NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **308957** (13) B1

(51) Int Cl[7] D 01 F 6/62

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19942036	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1993.09.30, PCT/US93/09308
(22) Inng. dag	1994.06.01	(85) Videreføringsdag	1994.06.01
(24) Løpedag	1993.09.30	(30) Prioritet	1992.10.02, US, 955690
(41) Alm. tilgj.	1994.07.29		1993.06.02, US, 71590
(45) Meddelt dato	2000.11.20		

(71) Patenthaver Cargill Inc, 15407 McGinty Road, Wayzata, MN 55391-2399, US
(72) Oppfinner Patrick Richard Gruber, St. Paul, MN, US
Jeffrey John Kolstad, Wayzata, MN, US
Christopher M. Ryan, Dayton, MN, US
(74) Fullmektig Onsagers AS, 0103 Oslo

(54) Benevnelse **Et smeltestabilt laktidpolymerstoff og fremgangsmåte til fremstilling derav, samt bleie og komposterbar sekk fremstillt derav**

(56) Anførte publikasjoner GB 1048088, EP B 318567, EP A 314245

(57) Sammendrag

Ikke-vevd stoff omfattende en laktidpolymer. Laktidpolymeren omfatter et stort antall polylaktid polymerkjeder, restlaktid i en konsentrasjon på mindre enn ca. 2% og vann i en konsentrasjon på mindre enn ca. 2000 deler pr. million. Det er også beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av et ikke-vevd stoff med laktidpolymerblandingen.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører stoffer omfattende en smeltestabil, bionedbrytbar laktidpolymerblanding og en fremgangsmåte for fremstilling av slike stoffer fra en smeltestabil, bionedbrytbar laktidpolymer, samt bleie og komposterbar sekk fremstilt av stoffet.

Behovet for anvendelsen av stoffer, særlig ikke-vevde stoffer, har øket kolossalt i senere år. Fremstillingen av ikke-vevede valsevarer ble anslått til 2,5 milliarder pund i 1992. Ikke-vevde stoffer blir for tiden anvendt til ytterdekke, mellomfor, kluter, bæreplater, konstruksjon av møbler og sengeutstyr, filtrering, utstyr, isolering, produkter for opprensing av oljesøl, kabelisolasjonsprodukter, hospital-forheng og -frakker, batteriseparatorer, konstruksjon av ytterklær, bleier og produkter for kvinnelig hygiene.

Det er i grunn tre forskjellige produksjonsindustrier som fremstiller stoffer slik som ikke-vevde stoffer; tekstil-, papir- og ekstruderingsindustrien. Tekstil-industrien river opp, karder eller utformer aerodynamisk tekstilfibre til orienterte vever. Papirindustrien anvender teknologi for omdanning av tørr lagt masse og fuktig lagte papirsystemer til ikke-vevede stoffer. Ekstruderingsindustrien anvender iallfal tre fremgangsmåter for fremstilling av ikke-vevede stoffer, nemlig spinnebindings-, smelteblåse- og porøsfilmmetoden. Smelteblåsemetoden omfatter ekstrudering av en termoplastisk harpiks gjennom et nåltynt munnstykke, eksponering av den ekstruderte fiber for en strøm av varm luft og avsetting av den "blåste" fiber på et transportbelte. Disse fibre er vilkårlig orientert slik at de danner en vev. Spinnebindingsmetoden anvender også et nåltynt munnstykke, men orienterer eller adskiller fibrene i en viss grad. Den porøse filmmetode anvender både spalte- og ringformede munnstykker. I en fremgangsmåte blir det ekstrudert en folie som blir trukket slik at det foregår fiberdannelse, og resultatet blir et nettlignende stoff.

Et problem i forbindelse med nåværende stoffmaterialer er at resirkulering av gjenstandene som inneholder stoffene, som f.eks. ikke-vevede stoffer, vanligvis ikke er kostnadseffektiv. Dessuten vil kasting av avfall vanligvis medføre at det dannes ikke-nedbrytbart avfall. Et slående eksempel er kasting av bleier. Engangsbleier er svært avhengig av anvendelse av ikke-vevede stoffer i sin konstruksjon. Millioner av bleier blir kastet hvert år. Disse engangsbleier ender opp i søppelfyllinger eller kompost. Den jevne mann blir stadig mer oppbragt over bleier som ikke er konstruert av bionedbrytbart materiale. For å gi et svar på publikums bekymring for miljøet har bleieprodusentene gått over til å anvende bionedbrytbare materialer i sine bleier. For tiden lages bionedbrytbare materialer fra stivelsebaserte polymerer, polykaprolaktoner, polyvinylalkoholer, og polyhydroksybutyrat-valerat-kopolymerer er tatt i betraktning for flere forskjellige

anvendelser i engangsartikkelmarkedet. Opptil i dag er det imidlertid ikke laget noe tilfredsstillende stoff av et bionedbrytbart materiale som har egenskaper som kan tilfredsstille de nåværende krav til ikke-vevde stoffer.

Selv om de ikke blir antatt å være kjent som en forløper for stoffer som ikke-vevde stoffer, er anvendelsen av melkesyre og laktid for fremstilling av en bionedbrytbar polymer kjent i den medisinske industri. Som beskrevet av Nieuwenhuis et al. (US patent nr. 5053485), er slike polymerer blitt anvendt for fremstilling av bionedbrytbare suturer, klemmer, benflater og biologisk aktivt kontrollerte avgivelsesanordninger. Fremgangsmåter utviklet for fremstilling av polymerer for anvendelse i den medisinske industri har inkorporert teknikker som gir respons på behovet for høy renhet og bioforlikelighet i sluttproduktet. Disse fremgangsmåter ble utformet for fremstilling av små volumer av høyprisede produkter, med mindre vekt på fremstillingskostnader og utbytte.

For å tilfredsstille fremtidige behov for bionedbrytbare emballasjematerialer har andre foresatt seg å optimalisere fremstillingssystemer for laktidpolymer. Gruber et al. (US patent nr. 5142023) beskriver en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av laktidpolymerer med kontrollert optisk renhet fra melkesyre, og som har fysiske egenskaper som egner seg for erstatning av nåværende petrokjemisk baserte polymerer.

Vanligvis vil produsenter av polymerer som anvender fremgangsmåter slik som dem beskrevet av Gruber et al., omdanne råmaterialmonomerer til polymerperler, harpikser eller andre pelleterte eller pulverprodukter. Polymeren i denne form kan så selges til sluttbrukeren som omdanner, dvs. ekstruderer, blåseformer, støper filmer, blåser filmer, termoformer, trykkstøper eller fiberspinner polymeren ved forhøyet temperatur under dannelse av nyttige gjenstander. Fremgangsmåtene ovenfor blir kollektivt referert til som smeltebearbeiding. Polymerer fremstilt ved fremgangsmåter som de beskrevet av Gruber et al., og som skal selges kommersielt som perler, harpikser, pulvere eller andre ikke-ferdige former av faste stoffer blir vanligvis referert til kollektivt som polymerharpikser.

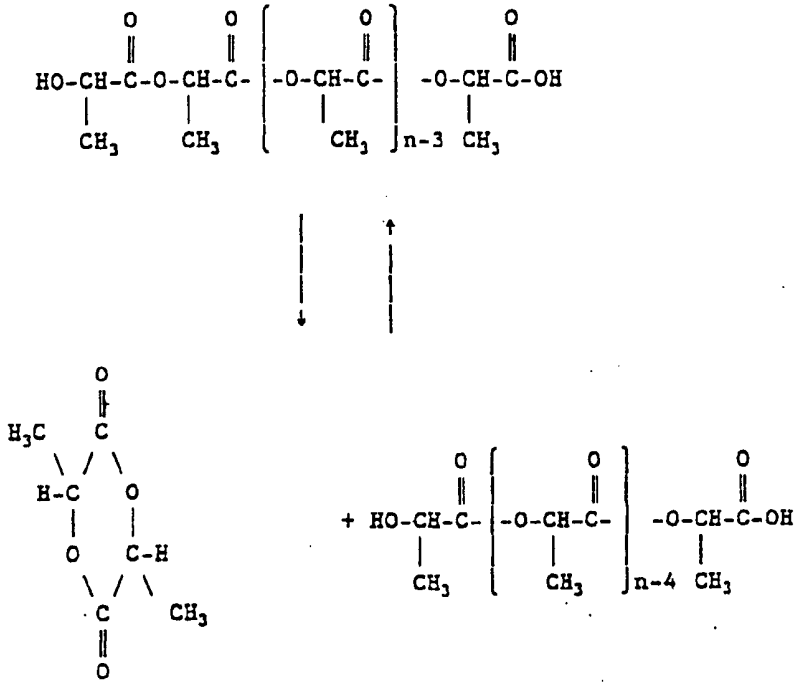
Det blir antatt at det før den foreliggende oppfinnelse ikke har vært noen beskrivelse av en kombinasjon av krav til sammensetningskontroll og smeltestabilitet som vil føre til fremstilling av kommersielt levedyktige ikke-vevede stoffer av laktidpolymer.

Det er generelt kjent at laktidpolymerer eller polylaktid er ustabile. Begrepet ustabilitet er både negative og positive trekk. Et positivt trekk er bionedbrytningen eller former av nedbrytning som foregår når laktidpolymerer eller gjenstander fremstilt av laktidpolymerer blir kastet eller kompostert etter at de har fullført sitt

nyttige liv. Et negativt trekk ved slik ustabilitet er nedbrytningen av laktidpolymerer under bearbeiding ved forhøyet temperatur, som f.eks. under smeltebearbeiding av sluttbrukerkjøpere av polymerharpikser. De samme egenskaper som gjør laktidpolymerer ønskelige som erstatning for ikke-nedbrytbare petrokjemiske polymerer, skaper således også uønskede effekter under bearbeiding som må overvinnes.

Nedbrytning av laktidpolymerer ved forhøyet temperatur har vært emne for flere studier, omfattende: I. C. McNeill og H. A. Leiper, Polymer Degradation and Stability, vol. 11, pp. 267-285 (1985); I. C. McNeill og H. A. Leiper, Polymer Degradation and Stability, vol. 11, pp. 309-326 (1985); M. C. Gupta og V. G. Deshmukh, Colloid & Polymer Science, vol. 260, pp. 308-311 (1982); M. C. Gupta og V. G. Deshmukh, Colloid & Polymer Science, vol. 260, pp. 514-517 (1982); Ingo Luderwald, Dev. Polymer Degradation, vol. 2, pp. 77-98 (1979); Domenico Garozzo, Mario Giuffrida, og Giorgio Montaudo, Macromolecules, vol. 19, pp. 1643-1649 (1986); og K. Jamshidi, S. H. Hyon og Y. Ikada, Polymer, vol 29, pp. 2229-2234 (1988).

Det er kjent at laktidpolymerer har et likevektsforhold med laktid som representert ved reaksjonen nedenfor:



Det er ikke oppnådd enighet om hva som er de viktigste nedbrytningsmekanismene ved forhøyet bearbeidingstemperatur. En av de foreslåtte reaksjonsmekanismer omfatter omsetning av en hydroksylendegruppe i en "back-biting"-reaksjon under dannelse av laktid. Denne likevektsomsetning er illustrert ovenfor. Andre foreslåtte reaksjonsmekanismer omfatter: reaksjon av hydroksylendegruppen i en "back-biting"-reaksjon under dannelse av cykliske oligomerer, kjedekapping ved hydrolyse av esterbindinger, en intramolekylær beta-elimineringsreaksjon som frembringer en ny syreendegruppe og en umettet karbon-karbonbinding, og radikale kjededekomponeringsreaksjoner. Uansett den eller de involverte mekanismer, vil det faktum at det foregår betydelig nedbrytning ved forhøyet temperatur, slik som de som anvendes av smeltebearbeidere, skaper en hindring for anvendelse av laktidpolymerer som erstatning for petrokjemiskbaserte polymerer. Det er åpenbart at nedbrytning av polymeren under smeltebearbeiding må reduseres til en kommersielt akseptabel hastighet, samtidig som polymeren beholder bionedbrytnings- eller komposterbarhetsegenskapene som gjør den så ønskelig. Det blir antatt at man ikke har forsøkt å løse dette problem før utviklingene beskrevet heri.

Som angitt ovenfor er polylaktider blitt fremstilt tidligere, men først og fremst for anvendelse i medisinske anordninger. Disse polymerer har bionedbrytbarhet, men også et sterkere krav til å være bioresoberbare eller bioforlikelige. Som beskrevet av M. Vert, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol. 166-167, pp. 155-168 (1989), "Anvendelsen av additiver er utelukket fordi de lett kan lutes ut i kroppsvæsker og deretter anerkjennes som toksiske, eller i allefall kan de være kilde til rask aldring med tap av de egenskaper som motiverte deres anvendelse. Derfor er det mye mer egnet å oppnå egenskapsjustering ved hjelp av kjemiske eller fysiske strukturfaktorer, selv om aldring fremdeles er et problem". Arbeidet tok således sikte på det bioresorberbare eller bioforlikelige marked fokusert på polylaktid og blandinger som ikke innbefattet noen som helst additiver.

Andre beskrivelser på det medisinske området omfatter Nieuwenhuis (Europeisk patent nr. 0314245), Nieuwenhuis (US patent nr. 5053485), Eitenmuller (US patent nr. 5108399), Shinoda (US patent nr. 5041529), Fouty (Kanadisk patent nr. 808731 og 923245), Schneider (Kanadisk patent nr. 863673), og Nakamura et al., Bio. Materials and Clinical Applications, vol. 7, p. 759 (1987). I det medisinske spesialitetsmarked med høye priser og lavt volum kan man, som beskrevet i disse referanser, gi polylaktid eller laktidpolymerer og kopolymerer de nødvendige fysiske egenskaper ved å danne laktid av svært høy renhet ved hjelp av slike metoder som løsningsmiddelekstraksjon eller omkrystallisering etterfulgt av polymerisering. Den polymer som dannes av dette laktid med høy renhet er et produkt med svært høy molekylvekt som vil beholde sine fysiske egenskaper selv om det foregår betydelig nedbrytning og molekylvekten synker betydelig under

bearbeidingen. Polymeren kan også felles ut fra et løsningsmiddel for å fjerne restmonomer og katalysatorer. Alle disse behandlinger gir stabilitet til polymeren, men klart til høye kostnader som ikke ville la seg gjennomføre for laktidpolymer-blandinger som skal anvendes til erstatning for billige petrokjemisk baserte polymerer ved fremstilling av ikke-vevde produkter.

Dessuten er det velkjent at en økning i molkylvekten vanligvis resulterer i en økning i polymerens viskositet. En viskositet som er altfor høy kan forhindre smeltebearbeiding av polymeren pga. fysiske/mekaniske begrensninger av smeltebearbeidingsutstyret. Smeltebearbeiding av høyere molekylære polymerer krever vanligvis anvendelse av økt temperatur for å redusere viskositeten tilstrekkelig til at bearbeidingen kan foregå. Det er imidlertid en øvre grense for den temperatur som anvendes under bearbeidingen. Økt temperatur vil øke nedbrytningen av laktidpolymeren, som de tidligere siterte studier åpenbarer.

Jamshidi et al., Polymer, vol. 29, pp. 2229-2234 (1988) beskriver at glasstemperaturen for en laktidpolymer, T_g, flater ut ved 57°C for polylaktid som har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på mer enn 10000. Det er også beskrevet at smeltepunktet, T_m, for poly-L-laktid flater ut ved 184°C for semikrystallinske laktidpolymerer med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 70000 eller høyere. Dette viser at ved en relativt lav molekylvekt vil iallfall noen fysiske egenskaper for laktidpolymerer flate ut og holde seg konstante. Sinclair et al. (US patent nr. 5180765) beskriver anvendelsen av restmonomer, melkesyre eller melkesyre-oligomerer til plastifisering av polylaktidpolymerer, med et innhold av plastifiseringsmiddel på 2-60%. Loomis (US patent nr. 5076983) beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av en selvbærende film hvori oligomerene av hydroksysyrer blir anvendt som plastifiseringsmidler. Loomis og Sinclair et al. beskriver at anvendelsen av et plastifiseringsmiddel som f.eks. laktid eller melkesyre er gunstig for fremstilling av mere fleksible materialer som blir ansett for å være å foretrekke. Sinclair et al. beskriver imidlertid at restmonomer kan avsette seg på valsene under bearbeidingen. Loomis anerkjenner også at et altfor høyt innhold av plastifiseringsmiddel kan forårsake ujevnheter i filmer og kan skilles ut og klebe til og føre til begroing av bearbeidingsutstyr. Plastifisering som anbefalt kan således negativt påvirke smeltebearbeidbarheten ved visse anvendelser.

Følgelig er det behov for en laktidpolymerblanding som er smeltestabil under de forhøyede temperaturer som er vanlige for å smeltebearbeide harpikser ved fremstilling av stoffer som f.eks. ikke-vevde stoffer. Den nødvendige smeltestabile polymerblanding må også ha tilstrekkelig komposterbarhet eller nedbrytbarhet etter sin nyttige levetid som stoff. Dessuten må den smeltestabile polymer være bearbeidbar i eksisterende smeltebearbeidingsutstyr, ved å ha tilstrekkelig lav

viskositet ved smeltebearbeidingstemperaturer, samtidig som polymernedbrytning og laktiddannelse holder seg under et punkt for betydelig nedbrytning og ikke forårsaker altfor mye beleggdannelse på bearbeidingsutstyr. Videre må polymerlaktidet beholde sin molekylvekt, viskositet og andre fysiske egenskaper innenfor et kommersielt aksepterbart nivå gjennom hele stoffremstillingsprosessen. Det vil dessuten bli forstått at det også er behov for en fremgangsmåte for fremstilling av stoffer slik som ikke-vevde stoffer.

Det er derfor en hensikt med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe stoffer uten ovennevnte ulemper og fremgangsmåte til fremstilling derav.

Dette er oppnådd ved foreliggende oppfinnelse, kjennetegnet ved det som fremgår av de vedlagte krav.

