



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



F1000112083B

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 112083 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 31.10.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08G 63/08

(21) Patentihakemus - Patentansökning 960433

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 30.01.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag 27.07.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 30.01.1996

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US94/08508

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

30.07.1993 US 100550 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Cargill, Incorporated, 15407 McGinty Road, Wayzata, MN 55440, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Gruber,Patrick Richard, 977 W. Nebraska avenue, St Paul, MN 55117, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Kolstad,Jeffrey John, 1622 Ringer Road, Wayzata, MN 55391, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Witzke,David Roy, 2740 Humbolt avenue South #1, Minneapolis, MN 55408, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Hartmann,Mark Henry, 5474 Sanibel Drive, Minnetonka, MN 55343, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

5 •Brosch,Andrea Lee, 6470 Understad Street, Eden Prairie,MN 55346, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Papula Oy
Fredrikinkatu 61 A, 6.krs, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Viskositeettimodifioitu laktidipolymeeriseos ja menetelmä sen valmistamiseksi
Viskositetsmodifierad laktidipolymerblandning och dess framställningsförfarande

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 942559 A (PL 2 § 2. mom. 4. virke), US 3523921 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Julkistetaan polylaktidipolymeeristä koostuva seos parannetulla raviskositeetilla ja menetelmiä sen valmistamiseksi. Polylaktidipolymeeriseos valmistetaan tuottamalla seokseen polylaktidipolymeerimolekyyliä, joita on modifioitu lineaariseen substituoimattomaan polylaktidiin nähden, lisääntyneen molekyylien välisen vuorovaikutuksen tuottamiseksi polylaktidipäaketjun välille seoksessa. Edullisen polylaktidipolymeeriseoksen lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 10,000 (edullisesti vähintään 50,000) ja polydispersiteetti vähintään n. 2,5. Lisäksi polylaktidipolymeeriseoksen kuroutumisuhteen pitäisi olla pienempi kuin n. 0,8.

En blandning bestående av en polylaktidipolymer med förbättrad gränsviskositet och ett förfarande för framställning av densamma publiceras. Polylaktidipolymerblandningen framställs genom att i blandningen producera polylaktidipolymermolekyler, vilka modifierats i förhållande till en lineär osubstituerad polylaktid, för produktion av en ökad mellanmolekylär växelverkan mellan polylaktidhuvudkedjan i blandningen. En fördelaktig polylaktidipolymerblandning har en numerär medelmolekylvikt på minst 10,000 (fördelaktigt minst 50,000) och en polydispersitet på minst ca. 2,5. Dessutom borde polylaktidipolymerblandningens avsnörningsförhållande vara mindre än ca. 0,8.

VISKOSITEETTIMODIFIOITU LAKTIDIPOLYMEERISEOS JA MENETELMÄ SEN VALMISTAMISEKSI

5 Keksintö koskee valittuja laktidipolymeeriseoksia ja menetelmiä tällaisten seosten valmistamiseksi.

 Keksinnön julkistaminen liittyy jatkuviin yrityksiin kehittää edullisilla tavoilla käyttökelpoisia laktidipolymeerejä. Gruber et al:lle elokuun 25. 1992 myönnetty patentti U.S. 5,142,023, jonka julkistaminen sisällytetään tähän hakemukseen tällä viittauksella, julkistaa yleisesti jatkuvatoimisen menetelmän laktidipolymeerien valmistamiseksi maitohaposta. Patentin U.S. 5,142,023 mukaan valituilla polymeereillä on petrokemikaalipohjaisten polymeerien korvaamiseen sopivia fysikaalisia ominaisuuksia pakkaus-, paperin päällystys- ja muissa sovellutuksissa. Puhdistetun laktidin tuottamiseen liittyviä prosesseja ja polymeerien synnyttäminen siitä julkistetaan Gruber et al:lle myönnettyissä patenteissa U.S. 5,247,058, 20 5,247,059 ja 5,274,073, joiden julkistaminen sisällytetään tähän hakemukseen tällä viittauksella.

 Yleensä polymeerien, jotka käyttävät Gruber et al:n patenteissa julkistetun kaltaisia prosesseja, kaupallinen hyödyntäminen koskee raaka-ainemonomeerien 25 muuntamista polymeerihelmiksi, -hartseiksi tai muiksi pelletoiduiksi tai jauhemaisiksi tuotteiksi. Polymeeri myytäisiin sitten tässä muodossa loppukäyttäjille, jotka suulakepuristaisivat, puhallusmuovaisivat, valaisivat kalvoja, puhaltaisivat kalvoja, vaahdottaisivat, 30 lämpömuovaisivat, ruiskupuristaisivat, kehräisivät kuiduksi tai muutoin muuntaisivat polymeeriä korotetuissa lämpötiloissa käyttökelpoisten esineiden muostamiseksi. Yllämainittuihin prosesseihin (ja niihin liittyviin menetelmiin) viitataan yhteisesti tässä sulatyöstönä. Prosesseilla, kuten Gruber et al:n patenteissa julkistetuilla, valmistettuihin polymeereihin, 35

joita on määrä myydä kaupallisesti helminä, hartseina, jauheina tai muissa ei viimeistellyissä muodoissa, viitataan tässä yleisesti yhteisesti polymeerihartseina. Nämä polymeerihartsit, jos ne ovat luonnossa häviäviä, voivat auttaa lievittämään tuotteiden, kuten pakkausmateriaalien, päällystettyjen paperituotteiden, kalvojen, kertakäyttövaippojen ja vastaavien, hävittämisestä aiheutuvaa ympäristörasitusta.

On yleisesti tunnettua, että laktidipolymeerit eli polylaktidit ovat pysymättömiä. Pysymättömyyden mieltämisellä on sekä negatiivisia että positiivisia näkökohtia. Positiivinen näkökohta on suhteellisen nopea luonnossa häviäminen tai muu hajoaminen, joka tapahtuu, kun laktidipolymeerit tai laktidipolymeereistä valmistetut tuotteet heitetään pois tai kompostoidaan niiden käyttöiän täyttymisen jälkeen. Tällaisen pysymättömyyden negatiivinen näkökulma on mahdollisuus laktidipolymeerien hajoamiseen työstön aikana korotetuissa lämpötiloissa, esim. polymeerihartsien ostajien loppukäyttäjän sulatyöstön aikana. Siten jotkut samoista ominaisuuksista, jotka tekevät laktidipolymeerit halutuiksi suhteellisen hajoamattomien petrokemian polymeerien korvikkeina, voivat myös synnyttää ei-toivottuja vaikutuksia laktidipolymeerihartsien valmistuksen ja noiden hartsien työstön aikana.

Laktidipolymeerit ovat alttiita ei-halutulle hajoamiselle sulatyöstön aikana useiden reaktioiden kautta. Näihin reaktioihin kuuluvat hydrolyysi ja muut sivureaktiot, jotka johtavat esim. laktidin muodostumiseen ja polymeerin alentuneeseen molekyylipainoon. Lisäksi työstölämpötilojen kasvaessa (varsinkin n. 230°C:n yläpuolelle) laktidipolymeerin hajoaminen kiihtyy olennaisesti ja epäsuotavasti. Näin ollen, vaikka suhteellisen sulastabiili laktidipolymeeri voidaan valmistaa, olisi yleensä toivottavaa tuottaa laktidipolymeeri tai -hartsimuodostelma, joka voidaan työstää käyttökelpoisiksi tuotteiksi alemmissa lämpö-

tiloissa (s.o. varsinkin ja edullisesti alle 180°C:n lämpötilassa).

Tiettyjen sulatyöstötoimenpiteiden aikana lineaariset polymeerit, kuten lineaarinen polylaktidi, omaavat tiettyjä epäsuotavia ominaisuuksia, kuten kuroutuminen. Esim. jos polylaktidi suulakepuristetaan kalvona liikkuvalle alustalle, alustalle johdettava polylaktidikalvo pyrkii kuroutumaan liikkuvan alustan aiheuttamien vetovoimien vaikutuksesta. Kuroutumisella tarkoitetaan tässä yhteydessä, että kalvon leveys pyrkii kapenemaan kalvoa vedettäessä eli venytettäessä. Tämä johtaa ongelmiin prosessin hallinnassa ja ongelmiin kalvon paksuuden yhtenäisyyden ylläpitämisessä j.n.e. Erityisesti verrattaessa polypropeeniin tai polyeteeniin lineaariset polylaktidit (PLA) osoittavat tyypillisesti olennaisesti enemmän ongelmakuroutumista ja vähemmän sulalujuutta. Lineaariset polymeerit, kuten PLA, pyrkivät myös osoittamaan hydrodynaamista epästabiiliutta eli vetoresonanssia suurilla vetosuhteilla. Tämä vetoresonanssi voi aiheuttaa ajoittaista vaihtelua esim. päällysteen leveydessä ja/tai paksuudessa ja voi johtaa polymeerirainan repeämiseen.

Lisäksi päällystyssovellutuksessa tai puhalluskalvon valmistuksessa polymeerin täytyy kestää erilaisia voimia, kuten kiihdyttäminen mentäessä suulakeesta päällystyssovellutuksen alustalle tai kaasunpaine, joka aikaansaa puhalluskalvon venymisen. Kykyyn kestää näitä voimia viitataan sulalujuutena. On ollut tarve laktidipolymeerin formulaatioille, joilla on parannettu sulalujuus.

Julkistetaan polylaktidipolymeeriseoksia varustettuna paremmalla sulalujuudella ja reologialla ja menetelmiä niiden valmistamiseksi. Menetelmiin kuuluu polylaktidipolymeerimolekyylien, joita on modifioitu lineaariseen substituoimattomaan polylaktidiin nähden, varustaminen polylaktidipolymeeriseokseen lisääntyneen molekyylien välisen vuorovaikutuksen tuottamiseksi po-

lylaktidipäaketjujen välille seoksessa. Polymeeriseok-
sessa voi olla (ja edullisesti on) ainakin yksi seu-
raavista lineaariseen substituoimattomaan polylakti-
diin nähden: kasvanut painokeskimääräinen molekyylipaino,
5 lisääntynyt oksastuminen ja/tai lisääntynyt silloittuminen. Edullisesti polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on n. 10,000- (ja edullisemmin vähintään 50,000-) 300,000.

Lisäksi edullisilla polymeeriseoksilla on
10 edullisesti jäännösmonomeeripitoisuus 0-2 p% ja vesi-
pitoisuus n. 0-2000 ppm. Polymeerin painokeskimääräi-
sen molekyylipainon pitäisi edullisesti olla n. 100,000-1,200,000.

Monissa käyttökelpoisissa ja edullisissa so-
15 vellutuksissa menetelmä liittyy modifioitujen polylak-
tidipolymeerimolekyylien tuottamiseen, joilla on riit-
tävä molekyylien välinen vuorovaikutus polymeeriseok-
sen tuottamiseksi, jonka polydispersiteetti on vähin-
tään 2,5. Yksi tapa, jolla tämä molekyylien välinen
20 vuorovaikutus voidaan tuottaa, on silloittumisen ke-
hittäminen polylaktidimolekyylien välille vapaaradi-
kaalireaktion kautta. Tällainen silloittuminen voidaan
synnyttää esim. käyttämällä vapaaradikaali-
initiaattorin moolisuhdetta polymeeriin alueella
25 0,01:1 - 10:1.

Riittävä molekyylien välinen vuorovaikutus
tuotetaan edullisesti siten, että valmistetaan poly-
meeriseos, jolla on mitatun rajaviskositeetin
(desilitroina/gramma) luonnollinen logaritmi vähintään
30 0,1 näennäiseltä painokeskimääräiseltä molekyylipai-
noltaan (mitattuna geelikromatografian avulla) vastaa-
van lineaarisen substituoimattoman eli ei-
substituoidun polylaktidin mitatun rajaviskositeetin
(desilitroina/gramma) luonnollisen logaritmin alapuo-
35 lella. Lisäksi riittävä molekyylien välinen vuorovai-
kutetus tuotetaan edullisesti siten, että valmistetaan
polymeeriseos, jolla on työstettäessä alentunut kurou-

tuminen suhteessa painokeskimääräiseltä molekyylipainoltaan vastaavaan lineaariseen substituoimattomaan polylaktidiin. Kuroutumisen pitäisi (ja voi) edullisesti vähentyä siten, että kuroutumissuhde mainitulle
5 polymeeriseokselle on pienempi kuin n. 0,8.

Polymeerin valmistusmenetelmään voi edullisesti liittyä polylaktidimolekyylien muodostaminen nettelyssä, joka sisältää reaktiivisen aineen substituoitun maitohapon tai laktidin lisäksi. Varustettu
10 reaktiivinen aine sisältää edullisesti ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen, initioivan reaktiivisen aineen, reaktiivisen aineen ja/tai sen seosten yhdistelmäaineen.

Muu reaktiivinen aine kuin maitohappo tai
15 laktidi voi olla initioiva reaktiivinen aine, jossa on yksi initioiva ryhmä. Initioiva ryhmä voi olla joko hydroksyyli-ryhmä tai amiiniryhmä. Tällainen reaktiivinen aine voisi edullisesti käsittää haaroittuvan orgaanisen ryhmän.

20 Muussa reaktiivisessa aineessa kuin substituoimattomassa maitohapossa tai laktidissa voi olla useampia kuin yksi initioiva ryhmä. Nämä initioivat ryhmät voivat olla hydroksyyli-ryhmiä, amiiniryhmiä ja/tai niiden seoksia.

25 Muu reaktiivinen aine kuin substituoimaton maitohappo tai laktidi voi olla ei-initioiva laktidireaktiivinen aine, joka sisältää yhden tai useampia ei-initioivia ryhmiä valittuina: epokseista; syklistä estereistä; ja niiden yhdistelmistä. Myös reaktiivisia yhdistelmäaineita (sisältäen sekä initioivia et-
30 tä ei-initioivia ryhmiä) voidaan käyttää. Joissakin sovellutuksissa reaktiivinen aine voi olla substituoimattoman maitohapon tai laktidin lisäksi ei-initioiva laktidireaktiivinen aine, joka sisältää ainakin yhden
35 hiili-hiili kaksoissidoksen. Vielä muissa sovellutuksissa muu reaktiivinen aine kuin maitohappo tai laktidi voi sisältää ryhmään takertuvan haaroittuvan orgaa-

nisen polymeerin.

Keksinnön tietyt sovellutukset on suunnattu yhdisteisiin, jotka koostuvat polylaktidipohjaisesta polymeeriseoksesta, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 10,000 (ja edullisesti vähintään 50,000) ja polydispersiteetti edullisesti vähintään 2,5. Polymeerin painokeskimääräinen molekyylipaino on edullisesti vähintään n. 100,000 eikä suurempi kuin n. 1,200,000. Polylaktidipohjaisen polymeeriseoksen kuroutumissuhde on edullisesti pienempi kuin n. 0,8. Lisäksi polymeeriseoksella voi olla riittävä molekyyliden välinen vuorovaikutus siten, että sen rajaviskositeetti on vähintään 0,1 dl/g painokeskimääräiseltä molekyylipainoltaan vastaavan lineaarisen, substituotomman polylaktidin rajaviskositeetin alapuolella, mitattuna geelikromatografian avulla.

