PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
309 864
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
C08L 67/06 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-326**
(22) Přihlášeno: **02.08.2022**
(40) Zveřejněno: **27.12.2023**
(Věstník č. 52/2023)
(47) Uděleno: **16.11.2023**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.12.2023**
(Věstník č. 52/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
PRZYBYSZ-ROMATOWSKA, Marta; HAPONIUK, Józef; FORMELA, Krzysztof. Reactive extrusion of biodegradable aliphatic polyesters in the presence of free-radical-initiators: A review. Polymer Degradation and Stability. Elsevier; 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109383, 01.10.2020, 2020, Vol. 182, No. 109383, p. 1-19, ISSN 1873-2321.
WO 9914268 A1.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D., Zlín, CZ
Ing. Dagmar Šašinková, Záhorovice, CZ
prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D., Zlín, Kudlov, CZ
(74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Ing. Dana Kreizlová, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

(54) Název vynálezu:
Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu

(57) Anotace:
Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu je připravitelný vytlačováním v mikroextrudéru a následným tvarováním produktu na fólii technologií lisování, přičemž směs pro vytlačování obsahuje kyselinu poly(3-hydroxy máselnou) a přídavek 0,25 až 2 d. hmotn. 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexanu na 100 d. hmotn. kyseliny. Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu má rychlost mineralizace/biodegradace v půdním prostředí v rozmezí 70 až 120 μg C/den. Podíl krystalické fáze u výše uvedeného materiálu činí s výhodou v rozmezí od 45 do 70 % hmotn., přičemž krystalická fáze obsahuje jak drobnosférolitické struktury, tak pseudosférolity.

CZ 309864 B6

Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu

Oblast techniky

Vynález se týká biodegradabilního materiálu na bázi kyseliny poly(3-hydroxymáselné) s nastavitelnou rychlostí rozkladu, určeného především pro výrobu jednorázových biologicky rozložitelných produktů s řízenou životností, jako jsou například podnosy, kelímky, talíře, příbory, květináče, kořenáče.

Dosavadní stav techniky

Biologicky odbouratelné polymery nabyly na významu díky rostoucímu zájmu naší společnosti o ekologii a udržitelný rozvoj.

Kyselina poly(3-hydroxymáselná) (PHB) patří mezi polyhydroxyalkanoáty, jedná se o polymer spadající do třídy polyesterů. Tento materiál je produkován řadou bakterií, mezi něž patří například *Cupriavidusnecator, Bacillus*, několik druhů *Pseudomonas*, nebo *Azotobacter*.

PHB je vysoce krystalický termoplastický polymer. Jako alifatický a 100% izotaktický stereoregulární polyester je PHB nerozpustný ve vodě. PHB vykazuje vysokou odolnost proti vlhkosti a má výborné bariérové vlastnosti vůči plynům, je opticky aktivní, piezoelektrický a biologicky odbouratelný. Tyto vlastnosti z něj činí perspektivní alternativu k plastům na ropné bázi. Nicméně, PHB podléhá rychlému biologickému rozkladu ve všech typech prostředí, což snižuje jeho aplikační potenciál, proto je snaha jeho biologický rozklad účelově řídit. Z tohoto důvodu byla rozsáhle studována příprava roubovaných nebo blokových kopolymerů, síťování, přídavky nízkomolekulárních i vysokomolekulárních polymerních modifikátorů, přídavky plastifikátorů, nukleačních činidel a různých mikro a nanovláken (YEO, Jayven Chee Chuan, et al. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. Materials Science and Engineering: C, 2018, 92: 1092-1116.).