Den foreliggende oppfinnelsen tar sikte på ovennevnte behov såvel som andre problemer i forbindelse med eksisterende laktidpolymerblandinger og fremstillingsfremgangsmåter. Den foreliggende oppfinnelse tilbyr også ytterligere fordeler sammenlignet med tidligere teknologi, og løser andre problemer i forbindelse dermed.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes et stoff, slik som et ikke-vevd stoff, omfattende polylaktidfibre. En første porsjon av fiberne omfatter en smeltestabil laktidpolymerblanding omfattende: polylaktidkjeder med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på minst 10000, og fortrinnsvis fra 10000 til 300000; laktid i en konsentrasjon på mindre enn 2 vekt%; og eventuelt vann i en konsentrasjon på mindre enn 2000 ppm. Det tilveiebringes også en fremgangsmåte for fremstilling av stoffet. For hensikten med den foreliggende oppfinnelse kan stoffet fremstilles ved et hvilket som helst antall fremgangsmåter, og skal ikke begrenses av noen særlig fremgangsmåte.

Eventuelt kan det tilsettes stabiliseringsmidler i form av antioksidanter og vannfjerningsmidler. Dessuten kan det tilsettes plastifiseringsmidler, kjernedannelsesmidler og/eller antiblokkeringsmidler. Det resulterende stoff er bionedbrytbart og kan kastes som avfall på en miljømessig forsvarlig måte.

Polylaktid er et polymermateriale som tilbyr unike fordeler som fiber for ikke-vevde stoffer ikke bare i bionedbrytbar forstand, men også i fremstillingsfremgangsmåten.

Polylaktid tilbyr fordeler ved dannelsen av det ikke-vevde stoff i en smelteekstruderingsfremgangsmåte. Et problem som en av og til støter på ved ekstrudering av fibre til et ikke-vevd nettmateriale er dårlig adhesjon av fibrene til hverandre ved avkjøling. To egenskaper ved polylaktider gir seg selv til økt

adhesjon: lav viskositet og høy polaritet. Mekanisk adhesjon, gjensidig låsing av fibre i sammenfallende punkter, vil øke ettersom viskositeten avtar. En fordel med polylaktid er at viskositeten egner seg godt til fiberdannelse. Polylaktid fibre hefter således godt til hverandre, hvilket resulterer i en vev med økt styrke. Fordi overflaten er typisk polar for de fleste fibre vil den høye polaritet av polylaktidet også gi mange dipol-dipol interaksjoner, hvilket også resulterer i økt adhesjon.

I smelteblåsefremgangsmåter vil fiberne ifølge den foreliggende oppfinnelse ha liten diameter som er gunstig for mange anvendelser. De foreliggende fibre kan ha en diameter på mindre enn 5 μm.

Fibrene i en ikke-vevd nettstruktur ifølge den foreliggende oppfinnelse er overlegne sammenlignet med typiske ikke-vevde nettstrukturer av polypropylen for bleiekonstruksjon. Den typiske konstruksjon av en bleie omfatter en ytre, vann-ugjennomtrengelig bakfolie, et midtre absorberende sjikt og et innersjikt som er i kontakt med bleiebrukeren. Innersjiktet blir typisk laget av et mykt, ikke-vevd materiale som f.eks. et polypropylen ikke-vevd nettmateriale. Polypropylen må imidlertid pga. sin lave polaritet overflatemodifiseres slik at urin passerer gjennom innersjiktet istedenfor å støtes tilbake. En signifikant fordel ifølge den foreliggende oppfinnelse er at polariteten av polylaktidet (uten overflatebehandling) er ideelt egnet, slik at urin lett passerer gjennom den ikke-vevde nettstruktur, uten å bli absorbert av sjiktet. Polylaktidveven ifølge den foreliggende oppfinnelse er således et overlegent innersjikt for bleiekonstruksjon. Den foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i inkontinensprodukter og produkter for kvinnelig hygiene.

Et stoff, slik som et ikke-vevd stoff ifølge den foreliggende oppfinnelse, kan også anvendes til emballasjen- og sekkeoperasjoner. Matvareemballering som ikke krever vanntett emballasje men krever pusteevne, er et eksempel på en anvendelse av den foreliggende oppfinnelse. Sekker som f.eks. løv- eller hagesekker kan også lages av et ikke-vevd stoff ifølge den foreliggende oppfinnelse. Stoffet er porøst slik at det tillater at det kan komme luft inn i sekken for å begynne å dekomponere bladene. Dette er fordelaktig sammenlignet med nåværende løvsekker, som ikke tillater luften å trenge inn i mellomrommene mellom bladene. Dessuten vil det foreliggende ikke-vevde stoff, når det anvendes som løvsekk, dekomponere sammen med bladene og således minimalisere den skadelige miljømessige virkning av løvsekkene.

Polylaktid lar seg bearbeide ved lavere temperaturerer som tillater ekstrudering av fibrene ved lavere temperaturer enn tradisjonelle polymerer. Dette fører til kostnadsbesparelser for produsenten, fordi ekstruderingsutstyret ikke vil kreve så mye kraft når det kjøres ved lavere temperaturer. Det er også økt sikkerhet i forbindelse med lavere temperaturer.

En betydelig fordel ved polylaktid sammenlignet med mange stoffer som anvendes i dag som f.eks. polypropylen, er dets bionedbrytbarhet. Den fortsatte utarming av områder for søppelfylling og problemene i forbindelse med brenning av avfall, har ført til behovet for utvikling av et virkelig bionedbrytbart stoff for anvendelse som erstatning for ikke-bionedbrytbare eller delvis bionedbrytbare petrokjemisk baserte ikke-vevde stoffer. Dessuten blir et polylaktid ikke-vevd stoff, i motsetning til andre bionedbrytbare polymerer, antatt ikke å underholde mikrobevekst. Stivelse eller andre bionedbrytbare polymerer vil, når de utsettes for varmt fuktig miljø, befordre vekst av usunne mikrober. Dette er uønsket i bleieindustrien. Den foreliggende oppfinnelse har således ytterligere en annen fordel sammenlignet med tidligere bionedbrytbare polymerer.

De ovenfor beskrevne trekk og fordeler sammen med forskjellige andre fordeler og nyhetstrekk peker seg ut særlig i kravene ifølge den foreliggende oppfinnelse. For en bedre forståelse av oppfinnelsen, dens fordeler og formål som oppnås ved dens anvendelse, skal det imidlertid refereres til tegningene som danner en ytterligere del av den foreliggende oppfinnelse og til den vedlagte beskrivelse hvori det er illustrert og beskrevet foretrukne utførelser av den foreliggende oppfinnelse.

I tegningene, hvori like referansetall angir tilsvarende deler eller elementer av foretrukne utførelser ifølge den foreliggende oppfinnelse gjennom de mange betraktninger, skal:

Fig. 1 være en skjematisk fremstilling av en foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av en smeltestabil laktidpolymerblanding; og

Fig. 2 være et diagram som viser likevektsforholder mellom laktid og polylaktid ved forskjellige temperaturer.

Fig. 3 være et diagram som viser forholdet mellom mesolaktidkonsentrasjon og smelteenergi.

De laktidpolymerblandinger som anvendes i stoffer beskrevet heri, fokuserer på å tilfredsstille kravene til sluttbrukersmeltebearbeideren av en laktidpolymerharpiks slik som den fremstilt ved en fremgangsmåte beskrevet av Gruber et al. Den foreliggende oppfinnelse vedrører imidlertid en polylaktidfiber, og er ikke begrenset til laktidpolymerblandingen eller fremgangsmåten til Gruber et al. En hvilken som helst laktidpolymerblanding som kommer innenfor kravene ifølge denne oppfinnelse, kan anvendes som fiber for et stoff, særlig et ikke-vevd stoff. Som beskrevet heri søker man å løse problemene med nedbrytning, begroing, og laktiddannelse under smeltebearbeiding av laktidpolymerer gjennom antydede områder av molekylvekt og sammensetningsgrenser for forurensninger slik som

restmonomer, vann og katalysator sammen med anvendelsen av stabiliserings-midler og katalysatordeaktiveringsmidler.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse er det generelt beskrevet et smeltestabilt laktidpolymerstoff og en fremgangsmåte for fremstilling av et smeltestabilt laktid-polymerstoff fra en smeltestabil laktidpolymer. Laktidpolymerer er nyttige pga. sin bionedbrytbare karakter. Videre er laktidpolymerer komposterbare som illustrert i eksempel 15 nedenfor. Søkerne antar at hydrolyse av esteren kan være nøkkelen til eller det første trinn i nedbrytning av en laktidpolymerblanding. Mekanismen for nedbrytning er ikke nøkkelen til stoffet ifølge den foreliggende oppfinnelse, det må imidlertid anerkjennes at slik nedbrytning gjør laktidpolymerer ønskelige som erstatninger for for tiden anvendte ikke-nedbrytbare petrokjemiskbaserte polymerer som anvendes for stoffer som f.eks. ikke-vevde stoffer.

Søkerne har funnet at ustabiliteten av laktidpolymerer fører til den gunstige nedbrytning diskutert ovenfor, også skaper bearbeidingsproblemer. Disse bearbeidingsproblemer omfatter dannelse av laktidmonomer ved forhøyet temperatur og tap i molekylvekt som antas å skyldes kjedekappingsnedbrytning av esterbindingene og andre depolymeriseringsreaksjoner som ikke er fullstendig forstått. Det er ikke oppnådd noen forståelse av hva som er de viktigste nedbrytningsmekanismer ved forhøyet bearbeidingstemperatur. Som tidligere beskrevet kan disse omfatte slike mekanismer som likevektsdreven depolymerisering av laktidpolymerer under dannelse av laktid, og kjedekapping gjennom hydrolyse av esterbindingene sammen med andre mekanismer. For hensikten med den foreliggende oppfinnelse er den nøyaktige nedbrytningsmekanisme ved forhøyet temperatur ikke kritisk.

Det skal imidlertid forstås at nedbrytning av laktidpolymerer er både gunstig og skadelig. Fordeler skriver seg fra nedbrytbarhet når man kaster artikler fremstilt fra slike polymerer. De samme eller lignende typer av nedbrytning er skadelige, dersom de forekommer under bearbeiding eller før slutten av gjenstandens nyttige levetid.

Det blir antatt at en produsent av laktidpolymerer fra en laktidmonomer vil fremstille en laktidpolymerharpiks som er i form av perler eller pelleter. Smeltebearbeideren vil omdanne harpiksen til en fiber for et stoff ved å heve harpikstemperaturen over iallfall dens glasstemperatur, men vanligvis høyere, og ekstrudere fiberen til stoff som f.eks. et ikke-vevd stoff. Det skal forstås at betingelsene med forhøyet temperatur som anvendes ved smeltebearbeiding, vil forårsake nedbrytning av laktidpolymerer under bearbeidingen. Nedbrytning under smeltebearbeidingsbetingelser er vist eksperimentelt i eksempel 7, basert på likevekt, eksempel 10 basert på katalysatorkonsentrasjon, eksempel 11 basert på

katalysatoraktivitet, eksempel 13 basert på anvendelse av stabilisatorer og eksempel 14 basert på fuktighetsinnhold. Som det kan sees i disse eksempler skal det forstås at flere faktorer synes å påvirke nedbrytningshastigheten under smeltebearbeiding. Søkerne har gått løs på disse faktorer i en kombinasjon av sammensetningskrav og tilsetning av stabiliserings- eller katalysator-deaktiveringsmidler for å lede frem til en polymer av laktid som er smeltestabil.

Dessuten vil smeltebearbeiding ofte gi en viss andel av trimmet eller forkastet materiale. Miljømessige bekymringer og økonomisk effektivitet dikterer at dette materiale skal brukes om igjen, typisk ved å male om igjen og tilsette materialet tilbake i polymerføden. Dette innfører ytterligere termisk påkjenning på polymeren, og øker behovet for en smeltestabil polymerblanding.

Laktidpolymerene ifølge den foreliggende oppfinnelse er smeltestabile. Ved "smeltestabil" menes vanligvis at laktidpolymeren, når den underkastes smeltebearbeidingsteknikk, i tilstrekkelig grad beholder sine fysiske egenskaper og ikke danner biprodukter i tilstrekkelig mengde til å gi begroing eller belegg på bearbeidingsutstyr. Den smeltestabile laktidpolymer har redusert nedbrytning og/eller redusert laktiddannelse i forhold til kjente laktidpolymerer. Det skal forstås at nedbrytning vil foregå under smeltebearbeidingen. Sammensetningskravene og anvendelse av stabiliseringsmidler som beskrevet heri, vil redusere graden av slik nedbrytning til et punkt hvor fysiske egenskaper ikke blir signifikant påvirket ved smeltebearbeiding, og begroing med forurensninger eller nedbrytningsbiprodukter som f.eks. laktid forekommer ikke. Dessuten bør den smeltestabile polymer være smeltebearbeidbar i smeltebearbeidingsutstyr som det som er tilgjengelig kommersielt. Videre vil polymeren fortrinnsvis beholde passende molekylvekt og viskositet. Polymeren bør fortrinnsvis ha tilstrekkelig lav viskositet ved smeltebearbeidingstemperaturen, slik at ekstruderingsutstyret kan danne et akseptabelt ikke-vevd stoff. Den temperatur hvor denne viskositet er tilstrekkelig lav vil fortrinnsvis også være under den temperatur hvor det foregår betydelig nedbrytning.

Det smeltestabile laktidpolymerstoff ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter polylaktidpolymerkjeder med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på minst 10000 og fortrinnsvis fra 10000 til 300000. I en foretrukket blanding for et smelteblåst ikke-vevd stoff vil den antallsgjennomsnittlige molekylvekt ligge i området fra 15000 til 100000. I den mest foretrukne blanding vil den antallsgjennomsnittlige molekylvekt ligge området fra 20000 til 80000. I et spinnebundet ikke-vevd stoff vil den foretrukne antallsgjennomsnittlige molekylvekt ligge i området fra 50000 til 250000. I en mest foretrukket utførelse vil den antallsgjennomsnittlige molekylvekt være i området fra 75000 til 200000.

Som vist i detalj i eksempel 9 synes det som om de fysiske egenskaper som f.eks. elastisitetsmodul, strekkfasthet, prosentvis forlengelse ved brudd, slagfasthet, bøyemodul og bøyefasthet vil holde seg statistisk konstant når laktidpolymer-prøvene er over en grensemolekylvekt. Den lavere grense for molekylvekten av polymerblandingene ifølge den foreliggende oppfinnelse er satt ved et punkt over den grenseverdi hvor en fiber har tilstrekkelig diameter og tetthet. Med andre ord kan molekylvekten ikke være lavere enn den som er nødvendig for å oppnå en målgitt fiberdiameter og tetthet. Som vist i detalj i eksempel 22 er det en praktisk øvre grense for molekylvekt basert på økt viskositet med økt molekylvekt. For å smeltebearbeide en laktidpolymer med høy molekylvekt, må smeltebearbeidings-temperaturen økes for å redusere polymerens viskositet. Som påpekt i eksemplene må den nøyaktige øvre grense for molekylvekten bestemmes for hver smelte-bearbeidingsanvendelse ved at nødvendig viskositet vil variere, og oppholdstiden i smeltebearbeidingsutstyret vil også variere. Graden av nedbrytning i hver type bearbeidingssystem vil således også variere. Basert på beskrivelsen i eksempel 22 blir det antatt at man kan bestemme den øvre grense for den egnede molekylvekt for å tilfredsstille viskositets- og nedbrytningskravene ved en hvilken som helst anvendelse.

Laktidpolymerer kan være i enten en i alt vesentlig amorf form eller i en semi-krystallinsk form. For forskjellige anvendelser vil det være ønskelig å ha polymeren i en av disse konfigurasjoner. Som vist i detalj i eksempel 24 vil det ønskede området av sammensetninger for semikrystallinsk polylaktid være mindre enn 12 vekt% mesolaktid og den gjenværende vekt% enten L-laktid eller D-laktid, med L-laktid som den lettest tilgjengelige. En mere foretrukket sammensetning inneholder mindre enn 9 vekt% mesolaktid med resten i alt vesentlig som L-laktid.

For anvendelser hvor det ønskes en amorf polymer vil den foretrukne sammen-setning av reaksjonsblandingen være over 9 vekt% mesolaktid, og en mer fore-trukket sammensetning inneholder over 12 vekt% mesolaktid mens det gjenværende laktid er i alt vesentlig en utelukkende L-laktidblanding, eller det kan anvendes
D-laktid for å kontrollere den potensielle krystallinitet i en overveiende L-laktid-blanding.

Tilsetning av endog små mengder av mesolaktid til polymeriseringsblandingen resulterer i en polymer som krystalliserer enda langsommere enn polymeriser-ingsblandinger som har mindre mengder mesolaktid, som vist i detalj i eksempel 23. Over 12% mesoinnhold vil polymeren holde seg i alt vesentlig amorf etter en typisk avherdingsfremgangsmåte. Dette er i motsetning til oppførselen til D, L-laktid, som kan tilsettes i en konsentrasjon på 20% til polymeriseringsblandingen

og fremdeles gi en semikrystallinsk polymer etter avherdingen. Disse resultater er vist i detalj i eksempel 24.

Det er tre hovedfremgangsmåter til å øke krystalliseringshastigheten. En er å øke kjedemobiliteten ved lave temperaturer ved tilsetning av f.eks. et plastifiseringsmiddel. Plastifiseringsmiddelet må imidlertid velges omhyggelig, og vil fortrinnsvis være av begrenset forlikelighet slik at det vil migrere til den amorfe fase under krystalliseringen. Dioktyladipat er et eksempel på et plastifiseringsmiddel som hjelper krystalliseringshastighetene i polylaktid, som vist i detalj i eksempel 25. En andre fremgangsmåte til å øke krystalliseringshastigheten er å tilsette et kjernedannelsesmiddel, som vist i detalj i eksempel 26. En tredje fremgangsmåte er å orientere polymermolekylene. Orienteringen kan gjennomføres ved trekking under filmstøpingen, trekking av fibre, blåsing av filmer, strekking av film eller folie etter at den er støpt (i flere retninger om ønsket), eller ved strømningen av polymer gjennom en liten åpning i et munnstykke. Den dannede orientering hjelper til å øke krystalliseringshastigheten, som vist i detalj i eksempel 27.

Varmeherding kan også anvendes for å øke graden av krystallinitet i fibrene. Varmeherding involverer eksponering av stoffet for hevet temperatur, som vist i Plastics Extrusion Technology, F. Hensen utgiver, Hanser Publishers, New York, 1988, pp 308, 324. Det blir foretrukket å varmherde med fiberen eller det ikke-vevde stoff under strekkpåkjenning for å redusere krymping under herdeprosessen.