Keksintö kuuluu myös seos, joka käsittää tuloksen (a) laktidi- tai polylaktidipolymeerin varustamisesta; (b) muun kuin substituotomman maitohapon tai laktidin varustamisesta; ja (c) laktidin tai polylaktidipolymeerin reaktiosta reaktiivisen aineen kanssa parannetun polylaktidipolymeeriseoksen aikaansaamiseksi. Tämä polylaktidipolymeeriseos pitäisi valmistaa saamaan lisääntynyt molekyyliden välinen vuorovaikutus polylaktidiketjujen välillä painokeskimääräiseltä molekyylipainoltaan vastaavaan lineaariseen, substituotommaan polylaktidiin nähden; ja jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 10,000 (ja edullisesti vähintään 50,000) ja polydispersiteetti myös edullisesti vähintään 2,5.

Keksinnön etu on, että parannettuja polylaktidipolymeeriseoksia voidaan tehdä laktidiseoksesta, jota ei ole uudelleen kiteytetty liuottimesta. S.o. laktidiseos voi sisältää initiaattoreita, kuten pieniä määriä vettä tai maitohappoa, kuitenkin tuloksena on keksinnön mukaisia parannettuja polymeeriseoksia (esim., joiden lukukeskimääräinen molekyylipaino on

vähintään 50,000). Tässä hakemuksessa julkistettut edulliset menetelmät tämän toteuttamiseksi liittyvät laktidiseokseen, jota ei ole uudelleenkiteytetty liuottimesta (tai laktidiseoksesta tuloksena olevan polymeerin, jota ei ole uudelleenkiteytetty liuottimesta) reaktioon ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen kanssa, joka sisältää ainakin kaksi ei-initioivaa ryhmää kumpikin valittuna epoksiryhmistä; sykklisistä esteriryhmistä; ja niiden yhdistelmistä. Tässä hakemuksessa julkistetun halutun tuloksen toteuttamiseksi käyttökelpoinen vaihtoehtoinen menetelmä käyttää radikaalireaktioita yhteenkytkeytymisen synnyttämiseksi eli ristisilloittuvan ryhmän tuomiseksi polymeerimolekyyliin. Myös ketjunsiiirtoaineita voidaan käyttää. Näiden lähestymistapojen ja muiden muunnelmia käy ilmi allaolevasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta.

Keksinnön lisäetu on vielä, että sitä voidaan käyttää jatkuvatoimisessa polylaktidipohjaisten polymeerien valmistusprosessissa. S.o. useita reaktiivisia aineita voidaan laittaa jatkuvatoimiseen riittävän hallittuun prosessiin halutun polymeerituotteen tuottamiseksi. Reaktiiviset aineet voidaan tuoda sisään esim. syötettäessä laktidia jatkuvasti polymeerireaktoriin tai sen myötävirtaan. Tämän lähestymistavan muunnelmat tulevat ilmeisiksi seuraavista yksityiskohtaisista kuvauksista.

Keksintöä kuvataan seuraavassa lyhyesti viitaten mukaan liitettyihin piirroksiin, joissa:

Kuva 1 esittää kaaviomaista kuvausta edullisesta menetelmästä sulastabiilin laktidipolymeerin valmistamiseksi.

Kuva 2 esittää lineaarisen laktidipolymeerin rajaviskositeetin luonnollisen logaritmin kuvaajaa polymeerin molekyylipainon luonnollisen logaritmin funktiona.

Kuva 3 esittää kolmen PLA-polymeerin näennäisen leikkausviskositeetin kuvaajaa näennäisen leik-

kausnopeuden funktiona 175°C:n lämpötilassa.

Kuva 4 esittää kahden PLA-polymerin näennäisen leikkausviskositeetin kuvaajaa näennäisen leikkausnopeuden funktiona 175°C:ssa.

- 5 Keksintö liittyy menetelmiin polylaktidipolymerien parantamiseksi reologian (sulavirtauksen) ja sulalujuusominaisuuksien suhteen. Erityisesti keksintö koskee parannuksia sulan polymerin reologiassa ja/tai sulalujuudessa, jotka pyrkivät heikentämään alttiutta
- 10 kuroutua tai tuoda esiin vastaavia ilmiöitä. Keksintö koskee edullisesti tällaisten parannusten toteuttamisesta vaikuttamatta epäsuotuisasti edullisten polylaktidipolymerien muihin edullisiin ominaisuuksiin mukaanlukien esim. kompostoitavuus ja/tai biologiset hajoamisominaisuudet, sulastabiiliusominaisuudet ja ominaisuus olla nostettavissa riittävästi T_g :n (lasittumislämpötilan) yläpuolelle nestemäisen materiaalin käyttökelpoisten virtausominaisuuksien aikaansaamiseksi työstämistä varten saavuttamatta lämpötiloja, joissa huomattavaa tai epäsuotavaa hajoamista alkaa tapahtua.

- Keksinnön joissakin sovellutuksissa saavutettaviin parannettuihin työstöominaisuuksiin kuuluvat alempi työstölämpötila, pienempi energian kulutus ja
- 25 paine ja lisääntynyt sulalujuus ja parantuneet sulavirtausominaisuudet. Keksinnön polymeereja voidaan sulatyöstää kalvoiksi, levyiksi, paperin päällysteiksi, puhallusmuovatuiksi tuotteiksi, kuiduiksi, vaahdoksi, vaahdotetuiksi tuotteiksi, lämpömuovatuiksi tuotteiksi,
- 30 si, ruiskupuristetuiksi tuotteiksi, kuitukankaiksi ja vastaaviksi. Nämä tuotteet voivat senjälkeen olla erilaisten kaupallisten tuotteiden osia, kuten kertakäyttövaippojen kalvoja.

- Yleensä muovin tai polymerien reologiset
- 35 ominaisuudet ovat sen viskositetti- tai virtausominaisuuksia. Polymeereja, kuten polylaktidia (PLA), s.o. termoplastisia polymeereja, ajatellen reologiaa eli

virtausominaisuuksia käytetään viitattaessa ominaisuuksiin, joita polymeeri osoittaa nostettaessa polymeerin lämpötila T_g :n (tai sulamispisteen mikäli on kyseessä kiteinen polymeeri) yläpuolelle. Yleensä huomio
5 kohdistuu polymeerin virtausominaisuuksiin se ollessa nostettu riittävään lämpötilaan, jotta viskositeetti alenee pisteeseen, missä erilaiset sulatyöstövaiheet ovat mahdollisia.

Tyypillisesti polylaktidipolymeereja (PLA)
10 ajatellen sulatyöstö on mahdollista, jos hartsin leikkausviskositeetti on alentunut vähintään n. 10,000 Pas:iin (Pascal-sekuntiin), ja tyypillisesti alueelle n. 1-1,000 Pas. Tyypillisille polylaktidipolymeereille, kuten Gruber et al:n patentissa U.S. 5,142,023 ku-
15 vatut, T_g on n. 50-65°C ja aineet kuumennetaan työstöä varten tyypillisesti n. 160-200°C:een.

Koskien lineaaristen polymeerien reologiaa erilaisia karakterisointeja tehdään tyypillisesti viskositeetin suhteen. Tyypillisesti termiä viskositetti
20 käytetään luonnehtimaan polymeerin sulavirtaus- (eli muovattavuus) ominaisuuksia. Koskien näitä sulavirtausominaisuuksia kahta viskositeettilajia pidetään yleensä tärkeinä. Toinen näistä on leikkausviskositeetti, joka yleensä koskee kapillaarivirtauksen arviointeja,
25 s.o. kuinka paljon sulaa polymeeria voi virrata kapillaariputken läpi annetun ajanjakson aikana j.n.e. Esim. paperinpäällystysteollisuudessa leikkausviskositeettiä käytetään ilmaisemaan voimaa, joka tarvitaan työntämään polymeeri suulakepuristimen suuttimen läpi.
30 Korkeampi leikkausviskositeetti ilmaisee, että tarvitaan suurempi voima työntämään polymeerihartsia työstölaitteiston, kuten suulakepuristimen suuttimen läpi ja matalampi leikkausviskositeetti ilmaisee, että tarvitaan pienempi voima työntämään polymeeri työstölaitteiston läpi.
35

Toisen tyyppinen viskositeettiominaisuus, joka on tärkeä, koskee venymäviskositeettia. Venymävis-

kositeetti viittaa viskositeettiin leikkauksen puuttu-
essa ja yleensä koskee polymeerin virtausvastusta ve-
dettäessä tai venytettäessä. Korkeampi venymäviskosi-
teetti ilmaisee, että hartsi on hyvin virtausta vas-
tustava vedettäessä tai venytettäessä ja matalampi ve-
nymäviskositeetti ilmaisee, että hartsi ei ole kovin
virtausta vastustava vedettäessä tai venytettäessä.

Venymäviskositeetti on erityisen tärkeä sula-
työstön ja kuroutumisominaisuuden suhteen. Muutos ve-
nymäviskositeetissa lisättäessä venytysnopeutta ja
ajasta riippuva polymeerin reaktio venymävirtaukseen
voivat myös olla tärkeitä sulan työstötoimenpiteisiin
nähdessä. Yhdessä nämä määrittävät rajaviskositeettiomi-
naisuudet. Tavanomaisten polylaktidien vaikeus on sii-
nä, että ne taipuvaisia kuroutumaan huonojen venymä-
viskositeettiominaisuuksien vuoksi.

Sulatyöstöä varten haluttujen polymeerien ke-
hittäminen vaatii osaksi venymäviskositeettiomina-
isuuksien ja leikkausviskositeetin toivotun tasapainon
kehittämistä. Jos ainoastaan venymäviskositeetti ei
kasva, vaan myös leikkausviskositeetti kasvaa huomattavasti,
polymeerisulan ominaisuuksiin vaikutetaan siten, että se ei ole enää sulatyöstöä ajatellen toivot-
tavaa. Esim., jos sekä venymä- että leikkausviskosi-
teetit kasvavat huomattavasti kasvattamalla molekyyli-
painoa, laktidipolymeerihartsi ei virtaa riittävän
helposti tavanomaisen työstölaitteiston läpi
(tavanomaisissa työstölämpötiloissa) ollakseen laajas-
ti hyväksyttävissä. Jos lämpötilaa prosessilaitteis-
tossa nostetaan tämän juoksevuuden puutteen korjaami-
seksi, saatetaan kiihdyttää polymeerin ei-toivottua
hajoamista polymeerin valmistuksen tai sulatyöstön ai-
kana. Esim. myös, jos sekä venymä- että leikkausvisko-
siteetti alenevat huomattavasti alentamalla molekyyli-
painoa, laktidipolymeerihartsi vaatii pienemmän voiman
virratakseen helposti tavanomaisen työstölaitteiston
läpi, mutta hartsi on alttiimpi kuroutumiselle.

Lisäksi olennainen etu polylaktidipolymeerin käyttöön tuotteiden rakenteessa on siinä, että polylaktidi on yleensä luonnossa hajoava eli kompostoitava. Jos polymeeria modifioidaan siten, että venymäviskositeettiominaisuudet olennaisesti kasvavat, mutta tapahtuu merkittäviä menetyksiä kompostoitavuudessa eli kyvyssä hajottaa polymeeri luonnossa, saavutukset eivät ehkä ole hyväksyttävissä materiaalin laajan hyväksikäytön tai hyväksynnän kannalta.

Yleensä lineaarisia substituoimattomia polylaktideja (PLA) ajatellen voidaan osoittaa, että polymeerin molekyylipainon kasvaessa rajaviskositeetin kuvaaja näennäisen molekyylipainon funktiona, mitattuna geelikromatografian (GPC) avulla, noudattaa tarkkaan määritettyä käyrää. Lisäksi molekyylipainoltaan korkeampi (s.o. kriittisen molekyylipainon yläpuolella) laktidipolymeeri on edullinen, koska fysikaaliset ominaisuudet, kuten kimmomoduli, vetolujuus, murtovenymäprosentti, iskulujuus, taivutuskimmomoduli ja taivutuslujuus pysyvät suhteellisen vakiona, kun laktidipolymeeri on rajamolekyylipainon yläpuolella. Keksinnön edullisten polymeeriseosten molekyylipainon alaraja asetetaan edullisesti kohtaan tämän raja-arvon yläpuolella, jotta tuloksena on fysikaalisilta ominaisuuksiltaan sulatyöstettäessä ennustettavampi laktidipolymeeri. Yleensä tämä kriittinen lukukeskimääräinen alamolekyylipaino on vähintään n. 10,000 (ja edullisesti vähintään 50,000), ja painokeskimääräinen alamolekyylipaino on vähintään n. 100,000.

Molekyylipainon käytännön yläraja pohjautuu työstökelpoisen viskositeetin käyttökelpoiseen ylärajaan (viskositeetti yleensä kasvaa molekyylipainon kasvaessa). Molekyylipainoltaan hyvin korkean laktidipolymeerin sulatyöstämiseksi sulatyöstölämpötilaa täytyy nostaa polymeerin viskositeetin alentamiseksi. Työstölämpötilan kasvaessa kuitenkin kiihdytetään epäsuotavaa laktidipolymeerin hajoamista.

Tarkka yläraja molekyylipainolle voi vaihdella riippuen nimenomaisesta sulatyöstösovellutuksesta, koska tarvittavat viskositeetit vaihtelevat ja myös viipymäaika sulatyöstölaitteistossa vaihtelee. Täten
5 hajoamisen määrän annetulle polymeerille kunkin tyyppisessä työstöjärjestelmässä odotetaan myös vaihtelevan. Uskotaan, että voidaan kuitenkin helposti määrittää sopiva molekyylipainon yläraja viskositeetti- ja hajoamisvaatimusten täyttämiseksi kaikissa valituissa
10 sovellutuksissa. Yleensä edullisen polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino ei ole suurempi kuin n. 300,000 eikä painokeskimääräinen molekyylipaino suurempi kuin n. 1,200,000.

Yleensä huonot venymäviskositeettiominaisuudet ja reologiset ominaisuudet, jotka johtavat merkittäviin kuroutumismääriin, ovat lineaaristen polymeerien ominaisuuksia, ja PLA on lineaarinen polymeeri. Keinot PLA:n parantamiseksi keksinnön mukaisesti koskevat yleensä menetelmiä yksittäisten molekyyliden pitkien molekyyliketjujen välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi riittävästi reologian parantamiseen, samalla kun ei tuoteta niin paljon vuorovaikutusta, että muihin ominaisuuksiin, kuten kompostoitavuuteen, luonnossa hajoamiseen ja sulatyöstettävyyteen vaikutetaan epäsuotuisasti. Siten keksinnön mukaisesti parannettu tai modifioitu polylaktidipolymeeri on eräs, jossa yksittäisten molekyyliden pitkien polymeeriketjujen välisen vuorovaikutus kasvaa siten, että reologia pääosin paranee vaikuttamatta epäsuotavasti polymeerin kompostoitavuuteen, luonnossa hajoamiseen ja sulatyöstettävyyteen. Yleensä tässä hakemuksessa kuvatut menetelmät koskevat modifikaatioita, joita voidaan tehdä polymeerihartsin muodostamisen aikana. Siksi esitetään aluksi lineaarisen polylaktidin muodostamisen lyhyt tarkastelu.
35 lu.