Například práce Yoshie a kol. (2000) řeší možnost řízení biologického rozkladu PHB pomocí přídavku nízkomolekulárních přísad jako je dodekanol, kyselina laurová, tributyrin a trilaurin. Enzymatická degradace filmů směsí PHB a aditiv připravených lisováním za tepla byla zkoumána ve vodném roztoku PHB depolymerázy purifikované z *Alcaligenes faecalis* T1. Směsi vykazovaly degradovatelnost odlišnou od čistého PHB. Poměrně malé množství (1 % hmotn.) přísady působí jako akcelerátor enzymatické degradace PHB, zatímco větší množství (9 % hmotn.) přísady působí jako retardant. Všechny přísady zkoumané v této studii vykazovaly podobný trend. Zpomalovací účinek přísad pozorovaný u směsí PHB obsahujících 9 % hmotn. přísady je připisován migraci přísady na povrchu filmu. Přísady na povrchu zabraňují útoku enzymů na molekuly PHB. Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie směsí PHB/aditivum však poukázaly na špatnou mísitelnost testovaných aditiv s PHB, což je technologickou nevýhodou těchto řešení. (YOSHIE, Naoko, et al. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly (3-hydroxybutyrate). Polymer, 2000, 41.9: 3227-3234).

Dalším příkladem může být práce Chen a kol. (2003), která upozorňuje na možnost řízení biologického rozkladu pomocí roubování maleinanhydridu (MA) na PHB za použití benzoylperoxidu jako iniciátoru. V rámci této práce byly zkoumány účinky různých podmínek polymerace na stupeň roubování, včetně rozpouštědel, koncentrací monomeru a iniciátoru, reakční teploty a času. Koncentrace monomeru a iniciátoru hrály důležitou roli při roubované kopolymerizaci a stupeň roubování mohl být řízen v rozsahu od 0,2 do 0,85 % změnou reakčních podmínek. Krystalizační chování a tepelná stabilita PHB a maleinovaného PHB byly studovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, širokoúhlové rentgenové difrakce, optické

mikroskopie a termogravimetrické analýzy. Výsledky ukázaly, že po naroubování MA se krystalizační chování PHB zjevně změnilo. Se zvyšujícím se stupněm roubování se pruhovaná textura sférolitů stala zřetelnější a uspořádanější. Kromě toho byla tepelná stabilita maleinovaného PHB zjevně zlepšena ve srovnání s čistou PHB. Teplota jeho tepelného rozkladu se zvýšila asi o 20 °C. Avšak zavedením skupiny MA došlo k razantnímu zvýšení rychlosti biologického rozkladu PHB v důsledku radikálově indukovaného štěpení řetězce PHB. (CHEN, Cheng, et al. Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate). Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88.3: 659-668.)

Jako příklad lze uvést také práci Wada, Y a kol. (2006), kteří navrhují využití radiační techniky pro chemickou modifikaci PHB roubováním kyseliny akrylové (AAc). Nicméně, aby bylo možné řídit biologický rozklad, je podle autorů nezbytně nutné následné tepelné zpracování (lisování) připraveného kopolymeru PHB-g-AAC, což je nevýhodou tohoto postupu. (WADA, Yuki, et al. Control of biodegradability of poly(3-hydroxybutyric acid) film with grafting acrylic acid and thermal remolding. Journal of applied polymer science, 2006, 101.6: 3856-3861.)

Dále je možno zmínit chemickou modifikaci PHB organickými peroxidy, jako je dikumylperoxid (DCP), benzoylperoxid (BPO) a lauroylperoxid (LPO) (PRZYBYSZ-ROMATOWSKA, Marta, et al. Reactive extrusion of biodegradable aliphatic polyesters in the presence of free-radical-initiators: A review. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182: 109383) nebo reaktivní modifikací PHB pomocí DCP a multifunkčního koagentu traillyl trimesteru (TAM) (KOLAHCHI, Ahmad Rezaei, et al. Chain extended poly(3-hydroxybutyrate) with improved rheological properties and thermal stability, through reactive modification in the melt state. Polymer degradation and stability, 2015, 121: 222-229).

Dokument WO 9914268 A1, 1999-03-25 řeší základní technologické parametry tepelného zpracování síťovaných PHA při výrobě PHA povlaků, filmů a výlisků. Kompozice síťovaných PHA jsou vyráběny podle dokumentu WO 9914268 A1 tavením PHA v přítomnosti nízkých hladin iniciátorů volných radikálů za podmínek uvedených v tomto dokumentu (viz příklad 1 a 2). Tento dokument tak řeší síťované PHA, jejichž postup přípravy i finální vlastnosti neumožňují dosažení řízené rychlosti rozkladu. V příkladu 1 je autory dokumentu specifikován PHA – komerční produkt Biopol (Monsanto company). Jedná se o polyhydroxybutyrát-*ko*-valerát obsahující 8 % valerátu, což je z pohledu chemických interakcí probíhajících při zpracování jednotlivých komponent čistá kyselina poly(3-hydroxymáselná). Nevýhodu představuje skutečnost, že dle příkladů prezentovaných v dokumentu se jedná o síťování dikumylperoxidem.