Søkerne anerkjenner at en i alt vesentlig amorf laktidpolymer kan ha noe krystallinitet. Krystallinsk poly L-laktid har en endoterm på grovt 92 Joule pr. gram ved sin smeltetemperatur på 170-190°C. Smeltepunktet forandrer seg med sammensetningen. Graden av krystallinitet er grovt proporsjonal med smelteendotermen. For formålet med den foreliggende oppfinnelse menes det med et amorft eller ikke-krystallinsk polylaktid at det er et polylaktid eller en laktidpolymer som har en smelteendoterm på mindre enn 10 joule pr. gram i temperaturområdet 130-200°C. Semikrystallinsk polylaktid har en smelteendoterm over 10 joule pr. gram.

Konsentrasjonen av restmonomer i den smeltestabile laktidpolymerblanding er mindre enn 2 vekt%. I en foretrukket blanding er laktidkonsentrasjonen mindre enn 1 vekt%, og en mest foretrukket blanding har mindre enn 0,5 vekt% laktid. I motsetning til beskrivelser i teknologien har søkerne funnet at monomeren ikke kan anvendes som plastifiseringsmiddel i harpiksen ifølge den foreliggende oppfinnelse pga. signifikant begroing av ekstruderingsutstyret. Som vist i detalj i eksempel 16 blir det antatt at det lave nivå av monomerkonsentrasjon ikke plastifiserer den endelige polymer.

Vannkonsentrasjonen i den smeltestabile laktidpolymerblanding er mindre enn 2000 ppm. Fortrinnsvis er denne konsentrasjon mindre enn 500 deler pr. million og mest fortrinnsvis mindre enn 100 deler pr. million. Som vist i detalj i eksempel 14 blir polymerens smeltestabilitet signifikant påvirket av fuktighetsinnholdet. Den smeltestabile polymer ifølge den foreliggende oppfinnelse må således få vannet fjernet før smeltebearbeidingen. Søkerne anerkjenner at vannkonsentrasjonen kan reduseres før bearbeiding av det polymeriserte laktid til en harpiks. Fuktighetskontroll kan således gjennomføres ved å emballere slike harpikser på en måte som forhindrer fuktigheten i å komme i kontakt med den allerede tørr harpiks. Alternativt kan fuktighetsinnholdet reduseres i en tørker i smeltebearbeiderens anlegg rett før smeltebearbeidingstrinnet. Eksempel 14 gir detaljer om fordelen ved å tørke rett før smeltebearbeidingen, og gir også detaljer om problemene man møter pga. vannopptak i en polymerharpiks dersom den ikke lagres på en måte som forhindrer eksponering for fuktighet, eller dersom den ikke tørkes før smeltebearbeidingen. Som vist i detalj i disse eksempler har søkerne funnet at tilstedeværelsen av vann forårsaker altfor stort tap av molekylvekt som kan påvirke de fysiske egenskaper til den smeltebearbeidede polymer.

I en foretrukket blanding ifølge den foreliggende oppfinnelse blir et stabiliseringsmiddel innbefattet i polymerformuleringen for å redusere nedbrytning av polymeren under fremstilling, avdrivning, tørking og smeltebearbeiding av sluttbrukeren. De stabiliseringsmidler som anerkjennes som brukbare i de foreliggende ikke-vevde fibre, kan omfatte antioksidanter og/eller vannfjerningsmidler. Foretrukne antioksidanter er fosfittholdige forbindelser, hindrede fenoliske forbindelser eller andre fenoliske forbindelser. Antioksidantene omfatter slike forbindelser som trialkylfosfitter, blandede alkyl/arylfosfitter, alkylerte arylfosfitter, sterisk hindrede arylfosfitter, alifatiske spirocykliske fosfitter, sterisk hindrede fenylspirocykliske forbindelser, sterisk hindrede bisfosfonitter, hydroksyfenylpropionater, hydroksybenzylforbindelser, alkylidenbisfenoler, alkylfenoler, aromatiske aminer, tioetere, hindrede aminer, hydroquinoner og blandinger derav. Som vist i detalj i eksempel 13 er det blitt testet mange kommersielt tilgjengelige stabiliseringsmidler som faller innenfor rammen av den foreliggende ikke-vevde stoffblanding av smeltestabil laktidpolymer. Bionedbrytbare antioksidanter er særlig foretrukket.

Vannfjerningsmidlene som kan anvendes i foretrukne utførelser av den ikke-vevde fiber av smeltestabil laktidpolymer omfatter: karbodiimider, anhydrider, acylklorider, isocyanater, alkoksysilaner og tørkematerialer som leire, aluminiumoksyd, silikagel, zeolitter, kalsiumklorid, kalsiumkarbonat, natriumsulfat, hydrogenkarbonater eller hvilken som helst annen forbindelse som binder vann.

Fortrinnsvis vil vannfjerningsmiddelet være nedbrytbart eller komposterbart. Eksempel 19 viser i detalj fordelene ved anvendelse av et vannfjerningsmiddel.

I en foretrukket blanding ifølge den foreliggende oppfinnelse inkluderes et plastifiseringsmiddel i polymerformuleringen for å forbedre kvaliteten av den ikke-vevde fiber av laktidpolymer. Nærmere bestemt vil plastifiseringsmidlene redusere smelteviskositeten ved en gitt temperatur av polylaktid, hvilket hjelper til ved bearbeiding og ekstrudering av polymeren ved lavere temperaturer, og kan forbedre fleksibiliteten og redusere revnetendensen til det ferdige stoff. Plastifiseringsmidler vil også nedsette smelteviskositeten av polylaktid, og derved gjøre det lettere å trekke ned fibrene til liten diameter.

Et plastifiseringsmiddel er nyttig i konsentrasjonsområdet fra 1 til 35%. Fortrinnsvis tilsettes et plastifiseringsmiddel i et konsentrasjonsnivå på 5 til 25%. Mest fortrinnsvis tilsettes et plastifiseringsmiddel i et konsentrasjonsnivå på 8 til 25%.

Valget av et plastifiseringsmiddel krever vurdering av mange potensielle forbindelser og betraktning av flere kriterier. For anvendelse i et bionedbrytbart ikke-vevd stoff må det foretrukne plastifiseringsmiddel være bionedbrytbart, ikke-toksisk og forlikelig med harpiksen og relativt ikke flyktig.

Plastifiseringsmidler i de generelle grupper av alkyl- eller alifatiske estere, etere, og flerfunksjonelle estere og/eller etere blir foretrukket. Disse omfatter alkylfosfatestere, dialkyleterdiestere, trikarboksylestere, epoksiderte oljer og estere, polyestere, polyglykoldiestere, alkylalkyleterdiestere, alifatiske diestere, alkyletermonoestere, citratestere, dikarboksylsyreestere, vegetabilske oljer og deres derivater, og estere av glycerol. Mest foretrukne plastifiseringsmidler er trikarboksylsyreestere, sitratestere, estere av glycerol og dikarboksylsyreestere. Citroflex A4® fra Morflex er særlig anvendbar. Disse estere er antatt å være bionedbrytbare. Plastifiseringsmidler som inneholder aromatisk funksjonalitet eller halogener blir ikke foretrukket, pga. deres mulige negative virkning på miljøet.

Hensiktsmessig ikke-toksisk karakter vises av f.eks. av trietylsitrat, acetyltrietylsitrat, acetyltrietylsitrat, tri-n-butylsitrat, acetyl-tri-n-butylsitrat, acetyl-tri-n-heksylsitrat, n-butyltri-n-heksylsitrat og dioktyladipat. Hensiktsmessig forlikelighet vises av acetyl-tri-n-butylsitrat og dioktyladipat. Andre forlikelige plastifiseringsmidler omfatter hvilke som helst plastifiseringsmidler eller kombinasjon av plastifiseringsmidler som kan blandes med polylaktid og som er enten blandbare med polylaktid eller som danner en mekanisk stabil blanding. Maisolje og mineralolje ble funnet å være uforlikelige med polylaktid når de ble anvendt alene

pga. faseseparasjon (ikke mekanisk stabile) og migrering av plastifiseringsmiddelet.

Flyktighet blir bestemt ved damptrykket av plastifiseringsmiddelet. Et hensiktsmessig plastifiseringsmiddel må være tilstrekkelig ikke-flyktig slik at plastifiseringsmiddelet holder seg i alt vesentlig i harpiksformuleringen gjennom hele fremgangsmåten som er nødvendig for å frembringe det ikke-vevde stoff. Altfor høy flyktighet kan føre til begroing av prosessutstyr, som blir observert ved fremstilling av stoffer ved smeltebearbeiding av polylaktid med høyt laktidinnhold. Foretrukne plastifiseringsmidler bør ha et damptrykk på mindre enn 10 mm Hg ved 170°C, mere foretrukne plastifiseringsmidler bør ha et damptrykk på mindre enn 10 mm Hg ved 200°C. Laktid, som ikke er et foretrukket plastifiseringsmiddel, har et damptrykk på 40 mm Hg ved 170°C. Eksempel 6 fremhever anvendbare plastifiseringsmidler for den foreliggende oppfinnelse.

I en foretrukket blanding kan det inkorporeres kjernedannelsesmidler under polymeriseringen. Kjernedannelsesmidler kan omfatte utvalgte plastifiseringsmidler, fint oppdelte mineraler, organiske forbindelser, salter av organiske syrer og imider og fint oppdelte krystallinske polymerer med smeltepunkt over bearbeidingstemperaturen for polylaktidet. Eksempler på anvendbare kjernedannelsesmidler omfatter talk, natriumsalter av sakkarin, kalsiumsilikat, natriumbenzoat, kalsiumtitanat, bornitrid, kobberftalocyanin, isotaktisk polypropylen, lavmolekylært polylaktid og polybutylentereftalat.

I en foretrukket blanding kan fyllstoffer være nyttige til å forhindre blokkering eller klebing av sjikt eller ruller av det ikke-vevde stoff under lagring og transport. Uorganiske fyllstoffer omfatter leire og mineraler, enten overflatemodifisert eller ikke. Eksempler omfatter talk, kiselgur, silisiumdioksyd, glimmer, kaolin, titandioksid, og wollastonitt. Foretrukne uorganiske fyllstoffer er miljømessig stabile og ikke-toksiske.

Organiske fyllstoffer omfatter flere forskjellige skogs- og jordbruksprodukter, enten med eller uten modifikasjon. Eksempler omfatter cellulose, hvete, stivelse, modifisert stivelse, kitin, kitosan, keratin, cellulosematerialer avledet fra jordbruksprodukter, gluten, nøtteskallmel, tremel, maiskolbemel og guargummi. Foretrukne organiske fyllstoffer er avledet av fornybare kilder og er bionedbrytbare. Fyllstoffer kan anvendes enten alene eller som blandinger av to eller flere fyllstoffer. Eksempel 5 fremhever nyttige antiblokkeringsfyllstoffer for den foreliggende oppfinnelse.

Overflatebehandling kan også anvendes for å redusere blokkering. Slik behandling omfatter korona- og flammebehandling som reduserer overflate kontakten mellom det polylaktidbaserte stoff og den nærliggende overflate.

For visse anvendelser er det ønskelig at stoffet kan modifiseres for å forandre vanntransportegenskapene. Tensider kan inkorporeres i veven ifølge den foreliggende oppfinnelse for å øke vanntransportegenskapene.

Tensider som kan anvendes kan inndeles i kationiske, anioniske, og ikke-ioniske midler.

Med hensyn til kationiske forbindelser består den aktive molekyldel vanligvis av et voluminøst kation som ofte inneholder en lang alkylrest (f.eks. et kvaternært ammonium-, fosfonium- eller sulfoniumsalt) hvorved den kvaternære gruppe også kan forekomme i et ringsystem (f.eks. imidazolin). I de fleste tilfeller vil anionet være kloridet, metosulfatet eller nitratet som skriver seg fra kvaterniseringsprosessen.

I de anioniske forbindelser vil den aktive molekyldel i denne gruppe av forbindelser være anionet, for det meste et alkylsulfonat, sulfat eller fosfat, et ditiokarbamat eller karboksylat. Alkalimetaller tjener ofte som kationer.

Ikke-ioniske antistatiske midler er ikke-ladede overflateaktive molekyler med en signifikant lavere polaritet enn de ovenfornevnte ioniske forbindelser, og omfatter polyetylenglykolestere eller etere, fettsyreestere eller etanolamider, mono- eller diglycerider eller etoksylerte fettaminer. Tensidene ovenfor kan også virke som antistatiske midler, hvilket kan være ønskelig.

Pigmenter eller fargemidler kan også tilsettes etter behov. Eksempler omfatter titandioksid, leire, kalsiumkarbonat, talk, glimmer, silisiumdioksid, silikater, jernoksider og hydroksider, kjønrøk og magnesiumoksid.

Ved fremstilling av de smeltestabile laktidpolymerblandinger ifølge den foreliggende oppfinnelse blir reaksjonen for polymerisering av laktidkatalysert. Mange katalysatorer er nevnt i litteraturen for anvendelse ved ringåpningspolymeriseringen av laktoner. Disse omfatter, men er ikke begrenset til: $SnCl_2$, $SnBr_2$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, aluminiumalkoksider, tinnalkoksider, zinkalkoksider, SnO, PbO, Sn 2-etylheksanoater, Sb 2-etylheksanoater, Bi 2-etylheksanoater, Na 2 -etylheksanoater (av og til kalt oktoater), Ca stearater, Mg stearater, Zn stearater, og tetrafenyltinn. Søkerne har også testet flere katalysatorer for polymerisering av laktid ved 180°C, som omfatter: tinn(II) bis 2-etylheksanoat (kommersielt tilgjengelig fra Atochem som Fascat 2003, og Air Products som DABCO T-9), dibutyltinndiacetat (Fascat 4200®, Atochem), butyltinn tris 2-etylheksanoat (Fascat

9102®, Atochem), hydratisert monobutyltinnoksid (Fascat 9100®, Atochem), antimon triacetat (S-21, Atochem), og antimon trisetylenglykoksid (S-24, Atochem). Av disse katalysatorer synes tinn(II) bis 2-etylheksanoat, butyltinn tris 2-etylheksanoat og dibutyltinndiacetat å være de mest effektive.

Søkerne har funnet at anvendelse av katalysatorer til polymerisering av laktid signifikant påvirker stabiliteten av harpiksproduktet. Det synes som om katalysatoren som inkorporert i polymeren også er effektiv til å katalysere den omvendte depolymeriseringsreaksjon. Eksempel 10 viser detaljert virkningen av restkatalysator på nedbrytningen. For å minimalisere denne negative effekt, i en foretrukket blanding, vil restkatalysatornivået i harpiksen være tilstede i et molforhold av opprinnelig monomer-til-katalysator større enn 3000:1, fortrinnsvis større enn 5000:1 og mest fortrinnsvis større enn 10000:1. Søkerne antar at et forhold på 20000:1 kan anvendes, men polymeriseringen vil være langsom. Optimalisering av katalysatornivå og fordelene i forbindelse dermed er vist i detalj i eksempel 20. Søkerne har funnet at når katalystorinnholdet blir kontrollert innenfor disse parametere, vil katalytisk aktivitet være tilstrekkelig til å polymerisere laktidet, men likevel tilstrekkelig lav til å muliggjøre smeltebearbeiding uten skadelig virkning når den er sammenkoblet med lavt restmonomernivå og lav vannkonsentrasjon som beskrevet ovenfor i polymerer med molekylvekt mellom 10000 og 300000. Det blir antatt i de fleste anvendelser at tilsetning av et stabiliseringsmiddel kan være unødvendig dersom katalysatornivået blir optimalisert.

Søkerne har også funnet at katalysatorkonsentrasjonen kan reduseres etter polymerisering ved utfelling fra et løsningsmiddel. Eksempel 21 demonstrerer potensiell katalysatorfjerning ved utfelling fra et løsningsmiddel. Dette frembringer en harpiks med redusert katalysatorkonsentrasjon. I en alternativ utførelse blir katalysatorhjelpemiddelet for katalysering av polymeriseringen av laktid under dannelse av polylaktid polymerkjedene som ble inkorporert i den smeltestabile laktidpolymerblanding under polymeriseringen, deaktivert ved å inkludere i den smelteststabile laktidpolymerblanding et katalysatordeaktiveringsmiddel i mengder som er tilstrekkelig til å redusere katalytisk depolymerisering av polylaktidpolymerkjedene. Eksempel 11 gir detaljer angående fordelene ved anvendelse av et katalysatordeaktiveringsmiddel. Slike katalysatordeaktiveringsmidler omfatter hindrede alkyl-, aryl- og fenoliske hydrazider, amider av alifatiske og aromatiske mono- og dikarboksylsyrer, sykliske amider, hydrazoner og bishydrazoner av alifatiske og aromatiske aldehyder, hydrazider av alifatiske og aromatiske mono- og dikarboksylsyrer, bis-acylerte hydrazinderivater, og heterosykliske forbindelser. En foretrukket metalldeaktivator er Irganox® MD1024 fra Ciba-Geigy. Bionedbrytbare metalldeaktivatorer er særlig foretrukket.

I en alternativ utførelse blir katalysatorkonsentrasjonen redusert til nær null ved anvendelse av en katalysator på fast bærer for polymerisering av laktid. Muligheten for å gjennomføre anvendelse av en slik katalysator er vist i detalj i eksempel 8. Det blir antatt at katalysatorer som kan anvendes, omfatter bærende metallkatalysatorer, faste syrekatalysatorer, syreleirer, aluminiumoksidsilikater, aluminiumoksyd, silisiumdioksyd og blandinger derav.

I en foretrukket blanding blir katalysatoranvendelsen og/eller deaktiveringen kontrollert for å redusere depolymerisering av polylaktidpolymeren under smeltebearbeiding til mindre enn 2 vekt% laktiddannelse fra en avdrevet prøve i løpet av den første time ved 180°C og atmosfærisk trykk. Mer fortrinnsvis vil den mengde laktid som dannes være mindre enn 1 vekt% i løpet av den første time og mest fortrinnsvis mindre enn 0,5 vekt% i løpet av den første time.