Yleensä lineaarinen (substituoimaton) PLA muodostetaan maitohapon syklisen dimeerisen esterin,

s.o. laktidin, renkaan avaavalla polymeroinnilla. Tätä kuvataan esim. Gruber et al:n patentissa U.S. 5,247,059. Vaikka polymeroitumisen tarkkaa kulkua ei täysin ymmärretä, se yleensä näyttää liittyvän ketjun kasvuun seuraavalla tavalla. Initiaattori, jossa on aktiivisen osan (kuten OH-ryhmä) sisältävä ryhmä, lisätään ja sekoitetaan laktidin kanssa. Initiaattori voi koostua esim. vedestä, alkoholista, maitohaposta, amiineista tai muista aineista. Aktiivinen osaryhmä reagoi syklisen dimeerin yhden karboksyyli-ryhmän kanssa renkaan avaamiseksi. Kukin renkaan avaaminen johtaa aktiivisen OH-ryhmän syntyyn polymeerin pääketjun päähän. Vasta synnytetty aktiivinen OH-ryhmä voi reagoida toisen laktidimolekyylin kanssa avaten renkaan. Ketjun kasvu tapahtuu siten lineaarisella tavalla. Ketjujen pituus, s.o. tuloksena olevan polymeerin molekyyli-paino, riippuu osaksi alussa tuotettujen aktiivisten OH-ryhmien määrästä ja reaktion nopeudesta ja sallitun ajan pituudesta. Jos kussakin initiaattorissa on vain yksi tai kaksi aktiivista OH-ryhmää, tuloksena oleva polymeeri on yleensä yhdellä tai kahdella hydroksyyliin päättyvällä päällä varustettu lineaarinen polymeeri. Yleensä lisättäessä useampia initiaattoriekvi-valentteja on tuloksena olevan polymeerin molekyyli-paino pienempi. S.o. molekyyli-paino on yleensä kääntäen verrannollinen initiaattorien lukumäärään.

Kuten yllä on esitetty, venymäviskositeettio-minaisuudet lineaarisessa polymeerissa voidaan yleensä toteuttaa tuottamalla vuorovaikutus pitkien polymeeriketjujen välille. Vuorovaikutuksen tuottaminen pitkien polymeeriketjujen välille voidaan tyypillisesti toteuttaa kasvattamalla laktidipolymeerisulатteen painokeskimääräistä molekyyli-painoa, tuottamalla oksastumista laktidipolymeeriin ja/tai tuottamalla silloittumista laktidipolymeeriin. Tässä yhteydessä silloittuminen viittaa pitkien PLA-pohjaisten polymeeriketjujen väliseen sitoutumiseen. Termi oksastuminen viittaa jo-

ko sivuryhmien tuottamiseen lineaarisista PLA-pohjaisista polymeeriketjuista tai pitkien toisiinsa radikaalin kautta liitettyjen polymeerisegmenttien tuottamista. Termi PLA-pohjaiset polymeeriketjut viittaa polymeeriketjuihin, joissa toistuvien polymeeriyksiköiden pääosa eli jäljelläolevat osat ovat substituomattomia maitohappo- tai laktidiradikaaleja. Ne sisältävät edullisesti vähintään 50 p% radikaaleja maitohaposta tai laktidista. Oksastumisen ja/tai silloittumisen tuottaminen laktidipolymeeriin voi johtaa vähemmän lineaariseen polymeeriin.

Polymeerin painokeskimääräisen molekyylipainon kasvattaminen on keino lisätä polymeerin pääketjujen välistä vuorovaikutusta, koska mitä suurempi molekyylipaino sitä todennäköisemmin polymeeriketjut vaikuttavat toisiinsa molekyylien takertumisen kautta. Painokeskimääräinen molekyylipaino on yksiköiden molekyylipainon neliön ja yksiköiden molekyylien lukumäärän tulon summa jaettuna yksiköiden molekyylipainon ja yksiköiden molekyylien lukumäärän tulon summalla.

Polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on annetun polymeerinäytteen paino jaettuna molekyylien lukumäärällä tuossa näytteessä. Esim., jos polymeeriseos sisältää yhden polymeerimolekyylin molekyylipainoltaan 100,000 ja kaksi polymeerimolekyyliä molekyylipainoltaan 10,000 kumpikin, seoksen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 40,000, kun taas painokeskimääräinen molekyylipaino on 85,000.

Polydispersiteetti on yksi indikaattori kasvaneesta painokeskimääräisestä molekyylipainosta ja siten yksi indikaattori pitkien polylaktidipolymeeriketjujen välisestä lisääntyneestä vuorovaikutuksesta. Yleisesti polymeerin polydispersiteetti (eli polydispersiteetti-indeksi tai polydispersioindeksi) määritetään polymeerin painokeskimääräisen ja lukukeskimääräisen molekyylipainon välisenä yhteytenä. Tarkasti polydispersiteetti-indeksi on painokeskimääräisen ja

lukukeskimääräisen molekyylipainon välinen suhde. Näin ollen polydispersiteetti-indeksin kasvu voi ilmaista polymeerin painokeskimääräisen molekyylipainon kasvua, jos polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino pysyy suurin piirtein vakiona.

Gruber et al:n patenteissa U.S. 5,247,059 ja 5,274,073 julkistamien menetelmien mukaan valmistettujen lineaaristen polylaktidien polydispersiteetti-indeksit ovat yleensä alueella n. 1,5-2,5 ja tyypillisesti n. 2. Yleensä keksinnön mukaisten edullisten polymeerien polydispersiteetti-indeksit ovat vähintään n. 2,5 ja edullisemmin vähintään n. 3. Mitä suurempi polydispersiteetti-indeksi yleensä pääosin vakiolla lukukeskimääräisellä molekyylipainolla, sitä paremmat venymäviskositeettiominaisuudet.

Kaikkia erilaisia keinoja PLA:n painokeskimääräisen molekyylipainon lisäämiseksi siten, että polylaktidimolekyylien välinen takertuminen ja niin ollen polylaktidipolymeerin venymäviskositeettiominaisuuksien paraneminen lisääntyy, voidaan tämän keksinnön mukaan käyttää.

Menetelmä PLA:n reologisten ominaisuuksien parantamiseksi on oksastumisen tuominen polymeerin pääketjuun. Erityisesti oksastumisen tuominen polymeerin pääketjuun tuottaa vähemmän lineaarisia polylaktidimolekyyliä. Uskotaan, että vähemmän lineaariset polylaktidimolekyylit omaavat parantuneita reologisia ominaisuuksia, koska molekyylien väliset takertumiset kestävät pidempään johtuen alentuneesta kyvystä liikkua ryömimällä (diffuusion kautta). Vähentynyt kuroutuminen on eräs parantunut ominaisuus yhdessä vähemmän lineaarisen polymeerin parantuneen reologisen käyttäytymisen kanssa.

Yleensä, kuten kuvassa 2 on esitetty, lineaariset polylaktidipolymeerit omaavat rajaviskositeetin ominaiskäyrän polymeerin molekyylipainon suhteen. Kun oksastumista tai muuta molekyylien välistä vuorovaiku-

tusta tuodaan polylaktidiin, rajaviskositeetin tulok-
sena oleva käyrä molekyylipainon funktiona poikkeaa
huomattavasti lineaarisen laktidipolymeerin rajavisko-
siteetin kuvaajasta molekyylipainon funktiona. Tämä
5 poikkeama on osoitus siitä, että oksastumista tai muu-
ta molekyylilien välistä vuorovaikutusta on tapahtunut.

Useita menetelmiä on käytettävissä riittävän
oksastumisen tuomiseen lineaariseen polylaktidiin pa-
rannetun reologian kehittämiseksi. Esim. initiaattoria
10 voidaan käyttää tuomaan oksastumista polylaktidiin.
Vielä toisessa lähestymistavassa ei-initioivia lakti-
direaktiivisia aineita, kuten epoksoitu hiilivety tai
epoksoitu öljy, voitaisiin tuoda polylaktidiin oksas-
tuneen (s.o. vähemmän lineaarisen) PLA-polymeerin muo-
15 dostamiseksi. Muuna esimerkkinä voitaisiin ainakin
kaksi syklistä esterirengasta sisältäviä molekyylejä
kopolymeroida laktidin kanssa oksastuneen (s.o. vähem-
män lineaarisen) PLA-polymeerin muodostamiseksi. Tässä
yhteydessä termi syklinen esteri käsittää kaikki vä-
20 hintään yhden esteriryhmän sisältävät ja renkaan avaa-
vaan polymeroitumiseen kykenevät sykliset yhdisteet.
Syklisiin estereihin voivat kuulua esim. laktonit,
sykliset karbonaatit ja sykliset oksalaatit.

Muut menetelmät oksastumisen tuottamiseksi
25 liittyvät reaktiivisen aineen käyttämiseen, joka jät-
tää radikaaliyksikön

PLA-pohjaiseen polymeeriin, joka sisältää
siitä haarautuvan orgaanisen sivuryhmän. Esim. sykli-
sen esterin, kuten pitkällä alkyyliketjulla (vähintään
30 C4) substituoitu laktoni, voitaisiin antaa reagoida
radikaaliyksiköiden muodostamiseksi polymeeriin siitä
haarautuvan C4-ryhmän kanssa.

Tässä hakemuksessa käytetty termi lineaarinen
polylaktidi viittaa lineaariseen substituoimattomaan
35 polylaktidipolymeeriin kuten ne, joita on julkistettu
Gruber et al:n patenteissa U.S. 5,142,023, 5,247,058
ja 5,247,059. Tässä hakemuksessa käytetty termi poly-

laktidipolymeeri viittaa polymeeriin, jossa pääosa toistuvista yksiköistä polymeeriketjuissa on maitohappoon tai laktidiin pohjautuvia radikaaleja. Lisäaineiden, kuten täyteaineet ja pehmittimet, poistamisen jälkeen käyttäen tunnetun tekniikan menetelmiä, kuten uuttaminen ja suodattaminen, polymeerinäyte esim. hydrolysoidaan tai saippuoidaan. Tyypillisesti lisäaineiden poistamisen jälkeen polylaktidipolymeeri sisältää 50 p% tai enemmän maitohapporadikaaleja.

10 Toinen tapa, jolla polymeeriketjujen välistä vuorovaikutusta voidaan lisätä on tuottaa silloittumista polymeeriketjujen välille. Tämä silloittuminen voidaan tuottaa polymeerin muodostamisen jälkeen. Silloittuminen parantaa yleensä PLA:n venymäviskositeetti-
15 tiominaisuuksia varustamalla pienen määrän ristisilloittumista pitkien pääketjujen välille ja siten luoden venymä- tai vetovastusta polymeerin sulatyöstön aikana. Pitkät pääketjut, jotka on silloitettu yhteen, muodostavat yleensä uuden vähemmän lineaarisen polylaktidimolekyylin.

20 Yleensä, kuten aiemmin on mainittu, lineaariset polylaktidipolymeerit omaavat rajaviskositeetin ominaiskäyrän polymeerin molekyylipainon suhteen. Tuotettaessa silloittumista lineaariseen polylaktidipolymeeriin tuloksena oleva rajaviskositeetin käyrä molekyylipainon funktiona poikkeaa huomattavasti lineaarisen polylaktidipolymeerin rajaviskositeetin kuvaajasta molekyylipainon funktiona. Tämä poikkeama on osoitus siitä, että silloittumista on tapahtunut ja että polymeerissa on mukana vähemmän lineaarisia polylaktidimolekyyliä.

30 Kaikkia erilaisia keinoja voidaan käyttää määrittämään polymeeriketjujen välisen oksastumisen tai silloittumisen olemassaoloa. Seuraava on esimerkki yhdestä menetelmästä. Valmistetaan vertailunäytteitä kuivatusta ja haihdutetusta lineaarisesta polylaktidista. Koestusnäytteiden molekyylipainojen pitäisi ol-

la vertailunäytteiden molekyylipainojen alueella. Näytteet liuotetaan sitten liuottimeen. Tämän liuottimen pitäisi olla sama liuotin, jota käytetään liikkuvana faasina geelikromatografiassa (GPC). Kunkin näytteen rajaviskositeetti määritetään samassa lämpötilassa ja samassa liuottimessa kuin GPC:tä ajetaan. Geelikromatografiaa käytettäessä näytteiden molekyylipainot pitäisi määrittää suhteessa standardiin, kuten polystyreeni. Joko painokeskimääräistä molekyylipainoa tai viskositeettikeskimääräistä molekyylipainoa käytetään.

GPC-tulosten pohjalta pitäisi piirtää rajaviskositeetin (dl/g) luonnollisen logaritmin kuvaaja molekyylipainon luonnollisen logaritmin funktiona. Lisäksi pitäisi piirtää regressioviiva vertailunäytteitä ajatellen. Tämä regressioviiva piirretään mittaamalla useiden (s.o. vähintään 3 ja edullisesti vähintään 7) lineaaristen polylaktidinäytteiden molekyylipaino ja rajaviskositeetti ja piirtämällä tuloksista käyrä. Näiden vertailunäytteiden pitäisi tuottaa riittävä molekyylipainojen alue kattamaan samaan kaavioon kuin regressioviiva piirretyt koenäytteet. Koenäytteessä katsotaan olevan edullinen silloittuminen tai oksastuminen keksinnön mukaan, jos mitattu rajaviskositeetin luonnollinen logaritmi on vähintään 0,1 vertailunäytteiden regressioviivaan perustuvan ennakoidun arvon alapuolella. Edullisemmin näyte valmistetaan siten, että mitattu rajaviskositeetin luonnollinen logaritmi on vähintään 0,2 vertailuviivan alapuolella ja vielä edullisemmin vähintään 0,4 vertailuviivan alapuolella. Katsokaa kuvaa 2 regressioviivan ja näytepisteen esimerkkinä. Tällä silloittumisella tai oksastumisella (s.o. molekyyliden välisellä vuorovaikutuksella) polylaktidin viskositeettia tyypillisesti modifioidaan siten, että ilmiöt, kuten kuroutuminen, huomattavasti alenevat. Jos koenäytteet sisältävät vääristäviä aineita, kuten pehmittimiä tai täyteaineita, ne pitäisi

poistaa ennen sen asteen määrittystä, johon polymeeri on silloittunut tai oksastunut. Tunnetun tekniikan menetelmiä, kuten liuottaminen, suodattaminen ja saostaminen, voidaan käyttää poistamaan nämä vääristävät aineet.

Erilaisia menetelmiä on käytettävissä silloittumisen tuottamiseen lineaariseen laktidipolymeeriin ja siten sen muuntamiseen vähemmän lineaariseksi laktidipolymeeriksi. Esim. vapaaradikaalin synnyttäviä peroksiedeja voidaan käyttää lohkaisemaan substituentteja polylaktidiketjuista polymeeriradikaalin synnyttämiseksi, joka voi sitoutua toisen polymeeriradikaalin kanssa. Silloittumista voidaan myös tuottaa monifunktionaalisten ketjunsiiirtoaineiden reaktion kautta polymeeriketjujen liittämiseksi yhteen ja vähemmän lineaarisen polylaktidin muodostamiseksi.

