một số hạt chưa phân tán có kích thước lớn hơn, thường xuyên xuất hiện lỗ, chỉ màng chạy được **5:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và một số hạt chưa phân tán có kích thước lớn, lỗ thường xuyên, không thể đạt được quá trình chạy ổn định của màng trong thời gian dài **6:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và hạt chưa phân tán có kích thước lớn, các lỗ liên tục xuất hiện, màng liên tục gãy.

*** hỗn hợp được tạo ra từ 60 kg/giờ A1, 33,7 kg/giờ B1 và 14,0 kg/giờ C1 được tạo ra trong máy ép đùn E1 bằng phương pháp dựa trên kết cấu máy ép đùn từ ví dụ 1 trong EP 2467418A1. Ở tốc độ quay là 350 vòng/phút, nhiệt độ nóng chảy tại đầu ra của khuôn là 248°C. Các màng thổi tạo thành có số lượng tinh bột kết tụ cao hơn đáng kể so với ví dụ 5, và không thể được kéo đến độ dày dưới 25 micromet, vì sự xuất hiện liên tục của các lỗ. Hơn nữa, sản phẩm thể hiện sự đổi màu thành hơi nâu. Giá trị độ sáng L* của hạt thấp bằng 72,96, và giá trị b* là 24,29, nghĩa là, hạt về cơ bản tối hơn hạt theo sáng chế theo ví dụ 5, và có giá trị màu vàng cao hơn.

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Hàm lượng TPS trong hỗn hợp / %	35	35	40	34	40
Độ dày màng (µm, khối lượng trên mỗi đơn vị diện tích)	14,9	14,9	15,4	14,9	14,6 / 9,0

Độ dày màng (μm , qua khung màng)	16	17	19	17	18 / 11
Kiểm tra độ bền kéo theo hướng máy					
Môđun đàn hồi / MPa	144	131	162	175	146 / 142
Ứng suất kéo khi tạo ra / MPa	-	-	-	-	- / -
Lực kéo khi tạo ra / %	-	-	-	-	- / -
Độ bền kéo / MPa	27,8	25,5	23,3	30,9	21,5 / 23,4
Lực kéo ở độ bền kéo tối đa / %	338	419	318	409	317 / 168
Độ bền xé / MPa	22,9	23,8	18,8	29,7	18,7 / 14,7
Lực kéo khi rách / %	347	424	326	414	328 / 181
Kiểm tra lực kéo theo hướng ngược máy					
Môđun đàn hồi / MPa	132	160	161	157	163 / 120
Ứng suất kéo khi tạo ra / MPa	-	9,2	-	8,8	- / -
Lực kéo khi tạo ra / %	-	17,0	-	22,1	- / -
Độ bền kéo / MPa	21,2	22,0	17,7	22,8	16,6 / 15,7
Lực kéo ở độ bền kéo tối đa / %	498	535	434	492	421 / 392
Độ bền xé / MPa	20,2	20,5	17,2	22,0	16,3 / 14,4
Lực kéo khi rách / %	502	539	438	494	425 / 399
Độ chịu va đập W_F / g	198	210	156	141	135
Độ bền phát triển vết xé theo hướng máy / mN	1415	1359	1906	2054	1605 / 525
Độ bền phát triển vết xé theo hướng ngược máy / mN	4105	3687	5024	4506	4318 / 2278

	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Máy ép đùn	E1	E1	E1
Tốc độ quay, vòng/phút	300	350	400
Profin nhiệt độ / °C	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế	Thiết đặt / thực tế
Vùng 1	làm mát bằng nước WC* / 29	làm mát bằng nước WC* / 31	WC / 29
Vùng 2	30 / 32	30 / 33	30 / 29
Vùng 3	30 / 29	30 / 31	30 / 29
Vùng 4	30 / 28	30 / 31	30 / 29
Vùng 5	30 / 33	30 / 37	30 / 31
Vùng 6	30 / 38	30 / 41	50 / 51
Vùng 7	30 / 42	30 / 46	140 / 142
Vùng 8	140 / 117	140 / 132	160 / 163
Vùng 9	160 / 160	160 / 160	160 / 160
Vùng 10	160 / 160	160 / 161	160 / 160
Vùng 11	160 / 160	160 / 169	160 / 185
Vùng 12	160 / 170	160 / 165	160 / 150
Vùng 13	160 / 162	160 / 158	160 / 166
Vùng 14	160 / 150	160 / 157	160 / 193
Vùng 15	160 (đầu) / 161	160 (đầu) / 161	160 / 178
Phân tạo ẩm **	22D	22D	18D