En fortrukket smeltestabil laktidpolymerblanding er reaksjonsproduktet av polymerisering av laktid ved en temperatur høyere enn 160°C. Søkerne har funnet at polymerisering ved høyere temperaturer resulterer i en karakteristisk annerledes polymer som blir antatt å ha forbedret smeltestabilitet pga. økt transforestering under polymeriseringen. Fordelene ved polymerisering ved høyere temperatur er vist i detalj i eksempel 12.

Fremgangsmåten for fremstilling av en smeltestabil laktidpolymer omfatter trinn for først å tilveiebringe en laktidblanding hvori blandingen inneholder 0,5 vekt% til 50 vekt% mesolaktid og 99,5 vekt% eller mindre L-laktid og/eller D-laktid. En slik renset laktidstrøm kan være slik som den fremstilt i fremgangsmåten beskrevet av Gruber et al., selv om laktidkilden ikke er kritisk for den foreliggende oppfinnelse.

Laktidblandingen polymeriseres under dannelse av en laktidpolymer eller et polylaktid med noe resterende uomsatt monomer i nærvær av et katalysatorhjelpemiddel for katalysering av polymeriseringen av laktid under dannelse av polylaktid. Katalysatorer som er egnet for slik polymerisering er tidligere blitt opplistet. Konsentrasjonen av de katalysatorer som anvendes, kan optimaliseres som vist i detalj i de følgende eksempler og diskutert tidligere.

I en foretrukket utførelse blir et stabiliseringsmiddel som kan være en antioksidant og/eller et vannfjerningsmiddel, tilsatt laktidpolymeren. Det blir anerkjent at slike stabiliseringsmidler kan tilsettes samtidig med eller før polymeriseringen av laktidet under dannelse av laktidpolymeren. Stabiliseringsmiddelet kan også tilsettes etter polymeriseringen.

Som tidligere beskrevet blir katalysatoranvendelsen justert og/eller deaktiveringsmiddelet blir tilsatt i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere depolymeriseringen av polylaktid under smeltebearbeidingen til mindre enn 2 vekt% laktiddannelse fra en avrevet prøve i løpet av den første time ved 180°C og atmosfærisk trykk. Mer fortrinnsvis vil stabiliseringsmiddelet kontrollere laktiddannelsen til mindre enn 1 vekt% og mest fortrinnsvis mindre enn 0,5 vekt% i løpet av den første time ved 180°C og atmosfærisk trykk. Alternativt kan kontrollen av katalysatorkonsentrasjonen for optimalisering av likevekten mellom nødvendig katalytisk aktivitet for fremstilling av polylaktid og de skadelige virkninger av katalytisk depolymerisering eller nedbrytning av laktidpolymeren, anvendes til å unngå behovet for tilsetning av et stabiliseringsmiddel.

Laktidpolymeren blir deretter avdrevet for å fjerne uomsatt monomer som også kan være et biprodukt av dekomponeringsreaksjoner eller den likevektsdrevne depolymerisering av polylaktid. Eventuelt restvann som kan være tilstede i polymeren, vil også bli fjernet under avdrivningen, selv om det blir anerkjent at et separat tørketrinn kan anvendes for å redusere vannkonsentrasjonen til mindre enn 2000 ppm. Avdrivningen av laktidpolymeren kan foregå med hvilken som helst kjent avdrivningsfremgangsmåte. Nøkkelen til valget av en fremgangsmåte er operasjon ved forhøyet temperatur og vanligvis under vakuumbetingelser for å tillate separasjon av de flyktige komponenter fra polymeren. Slike fremgangsmåter omfatter avdrivning i omrørt tank eller en smelteekstruderingsfremgangsmåte som omfatter et avdrivningskammer og lignende. Gjennomspyling med inertgass er nyttig for forbedret avdrivning.

I en foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av en smeltestabil laktidpolymerblanding vil fremgangsmåten også omfatte trinn for tilsetning av et molekylvektkontrollmiddel til laktidet før katalysering av polymeriseringen av laktidet. F.eks. vil molekylvektkontrollmidler omfatte aktive hydrogenholdige forbindelser, som f.eks. melkesyre, estere av melkesyre, alkoholer, aminer, glykoler, dioler og trioler som virker som kjedeinitieringsmidler. Slike molekylvektkontrollmidler blir tilsatt i tilstrekkelig mengde til å kontrollere den antallsgjennomsnittlige molekylvekt av polylaktidet til mellom 10000 og 300000.

I det følgende refereres til fig. 1 som illustrerer en foretrukket fremgangsmåte for fremstilling av en smeltestabil laktidpolymerblanding. En blanding av laktider kommer inn i en blandebeholder 3 gjennom rørledningen 1. En katalysator for polymerisering av laktid blir også tilsatt gjennom rørledningen 13. I blandebeholderen 3 kan det tilsettes et stabiliseringsmiddel gjennom rørledningen 2. Et vannfjerningsmiddel kan også tilsettes gjennom rørledningen 2. Den stabiliserte laktidblanding blir matet gjennom rørledningen 4 til en polymeriseringsprosess 5.

Det polymeriserte laktid eller laktidpolymeren forlater polymeriseringsprosessen gjennom rørledningen 6. Strømmen mates til en andre blandebeholder 8 hvori det kan tilsettes et stabiliseringsmiddel og/eller et katalysatordeaktiveringsmiddel gjennom rørledningen 7. Den stabiliserte laktidpolymerblanding blir deretter matet til en avdrivningsprosess 10 gjennom rørledningen 9. Flyktige komponenter forlater avdrivningsprosessen gjennom rørledningen 11 og den avdrevne laktidpolymerblanding forlater avdrivningsprosessen 10 gjennom rørledningen 12. Den avdrevne laktidblanding blir matet til en harpiksavslutningsprosess 14. I harpiksavslutningsprosessen vil polymeren størkne og bli bearbeidet under dannelse av en pelletert eller granulær harpiks eller perle. Søkerne anerkjenner at polymeren først kan størknes og bearbeides under dannelse av harpiks eller perle, etterfulgt av avdrivning. Harpiksen blir deretter matet til en tørkeprosess 16 ved hjelp av transportanordningen 15. I tørkeprosessen 16 blir det fjernet fuktighet som damp gjennom rørledningen 17. Den tørkede laktidpolymerharpiks forlater tørkeprosessen 16 ved hjelp av transportanordningen 18 og blir matet til et smeltebearbeidingsapparat 19. I smeltebearbeidingsapparatet 19 blir harpiksen omdannet til en anvendbar gjenstand som beskrevet ovenfor. Den nyttige gjenstand forlater smeltebearbeidingsapparatet 19 ved hjelp av en transportanordning 20.

Følgende eksempler viser videre i detalj fordelen ved systemet beskrevet heri:

Eksempel 1

Smeltespinning av polylaktid med en vektgjennomsnittlige molekylvekt på 140000, et restlaktidinnhold på 1,1% og en original laktidblanding med 7 vekt% mesolaktid ble gjennomført på en 13 mm enkeltskruet ekstruder med en girpumpe og utstyrt med et multifilamentspinnehode med 7 hull. Hulldiameteren var 0,4 mm. Spinnelinjelengden, avstanden fra spinnehodet til opptaksvalsen, var 1,7 m. Polymergjennomsetningen var 1 g/min/hull. Filamenter ble trukket ned ved trekking gjennom en sirkulær aspirator som bruker luft med høy hastighet til påføring av en kraft nedover på fibrene. Ettertrekking av fibrene ble også gjort på en trekkestand eller oppvarmet godet.

Prosessbetingelsene ble variert for å finne betingelser hvorunder fibrene kunne lages fra polylaktid. Ekstruderingstemperaturen ble variert fra 150-170°C, og opptakshastigheten ble variert fra 500-6000 m/min. Fiberdiameteren ble målt, og er vist i tabell 1 for de forskjellige fiberspinnebetingelser. Med et mikroskop utstyrt med lyspolarisator ble dobbeltbrytningen målt for å bestemme utstrekningen av polymerorienteringen i fiberen som funksjon av spinnebetingelsene. Tabell 1 viser henholdsvis dobbeltbrytningen som funksjon av opptakshastighet og fiberdiameteren som funksjon av opptakshastighet.

Tabell 1

Opptakshastighet (meter/min.)	Ekstruderings-temperatur (°C)	Fiberdiameter (μm)	Dobbeltbrytning x1000
2674	170	19,0	13,84
6179	160	12,5	15,84
4656	160	14,4	12,71
3177	160	17,6	9,09
4656	150	14,4	14,94
3421	150	16,8	8,04
3117	150	17,6	11,82
478	150	45,0	0,91

Fibre oppsamlet ved en opptakshastighet på 478 meter/min ble ettertrukket på en oppvarmet godet. Dette apparat er en serie av valser, innbefattet en avviklingsvalse i fronten og en opptaksvalse til slutt. Når opptaksvalsen roterer raskere enn avviklingsvalsen, blir fiberen strukket. Valsene mellom avviklingen og opptaket blir oppvarmet til en temperatur på 50°C for å mykne polymeren og tillate trekking av fiberen. Måling av fiberdiameteren tillater beregning av trekkeforholdet, og dobbeltbrytningen vedrører graden av orientering av polymerkjedene. Tabell 2 sammenfatter trekkedata. Disse data illustrerer at det er mulig å ettertrekke fibrene for å øke orienteringen av fibrene.

Tabell 2

Opprinnelig diameter	Sluttdiameter	Trekkeforhold	Dobbeltbrytning x1000
45,00	26,00	3,00	16,64
45,00	25,10	3,18	19,73
45,00	24,80	3,32	21,94
45,00	24,00	3,50	19,58

Eksempel 2

I et apparat som ligner det som anvendes i eksempel 1, ble det smeltespunnet polylaktid med en vektgjennomsnittlige molekylvekt på ca. 100000, et

restlaktidinnhold på mindre enn ca. 1% og en opprinnelig laktidblanding med 10 vekt% mesolaktid til en fiber. Den optiske sammensetning var slik at etter avherding (prøven ble holdt ved 100°C i 90 minutter, ovnen ble slått av og fikk avkjøle seg til romtemperatur), hadde polymeren en endoterm smeltetopp med en topptemperatur på 140°C med en endoterm på 36,1 joule/gram.

Polylaktidfibrene ble ettertrukket som i eksempel 1. De termiske og mekaniske egenskaper er vist i tabell 3. Resultatene kan fordelaktig sammenlignes med standardfiberharpikser som polypropylen og nylon. Forlengelsen og elasitisitets-modulen kan sammenlignes fordelaktig med kommersielle fibre. Videre hadde polylaktid tilbøyelighet til å krystallisere under fiberspinnebetingelsene.

Tabell 3

Egenskaper	Harpiks	I spunnet tilstand	Trukket	Polypropylen	Nylon 6,6
Smeltetemp. (°C)	133	140	140	170	265
Smeltevarme (J/g)	2,4	14,2	26,4	105	xxxxx
Denier (g/9000 m)	xxxxx	162	57	xxxxx	xxxxx
Seighet (g/den)	xxxxx	0,97	2,75	6,5	5,4
Forlengelse ved brudd	xxxxx	165%	38%	34%	20%
Elastitetsmodul (g/den)	xxxxx	22	44	68	34

Eksempel 3

På en sekstommers smelteblåst ikke-vevd linje utstyrt med en enkelt skrue-ekstruder, ble polylaktid med en vektgjennomsnittlige molekylvekt på 80000, et restlaktidinnhold på ca. 0,6%, en opprinnelig laktidblanding med ca. 9 vekt% mesolaktid og et vanninnhold på 70 ppm, omdannet til smelteblåste ikke-vevde nettstrukturer. Denne fremgangsmåte involverer mating av harpikspelleter til en matesilo i en ekstruder som har en entommers enkeltskrue, og ekstrudering av smeltet polymer gjennom et munnstykke inneholdende mange små hull hvorifra det kommer ut fibre med liten diamter. Fiberdiameteren blir redusert ved munnstykket ettersom fiberen kommer ut ved anvendelse av varm luft med høy hastighet. Tre tommer fra munnstykkeutløpet er en roterende oppsamlingsvalse som den fibrøse vev blir avsatt på og transportert til en oppvinningsspole. Den smelteblåste linje er av standard utforming som hos Malkan et al. (Nonwovens: An Advanced Tutorial,

TAPPI press, Atlanta, 1989, pp 101-129). Det anvendte munnstykke hadde 121 hull med en diameter på 0,51 mm pr. hull.

Betingelsene ble variert for å finne betingelser hvorunder polylaktid kan lages til et brukbart ikke-vevd stoff. Munnstykketemperaturen ble variert fra 193-249 °C, lufttemperaturen ble variert fra 237-260°C, munnstykket til kollektoravstanden varierte fra 152,4-355,6 mm og lufthastigheten varierte fra 13-20 m^3/min/m vev.

De resulterende polylaktidstoffer ble testet for yteevne ved anvendelse av standard-tester for smelteblåste stoffer. Grunnlagsvekten for alle stoffene var $33,9 \cdot 10^{-3}$ kg/m^2. Fiberdiameter og fiberdiametervariabilitet ble målt ved anvendelse av et scanningelektronmikroskop. Strekkfasthet - spenningsegenskaper ble målt ved anvendelse av ASTM-metode D-1682-64. Bruddstyrken ble målt ved anvendelse av Mullen Bursting Tester og ASTM-metode D-3387. Filtreringsvirkningsgrad ble bestemt ved anvendelse av en aerosol med 0,1 µm natriumkloridpartikler. Filtreringstesten involverte fremstilling av en 20 gram/liter NaCl-løsning og fremstilling av en aerosol av løsningen med en konsentrasjon på 100 mg/m^3. Aerosolen ble deretter ledet gjennom stoffet med 31 liter/min. Sensorer var plassert både oppstrøms og nedstrøms for stoffet, slik at forskjellen reflekterte den mengde som ble holdt tilbake i filteret. Luftpermeabilitet, et annet viktig trekk ved filtrering, ble målt ifølge ASTM D737-75 og rapportert som kubikkfot luft pr. kvadratfot stoff pr. minutt. Alle disse ytemålestokker ble sammenlignet med standardpolypropylenstoffer. Disse data viser at polylaktid oppfører seg like godt som polypropylen. Polylaktid er i stand til å danne fine fibre eller fibre med liten diameter. Fibre med en diameter på mindre enn 5 µm er vist. Dessuten har ikke-vevde stoffer av polylaktid høy filtreringsvirkningsgrad såvel som god luftpermeabilitet. Resultatene er vist i tabell 4.

Tabell 4

Betingelser:									
Prøve	1	2	3	4	5	6	7	8	typisk pp
Munnstykke-temperatur °C	193	202	202	202	202	202	202	202	249
Lufttemperatur °C	230	230	230	230	230	238	238	237	260
DCD mm	254	254	254	152,4	355,6	254	355,6	254	304,8
Luftventilforhold	40%	40%	50%	50%	50%	60%	60%	55%	40%

Egenskap:									
Prøve	1	2	3	4	5	6	7	8	typisk pp
Luft-permeabilitet $m^3/m^2/s$.	1,38	1,25	0,89	0,46	1,15	0,52	0,7	0,76	0,25-0,51
Bruddfasthet, Pa	57226	64121	66189	52400	59294	60673	73084	68947	41368-68947
Filtrerings-eff. %	38,9	37,3	43,2	60,0	47,7	65,3	59,0	47,0	25-60
Toppbelast-ning N/m.	367,8	376,5	402,8	835,4	175,1	570,9	262,7	490,4	140,1-612,9
Toppforleng-else, %	3,10	2,80	3,70	3,90	2,50	5,10	3,00	4,40	10-30
Gj.sn. fiber-diameter µm	3,83	xxxx	2,88	xxxx	xxxx	xxxx	3,41	xxxx	2-4
C.V. % fiberdiameter	32,61	xxxx	37,77	xxxx	xxxx	xxxx	37,03	xxxx	25-40

Eksempel 4

Smelteblåste stoffer ble laget med polylaktid ved anvendelse av det samme utstyr og fremgangsmåte som i eksempel 3. Ekstruderingstemperaturen var 160°C, skruehastigheten var 8 rpm, munnstykketemperaturen var 157°C, lufttemperatur og lufthastighet var henholdsvis 204°C og 13m^3/min/m vev. Munnstykket til kollektoravstanden var 330,2 mm.

Det anvendte polylaktid i denne test hadde en vektgjennomsnittlige molekylvekt på 6000, en restlaktidkonsentrasjon på 1,3% og en opprinnelig laktidblanding på 9 vekt% mesolaktid. Denne lavere molekylvekt resulterte i mykere ikke-vevde stoffer enn i eksempel 3 og hadde god hånd. Fiberdiameteren ble målt og funnet å være 11,57 µm. Andre tester utført på dette stoff var lufpermeabilitetstesten med en verdi på 4,26, bruddfasthet med en verdi på 5,4, og filtreringsvirkningsgrad med en verdi på 14,0%.

Eksempel 5

To trykkstøpte skiver, 63,5 mm diameter, ble plassert sammen med en 94 grams vekt på toppen og holdt ved 50°C i 24 timer. Skivene hadde følgende midler blandet deri. Skivene ble deretter avkjølt til romtemperatur og trukket fra hverandre for hånd og rangert for blokkeringsegenskaper (betydelig, svak og ingen). Resultatene er følgende:

Tabell 5

MIDLER	
Polylaktidkontroll	betydelig
22% hvetegluten 10% hvetegluten	ingen svak
22% pecanskall 15% pecanskall	ingen svak
23% wollastonitt	svak
28% Ultratalc 609 23% Ultratalc 609	ingen ingen
28% Microtuff F talk 22% Microtuff F talk	svak svak
14% Microtuff F talk 2% Microtruff F talk	svak betydelig

Eksempel 6

Tørkede pelleter av avdrevet polylaktid ble bearbeidet i en dobbeltskruet ekstruder for å tillate blanding med forskjellige plastifiseringsmidler. Strengene som forlater ekstruderen, ble avkjølt i et vanntrau og kappet i pelleter. Prøver av pelletene ble oppvarmet ved 20°C/minutt til 200°C i et DSC-apparat, holdt ved 200°C i 2 minutter og raskt avkjølt for å bråkjøle prøvene. De bråkjølte prøver ble deretter oppvarmet igjen i DSC-apparatet økende med 20°C/minutt for å bestemme glass-temperaturen. Disse prøver ble sammenlignet med en polymer uten plastifiserings-middel. Effekten av plastifiseringsmiddelet på glasstemperaturen er vist i tabellen nedenfor. Glasstemperaturene er tatt ved midtpunktet av overgangen.