Kokonaisuutena kaikki keinot polylaktidiketjujen välisen molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi siten, että tuloksena olevan polymeerin reologiset ominaisuudet paranevat ja tuloksena oleva polymeeri on käyttökelpoinen sulatyöstövaiheissa, ovat tämän keksinnön mukaisia. Yleensä näihin keinoihin, kuten aiemmin on mainittu, kuuluvat painokeskimääräisen molekyyllipainon kasvattaminen, oksastumisen tuottaminen polymeeriin ja/tai silloittumisen tuottaminen polymeeriin. Seuraavassa mainitaan joitakin tarkempia polylaktidipolymeerin pääketjujen välisen molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiskeinoja. Yleisesti vuorovaikutuksen määrän säätö pitkien polymeeriketjujen välillä on toivottua sulastabiilini, työstettävän, kompostoitavan ja/tai luonnossa hajoavan materiaalin ylläpitämiseksi. Arvioitaessa mahdollisia yksittäisiä menetelmiä reologisten ominaisuuksien parantamiseksi samanaikaisesti säilyttäen sulastabiilien polylaktidien muut edulliset ominaisuudet on arvioitu useita keinoja pitkien polylaktidipolymeeriketjujen välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi.

Päälähestymistavat voidaan jakaa kahteen tyyppiin. Ensimmäinen lähestymistapa sisältää yhden radikaalin synnyttävän osan reaktion polylaktidin polymeeriketjun sisältämän ryhmän kanssa siten, että
5 jäljelle jäävästä polylaktidiketjusta tulee yksi radikaali, joka voi reagoida toisen jäljelle jäävän polylaktidiketjun kanssa. Täten kaksi jäljelle jäävää polylaktidiketjua voi sitoutua eli liittyä toisiinsa. Tämän lähestymistavan muunnelma sisältää radikaalin
10 synnyttävän osan käyttämisen liittymään reaktiiviseen aineeseen, jossa on joko haaroitunut orgaaninen ryhmä (oksastumista varten) tai funktionaalinen ryhmä, joka voidaan myöhemmin saada reagoimaan synnyttämääns silloittumista polymeeriin. Esimerkki tästä viimeaini-
15 tusta olisi maleiinihappoanhydridi.

Toinen päälähestymistapa sisältää muun osan kuin substituoimattoman laktidin sisällyttämisen joihinkin polylaktidiketjuista. On ainakin kolme muuta osatyyppiä kuin substituoimaton laktidi, jotka voivat sisältyä polylaktidiketjuun tämän keksinnön mukaisesti.
20 Nämä kolme osatyyppiä ovat peräisin yhden tai useamman initioivan ryhmän sisältävästä molekyylistä, yhden tai useamman ei-initioivan reaktiivisen ryhmän sisältävästä molekyylistä ja/tai sekä initioivia että ei-
25 initioivia reaktiivisia ryhmiä sisältävästä molekyylistä. Termi initioiva ryhmä viittaa osaan, joka voi initioida polylaktidiketjun muodostumista reagoimalla syklisen laktidin kanssa renkaan avaavassa reaktiossa. Termi ei-initioiva reaktiivinen ryhmä viittaa osaan,
30 jonka kanssa maitohappo, laktidi ja/tai kasvava polylaktidipolymeeri voi reagoida polymeroitumisen aikana, mutta joka ei itse initioi polylaktidiketjun muodostumista polymerointiprosessin aikana (ennen reaktiotaan maitohapon, laktidin tai kasvavan polylaktidipolymeerin kanssa). Ei-initioivan reaktiivisen ryhmän pitäisi
35 myös antaa polymeeriketjun jatkaa kasvamista sen jälkeen, kun se on reagoinut.

On ainakin kaksi molekyylytyyppiä, jotka sisältävät initioivia ryhmiä. Ensimmäinen tyyppi sisältää yhden ryhmän, josta polylaktidiketjun muodostus voidaan saada käynnistymään polymeroinnin aikana. Toinen tyyppi sisältää useamman kuin yhden ryhmän, joista polylaktidiketjun muodostus voidaan saada käynnistymään polymeroinnin aikana. Yhden ja/tai useamman kuin yhden tämäntyyppisistä ryhmistä sisältäviin yhdisteisiin viitataan tässä hakemuksessa yhteisesti initioivina reaktiivisina aineina.

Vastaavasti on ainakin kaksi molekyylytyyppiä, jotka sisältävät ei-initioivia reaktiivisia ryhmiä. Ensimmäinen tyyppi sisältää yhden ryhmän, johon laktidi voi sitoutua polymeroitumisen aikana, mutta joka ei käynnistä polylaktidiketjun muodostusta syklisen laktidin renkaan avaamisen kautta (ennen reaktiota polymeroinnin aikana). Toinen tyyppi sisältää useamman kuin yhden ryhmän, johon laktidi voi sitoutua polymeroitumisen aikana, mutta joka ei käynnistä polylaktidiketjun muodostumista syklisen laktidin renkaan avaamisen kautta (ennen reaktiota polymeroinnin aikana). Yhden tai useampia kuin yhden tämäntyyppisiä ryhmiä sisältäviin yhdisteisiin viitataan tässä hakemuksessa yhteisesti ei-initioivina laktidireaktiivisina aineina.

Molekyylejä, joissa on sekä initioivia että ei-initioivia reaktiivisia ryhmiä, sisältäviä yhdisteitä voidaan käyttää keksinnön mukaisesti ja niihin viitataan tässä hakemuksessa yhteisesti reaktiivisina yhdistelmäaineina. Lisäksi initioivia reaktiivisia aineita, ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita ja/tai reaktiivisia yhdistelmäaineita voidaan yhdistää siten, että kaksi tai kaikki kolme reaktiivista aine-tyyppiä sisällytetään polymerointiprosessiin.

Seuraavat ovat initioivia reaktiivisia aineita, ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita ja reaktiivisia yhdistelmäaineita sisältäviä molekyylejä ku-

vaavia yleisiä sisäisiä rakenteita eli konfiguraatioita. Ensimmäinen (1) konfiguraatio kuvaa ainoastaan yhden initioivan ryhmän (X) sisältävää molekyyliä.

5 (1) R--X

X kuvaa initioivaa ryhmää ja se voi olla osa, joka voi käynnistää polylaktidiketjun muodostumisen reagoimalla syklisen laktidin kanssa renkaan avaavassa reaktiossa.

10 R kuvaa hiiltä sisältävää ryhmää, joka ei estä laktidipolymeeriketjun muodostumista. R voi olla useampia kuin kolme hiiliatomia sisältävä ei-lineaarinen hiiliketju. Edullisesti R käsittää haaroittuvan orgaaniseen polymeeriin takertuvan ryhmän. R voi myös sisältää tavanomaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka eivät käynnistä laktidiketjun muodostumista eivätkä estä polyme-

15 rointiprosessia. Termi polymeeriin takertuva ryhmä on tässä yhteydessä tarkoitettu viittaamaan ryhmään R tai R:n sisään, joka on riittävän haaroittunut tuloksena

20 olevan polymeerimolekyylin R-X-PLA takertumisen helpottamiseksi toisten polymeerimolekyylien kanssa tuloksena olevassa polymeeriseoksessa.

Konfiguraatio kaksi (2) kuvaa rakenteessa (1) esitetyistä molekyyleistä muodostettua laktidipolymeeriä.

25 Konfiguraatiossa (2) tunnus PLA viittaa PLA-pohjaiseen polymeerisegmenttiin, joka voi (tai ei) sisältää radikaaleja, jotka eivät ole laktidista tai maitohaposta.

30 (2) R-X-PLA

Konfiguraatiossa (2) esitetty polymeerimolekyyli voi kuvata keksinnön polymeeriseoksen sisältämää molekyyliä. Edullisesti R sisältää ei-funktionaaliseen polymeeriin takertuvan ryhmän tai ei-lineaarisen ryhmän,

35 joka helpottaa molekyylien välistä vuorovaikutusta siten, että polylaktidipolymeerin venymäviskositeettio-

minaisuudet paranevat painokeskimääräiseltä molekyyli-
painoltaan vastaavaan lineaariseen polylaktidiin näh-
den. Tässä yhteydessä sana paranevat tarkoittaa, että
toiminta sulatyöstövaiheessa paranee kuroutumisen, pu-
5 halluskuplan stabiiliuden, alentuneen vetoresonanssin
tai niihin liittyvien ominaisuuksien suhteen.

Konfiguraatio (3) kuvaa yleisesti useampia
kuin yhden (esim. kolme) initioivaa ryhmää sisältävää
molekyyliä.

10

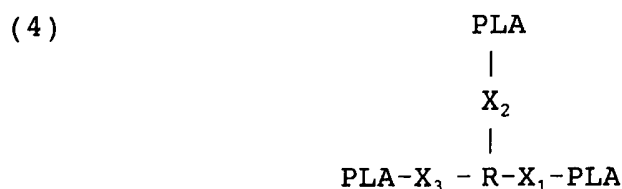


15 Symbolit X_1 , X_2 ja X_3 kuvaavat kukin initioivaa ryhmää.
Kunkin näiden ryhmän kemiallinen rakenne voi olla sama
tai erilainen. R kuvaa hiiltä sisältävää ryhmää, joka
ei häiritse polymerointiprosessia, kuten edellä on
mainittu. Initioivan reaktiivisen aineen ei tietysti
20 välttämättä tarvitse sisältää kolmea funktionaalista
ryhmää. Siinä tarvitsee olla ainoastaan vähintään yk-
si. Konfiguraatio (3) on pelkästään yksi esimerkki
kolme initioivaa ryhmää sisältävästä initioivasta re-
aktiivisesta molekyylistä.

25

Konfiguraatio neljä (4) kuvaa yleisesti ini-
tioivasta reaktiivisesta aineesta, kuten rakenteessa
(3) kuvattu tyyppi, muodostettua laktidipolymeerimole-
kyyliä. Termi PLA konfiguraatiossa (4) voi olla sama
kuin rakennetta (2) varten yksilöity.

30



35

Konfiguraatiossa (4) X_1 , X_2 ja X_3 kuvaavat kukin initi-
oivia radikaaliryhmiä, jotka käynnistivät polylaktidi-

ketjun muodostumisen. Koska rakenteessa (4) kuvattu
molekyyllityyppi on ei-lineaarinen, se voi helpottaa
molekyylien välistä vuorovaikutusta. Initioivista ryh-
mistä muodostetut polylaktidiketjut antavat suuremman
5 takertumisen seoksen toisten molekyylien sisältämien
polylaktidiketjujen kanssa. Siten initioivaa reaktii-
vista ainetta sisältävän laktidiesipolymeeriseoksen
polymeroituminen voi tuottaa vähemmän lineaarisen po-
lymeerin varustettuna lisääntyneellä molekyylien väli-
10 sellä vuorovaikutuksella.

Ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen si-
sältämää molekyylä kuvataan konfiguraatiolla (5).



Tässä rakenteessa Y kuvaa ei-initioivaa reaktiivista
ryhmää. R kuvaa hiiltä sisältävää ryhmää, joka ei estä
20 laktidipolymeeriketjun muodostumista, kuten aikaisem-
min on mainittu. R sisältää edullisesti ei-initioivia
reaktiivisia aineita varten haaroittuneeseen orgaani-
seen polymeeriin takertuvan useampia kuin kolme hii-
liatomia sisältävän ryhmän, joka voi takertua muihin
25 R-ryhmiin ja laktidipolymeerimolekyyleihin polymeroin-
nin aikana. Jos R on liian suuri, silloin se voi epä-
suotavasti heikentää polymeerin virtausominaisuuksia.
Konfiguraatio kuusi (6) kuvaa yleisesti rakenteen (5)
kuvaamasta molekyylistä muodostettua laktidipolymeeri-
30 molekyylä. Konfiguraatiossa (6) kumpikin PLA voi olla
rakennetta (2) varten määritellyn kaltainen.



Konfiguraatiossa (5) Y kuvaa ei-initioivaa radikaali-
ryhmää, joka reagoi laktidin kanssa ja on liittynyt

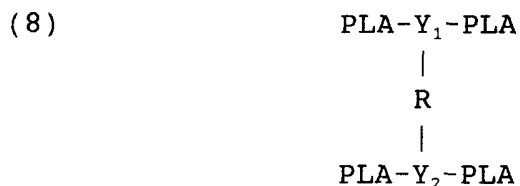
tuloksena olevaan polymeeriketjuun. Ryhmän R rakenteessa (6) synnyttämästä oksastumisesta johtuen molekyylien välistä vuorovaikutusta pääketjujen välillä voidaan lisätä keksinnön mukaisesti. Yllä olevasta konfiguraatiosta (6) käy ilmeiseksi, että ei-initioiva ryhmä Y on edullisesti ryhmä, joka voi reagoida maitohapon, laktidin tai kasvavan PLA-ketjun kanssa ja joka sitten reagoiessaan muodostaa aktiivisen radikaalin, joka voi käynnistää ketjun lisäkasvun. Kuten hakemuksessa myöhemmin selostetaan, eräs tällainen ryhmä on epoksiryhmä.

Konfiguraatio seitsemän (7) kuvaa ei-initioivaa laktidireaktiivista ainetta sisältävää molekyyliä, jossa on useampia kuin yksi (esim. 2) ei-initioivia ryhmiä.



Y_1 kuvaa yhtä ei-initioivaa reaktiivista ryhmää ja Y_2 kuvaa toista ei-initioivaa reaktiivista ryhmää. Y_1 ja Y_2 voivat olla samoja tai erilaisia. Esim. Y_1 voi olla epoksiryhmä ja Y_2 voi olla syklisen esterin sisältävä ryhmä. Lisäesimerkkinä Y_1 voi olla epoksiryhmä ja Y_2 voi olla epoksiryhmä. R kuvaa hiiltä sisältävää ryhmää, joka ei estä laktidipolymeeriketjun muodostumista, kuten aiemmin on mainittu.

Konfiguraatio (8) kuvaa rakenteen (7) molekyylistä muodostettua laktidipolymeerimolekyyliä, joka sisältää kaksi ei-initioivaa reaktiivista ryhmää. Kukin ryhmä (PLA) voi olla rakennetta (2) varten määritellyn kaltainen.



Konfiguraatiossa (8) Y_1 ja Y_2 kuvaavat ei-initioivia reaktiivisia jäännösryhmiä, jotka reagoivat laktidin kanssa ja ovat liittyneet polymeeriketjuun. Ryhmä R toimii siltana kahden PLA-pohjaisen polymeeriketjun pääketjujen välillä. Tämä silloittuminen tuottaa lisääntyneen molekyylien välisen vuorovaikutuksen siten, että polymeerin venymäviskositeettiominaisuuksia voidaan parantaa.

Konfiguraatio yhdeksän (9) kuvaa yhden initioivan ryhmän ja yhden ei-initioivan reaktiivisen ryhmän sisältävää molekyyliä. Tämä molekyyli on tyyppiä, joka voitaisiin löytää reaktiivisessa yhdistelmäaineessa.



Y kuvaa ei-initioivaa yllä kuvattua reaktiivista ryhmää ja X kuvaa yllä kuvattua initioivaa ryhmää. Aikaisemmin mainittu R kuvaa hiiltä sisältävää ryhmää, joka ei estä polymeroitumisprosessia. Reaktiivisen yhdistelmäaineen sisältämä R on edullisesti yksi aikaisemmin konfiguraatioiden (1)-(8) yhteydessä mainituista edullisista ryhmätyypeistä.