Výše uvedené modifikace PHB popsané ve zmiňovaných dokumentech, vykazují některé nedostatky:

- chemická nekompatibilita, tj. špatná mezifázová adheze a separace fází PHB a dalších přísad, která brání mísení a vzniku kvalitní polymerní směsi; Yoshie a kol. (2000);
- migrace některých typů přísad na povrch materiálu; Yoshie a kol. (2000);
- technika roubování často vede k nežádoucímu zvýšení rychlosti biologického rozkladu v důsledku radikálově indukovaného štěpení řetězce PHB; Chen a kol. (2003), Wada a kol. (2006);
- v některých případech vede chemická modifikace k nežádoucímu potlačení biologického rozkladu a míra biologického rozkladu pak velmi často nedosahuje obecně požadovaných hodnot mineralizace dle mezinárodních norem ISO 9408 (2000), ISO 14855 (2012), ISO 17556 (2019), ISO 19679 (2018) a dalších; JAIN, Roopesh; TIWARI, Archana. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2015, 13.1: 1 až 5.; RIBBA, Laura, et al.

Biodegradable plastics in aquatic ecosystems: latest findings, research gaps, and recommendations. Environmental Research Letters, 2022, 17.3: 033003;

- aplikace některých specifických technik přípravy např. radiačních technik v plastikářském průmyslu není příliš rozšířená, neboť vyžadují speciální drahé zařízení, často se jedná o vysokoenergetické procesy a pro finalizaci produktu jsou nezbytné další zpracovatelské procesy; Przybysz-Romatowska a kol. (2020). Autoři ve své přehledové práci diskutují hlavní výhody a nevýhody související s reaktivní extruzí PHAs a jejich směsí v přítomnosti radikálových iniciátorů z pohledu technologicko-zpracovatelských vlastností. V souvislosti s čistou kyselinou poly(3-hydroxymáselnou) byly doposud publikovány pouze práce využívající jako iniciátor volných radikálů dikumylperoxid (DCP), což tato přehledová studie potvrzuje;

- aplikace některých organických peroxidů, jako např. DCP v praxi je rovněž diskutabilní, neboť se jedná o velmi nestabilní chemické činidlo; LU, Kai-Tai, et al. Investigation of the decomposition reaction and dust explosion characteristics of crystalline dicumyl peroxide. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88.5: 356 až 365. Stejně tak v dokumentu WO 9914268 A1, který je rovněž postaven na síťování DCP, není řešena problematika modifikace nadmolekulární struktury, resp. morfologie krystalické fáze v souvislosti s mikrobiální degradací čisté kyseliny poly(3-hydroxymáselné).

Dosud známé modifikace PHB jsou přitom řešeny specificky pro jednotlivé materiály jak z pohledu celkového složení, tak postupu přípravy i finálních vlastností. Nejsou známé biodegradabilní materiály na bázi takové kombinace PHB s dalšími složkami, která by umožnila nastavení rychlosti biologického rozkladu v intervalu požadovaném u výše uvedených nejrozšířenějších aplikací.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody modifikací materiálů na bázi PHB do značné míry odstraňuje biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že materiál je připravitelný vytlačováním v mikroextrudéru a následným tvarováním produktu na fólii technologií lisování, přičemž směs pro vytlačování obsahuje kyselinu poly(3-hydroxymáselnou) a přídavek 0,25 až 2 d. hmotn. 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexanu na 100 d. hmotn. této kyseliny.

Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu podle vynálezu má s výhodou rychlost mineralizace/biodegradace v půdním prostředí v rozmezí 70 až 120 μg C/den. Podíl krystalické fáze u biodegradabilního materiálu podle vynálezu je s výhodou v rozmezí od 45 do 70 % hmotn., přičemž krystalická fáze obsahuje jak drobnosférolitické struktury, tak pseudosférolity.