Tabell 6

PRØVE	T_g (°C)	Forandring i T_g/vekt% additiv
Kontroll	54,8	---
8% Dioctyladipat	35,0	2,5
Kontroll + 40% silika	54,5	---
Kontroll + 40% silika + 5% dioctyladipat	36,0	3,7
Kontroll	54,6	---
6% Citroflex A-4*	42,6	2,0
12% Citroflex A-4	31,4	1,9
Kontroll	59,3	---
1,6% Citroflex A-4	56,3	1,9
2,9% Citroflex A-4	53,1	2,1
Kontroll	58,4	---
2,1% Citroflex A-4	56,1	1,1
3,4% Citroflex A-4	50,5	2,3
Kontroll	61,6	---
18,6% Citroflex A-2	54,7	0,4
13,1% Citroflex B-6	52,4	0,7
12,6% Citroflex A-6	53,8	0,6

*Citroflex er registrert varemerke for Morflex Inc., Greensboro, NC. A-4 er betegnelsen for acetyltri-n-butylcitrat. A-2 er betegnelsen for acetyltrietylcitrat, A-6 er betegnelsen for acetyltri-n-heksylcitrat, og B-6 er betegnelsen for n-butyryltri-n-heksylcitrat.

Disse resultater viser effektiviteten av disse plastifiseringsmidler til reduksjon av glasstemperaturen for polylaktid.

Fremgangsmåten ovenfor ble forsøkt ved anvendelse av maisolje som plastifiseringsmiddel. Visuell observasjon viste at maisoljen var ikke-kompatibel, idet den dannet en film på overflaten. Maisolje og mineralolje var begge ikke-effektive som primært plastifiseringsmiddel med polylaktid. De kan likevel være anvendbare som

sekundært plastifiseringsmiddel, i kombinasjon med et forlikelig primært plastifiseringsmiddel.

Eksempel 7

Det ble gjennomført eksperimenter for å bestemme likevektskonsentrasjonen av laktid og polylaktid ved forskjellige temperaturer. I disse eksperimenter ble det polymerisert en prøve av laktid i nærvær av en katalysator (tinn (II) bis-2-etyl-heksanoat) og holdt ved en bestemt temperatur i 18 timer eller mer. Etter denne tid blir restmonomerkonsentrasjonen antatt å være i alt vesentlig konstant. Inneholdet av restmonomer ble bestemt ved GPC-analyse. GPC-analysen ble gjennomført med en Ultrastyragel®-kolonne fra Waters Chromatography. Mobilfasen var kloroform. Det ble anvendt en brytningsindeksdetektor med molekylvektkalibrering ved anvendelse av polystyrenstandarder. GPC-temperaturen var 35°C. Dataanalyse ble gjennomført ved anvendelse av software-pakken Baseline, modell 810, versjon 3.31.

Resultatene av testene gjennomført på flere prøver ved forskjellige temperaturer er sammenfattet i diagrammet i fig. 2 som angitt ved X'ene på dette diagram. Også avsatt på diagrammet i fig. 2 er datapunkter sitert hos A. Duda og S. Penczek, Macromolecules, vol. 23, pp. 1636-1639 (1990) som angitt ved sirkler i diagrammet. Som det kan sees av diagrammet i fig. 2 vil likevektskonsentrasjonen, og således den drivende kraft bak depolymeriseringen av polylaktid under dannelse av laktid, øke dramatisk med økt temperatur. Smeltebearbeiding ved forhøyet temperatur vil således resultere i nedbrytning av laktidpolymeren under dannelse av laktid utelukkende på basis av likevekten. F.eks. kan laktidkonsentrasjoner under 2% ikke direkte oppnås ved temperaturer på 140°C eller over pga. det identifiserte likevektsforhold mellom laktid og polylaktid.

Eksempel 8

Tinn (II) oksid

24 gram L-laktid (smeltepunkt 97°C) og 6 gram av D,L-laktid (for formålet med denne oppfinnelse har D,L-laktid et smeltepunkt på 126°C) ble slått sammen i en rundbunnet kolbe med 0,033 gram tinn (II) oksid som et fint pulver. Dette tilsvarer et katalysatornivå på 852:1, molforhold laktid til tinn. Kolben ble deretter gjennomspylt med tørr nitrogen 5 ganger. Denne ble senket i et oljebad ved 160°C med magnetrøring. Polymeriseringstiden var 8 timer.

Amberlyst 36

24 gram av L-laktid og 6 gram av D,L-laktid ble slått sammen i en rundbunnet kolbe med 1,06 gram Amberlyst 36 harpiksperler. Kolben ble gjennomspylt 5

ganger med tørr nitrogen. Kolben ble nedsenket i et oljebad ved 140°C med magnetrøring. Polymeriseringstiden var 8 timer. Harpiksen hadde et angitt proton-innhold på 1 meq/gram tørrvekt harpiks. Harpiksen ble forberedt ved skylling to ganger ved 10 volumer tørr metanol, deretter tørket flere timer under høyvakuum i flere timer ved 40°C.

Polymeriseringsresultatene er vist nedenfor:

Tabell 7

Prøve	Mn	Mw	PDI	%omdanning
Tinn(II)oksid	77,228	103,161	1,34	54,0
Amberlyst	1,112	1,498	1,34	73,5

Eksempel 9

Polylaktidprøver med forskjellige molekylvekter og optiske sammensetninger ble fremstilt ved polymerisering av blandinger av L-laktid og mesolaktid ved 180°C under nitrogen i en 4 liter forseglet reaktor. Tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator ble tilsatt ved et monomer til katalysatorforhold på 10000:1. Etter 1 time ble den smeltede polymer tappet av fra reaktoren ved anvendelse av nitrogentrykk. Prøven ble helt over i en skål og plassert i vakuumovn ved 160°C i 4 timer for å bringe reaksjonen til nær likevektsnivå.

Porsjoner av prøven ble deretter tørket under vakuum og bearbeidet i et trykk-støpeapparat (New Britain 75 fra New Britain Machine Co.) for fremstilling av standardteststaver for testing av fysiske egenskaper. Resultatene av testingen av de fysiske egenskaper er vist i følgende tabell 8. Testene av fysiske egenskaper ble gjort ifølge ASTM-metodene D 638, D 256 og D 790. De rapporterte resultater er gjennomsnittet av flere tester.

Prøvene av teststavene etter trykkstøping ble analysert ved GPC for molekylvekt. Andre porsjoner av teststavene ble malt om igjen og testet i et kapillærviskosimeter for bestemmelse av smelteviskositet. Disse resultater er også inkludert i tabell 8.

Statistisk analyse av disse data åpenbarte ingen korrelasjon som var statistisk signifikant mellom hverken optisk sammensetning eller molekylvekt og de mekaniske egenskaper som elastisitetsmodul, strekkfasthet, prosentforlengelse ved brudd, notched Izod slagfasthet, bøyemodul, eller bøyefasthet. Uavhengigheten av disse egenskaper av molekylvekten angir at alle disse prøver var over en

"grensemolekylvekt" som er nødvendig for å oppnå de indre egenskaper av polymeren i en foretrukket blanding.

Disse viskositetsdata viser signifikante korrelasjoner med molekylvekten. Denne avhengighet dokumenterer den praktiske begrensning og nødvendigheten av å kontrollere polymerens molekylvekt under en øvre grense hvorved det er upraktisk å smeltebearbeide polymeren. Ved høy molekylvekt vil høy viskositet forhindre bearbeiding med standard smeltebearbeidingsutstyr. Økning i temperaturen for å redusere viskositeten dramatisk vil øke polymernedbrytningen og laktiddannelsen som også er uakseptabelt.

Tabell 8

			Viskositet ved 173°C (Pa · S)		
Prøve I.D.	Mesolaktid i blandingen, vekt%	Molekylvekt etter trykkstøping	Slutt IV (dl/g)	Skjærhastighet 100 S^{-1}	Skjærhastighet 1000 S^{-1}
6	40	41000	0,86	5,5	2,9
5	10	54000	0,88	10,4	7,2
4	20	59000	0,91	10,4	7,2
8	10	64000	1,02	15,7	10,0
9	40	68000	0,97	12,6	8,1
7	20	Dataproducts LZR-1230 *M&G*/HGCDALZR124.PRSies for trykkstøpte prøver			

Prøve I.D.	Modul GPa	Strekkfasthet (Yld) MPa	%forlengelse ved brudd	IZOD slagfasthet N.m/m	Bøyemodul GPa	Bøyefasthet GPa
6	3,79	45,51	3,3	20,82	3,65	77,91
5	3,86	53,78	3,5	24,55	3,72	86,18
4	3,86	52,40	3,9	17,08	3,65	86,18
8	3,79	53,09	3,4	25,09	3,65	85,49
9	4,07	46,19	3,1	22,42	3,59	73,08
7	3,86	51,02	3,3	24,02	3,52	85,49
10	3,79	46,19	3,0	25,09	3,59	68,26

Eksempel 10

Det ble fremstilt polymerprøver ved fire katalysatornivå, tilsvarende monomer til katalysator molforhold på 5000:1, 10000:1, 20000:1, og 40000:1. Den anvendte katalysator var tinn(II) bis 2-etylheksanoat. Disse prøver ble så underkastet oppvarming i et TGA-apparat (TA Instruments Inc., modell 951 termogravometrisk analysator med et DuPont 9900 computer support system) med nitrogengjennomspyling. Det ble anvendt isoterme betingelser ved 200°C i 20 minutter. Prøvene ble deretter analysert ved GPC med viskositetsbasert detektor og en universal kalibreringskurve for å bestemme graden av nedbrytning i molekylvekten. GPC-apparatet for denne test var en Viscotek modell 200 GPC og en Phenomenex kolonne. TGA-analysen resulterte typisk i et 5% vekttap og en molekylvektnedsettelse på 0 til 70%.

Den antallsgjennomsnittlige molekylvekt ble omdannet til en milliekvivalent pr. kilogram basis (1000000/Mn) for å beregne kjedeavkappingshastigheten. Resultatene nedenfor representerer gjennomsnittet av 2-4 replikater på hver av de fire prøver.

Tabell 9

Katalysatorinnhold (monomer/katalysator)	Avkappingshastighet (meq/kg · min)
5000	1,33
10000	0,62
20000	0,44
40000	0,12

Kjedeavkappingshastigheten var direkte proporsjonal med restkatalysatorinnholdet, hvilket demonstrerer den skadelige virkning av katalysatoraktiviteten på smeltestbiliteten under betingelser som ligner på smeltebearbeiding. Denne ustabilitet er imidlertid forskjellig fra den ustabilitet som skyldes likevektsforholdet mellom laktid og polylaktid vist i detalj i eksempel 7, ved at tapet i molekylvekt pga. katalytisk depolymerisering ved kjedeavkapping er innlysende.

Eksempel 11

To forsøk ble kjørt i en Parr laboratoriereaktor. Laktidføden var 80% L-laktid og 20% D,L-laktid. Molekylvekten ble kontrollert ved tilsetning av en liten mengde melkesyre, den målsatte molekylvekt var 80000 Mn.

Laktid ble fylt i reaktoren som en tørr blanding, reaktoren ble gjennomspylt 5 ganger med nitrogen, og oppvarmet til 180°C. Ved dette punkt ble katalysator (5000:1 opprinnelig monomer til katalysator molforhold, Fascat® 2003) ifyllt gjennom en åpning i reaktorens topp. Reaksjonen fikk foregå i 70 minutter ved 180°C, med mekanisk omrøring. Omdanningen på dette punkt var 93-94%, nær til likevektsverdien ved 180°C på 96% polylaktid fra fig. 2. Dette punkt blir betraktet som t-null, og betegner fullføringen av polymeriseringsreaksjonen og begynnelsen av blandetiden.

I kontrolleksperimentet ble det tatt en prøve, og blandingen ble holdt på temperaturen med fortsatt omrøring. Prøver ble tatt periodisk gjennom en åpning i reaktorbunnen. Etter 4 timer ble reaktoren tømt.

I eksperimenteksempelet ble det tatt en prøve, og 0,25 vekt% av en metall-deaktivator (Irganox® MD 1024®) ble tilsatt gjennom katalysatortilsetnings-åpningen. Blandingen ble holdt på temperatur under fortsatt omrøring, og prøvene ble trukket av periodisk. Reaktoren ble tømt etter 4 timer.

GPC-analyse (ved anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 7) for disse prøver ble oppdelt i tre deler: polymer med molekylvekt over 4000 (for hvilke Mn og Mw tallene er gjengitt) prosentsatsen oligomerer (omfattende området med molekylvekt høyere enn laktid men lavere enn 4000, til forskjell fra oligomerer som definert av Loomis til å innbefatte utelukkende oligomerer opptil en molekylvekt på 450), og prosentsats laktid (restmonomer). Strukturen av oligomerene var ikke sikker, men det blir antatt at de først og fremst var cykliske strukturer. Det blir også antatt at metalldeaktivatoren, dersom den var uomsatt, vil eluere med oligomerfraksjonen. Kvantifisering av oligomerfraksjonen er vanskelig, fordi sporet av GPC er nær basislinjen i dette området.

Analysen av polymerprøvene som trukket av fra reaktoren med forskjellige tids-intervaller for kontrollen av de eksperimentelle sammensetninger er vist nedenfor i tabell 10.

Tabell 10

Kontroll	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	67100	119500	94	0	6,0
0,5 time	62500	119000	95	0,7	3,9
1,0 time	61500	116100	96	0	3,6
1,5 time	56000	111600	95	1,5	3,3
2,0 timer	57600	110900	96	0,9	3,1
4,0 timer	51400	105400	94	3,3	3,1

Test	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	63200	110700	93	3,5	3,8
0,5 time	52100	108600	92	4,6	2,9
1,0 time	52700	109200	92	4,9	2,8
1,5 time	53400	107200	93	4,0	3,1
2,0 timer	59700	111100	94	0,6	5,8
4,0 timer	51200	107300	91	6,1	3,3

Prøvene ble deretter malt og plassert i en 120°C ovn under vakuum (trykk 0,1 tommer Hg) i 14 timer. Prøveanalyser etter denne behandling er vist nedenfor i tabell 11.

Tabell 11

Kontroll	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	45500	88500	98	2,2	0,0
0,5 time	45000	88700	98	2,0	0,0
1,0 time	43900	87200	98	2,0	0,0
1,5 time	42600	84000	98	2,2	0,0
2,0 timer	42000	85200	97	3,2	0,0
4,0 timer	41900	82800	98	2,0	0,0

Test	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	39300	76700	96	4,0	0,0
0,5 time	43900	85100	98	2,4	0,0
1,0 time	55300	98600	96	3,8	0,0
1,5 time	48400	96200	95	4,5	0,0
2,0 timer	48900	101900	95	5,0	0,0
4,0 timer	50600	101900	94	5,6	0,0

I alle tilfeller ble polymeren fullstendig avdrevet (0,0% restlaktidmonomer). Disse data viser også klart at metalldeaktivatoren reduserte nedbrytningen av polymer under avdrivningstrinnet (som angitt ved et høyere tap i Mn for kontrollprøvene fra tabell 9 til tabell 10 sammenlignet med testprøvene). En times blanding finnes å være lang nok tid til å utvikle det meste av fordelen.

Prøvene ble lagret ved romtemperatur under nitrogen i 1 uke og analysert om igjen, som vist nedenfor i tabell 12.

Tabell 12

Kontroll	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	33500	71000	100	0,1	0,0
0,5 time	43400	95800	99	1,0	0,0
1,0 time	44900	96300	100	0,1	0,0
1,5 time	45900	95000	100	0,0	0,0
2,0 timer	45900	94100	100	0,2	0,0
4,0 timer	43100	90100	99	1,3	0,0

Test	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	44600	84900	100	0,0	0,0
0,5 time	45300	90600	99	1,2	0,0
1,0 time	47800	100000	98	2,4	0,0
1,5 time	46600	98900	96	3,5	0,0
4,0 timer	57700	110200	96	4,0	0,3

Likevektslaktidinnholdet er anslått å være mindre enn 0,2 vekt% ved romtemperatur. I overensstemmelse med dette ble det observert i alt vesentlig intet laktid i hvilken som helst av prøvene (påvisningsgrense 0,1 vekt%). Oligomerinnholdet i de ikke-stabiliserte prøver avtok, og det ble bemerket en viss økning i molekylvekt, muligens pga. reinkorporering av de (cykliske oligomerer i polymeren). Utarmingsreaksjonen for oligomeren ble inhibert i stabiliserte polymerer, med inhiberingsgraden avhengig av lengden av den tid som additivet ble blandet inn. Prøvene ble deretter oppvarmet igjen til 180°C i forseglede ampuller, og holdt i en time som simulering av smeltebearbeiding. Analysen av prøvene etter varmebehandlingen er gitt nedenfor i tabell 13.

Tabell 13

Kontroll	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	23900	60000	88	8,4	4,0
0,5 time	23900	59600	90	7,7	2,7
1,0 time	23700	58800	88	9,3	2,7
1,5 time	24700	58000	86	10,0	3,8
2,0 timer	26100	56400	90	6,8	2,7
4,0 timer	24800	58700	92	6,6	1,9

Test	Mn	Mw	%polymer	%oligomer	%monomer
t-null	33900	64300	95	2,2	3,1
0,5 time	17900	34600	94	4,8	1,7
1,0 time	21200	42900	94	4,6	1,8
1,5 time	29200	56900	98	0,5	1,8
2,0 timer	manglende				
4,0 timer	35700	71400	95	3,7	1,7

Disse data for molekylvekten viser at dersom metalldeaktivatoren ikke blir blandet inn i systemet lenge nok, kan den ha en skadelig virkning på stabiliteten i smelten. Prøvenes Dataproducts LZR-1230 *M&G*/HGCDALZR124.PRSight alene. Viktigere er det at metalldeaktivatorprøvene viser signifikant mindre laktid-gjendanning enn kontrollprøvene. Denne effekt blir oppnådd endog i prøvene som ble blandet i bare 0,5 timer. De metalldeaktiverte prøver hadde i gjennomsnitt bare 1,8% laktid etter en time ved 180°C, sammenlignet med et gjennomsnitt på 3,0% laktid for kontrollene. Likevektsnivået ved 180°C er 3,6% fra fig. 2. Anvendelsen av metalldeaktivatorer kan således redusere den problematiske gjendanning av laktid under smeltebearbeiding av sluttpolymeren.