Konfiguraatio (10) kuvaa rakenteessa (9) julistetun tyyppisestä molekyylistä muodostettua laktidipolymeerimolekyyliä. Kukin ryhmä (PLA) voi olla rakennetta (2) varten määritellyn kaltainen.



Konfiguraatiossa (10) ryhmät Y ja X kuvaavat ei-initioivaa reaktiivista jäännösryhmää ja initioivaa jäännösryhmää. Koska polylaktidiketjut on suunnattu tekemään molekyyli rakenteessa (10) vähemmän lineaari-
5 seksi kuin lineaarinen polylaktidi, polylaktidiketjujen mahdollisuudet takertua muihin ketjuihin lisääntyvät. Tämä lisääntynyt takertumismahdollisuus johtaa yleensä lisääntyneeseen molekyylien väliseen vuorovai-
kutukseen polymeerissä.

10 Ymmärretään, että yllä olevien konfiguraatioiden (2), (4), (6), (8) ja (10) kuvaamat polymeerimolekyylit voisivat ja tyypillisissä sovellutuksissa todennäköisesti sisältävät useampia kuin yhden reaktiivisten aineiden vastaavan jäännöksen (1), (3), (5),
15 (7) ja (9).

Seuraava keskustelu on radikaalien synnyttäjien, initioivien reaktiivisten aineiden, ei-initioivien laktidireaktiivisten aineiden ja reaktiivisten yhdistelmäaineiden, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisesti, erikoistyyppien yksityiskohtainen kuvaus. Erityiset initioivat reaktiiviset aineet, ei-initioivat laktidireaktiiviset aineet, reaktiiviset yhdistelmäaineet ja kuvatut tuloksena olevat polymeerit tai näitä reaktiivisia aineita hyväksikäyttävät
20 polymeerit ovat päätyypeiltään konfiguraatioilla (1)-(10) kuvattuja.

Tätä lähestymistapaa pienten sidosmäärien kehittämiseksi lineaaristen polylaktidimolekyylien välille luonnehdittiin yleisesti edellä. Seuraava toiminnan kuvaus auttaa paremmin ymmärtämään tätä menetelmää. Tarkastellaan polylaktidipolymeerien seosta. Jos vapaaradikaali-initiaattori varustetaan seokseen, initiaattori synnyttää aktivoitaessa vapaita radikaaleja. Jatkoreaktion mahdollisuuksien joukossa on, että
30 erilaiset vapaat radikaalit initiaattorista reagoivat hiili-vety sidosten kanssa erilaisissa polymeerimolekyyli-
35 kyyleissä esim. irrottamalla vetyatomien kustakin ja

synnyttämällä jäljellejäävään eli jäännöspolymeerimolekyyliin vapaan radikaalin. Tämän reaktion uskotaan mitä todennäköisimmin (tilastollisesti) tapahtuvan yhdessä neliarvoisista hiilistä polymeerin pääketjussa.

5 Polymeerista on nyt tullut vapaa radikaali eli polylaktidipolymeerin vapaa radikaalijäännös. Reaktioiden joukossa, johon se kykenee, on vielä reaktio toisen polymeerimolekyylin kanssa, joka on muutettu polymeeriradikaaliksi samalla prosessilla. Reaktio
10 toisen polymeeriradikaalin kanssa synnyttäisi sidoksen näiden kahden polymeerimolekyylin välille. Ymmärretään, että yleensä tällainen polymeerin vapaa radikaalireaktio on tilastollisesti harvinainen. Sen tarvitsee kuitenkin tapahtua vähäisessä määrin riittävän lineaarisen polymeeriliittymisen (silloittumisen) tapahtumiseksi molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi ja siten reologisten ominaisuuksien parantamiseksi.

 Tällä mekanismilla, vaikkakin se on käyttökelpoinen vuorovaikutuksen tuottamiseksi polylaktidipolymeeriketjujen välille, on joitakin haittoja. Esim. on mahdollista geelin muodostuminen. Tarkemmin, jos käytetään liian paljon initiaattoria, voi olla niin paljon vuorovaikutusta jäännöspolymeeriketjujen välillä,
25 lä, että polymeeri geeliiytyy ja menettää suuren osan virtausominaisuuksistaan. Huonot virtausominaisuudet omaavan polymeerin työstäminen voi olla vaikeata ja kallista. Polymeerin geeliytymisestä näin ollen varoitetaan.

30 Radikaalin synnyttäjä lisätään edullisesti polylaktidin muodostumisen aikana tai sen jälkeen. Radikaalin synnyttäjän yhdistäminen polylaktidin kanssa lisää yhden vaiheen polymeerin työstöön. Tämän prosessin reaktionopeus on kuitenkin tyypillisesti niin nopea,
35 pea, että tarvitaan tavallisesti hyvin vähän lisätyöstöaikaa.

 Toinen esimerkki tämän mekanismin haitoista

on, että voidaan tuottaa sivutuotteita. Koska ei ole tarkkaa valvontaa, minkä kanssa tämän prosessin aikana syntyvät radikaalit reagoivat, syntyy tyypillisesti usean tyyppisiä sivutuotteita, jotka ovat tuloksena
5 tästä rektioprosessista. Nämä sivutuotteet voidaan joutua erottamaan tuloksena olevasta polylaktidipolymeeristä ennen polymeerin sulatyöstöä.

Tämän mekanismin eräs etu vuorovaikutuksen kehittämiseksi polylaktidiketjujen välille on, että
10 monet radikaalin synnyttäjät ovat halpoja ja helposti saatavissa. Lisäksi monet hajoavat sivutuotteiksi, jotka poistetaan helposti, esim. haihduttamalla. Sitoutumisen määrä on myös niin pieni, että polylaktidipolymeerin biologista hajoamista eli kompostoitavuutta
15 ei merkittävästi menetetä.

Useita vapaaradikaali-initiaattoreita voidaan käyttää hyväksi vuorovaikutuksen synnyttämiseksi lineaaristen polymeerimolekyylien välille tämän menetelmän mukaisesti. Yleensä mitä tahansa radikaali-
20 initiaattoria, joka helposti irrottaa osan, kuten vedyn, polylaktidiketjusta jäännöspolylaktidin vapaaradikaalin muodostamiseksi, (joka voi sitten reagoida toisen jäännöspolylaktidin vapaaradikaalin kanssa), voidaan käyttää keksinnön mukaisesti. Tunnetaan ja
25 voidaan käyttää suurta joukkoa peroksidiradikaali-initiaattoreita. Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisiin peroksidi-initiaattoreihin kuuluvat: 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)3-heksiini; 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)heksaani; 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-
30 amyyliperoksi)heksaani; 4-(t-butyyliperoksi)-4-metyyli-2-pentanol; bis(t-butyyliperoksi-isopropyli)-bentseeni; dikumyyliperoksidi; etyyli 3,3-bis(t-amyyliperoksi)butyraatti; ja dibentsoyyliperoksidi. Kaupalliset tuotteet, kuten Lupersol 130; Lupersol
35 101; t-amyl 101; Lupersol D-240; Luperox 802; Luperox 500; Lupersol 233; Lupersol 533; ja Lucidol 78 saatavana ELF Atochem of Philadelphia¹ta, PA, ovat käyttö-

kelpoisia. Edullinen radikaali-initiaattori on etyyli 3,3-di-(t-butyyliperoksi)-butyraatti, edullisesti kuten Luperco 233-XL (saatavana ELF Atochem'ltä 40 %:n peroksidipitoisuudella CaCO₃ kantoaineessa). Edullinen
5 lisäysmenetelmä on sekoittaa peroksidi PLA:iin käyttäen kaksoiskierukkaekstruuderia.

Yleensä riittävän vuorovaikutuksen saavuttamiseksi polymeeriketjujen välille parantamaan reologiaa (venymäviskositeettiominaisuuksia) tavalla, joka
10 riittää estämään kuroutumista tai vastaavaa, tarvitaan suhteellisen suuri määrä initiaattoria. Tyypillisesti, jos käytetään initiaattorin moolisuhdetta polymeeriin n. 0,01:1 - 10:1 (edullisemmin 0,05:1 - 3:1), toteutuu riittävä määrä polymeerin vuorovaikutusta parannuksen
15 saamiseksi reologiaan. Tällaisissa olosuhteissa (kuten on havaittu) polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino kasvaa ainoastaan n. 10 %, kun taas painokeskimääräinen molekyylipaino kasvaa n. 20 % tai enemmän. Initiaattorin moolisuhteiden polymeeriin n. 10:1:n
20 yläpuolella uskotaan todennäköisesti aiheuttavan liiallista geeliytymistä tyypillisissä järjestelmissä.

Tämä lähestymistapa molekyyliden välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi toteutetaan käyttäen ketjunsiiirtoaineita. Ketjunsiiirtoaine sitoutuu polymeeriketjun päähän. Varustamalla ketjunsiiirtoaine kolmella
25 tai useammalla funktionaalisella ryhmällä voidaan tehdä lineaarinen polylaktidi vähemmän lineaariseksi polylaktidiksi silloittumisen kautta. Jos polylaktidi on jo vähemmän lineaarinen polylaktidi, silloin voidaan
30 käyttää kaksifunktionaalista ketjunsiiirtäjää molekyylipainon kasvattamiseksi. Geelin ja verkkoutumisen muodostuminen voi kuitenkin olla ongelma tässä tapauksessa.

Ketjunsiiirtäjän funktionaalisuus on edullisesti kolme tai suurempi. Tyypillisesti ketjunsiiirtäjää pitäisi olla mukana suhteessa n. 0,1-1,0 ekvivalenttia siirtäjää polymeerimoolia kohden.

Ketjungsiirtäjiin voi kuulua yhdisteitä, jotka kykenevät reagoimaan -OH tai -OOH pääteryhmien kanssa. Esimerkkeihin kuuluvat oksatsoliinit, isosyanaatit, dihydro-oksatsiinit ja anhydridit. Edulliset ketjungsiirtäjät olisivat myrkyttömiä ja luonnossa hajoavia.

Eräs keino molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi lineaaristen polylaktidiketjujen välille on varustaa initioiva reaktiivinen aine esipolymeeriin eli polymeroituvaan seokseen, josta laktidipolymeeriketjut voivat kasvaa polymeroitumisen aikana. Kuten aikaisemmin on mainittu, initioivan reaktiivisen aineen sisältämissä molekyyliä voi olla yksi initioiva ryhmä, josta laktidipolymeerin muodostuminen voi alkaa tai useampia kuin yksi initioiva ryhmä, josta laktidipolymeerin muodostuminen voi alkaa. Kuitenkin, jos molekyylit sisältävät ainoastaan yhden tai kaksi initioivaa ryhmää, on todennäköisesti varustettava lisäksi keino vuorovaikutuksen tuottamiseen molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi. Toisin sanoen yhden tai kahden initioivan ryhmän varustaminen ei ehkä yksin lisää molekyylien välistä vuorovaikutusta polymeerin pääketjujen välillä, koska tavallisesti silloittumista tai oksastumista ei voida tuottaa käyttäen tämän tyyppisiä initioivia reaktiivisia aineita.

Kuitenkin, jos käytetään reaktiivista yhdistelmäainetta, joka sisältää molekyyliä, joissa on esim. ainakin yksi initioiva ryhmä ja ainakin yksi ei-initioiva reaktiivinen ryhmä, voidaan molekyylien välistä vuorovaikutusta lisätä tuloksena olevassa polymeerissä, vaikka siinä on ainoastaan yksi tai kaksi initioivaa ryhmää. Tästä keskusteltiin konfiguraatioiden (9) ja (10) yhteydessä. Yhteenvetona, molekyyliä, joissa on yksi tai kaksi initioivaa ryhmää, sisältäviä reaktiivisia aineita voidaan käyttää lisäämään molekyylien välistä vuorovaikutusta polylaktidiketjujen välillä riippuen siitä, mitä muuta molekyylissä on.

Tarkemmin, jos käytetään initioivaa reaktiiv-

- vista molekyylillä, jossa on esim. yksi initioiva ryhmä, yksittäinen polymeeriketju alkaa muodostua initioivasta ryhmästä, kuten initioivan reaktiivisen molekyylin sisältämä -OH ryhmä, laktidin polymeroitumisen aikana.
- 5 Tämä yksi ketju ei kuitenkaan yksinään yleensä lisää molekyyliden välistä vuorovaikutusta pääketjujen välillä(, ellei initioiva reaktiivinen aine sisällä sopivaa sivuryhmää). Näin ollen, ellei initioiva reaktiivinen molekyylillä sisällä riittävän haaroittunutta orgaanista
- 10 ryhmää, initioivan reaktiivisen molekyylin pitäisi sisältää ei-initioiva reaktiivinen ryhmä, esim. kuten epoksiryhmä, molekyyliden välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi silloittumista ja/tai oksastumista tuottamalla, tekemällä siten tästä initioivasta reaktiivisesta aineesta reaktiivinen yhdistelmäaine.

- Molekyylejä, joissa on enemmän kuin yksi initioiva ryhmä, sisältää initioivaa reaktiivista ainetta voidaan käyttää molekyyliden välisen vuorovaikutuksen lisäämiseen lineaaristen polylaktidiketjujen välillä.
- 20 Kuitenkin, jos tämän tyyppinen initioiva reaktiivinen molekyylillä sisältää ainoastaan kaksi initioivaa ryhmää, kuten kaksi aktiivista OH-ryhmää, polymeeri voi alkaa kasvaa initioivasta ryhmästä kahteen suuntaan initioivasta ryhmästä (s.o. kasvu alkaa kummastakin initiaattorista). Näin ollen lineaarinen polymeeri voi olla tuloksena, kuten aiemmin keskusteltiin initioivan reaktiivisen molekyylin, jossa on ainoastaan yksi initioiva ryhmä, käytön yhteydessä, eikä molekyyliden välisen vuorovaikutus lisäännä (ellei initioiva reaktiivinen aine sisällä yhtä sopivaa haaroittunutta sivuryhmää tai ole reaktiivinen yhdistelmäaine). Siten, kuten keskusteltiin initioivan reaktiivisen aineen, jossa on yksi initioiva ryhmä, yhteydessä, voidaan käyttää lisäksi molekyyliden välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi tai reaktiivinen molekyylillä voidaan konfiguroida sopivasti, jotta molekyyliden välistä vuorovaikutusta voidaan lisätä. Esim. reaktiivinen molekyylillä voi olla

oksastettu polymeerimolekyyli.

Jos initioiva reaktiivinen molekyyli sisältää esim. kolme tai useampia initioivia ryhmiä, kuten OH-ryhmiä, pitkät polymeeriketjut voivat alkaa kasvaa ainakin kolmeen suuntaan initioivasta reaktiivisesta molekyylistä. Pääosin kukin initioiva ryhmä voisi tuottaa yhden oksastuskohdan kunkin kolmen tai useamman pitkän polymeeriketjun päähän, kuten aikaisemmin keskusteltiin konfiguraatioiden (3) ja (4) yhteydessä.