*WC = làm mát bằng nước, không được kiểm soát

** được xác định là khoảng cách từ điểm bổ sung chất dẻo hóa (tất cả hoặc một phần) đến điểm bắt đầu của vùng làm nóng chảy tinh bột / vùng dẻo hóa trong nhiều máy ép đùn đường kính D.

	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Lượng A1 được bổ sung & vùng (kg/giờ)	65 / Z6	78 / Z6	105 / Z1
Lượng B1 được bổ sung (kg/giờ)	29,5	35,4	37,8
Lượng C1 được bổ sung (kg/giờ)	13	15,6	16,8
Tổng năng suất / kg/giờ	107,5	129	159,6
Nhiệt độ nóng chảy (tại đầu ra của khuôn đơn vị °C)	198	200	220

Hàm lượng TPS trong sản phẩm cuối / %	35,0	35,0	30,0
Độ ẩm còn lại sau khi làm khô (ppm)	2400	2170	760
MVR sau khi làm khô (190°C, 5 kg)	3,2	5,4	4,0
Đùn màng			
Tốc độ quay (vòng/phút)	80	80	80
Profin nhiệt độ (°C)			
Vùng hấp thụ	làm mát bằng nước	làm mát bằng nước	làm mát bằng nước
Vùng 1	120	120	120
Vùng 2	170	170	170
Vùng 3	170	170	170
Mép	170	170	170
Chỗ nối	170	170	170
Bộ phận phối lõi xoắn	170	170	170
Khuôn	170	170	170
Tỷ lệ thổi	1 : 3,5	1 : 3,5	1 : 3,5
Độ dày màng (µm, khối lượng trên mỗi đơn vị diện tích)	15,3	15,8	15,3
Độ dày màng (µm, nhờ thiết bị đo màng)	21,5	18,0	17,8
Đánh giá trực quan màng*	2	1	1

**** 1:** ít, và chỉ có các hạt nhỏ, chưa phân tán, không có lỗ **2:** ít hạt chưa phân tán, một số trong số đó lớn hơn, không có lỗ **3:** nhiều hạt chưa phân tán hơn, thỉnh thoảng cũng có các hạt chưa phân tán có kích thước trung bình đến lớn, thỉnh thoảng có lỗ **4:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và một số hạt chưa phân tán có kích thước lớn hơn, thường xuyên xuất hiện lỗ, chỉ màng chạy được **5:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và một số hạt chưa phân tán có kích thước lớn, lỗ thường xuyên, không thể đạt được quá trình chạy ổn định của màng trong thời gian dài **6:** nhiều hạt chưa phân tán có kích thước trung bình và hạt chưa phân tán có kích thước lớn, các lỗ liên tục xuất hiện, màng liên tục gãy.

	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8
Hàm lượng TPS trong hỗn hợp / %	35,0	35,0	30,0
Độ dày màng (μm , khối lượng trên mỗi đơn vị diện tích)	15,3	15,8	15,3
Độ dày màng (μm , thiết bị đo màng)	21,5	18,0	17,8
Kiểm tra độ bền kéo theo hướng máy			không được xác định
Môđun đàn hồi / MPa	153	142	
Ứng suất kéo khi tạo ra / MPa	-	-	
Lực kéo khi tạo ra / %	-	-	
Độ bền kéo / MPa	22,6	29,2	
Lực kéo ở độ bền kéo tối đa / %	266	381	
Độ bền xé / MPa	21,9	26,5	
Lực kéo khi rách / %	269	385	
Kiểm tra lực kéo theo hướng ngược máy			không được xác định
Môđun đàn hồi / MPa	165	127	
Ứng suất kéo khi tạo ra / MPa	-	-	
Lực kéo khi tạo ra / %	-	-	
Độ bền kéo / MPa	16,5	19,6	
Lực kéo ở độ bền kéo tối đa / %	365	465	
Độ bền xé / MPa	15,9	19,3	
Lực kéo khi rách / %	368	468	
Độ chịu va đập W_F / g	123	381	không được xác định
Độ bền phát triển vết xé theo hướng máy / mN	1235	1304	không được xác định
Độ bền phát triển vết xé theo hướng ngược máy / mN	3009	4051	không được xác định