Eksempel 12

L-laktid (Boeringer Ingleheim, S-kvalitet) ble anvendt som mottatt, mesolaktid (PURAC) ble renset ved destillasjon for å fjerne spor av D- og L-laktid. Smelte-punktet av det rensede mesolaktid var 54°C. Laktidblandingene ble laget opp til følgende forhold: 100% L-laktid, 90/10 L-laktid/mesol-laktid, 70/30 L-laktid/-mesolaktid, 50/50 L-laktid/mesolaktid, og 100% mesolaktid. Katalysatornivået var

2500:1 molforhold av opprinnelig monomer til tinn, hvor tinn var tinn(II) bis-2-etylheksanoat (Fascat® 9002). Melkesyre ble tilsatt som molekylvektkontroll-middel med sikte på en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 50000 (den samme mengde ble tilsatt til alle prøver). Polymeriseringstidene ble anslått for å oppnå omdanninger på 50% og 90%. For 120°C var denne henholdsvis 4 timer og 16 timer. For 180°C var disse tider henholdsvis 10 minutter og 50 minutter. Nedenfor i tabell 9 er GPC-resultatene (fremgangsmåten i eksempel 7) av tester på polymerprøvene fremstilt ved denne fremgangsmåte.

Tabell 14

L/meso	Temp.	Mn	Mw	PDI	%omdanning
100% L	120°C	31 014	33 774	1,09	53,2
		45 864	52 574	1,15	87,1
100% L	180°C	27 785	32 432	1,17	46,7
		56 839	98 125	1,73	93,3
90/10	120°C	34 541	38 586	1,12	62,3
		29 222	34 466	1,18	89,3
90/10	180°C	31 632	35 713	1,13	48,5
		57 925	110 841	1,91	94,8
70/30	120°C	41 211	45 222	1,10	60,1
		58 284	71 257	1,22	89,1
70/30	180°C	32 292	37 401	1,16	53,8
		51 245	107 698	2,10	96,5
50/50	120°C	15 888	17 969	1,13	57,8
		25 539	31 834	1,25	90,6
50/50	180°C	34 375	42 018	1,22	62,5
		44 590	98 028	2,20	95,5
100% meso	120°C	33 571	40 635	1,21	73,4
		45 237	68 142	1,51	94,3
100% meso	180°C	30 976	42 987	1,39	67,6
		40 038	83 815	2,09	96,6

Resultatene viser at den endelige antallsgjennomsnittlige molekylvekt ikke ble signifikant påvirket av polymeriseringstemperaturen, med et gjennomsnitt på 41000 ved 120°C og 50000 ved 180°C. Dette vil si at hvert melkesyremolekyl initierer en polymerkjede, uansett temperatur. Den endelige vektgjennomsnittlige molekylvekt påvirkes imidlertid signifikant av temperaturen. Ved 120°C var gjennomsnittet av den vektgjennomsnittlige molekylvekt 52000 og ved 180°C var gjennomsnittet 100000. Dette blir antatt å skyldes en relativ økning i transforesteringshastigheten ved 180°C. Polydispersitetsindeksen (PDI) ved høy omdanning reflekterer også dette, med et gjennomsnitt på 1,3 ved 120°C og 2,0 ved 180°C. Det blir antatt at disse forskjeller ville ha en signifikant virkning på polymerens smeltebearbeidingsegenskaper, slik at den høyere vektgjennomsnittlige molekylvekt for polymeren fremstilt ved 180°C ville forventes å bety bedre smeltefasthet og bearbeidbarhet.

Disse eksperimenter viser at polymerisering ved høyere temperatur fører til en polymer som er karakteristisk annerledes. Videre er glasstemperaturen for prøvene polymerisert ved høyere temperaturer også høyere.

Eksempel 13

TEST 1

Betingelser: ampullepolymerisering (laktid blir smeltet under nitrogengjennom-spylt atmosfære i en rundbunnet kolbe ved omrøring. Katalysator og additiver blir tilsatt, og alikvoter av blandingen pipetteres over i silaniserte glassampuller. Typisk anvendes 5-10 gram reaksjonsblanding i en 16 ml ampull. Ampullene blir tett igjenlukket og plassert i et forvarmet oljebad), 10000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator, 0,2 vekt% Ultranox®626 i tetrahydrofuran (THF). 180°C. Tiden var 90 minutter.

Kontrollen med utelukkende tinn polymeriserte til 84% omdanning og nådde en MWn på 31700. Eksempelet med tinn og Ultranox® polymerisert til 83% omdanning og nådde en antallsgjennomsnittlig molekylvekt (MWn) på 39800; en økning på 26% over kontrollen.

Kontrollprøven ble lysegul, prøven med stabilisator holdt seg fargeløs.

TEST 2

Betingelser: ampullepolymerisering, 5000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator, 0,25 vekt% Ultranox®626 (i THF). 180°C. Tiden var 60 minutter. Laktid ble anvendt fra den ovenfor beskrevne Gruber et al. prosess.

Kontrollen med utelukkende tinn polymeriserte til 67% omdanning og nådde en MWn på 62900. Eksempelet med tinn og Ultranox® polymeriserte til 66% omdanning, og nådde en MWn på 75800; en økning på 21% over kontrollen.

Et andre eksempel med tinn(II) bis-2-etylheksanoat, Ultranox®, og 0,50% Irganox® 1076, som er en fenolisk antioksidant, polymeriserte til 66% omdanning og nådde en antallsgjennomsnittlig molekylvekt (MWn) på 74500; en økning på 18% over kontrollen.

Alle prøvene hadde en mørkegul farge, selv om prøvene med stabilisator hadde en noe lavere absorbans ved 300 nanometer.

TEST 3

Betingelser: ampullepolymerisering, 10000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator, 180°C, 80% L-laktid og 20% D,L-laktid kjøpt fra henholdsvis Henley og Aldrich. Melkesyre ble tilsatt for å kontrollere molekylvekten til 75000 ved full omdanning. En prøve omfattet 0,25% Ultranox® 626 fosfittstabilisator, en omfattet 0,25% Irganox® 1076 antioksidant, og en kontrollprøve.

Prøvene ble tatt på forskjellige tidspunkter og analysert med GPC for omdanning og molekylvekt (fremgangsmåten i eksempel 7). Resultatene er sammenfattet i tabell 15 nedenfor.

Tabell 15

Tid	Kontroll		Irganox®		Ultranox®	
(timer)	Mn	%om-danning	Mn	%om-danning	Mn	%om-danning
1	31000	46	35900	41	66500	61
2	45400	74	56800	74	102700	83
4	69600	93	74100	93	97200	91
11	52900	95	60700	95	71500	94

Prøven med fosfittstabilisator polymeriserte raskere, vist ved den høyere omdanning etter 1 og 2 timer, og gikk til en høyere molekylvekt enn kontrollen eller prøven med Irganox®. Den fosfittstabiliserte prøven hadde en molekylvekt mer enn 30% høyere enn kontrollen for alle tidsperioder.

TEST 4

Eksperimentet ovenfor ble gjentatt for å sammenligne kontrollen med den fosfittstabiliserte polymer, som sammenfattet i tabell 16 nedenfor.

Tabell 16

Tid	Kontroll		Ultranox®	
(timer)	Mn	%omdanning	Mn	%omdanning
1	36600	37	71500	59
2	51700	70	95200	85
4	64400	91	103700	94
8	58100	96	95700	94

Prøven med fosfittstabilisator polymeriserte igjen raskere, og gikk til en høyere molekylvekt enn den ikke-stabiliserte prøve. Den fosfittstabiliserte prøve hadde en molekylvekt mer enn 60% høyere enn kontrollen, for alle tidsperioder.

TEST 5

Betingelser: ampullepolymerisering, 5000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator, 180°C, 80% L-laktid og 20% D,L-laktid kjøpt fra Henley og Aldrich. Melkesyre ble tilsatt for å kontrollere den antallsgjennomsnittlige molekylvekt til anslått 80000 ved full omdanning. En prøve ble kjørt med 0,25% Ultranox® 626 fosfittstabilisator, en med 0,25% Irganox® 1076 antioksidant, og en kontrollprøve.

Prøvene ble tatt ved forskjellige tidspunkter og analysert med GPC (fremgangsmåten i eksempel 1) for omdanning og molekylvekt. Resultatene er sammenfattet i tabell 17 nedenfor.

Tabell 17

Tid (timer)	Kontroll		Irganox®		Ultranox®	
	Mn	%om-danning	Mn	%om-danning	Mn	%om-danning
1	83600	76	121900	83	162300	87
4	74400	93	104300	95	123900	96
24	40200	96	52000	96	96900	97
48	34200	97	30400	96	56500	96
72	25000	96	22400	96	69500	96

Den fosfittstabiliserte prøve hadde en molekylvekt mer enn 60% høyere enn kontrollen for alle tidsperioder. Etter 72 timer hadde den en molekylvekt 2,8 ganger høyere enn kontrollen. Prøven med antioksidant hadde en initialøkning i molekylvekt, i forhold til kontrollen, men effekten forsvant etter 48 timer.

Den fosfittstabiliserte prøve var signifikant lysere i farge enn kontrollen eller den antioksidantbehandlede prøve.

TEST 6

Betingelser: ampullepolymerisering, 5000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator, 0,25 vekt% Ultranox® 626 (i THF). 180°C. Tiden var to timer. Det ble anvendt laktid fra Gruber et al.-fremgangsmåte vasket med isopropylalkohol.

Kontrollen med utelukkende tinn polymeriserte til 95% omdanning, og nådde en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 118000. Eksempelet med tinn og Ultranox® polymeriserte til 93% omdanning, og nådde en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 151000, en økning på 28% sammenlignet med kontrollen.

TEST 7

Betingelser: ampullepolymerisering ved 180°C. 5000:1 molforhold av laktid til tinn, tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator. Laktidet var 80% L-laktid og 20% D,L-laktid, kjøpt fra Henley og fra Aldrich. Melkesyre ble tilsatt for å tilstrebe en molekylvekt med en Mn på 80000. Alle stabilisatorer ble tilsatt i 0,25 vekt%. Molekylvekt (antallsgjennomsnittlig) ble bestemt for prøver tatt etter 3 timer, mens hastighetskonstanter ble basert på prøve tatt etter 1 time. Resultatene av disse screeningtester på mange stabiliseringsmidler, og ved å følge fremgangsmåten ovenfor, er gitt i detalj nedenfor i tabell 18. Produktbetegnelsene i tabell 18 er varenavn eller registrerte varemerker.

Tabell 18

Prøve	MWn	% omdanning	Relativ hastighet
Kontroll 1	65000	95,9	90
Kontroll 2	85000	95,9	100
Kontroll 3	76000	96,6	100
Kontroll 4	69000	96,2	100
Kontroll 5	74000	96,8	110
Kontroll 6	70000	97,2	110
FOSFITTER			
Ultranox 626 (GE)	103000	96,8	100
Weston TDP (GE)	64000	70,0	60
Weston PDDP (GE)	67000	76,7	60
Weston PNPG (GE)	92000	94,1	100
Irgafos 168 (Ciba-Geigy)	95000	95,3	120
Weston 618 (GE)	99000	95,1	100
Sandostab P-EPQ (Sandoz)	108000	94,7	110
Weston TNPP (GE)	88000	97,9	130
FENOLISKE ANTIOKSIDANTER			
Irganox 1010 (Ciba-Geigy)	95000	97,5	110
Cyanox 1790 (Cyanamid)	98000	96,9	120
BHT	87000	96,5	130
Irganox 1076 (Ciba-Geigy)	121000	97,8	130
Topanol CA (ICI)	84000	96,6	160
AMINER			
Tinuvin 123 (Ciba-Geigy)	65000	94,8	70
Tinuvin 622 (Ciba-Geigy)	82000	95,7	80
Naugard 445 (Uniroyal)	93000	98,2	120
THIOETER			
Mark 2140 (Witco)	77000	97,0	120
METALLDEAKTIVATORER			
Irganox MD1024 (Ciba-Geigy)	34000	65,7	10
Naugard XL-1 (Uniroyal)	91000	95,8	110

Bemerk at fosfittene og de fenoliske antioksidanter med få unntak gir økt molekylvekt uten noen reduksjon i polymeriseringshastighet. Av aminene var det bare Naugard® 445 som ga stabilisering uten hastighetsreduksjon. Metall-deaktivatorene er ventet å deaktivere katalysatoren, slik det ble observert for Irganox® MD1024. Naugard® XL-1 greide ikke å gjennomføre deaktivering.

Eksempel 14

Laktid, fremstilt og renset i en kontinuerlig (Gruber et al.) fremgangsmåte, ble matet ved en hastighet på 3 kg/time til et kontinuerlig polymeriseringsforsøks-anlegg. Katalysator ble tilsatt med en målepumpe ved en hastighet på 1 del katalysator til 5000 deler laktid på molbasis. Reaksjonssystemet var dekket med nitrogen. Reaktorbeholderne består av to kontinuerlige omrørte tankreaktorer (CSTR) i serie. Første hadde en kapasitet på 4 liter, og den andre en kapasitet på 20 liter. Reaktorene ble kjørt 60-80% væskefylt og ved 170-180°C. Polymersmelte-pumper beveget væsken fra CSTR 1 til CSTR 2, og fra CSTR 2 gjennom et munn-stykke til et kjølevannstrau. Den således fremstilte polymerstreng ble trukket fra trauet av en pelleteringsmaskin og lagret som pelleter.

Det pelleterte polylaktid gikk til en tørkesilo, og ble tørket ved 40°C under en strøm av tørr luft. Prøvene ble tatt etter en time og fire timer. Disse prøver ble deretter kjørt gjennom en enkeltskruet Brabender® ekstruder, med en oppholdstid på 3 minutter. Prøvene ble analysert på fuktighet med et automatisk Karl Fischer apparat, og for molekylvekt med GPC (fremgangsmåten i eksempel 7). Resultatene av disse tester er dokumentert i tabell 19 nedenfor.

Tabell 19

Prøve	Ekstrudertemperatur (°C)	Vektgjennomsnittlige molekylvekt
Initial		63000
Tørket i 1 time	137	44000
(1200 ppm H_2O)	145	48000
	162	35000
	179	30000
Tørket i 4 timer		
(150 ppm H_2O)	140	63000
	140	69000
	160	65000
	178	68000

Disse resultater viser at den skadelige virkning av vann i laktidpolymerharpiksen under smeltepolymerisering og behovet for tilfredsstillende tørking av polylaktidet før smeltebearbeidingen.

Eksempel 15

To litteraturreferanser hevder at poly-D,L-laktid nedbrytes raskere enn poly-L-laktid, og begrunner resultatet med krystalliniteten av poly-L-laktid. Disse er: Kulkarni et al., J. Biomed. Mater. Res., vol. 5, pp 169-181, (1971); Makino et al., Chem. Pharm. Bull., vol. 33, pp 1195-1201, (1985). Det ble gjennomført et eksperiment for å måle virkningen av krystallinitet på polymernedbrytning, og dette er vist i detalj nedenfor.

En amorf polylaktidprøve (klar, og mindre enn 1% krystallinintet basert på DSC) og en krystallinsk polylaktidprøve (opak, og 50% krystallinitet basert på DSC) ble underkastet bionedbrytning i en kompostprøve (50°C, med gjennomlufting). DSC-apparatet var et TA Instruments, Inc., modell 910 differensial scanning kalorimeter med DuPont 9900 computer support system typisk programmert for oppvarming med en hastighet på 10°C pr. minutt til 200°C. Prøvene hadde forskjellige optisk sammensetning, idet den krystallinske prøve var mer enn 90% poly-L-laktid og den amorfe prøve var mindre enn 80% poly-L-laktid, mens forskjellen var enten poly-D,L-laktid eller poly-mesolaktid. Prøver av hver polymer ble underkastet en kompostprøve (ASTM D 5338) som omfattet blanding med en stabilisert kompost og tilveiebringelse av en kilde av fuktet luft, mens temperaturen ble holdt på 50°C. Den amorfe prøve ble fullstendig nedbrutt etter 30 dagers kompostering. Den

krystallinske prøve ble bare 23% nedbrutt basert på karbondioksid etter det samme tidsrom.

Ytterligere prøver av disse to polymerer ble underkastet kjemisk hydrolyse ved 50°C (hydrolysen blir antatt å være det hastighetsbegrensede trinn i bionedbrytningsprosessen). Den kjemiske hydrolysefremgangsmåte omfattet plassering av 0,1 gram polylaktid i et 100 ml av 0,2 molarfosfatbuffer (pH = 7,4). Prøvene ble holdt i en uke, deretter filtrert, vasket av avionisert vann og tørket ved 25°C under vakuum. Den opprinnelige vektgjennomsnittlige molekylvekt for hver prøve var 70000. Etter en uke hadde den amorfe prøve en vektimidlere molelkylvekt på 10000 og den krystallinske prøve hadde en vektgjennomsnittlige molekylvekt på 45000, bestemt med GPC (fremgangsmåten i eksempel 7). Ingen av prøvene hadde signifikant vekttap på dette tidspunkt.

Begge disse tester demonstrerer at nedbrytning av krystallinsk polylaktid er langsommere enn nedbrytning av amorft polylaktid.

Eksempel 16

Polylaktid ble utfellt i metanol fra kloroformløsning for å fjerne restlaktid-monomeren. GPC-analyse (fremgangsmåten i eksempel 1) viste at den utfelte polymer inneholdt 0,0% laktid.

Polymeren ble løst i kloroform for å lage en 10 vekt% løsning, og laktid ble tilsatt tilbake for å lage 5 adskilte løsninger, som etter fjerning av kloroformen blir beregnet å gi filmer inneholdende 0,0, 0,2, 0,4, 1,0 og 4,0 vekt% laktid i polylaktidet. Disse løsninger ble løsningsmiddelstøpt på glass, tørket over natten ved romtemperatur i avtrekksskap, og flyttet til en vakuumovn. Filmene ble hengt i vakuumovnen og tørket ved 30°C i 72 timer. GPC-analyse av de vakuumtørkede filmer viste målte laktidinnhold på 0,0, 0,0, 0,4, 0,7 og 3,7 vekt%.