10 Siten kolmella tai useammalla aktiivisella ryhmällä varustetun initioivan reaktiivisen aineen käytön tulos voi olla pienen vuorovaikutusmäärän tuominen pitkien polymeeriketjujen välille, ja siten venymäviskositeettiominaisuuksien parantuminen ja reologisten ominaisuuksien parantuminen kuroutumisen suhteen. Näitä initioivia reaktiivisia aineita voidaan lisätä joko ennen laktidin polymerointia tai sen aikana, kuten on kuvattu esim. Gruber et al:lle myönnettyissä patenteissa U.S. 5,247,059 ja 5,274,073. Nämä reaktiiviset aineet

20 voivat sisältää yhden tyyppisiä molekyylejä (tai myös reaktiivisia ryhmiä yhdessä molekyylissä) tai useiden tyyppien seoksen riippuen nimenomaisesta halutusta polymeeristä.

Monentyyppisiä initioivia reaktiivisia aineita voidaan käyttää keksinnön mukaisesti. Mikä tahansa yhdellä tai useammalla initioivalla ryhmällä varustettu initioiva reaktiivinen aine, jota voidaan käyttää polylaktidiketjun muodostamisen käynnistämiseen, on käyttökelpoinen tässä keksinnössä niin kauan kun tuloksena oleva polymeeri on molekyylipainoltaan riittävä kyseessä olevaan sovellutukseen, jossa sitä on määrää käyttää. Tuloksena oleva polymeeri on edullisesti sulastabiili. Tyypillisesti nämä ryhmät ovat OH-(hydroksi-) tai NH_2 -(amiini)ryhmiä. Lisäksi olisi myös

30 edullista, että nämä initioivat reaktiiviset aineet olisivat luonnossa hajoavia. Joitakin esimerkkejä initioivista reaktiivisista aineista, joita voidaan käyt-

35

tää keksinnön mukaisesti, ovat sokerit, alkoholit, kuten dodekanoli, glykolit, kuten 1,6-heksaaniglykoli, hydroksiesterit, kuten metyyliaktaatti, glyseroli; 2-
5 etyyli-2(hydroksimetyyli)-1,3 propaaniglykoli, pentaerytritoli, di-pentaerytritoli, erytritoli, ksylitoli, ja sorbitoli. Viimemainitut 7 yhdistettä ovat edullisia, koska niiden reaktiivinen toiminnallisuus on . 3.

Polymeroitumisen aikana laktidiketjut kasvavat initioivista ryhmistä. Siten tuloksena on initioivan ryhmän jäännöksiä sisältäviä laktidipolymeeriketjuja (s.o. PLA-pohjaisia polymeereja). Tällä tuloksena olevalla polymeerilla on olennaisesti parantuneet venymäviskositeettiominaisuudet ja sulavirtausominaisuudet ja se on vähemmän lineaarinen. Lisäksi initioivasta reaktiivisesta aineesta muodostetuille laktidipolymeeriketjuille on tyypillistä suhteellisen vähäinen geelin muodostuminen. Joillakin muilla menetelmillä keksinnön mukaisesti valmistetut laktidipolymeerit geeliiytyvät huomattavasti, joka ei ole toivottavaa ja
20 voi kasvattaa viskositeettia siten, että polymeeri saattaa menettää virtausominaisuutensa.

Laktidi pyrkii reagoimaan hyvin nopeasti initioivien ryhmien kanssa. Näin ollen initioivia reaktiivisia aineita käyttävän polymeroitumisen reaktioaika voi olla lyhyt. Tyypillisesti initioivan reaktiivisen aineen määrä, joka tarvitaan synnyttämään vähemmän lineaarinen polymeeri parannetuilla venymäviskositeettiominaisuuksilla, vaihtelee polymeerin nimenomaisen sovellutuksen mukaan. Yleensä initioivaa reaktiivista
30 ainetta pitäisi lisätä riittävästi esipolymeeriin eli polymeroituvaan seokseen, jotta siihen tulisi tarpeeksi molekyylien välistä vuorovaikutusta, kuten laktidipolymeeriketjujen takertumista, venymäviskositeettiominaisuuksien ja sulavirtausominaisuuksien parantamiseksi. Kuitenkaan siihen ei voida lisätä niin paljon initioivaa reaktiivista ainetta, että polymeerin molekyyliaino alenee kriittisen molekyyliainon alapuo-

lelle. Yleensä lukumäärältään enemmän kuin n. 5 % polymeeriseoksesta pitäisi olla initioivan reaktiivisen aineen molekyyliden jäännöksiä sisältäviä molekyylejä. Initioivan reaktiivisen aineen molekyyliden jäännöksiä sisältävien molekyyliden pitoisuus on lukumäärältään edullisesti enemmän kuin n. 20 %. Edullisimmin initioivan reaktiivisen aineen molekyyliden jäännöksiä sisältävien molekyyliden pitoisuus on lukumäärältään enemmän kuin n. 33 %. Keksinnön mukaisen tuloksena olevan polymeerin painokeskimääräinen molekyylipaino on edullisesti vähintään n. 100,000.

Valitettavasti tämä lähestymistapa vuorovai-
kutuksen kehittämiseksi luonnostaan lineaarisen polymeerin, kuten polylaktidin, polymeeriketjujen välille ei aina ole täysin tyydyttävä käytännön sovellutuksessa. Yleensä kaupallista hyödyntämistä ajatellen polylaktidit voidaan muodostaa Gruber et al:n patenteissa U.S. 5,142,023 ja 5,247,059 kuvattujen menetelmien mukaan puhdistetun laktidin polymeroinnista, s.o. puhdistusmenetelmien mukaan, jotka eivät sisällä laktidiseoksen uudelleen kiteytystä liuottimesta. Tällainen laktidi, samalla kun se on suhteellisen puhdas, voi sisältää huomattavia määriä initiaattoreita, jotka ovat laktidin valmistusprosessin sivutuotteita. Joissakin näistä initiaattoreista on esim. aktiivinen OH-ryhmä. Vaikka sivutuotteiden määrä puhdistetussa laktidissa voidaan tehokkaasti alentaa nollaan hyvin tehokkailla puhdistusmenetelmillä(, kuten uudelleen kiteytys liuottimesta), ei yleensä ole välttämättä kaupallisesti käytännöllistä ottaa käyttöön ylimääräisiä puhdistusvaiheita. Näihin sivutuotteisiin kuuluvat esim. vesi ja maitohappo, jotka voivat kilpailla esipolymeeriseokseen lisättyjen initioivien reaktiivisten aineiden kanssa melkein kaikissa kaupallisesti toimivissa suurimittaisissa polymerointiprosesseissa. Tämä rajoittaa lisättyjen initioivien reaktiivisten aineiden jäännöksiä sisältävien molekyyliden pitoisuutta.

Nettotulos initioivien reaktiivisten aineiden, kuten hydroksyyli-initioivien reaktiivisten aineiden, hyväksikäytöstä huomattavien reaktiivisten initiaattorien mukanaollessa, jotka ovat reaktion sivutuotteita tai välituotteita, kuten maitohappo ja vesi, voi olla tuloksena olevan polymeerin molekyylipainon aleneminen. Tulos voi olla vähemmän haluttu polymeeri sen sulatyöstöominaisuuksien suhteen. Erityisesti initioivien reaktiivisten aineiden lisäys esipolymeeriin tai polymeroituvaan seokseen voi edistää painokeskimääräisen molekyylipainon alenemista. Painokeskimääräisen molekyylipainon aleneminen voi johtaa molekyyliden välisen vuorovaikutuksen, kuten molekyyliden takertumisen vähenemiseen, ja näin ollen polylaktidin kalvonmuodostusominaisuudet voivat huonontua huolimatta tuotetusta oksastumisesta.

Yhteenvetona, samalla kun initioivia reaktiivisia aineita voidaan käyttää hyväksi kehittämään polylaktidipolymeereja, joita modifioidaan saamaan jonkin verran vuorovaikutusta pitkien polymeeriketjujen välille, lähestymistapa ei käytännössä aina ole täysin toivottava. Polymeerin molekyylipainon säätämiseksi halutulla tavalla olisi toivottavaa saada hyvin tarkka reaktiivisten initiaattorien (kuten vesi, maitohappo tai oligomeerit) mukanaolon valvonta materiaaleissa. Kaupallisesti käyttökelpoisissa puhdistetuissa laktideissa (joita ei ole puhdistettu uudelleenkiteyttämällä liuottimesta) on tavallisesti mukana riittävä määrä jäännösvettä ja/tai maitohappoa tai oligomeerejä yksittäisen ketjun initiointitasoon hankkimiseksi, joka on sellainen, että tuloksena voi olla molekyylipainon suhteen ei-toivottuja polymeerejä, jos myös initioivia reaktiivisia aineita lisätään polymerointiprosessiin. Siten käytettäväksi nykyisten kaupallisesti kannattavien prosessien kanssa laktidin puhdistamiseksi (erityisesti niiden, jotka eivät sisällä uudelleenkiteytetystä liuottimesta) ovat tässä hakemuksessa kuva-

tut vaihtoehtoiset lähestymistavat tyypillisesti edullisia tuottamaan polylaktidia, jossa on jonkin verran vuorovaikutusta pitkien polymeeriketjujen välillä.

Toinen lähestymistapa molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi sisältää ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen hyväksikäytön vuorovaikutuksen synnyttämiseksi pitkien polymeeriketjujen välille. Tämä menetelmä on edullinen, koska se ei sisällä initioivien reaktiivisten aineiden lisäystä esipolymeeriin tai polymeroituvaan seokseen. Siten se soveltuu hyvin polylaktidiseoksia, joita ei ole puhdistettu uudelleenkiteytyksellä liuottimesta, käyttävään prosessin sovellutukseen.

Yleensä ei-initioiva laktidireaktiivinen aine on materiaali, joka reagoituaan maitohapon, laktidin tai polylaktidin kanssa reagoi aktiivisen OH-ryhmän kanssa polylaktidissa, mutta joka ei voi itse eikä ennen reaktiota maitohapon, laktidin tai polylaktidin kanssa käynnistää ketjun kasvua. Esim. ajatellen ketjun kasvua sisältäen laktidirenkaan avaamisen polylaktidien muodostamiseksi epoksiyhdisteet ovat ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita. Erityisesti, kun laktidin tai polylaktidimolekyylin aktiivinen OH-ryhmä reagoi ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen sisältämän epoksiryhmän kanssa, oksiraanirengas aukeaa ja tuottaa uuden OH-ryhmän jatkoreaktiota varten laktidien kanssa (s.o. ketjun kasvua varten). Kuitenkin kutakin oksiraaniryhmää kohden muodostuu ainoastaan yksi reaktiivinen OH-ryhmä (ketjunkasvua varten) reaktiosta maitohapon tai laktidipolymeerin kanssa. Siten oksiraanirengas ei käynnistä polymeerin muodostumista, vaan tulee mieluummin pelkästään liitetyksi polymeeriketjuun ja sallii ketjun kasvun jatkua.

Yleensä, jos ei-initioivassa laktidireaktiivisessa aineessa on pääasiassa yksi ei-initioiva ryhmä, kuten oksiraanirengas tai epoksiryhmä, nettotulos on lineaaristen molekyylien polymeerin muodostuminen,

joista kussakin on niihin liittyneinä yksi tai useampia ei-initioivan laktidireaktiivisen molekyylin radikaaleja. Jos ei-initioivassa laktidireaktiivisessa aineessa on myös polymeeriin takertuva ryhmä, kuten polyesteri, polyeetteri tai hiilivety, silloin nämä sivuketjut voivat takertua polylaktidiketjuihin ja/tai muihin takertuviin ryhmiin molekyylien välisen takertumisen ja siten molekyylien välisen vuorovaikutuksen lisäämiseksi ja sulavirtausominaisuuksien parantamiseksi. Uskotaan, että jos ryhmät sivuketjuissa ovat sellaisia, että ne käsittävät vähintään n. 10 % polymeerin painosta, sulavirtausominaisuudet muuttuvat merkittävästi ja edullisesti. Nämä sivuketjut voitaisiin varustaa joko suurena määränä lyhyitä ketjuja tai muutamana pitkänä ketjuna. Tämä mekanismi yksittäisen epoksiryhmän yhteydessä on myös käyttökelpoinen muihin ei-initioiviin laktidireaktiivisiin molekyyliin, jotka sisältävät ainoastaan yhden ei-initioivan reaktiivisen ryhmän. Määrittäminen vähintään 10 %:sta tehtäisiin tyypillisesti perustuen reaktiivisiin aineisiin.

Jos ei-initioiva laktidireaktiivinen molekyyli sisältää kaksi ei-initioivaa reaktiivista ryhmää, kuten syklisiä estereitä tai epoksiryhmiä, sitä voidaan käyttää liittämään pitkiä polymeeriketjuja yhteen (s.o. ei-initiatiivisen laktidireaktiivisen molekyylin radikaalista tulee silta). Silta voi olla pidempi, jos aktiiviset ryhmät ovat esim. hiilivetyketjun päissä. Vastaavasti, jos ei-initiatiivinen laktidireaktiivinen aine sisältää kolme tai useampia ei-initiatiivisia reaktiivisia ryhmiä, silloin tulos voi olla polymeerimolekyyli, jossa on useita pitkiä eri suuntiin jatkuvia polylaktidiketjuja. Yleensä ei-initioivien laktidireaktiivisten aineiden käyttö johtaa polymeeriin varustettuna parannetuilla sulavirtausominaisuuksilla ja edullisilla ominaisuuksilla työstöilmiöiden, kuten kouroutumisen, suhteen.

Useat materiaalit ovat käyttökelpoisia sula-

virtausominaisuuksien suhteen parannettujen polylaktidipolymeerien kehittämiseen reaktion kautta ei-initioivien laktidireaktiivisten aineiden kanssa. Tähän tarkoitukseen käyttökelpoisiin ei-initioiviin laktidireaktiivisiin aineisiin kuuluvat esim. kopolymeroituvat aineet, joissa on yksi epoksiryhmä molekyyliä kohden ja haaroittunut orgaaninen ryhmä, kuten ainakin neljä hiiliatomia sisältävä hiilivetyketju. Muihin käyttökelpoisiin ei-initioiviin laktidireaktiivisiin aineisiin kuuluvat esim. kopolymeroituvat aineet, joissa on kaksi tai useampia epoksiryhmiä molekyyliä kohden, kuten monet epoksoidut öljyt. Jos vähintään neljän hiiliatomin hiilivetyketjun ja ainakin yhden epoksiryhmän molekyyliä kohden sisältäviä kopolymeroituvia aineita lisätään ennen polymerointia tai sen aikana, voi tuloksena olla vähemmän lineaarinen polymeeri verrattuna ei-kopolymeroituihin laktidipolymeereihin. Myös, jos kopolymeroituvia aineita, joissa on kaksi tai useampia epoksiryhmiä molekyyliä kohden, lisätään esipolymeeriseokseen ennen polymerointia tai sen aikana, voi tuloksena olla vähemmän lineaarinen polymeeri verrattuna ei-kopolymeroituihin laktidipolymeereihin.

Käyttökelpoisiin kopolymeroituviin aineisiin eli ei-initioiviin laktidireaktiivisiin aineisiin, joissa on epoksiryhmiä, kuuluvat monenlaiset epoksoidut rasvat ja öljyt. Erityisesti, jos laktidi kopolymeroidaan epoksoidun öljyn kanssa, uskotaan, että epoksoidun öljyn oksiraanirenkaat reagoivat joko laktidipolymeerin alkoholipääteryhmien tai happopääteryhmien kanssa reaktion aikana vähemmän lineaarisen laktidipolymeerin muodostamiseksi verrattuna ei-kopolymeroituun laktidipolymeeriin.