Ví dụ 9: Với các thông số tương tự như trong ví dụ 5, hỗn hợp được kết hợp từ 54,8% Bio-PBAT gốc sinh học một phần (giống A1, nhưng với 100% bio-BDO gốc sinh học được tạo ra bằng cách lên men thay vì BDO hóa thạch), 5% axit polylactic 4043D từ Natureworks, 0,2% Joncryl ADR 4468, 33,7% B1 và 14,0% C1. Axit polylactic và

Joncryn được bổ sung cùng với bio-PBAT. MVR sau khi làm khô là 2,8 (190°C / 5 kg), giá trị độ sáng L^* là 83,64 và giá trị b^* là 17,8. Vật liệu hỗn hợp có thể được xử lý mà không gặp khó khăn với các thông số giống như các thông số của ví dụ 5 để tạo ra màng mỏng có độ dày 10 micromet mà trên thực tế không có các hạt chưa phân tán trong khi có các tính chất cơ học tốt đủ đối với túi đựng rau quả (cụ thể là đối với trạng thái phát triển vết xé vuông góc với hướng máy), có hàm lượng ^{14}C gốc sinh học khoảng 60%, cao hơn ở ví dụ 5.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình một giai đoạn để sản xuất hỗn hợp tinh bột trong máy ép đùn trục vít đôi, trong đó:

i) tinh bột, cùng với chất dẻo hóa, đi qua phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 30D trong máy ép đùn ở nhiệt độ dưới 85°C, được trộn, trong đó D được xác định là đường kính trục vít của trục trục vít và phần tạo ẩm được xác định bắt đầu tại điểm trên trục vít của máy ép đùn, tại đó tinh bột và toàn bộ hoặc một phần lượng chất dẻo hóa gặp nhau, và kết thúc tại điểm trong máy ép đùn, tại đó tinh bột được gelatin hóa và được nấu để tạo ra tinh bột dẻo nhiệt;

ii) trong phần dẻo hóa có độ dài nằm trong khoảng từ 10D đến 50D, nhiệt độ máy ép đùn được điều chỉnh từng bước đến nhiệt độ trên 130°C, trong đó tinh bột được nấu, phá hủy và được dẻo nhiệt hóa, và được phân tán trong polyme không trộn lẫn tinh bột, và hàm lượng nước nhỏ hơn 5%, tính trên hỗn hợp tinh bột, được thiết đặt trước khi nguyên liệu rời khỏi máy ép đùn;

trong đó polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở dạng đã được nấu chảy hoặc dạng hạt ở điểm mong muốn bất kỳ trong máy ép đùn, và hỗn hợp của tất cả các thành phần có mặt được tạo ra sau đó.

2. Quy trình sản xuất hỗn hợp tinh bột trong hai máy ép đùn trục vít đôi được sắp xếp liên tiếp, trong đó:

i) tinh bột, cùng với chất dẻo hóa, đi qua phần tạo ẩm có độ dài nằm trong khoảng từ 8D đến 80D ở nhiệt độ dưới 85°C, được trộn, trong đó D được xác định là đường kính trục vít của trục trục vít và phần tạo ẩm được xác định bắt đầu tại điểm trên trục vít, tại đó tinh bột và toàn bộ hoặc một phần lượng chất dẻo hóa gặp nhau, và kết thúc tại điểm trong máy ép đùn, tại đó tinh bột được gelatin hóa và được nấu để tạo ra tinh bột dẻo nhiệt;

ii) trong phần dẻo hóa có độ dài nằm trong khoảng từ 10D đến 50D, nhiệt độ máy ép đùn được điều chỉnh từng bước đến nhiệt độ trên 130°C, trong đó tinh bột được nấu, phá hủy và được dẻo nhiệt hóa, và được phân tán trong polyme không trộn lẫn tinh

bột, và hàm lượng nước nhỏ hơn 5%, tính trên hỗn hợp tinh bột, được thiết đặt trước khi nguyên liệu rời khỏi máy ép đùn;