Filmene ble så testet for filmmodul ved anvendelse av ASTM-prosedyren D882.

Resultatene er vist nedenfor i tabell 20.

Tabell 20

% laktid	Strekkfasthet (Mpa gj.sn.)	Standard avvik	% for-lengelse	Standard avvik	Elastisitets-modul (Gpa gj.sn.)	Standard avvik
0	37,85	4,39	2,85	0,14	5,03	0,71
0	41,85	0,85	2,85	0,22	5,64	0,24
0,4	39,09	1,57	2,75	0,27	5,37	0,30
0,7	39,23	2,36	4,04	1,12	5,16	0,40
3,7	38,40	3,16	3,33	1,43	5,09	0,46

Eksempel 17

Prøver av polylaktid, laget av 80% L-laktid og 20% av enten D,L-laktid eller mesolaktid, ble malt til å passere en 20 mesh sikt. Prøvene ble tørket og avdrevet under vakuum, og deretter flyttet til et kammer med konstant fuktighet holdt ved 24°C og 50% relativ fuktighet. Fuktighetsopptaket ble bestemt gravimetrisk, med de endelige resultater verifisert ved Karl-Fischer-vannanalyse. Fuktighetsopptaket er vist nedenfor i tabell 21.

Tabell 21

Tid (minutter)	Deler pr. million Vektøkning	
	L/D,L-polymer	L/meso-polymer
10	600	1000
30	1100	1500
60	1500	1800
120	1600	2100
870	2100	2600
Endelig (Karl-Fischer)	3000	2600

Eksempel 18

En standardtest for bestemmelse av smeltestabilitet er som følger:

En liten prøve (200 gram eller mindre) av polymer blir malt eller pelletert og avdrevet ved å holde den under vakuum (10 mm Hg) ved en temperatur på 130°C eller mindre i 18 timer. Ved dette punkt burde restlaktidinnholdet være 1 vekt% eller mindre. Porsjoner (1-5 gram) av den avdrevne prøve blir deretter plassert i en 16 ml prøveampulle, tett gjenlukket, plassert i et oljebad ved 180°C. Prøvene blir fjernet ved tidspunkter på 15 minutter og 1 time og analysert for laktidinnhold ved GPC eller annen egnet teknikk. Laktid som kan oppsamles på de kjøligere deler av ampullen blir innbefattet i produktopparbeidingen og testen.

Smeltestabilisert polylaktid vil ha mindre enn 2% laktid i 15 minutters prøven, og mer fortrinnsvis mindre enn 2% laktid i 1 times prøven. De høyest stabiliserte polylaktider vil beholde et laktidinnhold på mindre enn 1% i både 15 minutters og 1 times prøven, fortrinnsvis mindre enn 0,5%. Et ustabilisert polylaktid kan nå likevektslaktidinnholdet ved 180°C på 3,6 vekt%, eller kan gå enda høyere ettersom laktid blir avdrevet fra polymersmelten og samler seg på de kjøligere toppvegger av ampullen.

Eksempel 19

Tørkede polylaktidpelleter ble bearbeidet i en dobbeltskruet ekstruder for avdrivning og fremstilling av en porsjon med 0,5 vekt% av et vannfjerningsmiddel (Stabaxol® P). Strengene som forlater ekstruderen blir avkjølt i et vanntrau og kappet til pelleter. Prøver av kontrollen og testprøven ble deretter analysert ved Karl-Fischer-teknikken for fuktighetsinnhold, uten noen tørking. Kontrollprøven inneholdt 1700 ppm vann, testprøven hadde 450 ppm vann. Kontrollprøven ble deretter tørket under nitrogen ved 40°C slik at vanninnholdet ble redusert til 306 ppm. En vakuumtørket kontrollprøve hadde 700 ppm vann.

Testprøven som fremstilt og de tørkede kontrollprøver ble deretter bearbeidet i en 1/2" enkeltskruet ekstruder (Brabender®) ved 160°C, med en oppholdstid på 3 minutter. Den antallsgjennomsnittlige molekylvekt for den tørkede kontrollprøve sank fra en opprinnelig verdi på 44000 til en sluttverdi på 33000 for prøven med 306 ppm vann og til 28000 for prøven med 700 ppm vann. Testprøvens antallsgjennomsnittlige molekylvekt sank fra en opprinnelig verdi på 40000 til en sluttverdi på 33000.

Denne prøve viser hvordan vannfjerningsmiddelet beskyttet polymeren fra fuktighetsopptak, og ga den samme stabilitet som inngående tørking av kontroll-

prøven. Kombinasjon av et vannfjerningsmiddel med hensiktsmessig tørking er ventet å gi enda høyere stabilitet.

Eksempel 20

En blanding av 80% L-laktid og 20% D,L-laktid ble polymerisert ved anvendelse av tre forskjellige innhold av tinn(II) bis-2-etylheksanoatkatalysator. Satsene ble fremstilt ved opprinnelig monomer/katalysator molforhold på 1000:1, 3000:1 og 20000:1. Polymeriseringstidene ble justert for å oppnå høy omdanning uten å være altfor lange og derved forårsake nedbrytning i smelten. Reaksjonstidene var henholdsvis 1, 2 og 20 timer. Polymeriseringstemperaturen var 180°C. Polymerene ble malt til et grovt pulver og avdrevet ved 125°C og 10 mm Hg over natten. Prøvene ble deretter malt om igjen, og 1 grams porsjoner av hver ble plassert i silaniserte ampuller, 16 ml kapasitet. Ampullene ble forseglet og plassert i et oljebad ved 180°C. Ampullene ble deretter fjernet til forskjellige tidspunkter, og prøvene ble analysert ved GPC etter oppløsning i kloroform. Molekylvektene og laktidinnholdet er vist nedenfor i tabell 22.

Tabell 22

Prøve	Tid (minutter)	Antallsgjennomsnittlig molekylvekt	Vektgjennomsnittlige molekylvekt	Laktidvekt vekt%
1000:1	0	39000	81300	0,8
	5	28100	57300	2,4
	15	25800	49700	2,8
	30	23100	43800	3,7
	60	22800	43200	3,6
3000:1	0	53100	113600	0,6
	5	39000	76400	0,4
	15	30300	65400	1,9
	30	29000	60400	2,7
	60	28200	55200	2,8
20000:1	0	89200	184000	0,0
	5	81200	165100	0,0
	15	54300	134600	0,1
	30	51100	119600	0,0
	60	49500	111000	0,0

Disse resultater viser fordelen ved optimalisering av katalysatorinnholdet som anvendes i polymeriseringsfremgangsmåten. Bemerk at både laktidnydanning og molekylvektretensjonsfordeler blir realisert ved det reduserte katalysatornivå (høyere monomer/katalysatorforhold).

Det blir antatt at katalysatorinnholdet bør begrenses til 1000:1 for den høye ende av katalysatoranvendelse, med 3000:1 som mer foretrukket og som viser en noe forbedret stabilitet. Enda lavere nivå, slik som 20000:1, viser betydelig forbedret stabilitet. Utover dette nivå blir det antatt at polymeriseringshastighetene blir for langsomme til å være praktiske.

Eksempel 21

45 gram L-laktid og 13 gram D,L-laktid ble fylt sammen 78 mg krystallinsk melkesyre i en 200 ml rundbunnet kolbe. Denne ble oppvarmet til 180°C med magnetrøring i et oljebad, og dekket med tørr nitrogen. Katalysator i form av tinn(II) bis-2-etylheksanoat ble tilsatt som 0,20 ml av en 0,47 g/ml løsning i THF etter at det smeltede laktid var på temperatur. Blandingen ble omrørt i et minutt og deretter pipettert over i 3 silaniserte glassampuller, som deretter ble forseglet og plassert i et oljebad ved 180°C i 75 minutter. Ampullene fikk avkjøle seg, polymeren ble gjenvunnet ved å bryte glasset. Polymeren ble malt til et grovt pulver og løst i kloroform for fremstilling av en 10% løsning. Polymeren inneholdt 3,8% restmonomer, og hadde en antallsgjennomsnittlig mokeylvekt på 70000 bestemt ved GPC-måling (fremgangsmåten i eksempel 9).

500 ml metanol ble plassert i en 1 liter glass blandekolbe. Blanderen ble slått på til midlere hastighet, og 50 ml av polymeren i kloroformløsning ble fylt i over et tidsrom på 3 minutter. Etter ytterligere et minutts blanding ble blandingen filtrert, deretter skylt med 100 ml metanol og tørket over natten under vakuum. Polymeren bestod av en fibrøs matte. Den inneholdt 0,3% restmonomer og hadde en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på 66900.

Det målte tinninnhold i den utfelte polymer var 337 ppm etter vekt, sammenlignet med en beregnet verdi på 466 ppm for polymeren som fremstilt. Dette resultat viser muligheten for å gjennomføre reduksjon av restkatalysatornivået i laktidpolymerer ved løsningsmiddelutfelling, med fordelene ved forbedret stabilitet som vist i detalj i eksempel 20.

Eksempel 22

Prøver av avdrevet polylaktid ble testet i et Rosand modell 14°C kapillær-rheometer. Munnstykket hadde en diameter på 1 mm og var 16 mm langt, med en innløpsvinkel på 180°C. Tabellen nedenfor gir trykktapet over munnstykket som

funksjon av nominell skjærhastighet (ikke Rabinowitsch-korrigert) for forskjellige molekylvekter og temperaturer.

Tabell 23

Resultater ved 150°C				
Mn	MW	Temperatur (°C)	Nominell skjær-hastighet (s^{-1})	Trykktap (MPa)
34000	70000	150	192 384 960 1920 4800 9600	2,0 5,5 10,0 13,8 19,7 23,7
52000	108000	150	192 384 960 1920 4800 9600	9,9 15,6 19,9 23,9 29,4 ---
60000	137000	150	192 384 960 1920 4800 9600	7,4 11,1 16,6 21,0 --- ---
183000	475000	150	192 384 960 1920 4800 9600	19,1 27,0 31,4 --- --- ---

Resultater ved 175°C				
Mn	MW	Temperatur (°C)	Nominell skjær-hastighet (s^{-1})	Trykktap (MPa)
34000	70000	175	192	0,4
			384	0,5
			960	3,4
			1920	5,5
			4800	9,2
			9600	12,5
52000	108000	175	192	2,2
			384	4,6
			960	7,6
			1920	11,5
			4800	17,2
			9600	22,1
183000	475000	175	192	11,5
			384	16,6
			960	20,2
			1920	24,4
			4800	29,9
			9600	---

Resultater ved 200°C				
Mn	MW	Temperatur (°C)	Nominell skjær-hastighet (s^{-1})	Trykktap (MPa)
60000	137000	200	192 384 960 1920 4800 9600	0,5 1,6 3,3 5,3 --- 13,2
183000	475000	200	192 384 960 1920 4800 9600	7,0 11,0 14,2 17,9 21,6 ---

Eksempel 23

Polymerprøver av forskjellige optisk sammensetning ble fremstilt ved polymerisering av blandinger av L-laktid og mesolaktid med tinn(II) bis-2-etylheksanoat-katalysator ved en temperatur på 180°C. En porsjon av hver prøve ble testet i et Mettler Differential Scanning kalorimeter modell 30 (DSC) ved oppvarming fra -20°C til 200°C ved 20°C pr. minutt. Prøven ble deretter holdt ved 200°C i to minutter for fullstendig å smelte eventuelle krystaller. Prøven ble deretter raskt bråkjølt og oppvarmet igjen med den samme fremgangsmåte. De raske oppvarminger i denne fremgangsmåte tillater krystalliseringen å foregå en begrenset tid, og tillater observasjon av forskjeller i krystalliseringshastigheter. Resultatene er vist i tabellen nedenfor.

Tabell 24

Første oppvarming				
Prøve % meso	Eksoterm (J/g)	Topptemp-eratur (°C)	Endoterm (J/g)	Topptemp-eratur (°C)
0	29,1	114	33,7	172
3	4,4	126	5,9	159
6	0	---	0	---
9	0	---	0	---
Andre oppvarming				
0	14,1	137	12,2	173
3	0	---	0	---
6	0	---	0	---
9	0	---	0	---

Disse resultater viser at krystalliseringshastigheten for polymeren blir nedsatt dramatisk ved tilsetning av små mengder mesolaktid til polymeriserings-blandingen.

Eksempel 24

Prøver av avdrevet polylaktid med varierende optisk sammensetning og med antallsgjennomsnittlige molekylvekter i området fra 50000 til 130000 ble fremstilt i et kontinuerlig forsøksanlegg. Prøvene ble løst i kloroform til en konsentrasjon på 5 gram/100 cc, og den optiske rotasjon av prøvene ble målt for å bestemme konsentrasjonen av mesolaktid som hadde vært til stede i monomerblandingen før polymeriseringen. Separate analyser av optisk rotasjon og gasskromatografi av monomerblandingen bekreftet at L-laktid og mesolaktid er de overveiende komponenter når mesolaktid er til stede ved en konsentrasjon på 20% eller mindre, og bare en liten korreksjon er nødvendig for D-laktid.

Ytterligere prøver ble laget ved polymerisering av blandinger med kjente vekter av L-laktid og mesolaktid.

Alle prøver ble underkastet en avherdingsfremgangsmåte for å utvikle krystallinitet. Avherdingsfremgangsmåten bestod i å plassere prøvene i en ovn ved 100-105°C i 90 minutter, deretter å senke temperaturen 10°C hver 1/2 time inntil temperaturen nådde 45°C. Ovnene ble deretter avslått, og prøvene fikk avkjøle seg til romtemperatur. Energien for smelteendotermen og toppsmeltetemperaturen ble deretter målt ved anvendelse av et Mettler Differential Scanning kalorimeter (DSC)

apparat med en scanninghastighet på 20°C/minutt. Smelteenergien er målt på krystalliniteten i de avherdede prøver.

Fig. 3 viser det skarpe fall i potensiell krystallinitet mellom 9 og 12% meso-innhold.

I motsetning hadde en polymerprøve laget ved polymerisering av 80% L-laktid og 20% D,L-laktid etter avherding en smelteendoterm på 12,3 J/gram. Denne blanding hadde det samme enantiomere overskudd i form av melkesyre R- og S-enheter som en 80% L-laktid/20% mesolaktidblanding har. Den 20% mesolaktidholdige blanding viste ingen krystallinitet etter avherding, som vist i fig. 3.

Eksempel 25

Avdrevne polymerprøver fra et kontinuerlig forsøksanlegg ble kompoundert med dioktyladipat (et plastifiseringsmiddel) og/eller silisiumdioksid med en dobbelt-skruet ekstruder. Prøvene ble deretter testet for kjernedannelseshastigheter ved anvendelse av DSC-fremgangsmåten i eksempel 23. Tabellen nedenfor viser at dioktyladipat (DOA) kan øke krystalliseringshastigheten for polylaktid eller for et fyllt polylaktid.

Tabell 25

Prøve	Eksoterm J/qm)	Topptemperatur (°C)	Endoterm (J/qm)	Topptemperatur (°C)
Basispolymer	0	---	1,3	143
Basispolymer+ 8 vekt% DOA	24,6	84	22,1	147
Basispolymer+ 40 vekt% silika+	2,4	86	3,9	149
Basispolymer+ 40 vekt% silika+ 5 vekt% DOA	14,9	86	15,4	147

Forts. tabell 25

Andre oppvarming				
Basispolymer	0	---	0	---
Basispolymer+ 8 vekt% DOA	25,0	98	24,0	143
Basispolymer+ 40 vekt% silikat+	0	---	0	---
Basispolymer+ 40 vekt% silika+ 5 vekt% DOA	15,2	97	14,6	143

Eksempel 26

En avdrevet prøve av polylaktidpolymer ble kompoundert med flere forskjellige potensielle kjernedannelsesmidler i en enkeltskruet ekstruder. Kjernedannelsesmiddelkandidatene ble tilsatt i et nominelt nivå på 5 vekt%. Den enkeltskruede ekstruder er ikke så effektiv som et blandeapparat som det som ville bli anvendt kommersielt, slik at mangelen på observasjon av en effekt i disse tester ikke betyr at et kandidatmiddel ikke ville være effektivt dersom det ble innblandet mer inngående. Et positivt resultat i denne test demonstrerer potensiell evne til å øke krystalliseringshastighetene. Additiver som økte krystalliniteten i den andre oppvarming (på en bråkjølt prøve) ble gitt ++, additiver som viste en virkning bare ved den første oppvarming ble gitt +, og additiver som ikke viste noen virkning ble gitt 0.

Tabell 26

Additiv	Effekt
Intet	0
talk, MP1250 (Pfizer)	++
3-nitro benzosyre	0
sakkarin, natriumsalt	++
tereftalsyre dinatrium salt	0
kalsiumsilikat, -200 mesh	+
natriumbenzoat	+
kalsiumtitanat, -325 mesh	+
bornitrid	+
kalsiumkarbonat, 0,7 μm	0
kobberftalocyanin	+
sakkarin	0
lavmolekylær polyetylen	0
talk, Microtuff-F (Pfizer)	++
talk, Ultratalc (Pfizer)	++
etylenakrylsyre natriumionomer (Allied Signal)	0
isotaktisk polypropylen	+
polyetylen tereftalat	0
lavmolekylært poly-L-laktid	++
Millad 3940 (Milliken)	++
Millad 3905 (Milliken)	+
NC-4 (Mitsui)	+
polybutylen tereftalat	+
talk i polystyren (Polycom Huntsman)	+
talk i polyetylen (Advanced Compounding)	++

Eksempel 27

DSC ble anvendt til bestemmelse av effektiviteten av orientering som en fremgangsmåte til å øke krystalliseringshastigheten. Den anvendte fremgangsmåte er den samme som i eksempel 23. En orientert prøve vil øke krystalliseringshastigheten først og fremst ved den første oppvarming. Den andre oppvarming som er på en prøve som er blitt smeltet og bråkjølt og derfor ikke lenger er orientert, blir ikke ventet å vise krystallisering. Resultatene i tabellen nedenfor viser en økning i krystalliseringshastighet for de ikke-vevde fibre i eksemplene 3 og 4. Smelte- og

bråkjølefremgangsmåten (oppvarming ved 200°C i 2 minutter, etterfulgt av rask avkjøling) reduserte krystalliseringshastigheten, selv om virkningen av orienteringen ikke forsvant. Det blir antatt at en lengre holdetid i smelten ville eliminere virkningen av orienteringen.