Epoksoituja rasvahappoja, glyseridejä, diglyseridejä, triglyseridejä ja niiden seoksia käytetään edullisesti kopolymeroituvina aineina. Edullisemmin käytetään epoksoituja eläinrasvoja, eläinöljyjä,

kasvirasvoja, kasviöljyjä, monoglyseridejä, diglyseridejä, triglyseridejä, luonnon rasvahappoja ja niiden johdannaisia. Edullisimmin käytetään epoksoituja kasviöljyjä, kuten epoksoitu pellavaöljy, epoksoitu soijaöljy ja niiden seokset. Käyttökelpoisiin epoksoituihin öljyihin voivat lisäksi kuulua epoksoituina: puuvillansiemenöljy, peruspähkinäöljy, soijaöljy, aurin-
gonkukkaöljy, rapsiöljy eli cannona-öljy, seesaminsie-
menöljy, oliiviöljy, maissiöljy, safloriöljy, maapäh-
kinäöljy, seesamiöljy, hamppuöljy, kiinanpuuöljy,
sorkkaöljy, traani, kalaöljy, risiiniöljy ja mäntyöl-
jy.

Epoksoitua pellavaöljyä on käytetty kopolymeroituvana aineena suurella menestyksellä. Erityisesti
Flexol® Plasticizer LOE (kaupallisesti saatavana Union Carbide Corporation'ltä) nimellä tunnettu epoksoitu
pellavaöljy on tämän keksinnön edullinen kopolymeroituva aine.

On mielenkiintoista, että epoksoitua pellavaöljyä markkinoidaan pehmittimenä, kuitenkin tuloksena olevan polymeerin T_g on melko vakio, joka osoittaa vähäistä pehmittävää vaikutusta testatuilla määrillä. Kopolymeroituviin aineisiin, kuten epoksoituun pellavaöljyyn, liittyvä etu on se, että ne voivat toimia
voiteluaineena työstön aikana ilman, että tuloksena olevalla polymeerilla on rasvainen pintarakenne.

Epoksoitu soijaöljy, esim. Paraplex® G-62, kaupallisesti saatavana C.P.Hall Corp.'lta, on myös edullinen kopolymeroituva aine keksintöä varten.

On havaittu, että suuttimen työstöominaisuuksia voidaan parantaa käyttämällä keksinnön seoksia ja menetelmiä. Erityisesti on havaittu, että työstettäessä keksinnön polymeereja pitäen samalla lämpötila, molekyyli-
paine, polymeerin virtausnopeus ja pehmittimen
pitoisuus vakiona, voi suuttimen paine alentua verrattuna lineaarisiin ei-funktionalisoi-
tuihin painokeskimääräiseltä molekyyli-
painealtaan vastaaviin polylakti-

dipolymeereihin. Tämän edullisen suutinpaineen alentumisen on havaittu olevan mitä ilmeisintä käytettäessä ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita, kuten epokseja, edistämään molekyylien välistä vuorovaikutusta
5 tämän keksinnön mukaisesti.

Esim. päällystystoiminnot voidaan hoitaa tehokkaammin käyttämällä polymeeriä, joka myötävaikuttaa parannettuihin suuttimen työstöominaisuuksiin, kuten alentunut suuttimen paine. Tämä alentuminen voi säästää energiaa ja pienentää laitteiston kulumista. Keksinnön mukaan polymeeri valmistetaan edullisesti siten, että se voidaan työstää suuttimen paineella, joka on alentunut vähintään 10 % verrattuna lineaariseen, ei-funktionalisoutuun, painokeskimääräiseltä molekyyllipainoltaan vastaavaan PLA:han, joka työstetään samoissa olosuhteissa. Edullisemmin polymeeri on valmistettu siten, että suutinpaineen alentuminen on ollut vähintään 15 % ja edullisimmin suutinpaineen alentuminen on ollut 20 %. Yleensä keksinnön mukainen edullinen polymeeri on valmistettu siten, että se voidaan työstää suutinpaineella, joka on alentunut lineaariseen, painokeskimääräiseltä molekyyllipainoltaan vastaavaan polylaktidiin nähden, kun tätä sulatyöstetään samoissa olosuhteissa. Tätä suutinpaineen alentumista
25 kuvataan tulevissa esimerkeissä 9 ja 13.

Siitä huolimatta minkä tyyppistä kopolymeroituvaa ainetta (s.o. ei-initioivaa laktidireaktiivista ainetta) käytetään, esipolymeeriseokseen lisätyn kopolymeroituvan aineen määrä voi vaihdella yksittäisen sovellutuksen mukaan. Yleensä, jos esipolymeeriin tai
30 polymeroituvaan seokseen lisätyn kopolymeroituvan aineen (s.o. ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen) määrä on vähäinen, silloin tuloksena olevan polymeerin sulavirtausominaisuudet eivät parane. Lisäksi, jos lisätään liian paljon kopolymeroituvaa ainetta (s.o. ei-initioivaa laktidireaktiivista ainetta) esipolymeeriin
35 tai polymeroituvaan seokseen, silloin reaktio voi joh-

- taa molekyylipainoltaan hyvin korkeisiin polymeereihin ja/tai geeleihin. Yleensä kopolymeroituva aineen määrä vaihtelee tuloksena olevan polymeerin halutun molekyylipainon ja polydispersiteetti-indeksin mukaan.
- 5 Kopolymeroituva aineen käytännön alaraja on olla vähintään 1 ekvivalentti (ekvivalentit = funktionaalisuuden mooleja) kopolymeroituva ainetta jokaista 20 polymeerimoolia kohden. Edullisemmin kopolymeroituva aine on mukana vähintään 1 ekvivalentin määrällä kopoly-
- 10 lymeroivaa ainetta jokaista 10 polymeerimoolia kohden. Edullisimmin kopolymeroituva aine on mukana vähintään 1 ekvivalentin määrällä kopolymeroivaa ainetta jokais-
- ta 5 polymeerimoolia kohden.

- Kopolymeroituva aineen käytännön yläraja
- 15 määritetään teoreettisen geeliytymispisteen (TGP) seuraavaan varovaisen arvion perusteella. Kopolymeroituva aineen ekvivalentteina polymeerimooli kohden TGP arvioidaan näin:

$$TGP = f/f-1$$

- 20 missä f on kopolymeroituva aineen funktionaalisuus. Kopolymeroituva aineen pitoisuus on edullisesti vähemmän kuin $5 \times TGP$, edullisemmin vähemmän kuin $2 \times TGP$ ja edullisimmin vähemmän kuin $1 \times TGP$. Polymeerimoolit voidaan arvioida etukäteen initiaattorin kokonaismooleista määritettynä esim. geelikromatografian avulla.
- 25

- Arvolla $f = 1$ TGP menee äärettömäksi, koska geeliytymistä ei voi tapahtua. Tätä tapausta varten kopolymeroituva aineen maksimimäärä on edullisesti
- 30 vähemmän kuin 50 %; ja edullisemmin vähemmän kuin 10 % polymeerin painosta.

- Kopolymeroituva aine on edullisesti luonnossa hajoava eli muodostaa biologisesti hajoavan jäännöksen polymeerissä niin, että laktidin ja kopolymeroituva aineen (s.o. ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen)
- 35 yhdistelmät voivat myös olla luonnossa hajoavia.

Epoksien lisäksi voidaan syklisiä estereitä

käyttää ei-initioivina laktidireaktiivisina aineina. Syklisiä estereitä, kuten laktoneja, voidaan käyttää ei-initioivina laktidireaktiivisina aineina. Kuten edellä on epoksien yhteydessä mainittu, jos käytetään yksifunktionaalista syklistä esteriä, silloin ei-initioivan reaktiivisen ryhmän pitäisi edullisesti olla ei-funktionaalisen polymeerin päätekohtassa take-
5 tuvan ryhmän sisältyessä siihen. Jos käytetään esim. monifunktionaalista syklistä esteriä, silloin moni-
10 funktionaalisen syklisen esterin ei-initioivat reaktiiviset ryhmät toimivat siltana kahden polylaktidiketjun välillä. Kumpikin näistä mekanismeista voi tuottaa merkittävän oksastumisen tai silloittumisen ja siten lisääntyneen molekyylien välisen vuorovaikutuk-
15 sen polymeerissä.

Useita syklisiä estereitä, jotka reagoivat maitohapon, laktidin tai kasvavan laktidipolymeerin kanssa (käynnistämättä tai keskeyttämättä ketjun kas-
vua) voidaan käyttää ei-initioivana laktidireaktiivi-
20 sena aineena niin kauan kun tuloksena olevan polymeerin työstettävyyttä ei huononnetta. Näitä ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita voidaan lisätä ennen polylaktidin polymerointia tai sen aikana.

Ei-initioivina laktidireaktiivisina aineina
25 käytetyt sykliset esterit eli laktonit ovat edullisesti niitä, jotka hajoavat luonnossa tuloksena olevan polylaktidipolymeerin biologisen hajoamisen mukana.

Monisyklisiä estereitä voidaan myös käyttää ei-initioivina laktidireaktiivisina aineina. Esim.
30 bis-2,2-(E-kaprolakton-4-yyli)propaani on käyttökelpoinen. Muita käyttökelpoisia monisyklisiä estereitä on nimetty patentissa U.S. 3,072,680, jonka julkistaminen sisällytetään tähän hakemukseen tällä viittauksella.

35 Syklisten estereiden käyttämisen haitta on, että ne voivat nykyään olla suhteellisen kalliita. Etu on kuitenkin se, että nämä reaktiiviset aineet voivat

reagoida suunnilleen samalla nopeudella kuin laktidi polymeroitumisen aikana niin, että voidaan valmistaa ennakoitava, yhtenäinen oksastettu polymeeri.

Kaikki tässä jaksossa kuvatut yhdisteet ja/tai menetelmät voidaan yhdistää viskositeettimodifioidun polylaktidipolymeerin muodostamiseksi. Esim. useampia kuin yhden tyyppinen ei-initioiva laktidireaktiivinen aine voidaan lisätä esipolymeeriseokseen polymeerin muodostamiseksi, joka sisältää useamman kuin yhden tyyppisen ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen radikaaleja. Kemiallisesti eri tyyppisiä ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita voidaan yhdistää ja lisätä esipolymeeriseokseen (esim. voidaan käyttää sekä syklisen esterin sisältävää reaktiivista ainetta että epoksin sisältävää reaktiivista ainetta). Lisäksi sekä ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita että initioivia reaktiivisia aineita voidaan lisätä esipolymeeriseokseen. Edelleen voidaan käyttää reaktiivista yhdistelmäainetta initioivan reaktiivisen aineen ja/tai ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen asemesta keksinnön mukaisesti. Lisäksi reaktiivinen yhdistelmäaine voidaan yhdistää initioivan ja/tai ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen kanssa edistämään molekyylien välistä vuorovaikutusta keksinnön mukaisesti.

Toinen keino molekyylien välisen vuorovaikutuksen edistämiseksi lineaaristen polylaktidiketjujen välillä tuotetaan käyttämällä valittuja initioivia reaktiivisia aineita ja/tai ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita, joissa on ryhmiä, jotka eivät itse ole initioivia tai ei-initioivia polymeroitumisreaktion aikana, vaan paremmin ryhmiä, jotka voidaan myöhemmin saada reagoimaan lineaaristen polymeeriketjujen yhdistämiseksi. Esim., jos reaktiivinen molekyyli sisältää osan, jossa on yksi aktiivinen hydroksiryhmä (s.o. initioiva ryhmä), ja muualle initioivaan reaktiiviseen molekyyliin on sijoitettu hiili-hiili kak-

soissidos, seuraava toimintakuvaus on mahdollinen.

Initioivaa ryhmää voidaan käyttää hyväksi aktiivisen hydroksiryhmän reaktion kautta synnyttämään yhden lineaarisen polymeeriketjun muodostuminen, johon
5 on sijoitettu lähelle toista päätä hiili-hiili kaksoissidososa. Tämän seurauksena, kun tällaista initioivaa reaktiivista molekyyliä käytetään, tuloksena oleva polymeeriseos sisältää erilaisia polymeerimolekyyliä, joissa on hiili-hiili kaksoissidos lähellä
10 sen päätä. Nämä kaksoissidokset voidaan saada reagoimaan useiden prosessien kautta hallitulla tavalla lineaaristen polymeerimolekyylien liittämiseksi toisiinsa. Esim. hiili-hiili kaksoissidokset voidaan saada reagoimaan myöhemmillä vapaaradikaalireaktioilla va-
15 paaradikaalipolymeroitumiseen kykenevän lisämonomeerin kanssa tai ilman sitä. Toisena esimerkkinä ei-initioivassa laktidireaktiivisessa aineessa saattaa olla epoksiryhmä hiilivetyketjun toisessa päässä ja hiili-hiili kaksoissidos ketjun toisessa päässä. Tässä
20 viimeainitussa tapauksessa hiili-hiili kaksoissidos sijaitisi ei-initioivan laktidin radikaalista haarautuvassa ryhmässä jossain tuloksena olevassa PLA-pohjaisessa polymeerimolekyyliässä.

Vaikka menetelmä laktidipolymeerin valmistamiseksi käyttäen esim. epoksiryhmän sisältävää reaktiivista ainetta ja hiili-hiili kaksoissidosta ei-initioivana laktidireaktiivisena aineena vaatii lisätyöstövaiheen, tämän tyyppisiä ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita on helposti saatavana ja ne
25 auttavat geelin ja reaktion hallintaa. Tämä ei-initioiva laktidireaktiivinen aine lisättäisiin joko ennen laktidipolymeerin polymerointia tai sen aikana. Epoksin reagoitua hiili-hiili kaksoissidos tuottaisi keinon lisäpolylaktidiosien reagoimiseen. Siten kaksoissidokset voitaisiin saada reagoimaan, kuten edellä
35 on kuvattu, silloittumisen tuottamiseksi polymeerin välille.

Käyttökelpoisia ei-initioivia reaktiivisia aineita, jotka sisältävät hiili-hiili kaksoissidoksen on yksilöity sarakkeissa 7-8 patentissa U.S. 4,644,038, joka sisällytetään tähän hakemukseen tällä
5 viittauksella, ja niihin kuuluvat: 1,2-epoksi-7-okteeni; glysidyyliakrylaatti; glysidyylietakrylaatti; glysidyyliundesylenaatti; allyyliyglysidyylietteri; metyyliyvinyyliyglysidyyliamiini; vinyyli-3,5-epoksisykloheksaani; allyyli-3,4-epoksisykloheksaani; 3,4-
10 epoksisykloheksyyliakrylaatti; 2,3-epoksipropyyli-4-vinyylifenyylietteri; 2,3-epoksisinnamyyliakrylaatti; 2,3-epoksibutyylimetakrylaatti; ja 9,10-epoksi-oleyliakrylaatti.