Materiál podle vynálezu je chemicky modifikován pro dosažení specifické morfologie krystalické fáze a nízkého stupně krystalinity, což obojí ovlivňuje rychlost jeho rozkladu.

Biologická rozložitelnost PHB je v základním měřítku odrazem nejen jeho chemické struktury, ale také molekulové a nadmolekulární struktury, která souvisí s uspořádáním makromolekul vůči sobě navzájem. V případě PHB mají vysoká krystalinita a stereoregularita spolu s nízkou rychlostí krystalizace za následek tvorbu sférolitických útvarů při procesu zpracování, přičemž velikost prstencových sférolitů se může lišit ve velkém rozsahu, od několika mikronů až po jeden milimetr, v závislosti na čistotě PHB, přísadách a úpravách. V rámci výzkumu účinků nadmolekulární struktury, resp. morfologie krystalické fáze na mikrobiální degradaci PHB bylo zjištěno, že vývoj krystalinity má vliv na rychlost mikrobiální degradace PHB, přičemž krystalová struktura PHB ovlivňuje fyziologické chování PHB degradujících bakterií.

K řízenému nastavení biologické rozložitelnosti podle vynálezu je využito vlivu nadmolekulární struktury, resp. morfologie krystalické fáze na rychlost biologického rozkladu.

Hlavní výhodou řešení podle vynálezu je skutečnost, že přídavek organického peroxidu 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexanu (DBPH) umožňuje řídit morfologii krystalické fáze, neboť při tepelném rozkladu DBPH vznikají volné radikály RO•, které reagují s vodíkovými skupinami přítomnými v polymerním řetězci. To vede k restrukturalizaci polymerního řetězce, která má za následek změnu morfologie a v neposlední řadě i krystalinity PHB.

Klíčovou výhodou vynálezu je tedy skutečnost, že změna hmotnostního poměru mezi PHB a DBPH umožňuje laditelnost rychlosti biologického rozkladu.

Další výhodou řešení podle vynálezu je skutečnost, že DBPH je komerčně dostupný organický peroxid ze skupiny tzv. luperoxidů, který je v plastikářské praxi obecně známým reakčním činidlem.

Výhodou vynálezu je také jednoduchost a ekonomická nenáročnost výroby biodegradabilního materiálu, ke které lze využít stávajících technologických zařízení.

Příklady uskutečnění vynálezu

Biodegradabilní materiál byl při ověřování vynálezu připraven z PHB s číselně střední relativní molekulovou hmotností M_n 121 400 g.mol^{-1}, hmotnostně střední relativní molekulovou hmotností M_w 466 500 g.mol^{-1} a polydisperzním indexem 3,8. K tomuto PHB byl přidán 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexan (DBPH) v množství odpovídajícím 0,25 až 2 d. hmotn. na 100 d. hmotn. PBH. Takto připravené biodegradabilní materiály vykazovaly různou morfologii krystalické fáze od drobnosférolitických struktur až po pseudosférolity v závislosti na obsahu DBPH. Obsah krystalické fáze biodegradabilních materiálů se dle obsahu DBPH pohyboval v rozsahu od 45 až 70 %. V závislosti na tom se měnila i rychlost rozkladu materiálu. Tyto závěry byly potvrzeny pomocí laboratorně provedených analýz – rentgenová difrakce (XRD), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), polarizační optická mikroskopie (POM), biodegradační respirometrické testy, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a dalších.

Příklad 1

7 g práškového PHB bylo souběžně s 17,5 mg DBPH (0,25 d. hmotn DBPH na 100 d. hmotn. PHB) dávkováno do násypky mikroextrudéru, a to tak, aby nedošlo k ulpívání DBPH na povrchu pístu. Teplota při extruzi byla 185 °C, rychlost šneku byla 50 otáček/min, doba extruze 2 min. Extruze probíhala v N_2 atmosféře. Ze vzniklého extrudátu byla poté připravena technikou lisování PHB fólie o tloušťce 100 μm. Materiál měl následující vlastnosti:

- doba lagové fáze biologického rozkladu v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) < 8 dnů;
- rychlost mineralizace v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) 120 μgC/den;
- poločas biologického rozpadu < 3 měsíce;
- DSC analýza – obsah krystalické fáze 68 %, teplota tání 166 °C;
- POM analýza – neuspořádaný heterogenní systém s pseudosférolitickou strukturou obsahující mikrozóny s drobnosférolitickou strukturou.