Tabell 27

Første oppvarming				
Prøve	Eksoterm (J/qm)	Topptemperatur (°C)	Endoterm (J/qm)	Topptemperatur (°C)
Fødepellet fra eks. 3	0	---	0,6	147
Ikke-vevd, eks. 3	19,4	120	19,7	150
Fødepellet fra eks. 4	0	---	0,2	169
Ikke-vevd, eks. 4	22,8	118	21,5	148
Andre oppvarming				
Fødepellet fra eks. 3	0	---	0	---
Ikke-vevd, eks. 3	10,5	127	9,6	148
Fødepellet fra eks. 4	0	---	0	---
Ikke-vevd, eks. 4	7,1	125	7,5	146

Det skal forstås av selv om disse tallrike karakteristikker og fordeler ifølge denne oppfinnelse er blitt fremsatt i den foregående beskrivelse, sammen med detaljer av strukturen og funksjonen av oppfinnelsen, er beskrivelsen utelukkende illustrerende, og forandringer kan gjøres i detalj, særlig når det gjelder form, størrelse og arrangement av delene eller i rekkefølgen eller programmeringen av trinnene, innenfor det brede prinsipp ifølge den foreliggende oppfinnelse i den fulle utstrekning angitt ved den brede generelle betydning av begrepene hvori de vedlagte krav er uttrykt.

PATENTKRAV

1. Stoff som omfatter polylaktidfibre dannet fra en laktidpolymer-sammensetning som omfatter polylaktidkjeder som har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på minst 10000; nevnte polylaktidkjeder omfatter polymerisasjons-produktet til en laktidblanding som inneholder 0,5-50 vekt% av laktidkomponent, mesolaktid, mens resten av laktidkomponenten i laktidblandingen er valgt fra gruppen som består hovedsakelig av; L-laktid, D-laktid og blandinger derav, k a r a k t e r i s e r t v e d at laktidpolymersammensetningen er en avdrevet smeltestabil polymersammensetning som inkluderer restlaktid i en konsentrasjon på mindre enn 2 vekt%.

2. Stoff ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polylaktidfibre omfatter et ikke-vevd stoff.

3. Stoff ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polylaktidfibre dessuten omfatter fibre dannet av en smeltestabil laktidpolymerblanding omfattende polylaktidkjeder med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 20000 til 80000.

4. Stoff ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polylaktidfibre dessuten omfatter fibre dannet av en smeltestabil laktidpolymerblanding omfattende polylaktidkjeder med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 50000 til 250000.

5. Stoff som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at;
(a) nevnte polylaktidfibre er anordnet som et ikke-vevd stoff,
(b) nevnte polylaktidpolymerkjeder har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 10000 til 300000 ; og
(c) nevnte fibre er dannet fra en smeltestabil laktidpolymerblanding som omfatter
(i) ikke mer enn 2000 ppm vann; og
(ii) restlaktid konsentrasjon på mindre enn 0,5 vekt%.

6. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polylaktidpolymerkjeder har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 50000 til 250000.

7. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polylaktidpolymerkjeder har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 20000 til 80000.

8. Ikke-vevd stoff som angitt i krav 5,
karakterisert ved at nevnte polymerkjeder er reaksjonsprodukter fra polymerisasjon av en laktidblanding som omfatter 0,5 til 12 vekt% mesolaktid og det gjenværende laktid er hovedsakelig L-laktid og D-laktid.

9. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
karakterisert ved at nevnte polymerkjeder er reaksjonsprodukter av polymerisering av en laktidblanding omfattende 12 til 50 vekt% mesolaktid og det resterende laktid er i alt vesentlig L-laktid og D-laktid.

10. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
karakterisert ved at det dessuten omfatter et klebende bindemiddel.

11. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
karakterisert ved at nevnte fibre er dannet av en smeltestabil laktidpolymerblanding omfattende en antioksidant valgt fra gruppen bestående i alt vesentlig av: trialkylfosfitter, blandede alkyl/arylfosfitter, alkylerte arylfosfitter, sterisk hindrede arylfosfitter, alifatiske spirocykliske fosfitter, sterisk hindrede fenylspirocykliske forbindelser, sterisk hindrede bisfosfonitter, hydroksy-fenylpropionater, hydroksybenzylforbindelser, alkyliden bisfenoler, alkylfenoler, aromatiske aminer, tioetere, hindrede aminer, hydrokinoner og blandinger derav.

12. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
karakterisert ved at nevnte fibre er dannet av en smeltestabil laktidpolymerblanding omfattende et vannfjerningsmiddel valgt fra gruppen bestående i alt vesentlig av: karbodiimider, anhydrider, acylklorider, isocyanater, alkoksysilaner og blandinger derav.

13. Ikke-vevd stoff som angitt i krav 5,
karakterisert ved at nevnte fibre er dannet fra en smeltestabil laktidpolymersammensetning som inkluderer ikke mer enn 500 ppm vann.

14. Ikke-vevd stoff ifølge krav 5,
karakterisert ved at nevnte polymerblanding dessuten omfatter:
(a) en katalysatoranordning for katalysering av polymeriseringen av laktid til å danne polylaktidkjedene, der nevnte katalysatoranordning blir inkorporert i den smeltestabile laktidpolymerblanding under polymeriseringen; og
(b) et katalysatordeaktiveringsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere katalytisk depolymerisering av nevnte polylaktidkjeder.

15. Stoff som angitt i krav 3,
karakterisert ved at nevnte polylaktidfibre inkluderer smelteblåste fibre.

16. Stoff som angitt i krav 15,
karakterisert ved at de nevnte smelteblåste fibre har en diameter på mindre enn 5 µm.

17. Stoff som angitt i krav 4,
karakterisert ved at nevnte polylaktidfibre inkluderer fibre produsert ved en spinnebindingsfremgangsmåte.

18. Stoff ifølge krav 1,
karakterisert ved at nevnte polymerblanding dessuten omfatter et plastifiseringsmiddel.

19. Stoff ifølge krav 18,
karakterisert ved at nevnte plastifiseringsmiddel er valgt fra gruppen bestående i alt vesentlig av: alkylfosfatestere, dialkyleterdiestere, trikarboksylsyreestere, epoksiderte oljer og estere, polymere polyestere, polyglykoldiestere, alkyl-alkyleterdiestere, alifatiske diestere, alkyletermonoestere, citratestere, dikarboksylsyreestere, estere av glycerol og blandinger derav.

20. Stoff ifølge krav 1,
karakterisert ved at nevnte polymerblanding omfatter et kjernedannelsesmiddel omfattende en krystallinsk polymer med et smeltepunkt høyere enn bearbeidingstemperaturen for polylaktidet.

21. Stoff som angitt i krav 1,
karakterisert ved at nevnte polymerblanding inkluderer et tensid.

22. Stoff som angitt i krav 1,
karakterisert ved at polylaktidpolymersammensetningen utviser en smelteendoterm over 10 joules per gram.

23. Stoff som angitt i krav 2,
karakterisert ved at stoffet er behandlet ved varmeherding.

24. Stoff som angitt i krav 1,
karakterisert ved at polylaktidfibrene er orientert ved trekking.

25. Stoff som angitt i krav 1,
karakterisert ved at laktidpolymersammensetningen omfatter restkatalysator i en konsentrasjon som tilsvarer et molart forhold på initiell monomer-til-katalysator som er større enn 10000 : 1.

26. Stoff som angitt i krav 1,
karakterisert ved at laktidpolymersammensetningen er stabilisert til

depolymerisering slik at en kondensert prøve danner mindre enn enn 0,5 vekt% laktid i løpet av den første timen ved 180°C og atmosfærisk trykk.

27. Stoff som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at laktidpolymersammensetningen omfatter laktid i en konsentrasjon på mindre enn 1 vekt%.

28. Fremgangsmåte til fremstilling av et stoff som består av trinnene;
(a) å tilveiebringe en kondensert smeltestabil laktidpolymersammensetning som omfatter:
(i) polylaktidkjeder, hvor de nevnte polymerkjeder er reaksjonsprodukter fra polymerisasjon av en laktidblanding som omfatter en laktidkomponent som inkluderer 0,5 til 50 vekt% mesolaktid, med det gjenværende laktidkomponent valgt fra gruppen som består av L-laktid, D-laktid og blandinger derav, hvor nevnte polymerkjeder har en antallsgjennomsnittlig molekylvekt på minst 10000;
(ii) laktid; og
(iii) vann.
(b) å ekstrudere nevnte polymersammensetning i fibre; og
(c) å danne et stoff av fibrene,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilveiebringes en laktidpolymersammensetning hvor laktidet er i en konsentrasjon på mindre enn 2 vekt%, og vannet hvis overhodet tilstede, er i en konsentrasjon på mindre enn 2000 ppm.

29. Fremgangsmåte ifølge krav 28,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ekstruderingstrinn er en smelteblåse-fremgangsmåte; og at laktidpolymerblandingen omfatter polylaktidkjeder med en antallsgjennomsnittlig moleylvekt på 20000 til 80000.

30. Fremgangsmåte ifølge krav 28,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ekstruderingstrinn er en spinnebindings-fremgangsmåte; og at laktidpolymerblandingen omfatter polylaktidkjeder med en antallsgjennomsnittlig molekylvekt fra 75000 til 200000.

31. Fremgangsmåte ifølge krav 28,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et trinn for orientering av fibrene.

32. Fremgangsmåte som angitt i krav 28,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det dessuten omfatter trinnet å trekke fibrene.

33. Fremgangsmåte som angitt i krav 28,
k a r a k t e r i s e r t v e d at laktidpolymersammensetningen dessuten omfatter restkatalysator i en konsentrasjon som tilsvarer et molart forhold på initiell monomer-til-katalysator som er større enn 20000 : 1.

34. Bleie,
karakterisert ved det at den inneholder ikke-vevde stoff ifølge krav 5.

35. Komposterbar sekk,
karakterisert ved at den er laget av det ikke-vevde stoff ifølge krav 5.

5

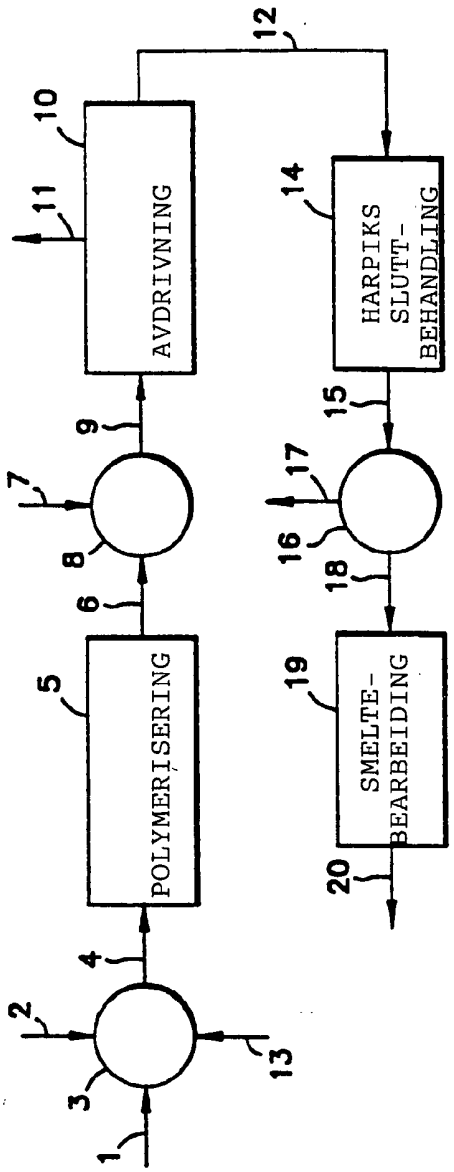

1
2
3
4
5
POLYMERISERING
6
7
8
9
10
AVDRIVNING
11
12
13
14
HARPIKS SLUTT-BEHANDLING
15
16
17
18
19
SMELTE-BEARBEIDING
20

FIG. 1

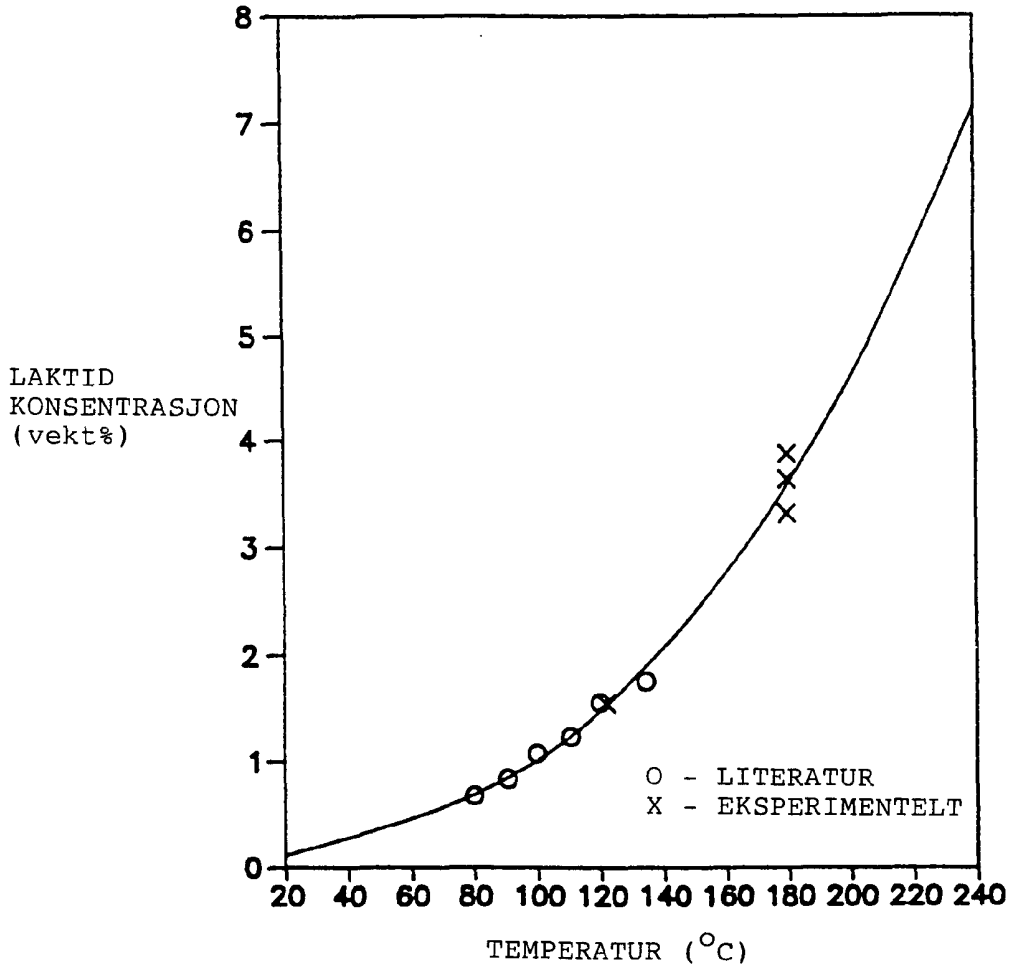
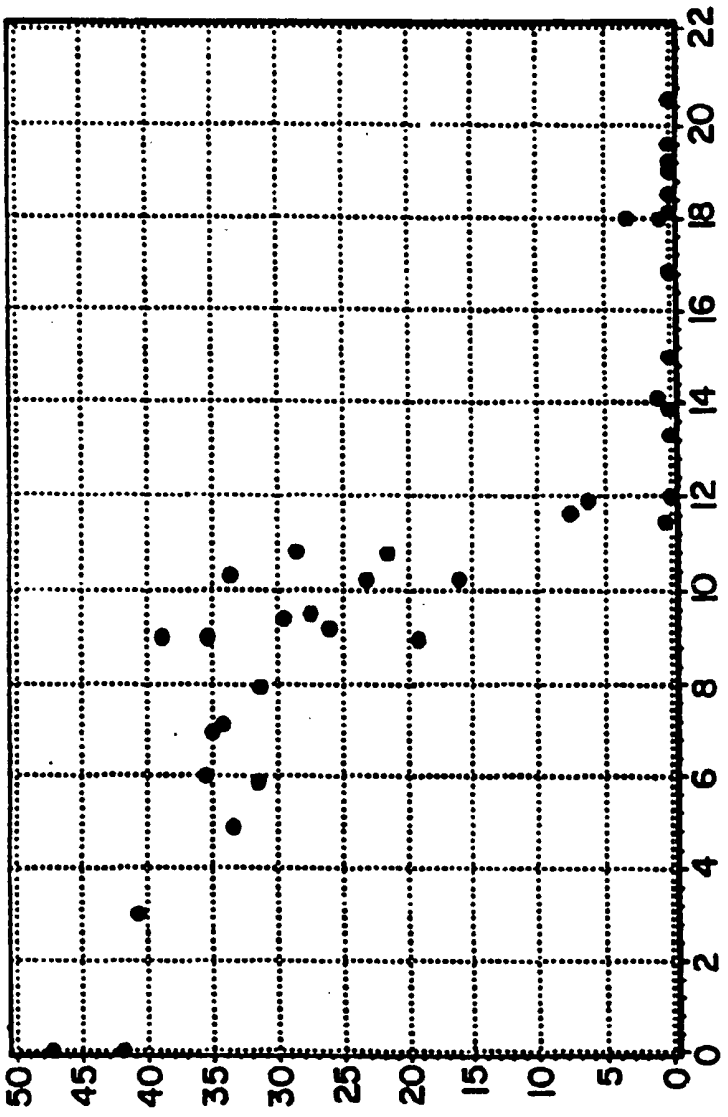

LAKTID
KONSENTRASJON
(vekt%)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240
TEMPERATUR (°C)
O - LITERATUR
X - EKSPERIMENTELT

FIG. 2

FIG.3


0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
MESO INNHOLD, vekt%
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
SMELTE ENDOTERM, J/g