trong đó polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở dạng đã được nấu chảy hoặc dạng hạt ở điểm mong muốn bất kỳ trong máy ép đùn, và hỗn hợp của tất cả các thành phần có mặt được tạo ra sau đó.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó độ dài của phần tạo ẩm ít nhất là 12D.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nhiệt độ của phần tạo ẩm được giữ ở nhiệt độ dưới 60°C.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung ở dạng rắn trước khi bắt đầu phần tạo ẩm.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó phần tạo ẩm cũng bao gồm, bên cạnh việc chỉ có chi tiết truyền động, thì còn có chi tiết trục vít trộn chuyên dụng bổ sung, và polyme không trộn lẫn tinh bột được bổ sung chỉ theo hướng xuôi của chi tiết trục vít trộn bổ sung của phần tạo ẩm.
7. Quy trình theo điểm 6, trong đó polyme được bổ sung ở dạng rắn.
8. Quy trình theo điểm 6 hoặc 7, trong đó polyme được bổ sung trước pha phân tán.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó độ dài tối thiểu của máy ép đùn là 44D.
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó chất dẻo hóa được chọn từ nước, glyxerol, sorbitol và glyxerol được oligome hóa và hỗn hợp mong muốn bất kỳ của các hợp chất này.
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó chất dẻo hóa bao gồm dung dịch sorbitol chứa nước với hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 5 đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 50%, cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 35%.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó dung dịch sorbitol chứa nước được tạo ra bằng cách hydro hóa dung dịch tinh bột được khử polyme không hoàn toàn mà vẫn chứa tỷ lệ đáng kể của ít nhất là 5% hợp chất có khối lượng phân tử cao hơn sorbitol, cụ thể tốt hơn là nhiều hơn 10%, cụ thể tốt hơn nữa là nhiều hơn 15%, tính trên hỗn hợp khan.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2 và 12, trong đó polyme bao gồm polyeste béo hoặc polyeste béo-thơm mà chứa 1,4-butandiol làm thành phần diol – tốt hơn là từ nguồn có thể tái tạo – và có thể phân hủy sinh học theo EN13432.

14. Hỗn hợp tinh bột có từ 39 đến 47% theo khối lượng hàm lượng tinh bột dẻo nhiệt, tính trên toàn bộ tinh bột khan và chất dẻo hóa khan, và có giá trị độ sáng L^* theo EN ISO 11664-4 / CIE 15:2004 cao hơn 75, có thể thu được bằng quy trình theo điểm từ 1 đến 13.

15. Hỗn hợp tinh bột theo điểm 14 và có giá trị độ sáng L^* theo EN ISO 11664-4 / CIE 15:2004 cao hơn 80, và có hàm lượng tetrahydrofuran (THF) dưới 5 ppm.

16. Hỗn hợp tinh bột chứa nguyên liệu có thể tái tạo với lượng trên 50%, tốt hơn là trên 60%, chứa:

i) từ 53 đến 61% theo khối lượng của polybutylen adipat-co-terephthalat (PBAT) và/hoặc polybutylen sebacat-co-terephthalat (PBSeT), tính trên 1,4-butandiol từ các nguồn có thể được tái tạo; và

ii) từ 39 đến 47% theo khối lượng của tinh bột dẻo nhiệt.

17. Hỗn hợp tinh bột chứa:

i) từ 45,4 đến 62,95% theo khối lượng của polybutylen adipat-co-terephthalat (PBAT) và/hoặc polybutylen sebacat-co-terephthalat (PBSeT), tính trên 1,4-butandiol từ các nguồn có thể được tái tạo; và

ii) từ 35 đến 47% theo khối lượng của tinh bột dẻo nhiệt;

iii) từ 2 đến 7% theo khối lượng của axit polylactic; và

iv) từ 0,05 đến 0,6% theo khối lượng của copolyme mà chứa các nhóm epoxy và dựa trên styren, acrylat và/hoặc metacrylat.

18. Hỗn hợp tinh bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 17, trong đó tinh bột được sử dụng bao gồm tinh bột ngô, tinh bột lúa mì hoặc tinh bột đậu.

19. Hỗn hợp tinh bột theo điểm 18, trong đó tinh bột được sử dụng là tinh bột ngô.