Příklad 2

7 g práškového PHB bylo souběžně s 35 mg DBPH (0,5 d. hmotn. DBPH na 100 d. hmotn. PHB) dávkováno do násypky mikroextrudéru, a to tak, aby nedošlo k ulpívání DBPH na povrchu pístu. Z extrudátu připraveného za stejných podmínek jako v příkladu 1 byla poté připravena technikou lisování PHB fólie o tloušťce 100 μm. Materiál měl následující vlastnosti:

- doba lagové fáze biologického rozkladu v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) < 8 dnů;
- rychlost mineralizace v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) 75 μgC/den;
- poločas biologického rozpadu 5 měsíců;
- DSC analýza – obsah krystalické fáze 68 %, teplota tání 165 °C;
- POM analýza – pseudosférolitická struktura.

Příklad 3

7 g práškového PHB bylo souběžně se 70 mg DBPH (1 d. hmotn DBPH na 100 d. hmotn. PHB) dávkováno do násypky mikroextrudéru, a to tak, aby nedošlo k ulpívání DBPH na povrchu pístu. Z extrudátu připraveného za stejných podmínek jako v příkladu 1 byla poté připravena technikou lisování PHB fólie o tloušťce 100 μm. Materiál měl následující vlastnosti:

- doba lagové fáze biologického rozkladu v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) < 8 dnů;
- rychlost mineralizace v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) byla 98 μgC/den;
- poločas biologického rozpadu 4 měsíce;
- DSC analýza – krystalinita 67 %, teplota tání 164 °C;
- POM analýza – uspořádaný heterogenní systém obsahující zóny s pseudosférolitickou strukturou.

Příklad 4

7 g práškového PHB bylo souběžně se 140 mg DBPH (2 d. hmotn. DBPH na 100 d. hmotn. PHB) dávkováno do násypky mikroextrudéru, a to tak, aby nedošlo k ulpívání DBPH na povrchu pístu. Z extrudátu připraveného za stejných podmínek jako v příkladu 1 byla poté připravena technikou lisování PHB fólie o tloušťce 100 μm. Materiál měl následující vlastnosti:

- doba lagové fáze biologického rozkladu v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) < 8 dnů;
- rychlost mineralizace v půdním prostředí (25 °C, 50% vlhkost) byla 110 μgC/den;
- poločas biologického rozpadu 3,5 měsíce;
- DSC analýza – krystalinita 45 %, teplota tání 164 °C;
- POM analýza – sférolity ani pseudosférolitická struktura nebyly identifikovány.

Průmyslová využitelnost

Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí biologického rozkladu podle vynálezu lze využít pro výrobu biologicky rozložitelných produktů pro aplikace v zemědělství a zahradnictví, jako jsou například květináče, kořenáče, nebo při výrobě jednorázových produktů denní potřeby, jako jsou podnosy, kelímky, talíře, příbory a jiné.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu, připravitelný vytlačováním v mikroextrudéru a následným tvarováním produktu na fólii technologií lisování, přičemž směs pro vytlačování obsahuje kyselinu poly(3-hydroxymáselnou) a přídavek 0,25 až 2 d. hmotn. 2,5-dimethyl-2,5-di(*terc*-butylperoxy)hexanu na 100 d. hmotn. této kyseliny.

2. Biodegradabilní materiál podle nároku 1, s tím, že rychlost jeho biodegradace v půdním prostředí je v rozmezí 70 až 120 μg C/den.

3. Biodegradabilní materiál podle nároku 1, který má podíl krystalické fáze v rozmezí od 45 do 70 % hmotn., přičemž krystalická fáze obsahuje jak drobnosférolitické struktury, tak pseudosférolity.