Yleensä edullisiin initioiviin reaktiivisiin
15 aineisiin ja ei-initioiviin laktidireaktiivisiin aineisiin tällaista keksinnön mukaista periaatteellista sovellutusta varten kuuluvat ne initioivat reaktiiviset aineet ja ei-initioivat laktidireaktiiviset aineet, joissa on (edullisesti) yksi päässä oleva hydroksi-,
20 amiini- ja/tai epoksiryhmä ja myös (edullisesti) yksi päässä oleva hiili-hiili kaksoissidos tai muu mahdollisesti reaktiivinen osa. Reaktionopeus ja geelin muodostuminen hallitaan paremmin, jos käytetään tämän tyyppisiä initioivia reaktiivisia
25 aineita ja/tai ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita. Lisäksi monia tämän tyyppisiä initioivia reaktiivisia aineita ja/tai ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita on helposti saatavana. Näitä initioivia reaktiivisia aineita ja/tai ei-initioivia laktidireaktiivisia
30 aineita voidaan lisätä ennen polymerointia tai sen aikana, mutta reaktiovaihe tarvitaan mahdollisen reaktiivisen osan, kuten kaksoissidosten, reagoimiseen. Jos kaksoissidoksia on varustettu, ne voidaan saada reagoimaan tunnetun tekniikan keinoilla, kuten
35 käyttäen vapaaradikaaliprosessia. Tämä jälkireaktiovaihe on suhteellisen nopea, joten reaktion viipymisaika ei merkittävästi lisäännä.

Lisättävien kaksoissidoksen sisältävien initioivien ja/tai ei-initioivien laktidireaktiivisten aineiden määrä vaihtelee kyseisen sovellutuksen ja käytetyn reaktiivisen aineen mukaan. Yleensä initioi-
5 via ja/tai ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita pitäisi lisätä tarpeeksi siten, että polymeerin venymäviskositeetti paranee riittävästi. Kuitenkaan initioivaa reaktiivista ainetta ja/tai ei-initioivaa laktidireaktiivista ainetta ei pitäisi lisätä niin paljon,
10 että polymeeri menettää virtausominaisuutensa ja tulee vaikeaksi työstää. Yleensä initioivaa reaktiivista ainetta ja/tai ei-initioivaa laktidireaktiivista ainetta pitäisi käyttää n. 0,01-0,30 ekvivalenttia polymeerimoolia kohden ja edullisesti n. 0,02-0,15 moolia/mooli.
15

Tyydyttämättömän sidoksen suojaamiseksi polymeroinnin aikana pitäisi käyttää vapaaradikaali-inhibiittia. Joihinkin keksinnön mukaan käyttökelpoisiin vapaaradikaali-inhibiitteihin kuuluvat: kinonit
20 (esim. p-bentsokinoni; hydrokinoni; 2,5-dihydroksi-p-bentsokinoni; 1,4-naftokinoni; ja 2,5-difenyylip-bentsokinoni); aromaattiset typpiyhdisteet; trinitrobentseeni; rikki; ammoniumtiosyanaatti; dinitroklooribentseeni; 2,2-difenyyl-1-pikryylihydratsyyli; metallihalogenidit; 2,6-di-t-butylikresoli; neliarvoiset ammoniumhalogenidit; pikriinihappo; kloraniili; 4-amino-1-naftoli; kupari; ja kupariyhdisteet. Edullisesti käytetään kinoneita ilman hydroksiryhmiä. Tässä mekanismissa käytettyjen vapaaradikaali-inhibiitin,
25 initioivan reaktiivisen aineen ja/tai ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen radikaalien pitäisi, mikäli mahdollista olla luonnossa hajoavia niin, että tuloksena oleva polylaktidipolymeeri ei menetä biologista hajoamiskykyään. Radikaali-inhibiitin määrä vaihtelee reaktio-olosuhteiden mukaan. Jos lisätään liian vähän radikaali-inhibiittia esipolymeeriseokseen, silloin
35 tärkeä osa sidoksista ei tule suojatuksi. Jos lisätään

liian paljon inhibiittiä, silloin seuraava reaktio voi olla vaikea käynnistää. Alan asiantuntija voi helposti kokeilemalla määrittää sopivan inhibiitin määrän annettulle järjestelmälle. Yleensä inhibiitin pitoisuus n.
5 0,01-1,0 p%, pohjautuen hiili-hiili kaksoissidoksen sisältävän reaktiivisen aineen määrään, on sopiva.

Yleensä keksinnön mukaiset laktidipolymeerit valmistetaan laktidin polymeroinnista. Lukuunottamatta hakemuksessa määritettyjä parannuksia vuorovaikutta-
10 viin pitkiin polymeeriketjuihin nähden reologian parantamista varten, yleisiä menetelmiä keksinnön mukaisten laktidipolymeerien valmistamiseksi julkistetaan Gruber et al:n patenteissa U.S. 5,142,023 ja 5,247,059. Siten tässä hakemuksessa kuvatut menetelmät
15 sopivat hyvin käytettäväksi jatkuvatoimisessa prosessissa eivätkä ole rajoitettu käytettäväksi panosprosessissa. Näitä menetelmiä voidaan käyttää hakemuksessa kuvattujen modifikaatioiden kanssa keksinnön mukaisten parannettujen polymeerien aikaansaamiseksi.

Yleensä edellä hahmoteltuja erilaisia menetelmiä vuorovaikutuksen synnyttämiseksi lineaaristen polymeerien välille voidaan luonnehtia käytössä ainakin yhdellä kolmesta päätavasta: tuottamalla reaktiivinen aine eli initiaattori esipolymeeriseokseen ennen
25 polymerointia; tuottamalla reaktiivinen aine eli initiaattori laktidin polymeroinnin aikana tai mahdollisesti tuottamalla reaktiivinen aine eli initiaattori laktidin polymeroinnin jälkeen. Esimerkki ensimmäisen tyyppisestä modifikaatiosta on päämenetelmä initioivan
30 reaktiivisen aineen tuottamiseksi esipolymeeriseokseen. Esimerkki toisesta menetelmästä on ei-initioivan laktidireaktiivisen aineen tuottaminen laktidiseokseen polymeroinnin aikana. Esimerkki kolmannesta menetelmästä on vapaaradikaali-initiaattorin hyväksikäyttö
35 polymeeriradikaalien synnyttämiseksi, jotka reagoivat sitoutumisen kehittämiseksi polymeerimolekyylien välille polymeroinnin jälkeen.

Keksinnön edulliset laktidipolymeerit ovat sulastabiileja. Sulastabiililla tarkoitetaan yleisesti, että laktidipolymeeri altistettaessa sulatyöstömenetelmiin säilyttää riittävästi fysikaaliset ominaisuutensa eikä synnytä sivutuotteita riittäviä määriä liatakseen tai peittääkseen prosessointilaitteiston. Sulastabiili laktidipolymeeri osoittaa vähemmän hajoamista tavanomaisiin laktidipolymeereihin nähden. On ymmärrettävä, että hajoaminen tapahtuu sulatyöstön aikana. Koostumukseen liitetyt vaatimukset ja stabilointiaineiden käyttö alentavat tällaista hajoamisastetta pisteeseen, missä sulatyöstö ei merkittävästi vaikuta negatiivisesti fysikaalisiin ominaisuuksiin ja epäpuhtauksien aiheuttamaa likaantumista tai sivutuotteiden hajoamista ei tapahdu.

Lisäksi sulastabiilin polymeerin pitäisi olla sulatyöstettävä kaupallisesti saatavana olevassa sulatyöstölaitteistossa. Edelleen polymeerin pitäisi säilyttää molekyylipaino ja viskositeetti. Polymeerillä pitäisi olla riittävän alhainen viskositeetti sulatyöstön lämpötilassa niin, että sulatyöstölaitteisto voi mekaanisesti esim. suulakepuristaa laktidipolymeerin polymeerin työstövaiheessa. Lämpötila, jossa tämä viskositeetti on riittävän alhainen, pitäisi myös olla lämpötilan alapuolella, jossa tapahtuu huomattavaa hajoamista.

Standardikoe sen määrittämiseksi, onko laktidipolymeeri sulastabiili, käsittää laktidipolymeerin pienen haihdutetun näytekappaleen sijoittamisen suljettuun astiaan ja tällaisen astian sijoittamisen öljyhauteeseen 180°C:ssa. Näyte otetaan 15 minuutin ja 1 tunnin kohdalla. Sulastabiili laktidipolymeeri osoittaa alle 2 % laktidin muodostumista 15-minuutin näytteessä ja edullisemmin alle 2 % laktidin muodostumista 1-tunnin näytteessä. On edullisempaa, että stabiloitu laktidipolymeeri muodostaa alle 1 % laktidipitoisuuden sekä 15-minuutin että 1-tunnin näytteissä.

Tasapainotilanteessa laktidin pitoisuus on 180°C:ssa 3,6 p%.

Sulastabiili laktidipolymeeriseos voi sisältää muita polymeerilajeja, jotka voidaan yhdistää kokonaisuudeksi esim. sulasekoituksen kautta. Esimerkkeihin muista polymeereistä, joita voitaisiin sekoittaa, kuuluvat, mutta eivät rajoita, polyhydroksibutyraatti; polyhydroksibutyraatti-kohydroksivalerianaatti; polyvinyylialkoholi; polykaprolaktoni; ja polyglykolidi. Sekoitettu polymeeri on edullisesti luonnossa hajoava, kompostoitava ja vuosittain uusiutuvista luonnonvaroista valmistettu.

Keksinnön edulliset sulastabiilit laktidipolymeeriseokset koostuvat polylaktidipolymeeriketjujen seoksesta, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on n. 10,000-300,000. Edullisemmin lukukeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 50,000. Vielä edullisemmissa seoksissa lukukeskimääräinen molekyylipaino on alueella n. 50,000-150,000. Yleensä fysikaaliset ominaisuudet, kuten kimmomoduli, vetolujuus, prosentuaalinen murtovenymä, iskulujuus, taivutusmoduli ja taivutuslujuus pysyvät tilastollisesti vakiona, kun laktidipolymeerinäytteet ovat rajamolekyylipainon yläpuolella. Keksinnön polymeeriseosten molekyylipainon alaraja on edullisesti yli n. 50,000, jotta tuloksena on ennakoituilla fysikaalisilla ominaisuuksilla sulatyöstettävissä varustettu laktidipolymeeri. Molekyylipainolla on tyypillisesti käytännön yläraja perustuen viskositeetin kasvuun molekyylipainon kasvaessa. Korkeamolekyylipainoisen laktidipolymeerin sulatyöstämiseksi sulan työstölämpötilaa pitäisi nostaa polymeerin viskositeetin alentamiseksi. Molekyylipainolle pitäisi määrittää täsmällinen yläraja kutakin sulatyöstösovellutusta varten, joissa vaaditut viskositeetit ja myös viipymäaika sulatyöstölaitteistossa vaihtelevat. Siten hajomisaste kunkin tyyppisessä prosessijärjestelmässä vaihtelee myös. Uskotaan, että voitaisiin määrittää

sopiva molekyylipainon yläraja viskositeetti- ja hajomisvaatimusten täyttämiseksi kaikissa sovellutuksissa.

Edullisesti polymeeri valmistetaan saamaan vähintään n. 100,000 eikä suurempi kuin 1,200,000 oleva painokeskimääräinen molekyylipaino. Sulastabiilit laktidipolymeeriseokset edullisessa suoritusesimerkissä riippuvat tuotteen halutusta kiteisestä olomuodosta. Osittain kiteistä tuotetta varten polymeeriseokset ovat laktidiseoksen, joka käsittää n. 15 p% tai vähemmän meso- ja D-laktidia lopun ollessa L-laktidia, polymeroituva reaktiotuote. Edullisemmin reaktioseos sisältää vähemmän kuin 6 p% meso- ja L-laktidia lopun ollessa L-laktidia. Amorfista tuotetta varten polymeeriseokset ovat yleensä laktidiseoksen, joka käsittää n. 6 p% tai enemmän meso- ja D-laktidia lopun ollessa L-laktidia, polymeroituva reaktiotuote. Edullisemmin reaktioseos sisältää enemmän kuin n. 9 % mutta vähemmän kuin n. 50 p% meso- ja L-laktidia lopun ollessa L-laktidia. Julkistettu optimaalinen seos sisältää mesolaktidin hyväksikäytön hyödyn, kuten on julkistettu Gruber et al:n patentissa U.S. 5,338,822, joka kirjattiin lokakuun 2. päivänä 1992, joka sisällytetään tähän hakemukseen tällä viittauksella.

Keksinnön mukaan esipolymeeriseos (s.o. laktidimonomeeri) voi sisältää syklisiä esterilisiä monomeereja laktidin joukossa. Esim. dioksaaneja (kuten p-dioksanoni), laktoneja (kuten ϵ -kaprolaktoni eli 4-valeriaanolaktoni), dioksaani(dioni)t (kuten glykolidi eli tetrametyyli 1,4-dioksaani-2,5-dioni) tai esteriamidit (kuten morfoliini-2,5-dioni).

Jäännösmonomeerin pitoisuus (mikäli yhtään) on edullisessa sulastabiilissa laktidipolymeeriseoksessa alle n. 2 p%. Edullisessa seoksessa laktidijäännösmonomeerin pitoisuus polymeerissä on alle n. 1 p% ja edullisemmin alle n. 0,5 p%. On havaittu, että monomeeriä ei pitäisi käyttää pehmitinaaineena keksinnön

hartsissa johtuen huomattavista prosessilaitteiston likaantumis- tai päällystymisongelmista. Uskotaan, että alhaiset monomeeritasot tyypillisesti eivät pehmitä lopullista polymeeriä.

5 Vesipitoisuus (mikäli yhtään) sulastabiilissa laktidipolymeeriseoksessa on edullisesti alle n. 2000 ppm. Edullisemmin tämä pitoisuus on alle n. 1000 ppm ja edullisimmin alle 500 ppm. Polymeerin sulastabiiliuteen vaikuttaa merkittävästi kosteuspitoisuus. Si-
10 ten sulastabiilista polymeeristä pitäisi poistaa vesi ennen sulatyöstöä. On tutkittu, että vesipitoisuutta voidaan alentaa ennen polymeroitavan laktidin työstämistä hartsiksi. Siten kosteuden tarkkailu voitaisiin suorittaa pakkaamalla tällaiset hartsit tavalla, joka
15 estää kosteuden pääsyn jo kuivattuun hartsiin. Vaihtoehtoisesti kosteuspitoisuutta voidaan alentaa kuivajassa sulatyöstön laitteistossa juuri ennen sulatteen työstövaihetta. On havaittu, että veden mukanaolo voi aiheuttaa molekyylipainon liiallista menetystä, joka
20 saattaa vaikuttaa sulatyöstettävän polymeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Keksinnön edullisissa seoksissa tyypiltään ja kellastumisen ja molekyylipainon menetyksen vähentämiseen määrältään riittävä stabilointiaine sisällytetään
25 sulastabiiliin seokseen. Näissä polymeeriseoksissa käyttökelpoiset stabilointiaineet koostuvat antioksidanteista ja/tai veden poistajista. Edullisia antioksidantteja ovat fosfiittia sisältävät yhdisteet, pidätetyt fenoliyhdisteet tai muut fenoliyhdisteet. Käyt-
30 tökelpoisiin antioksidantteihin kuuluvat sellaiset yhdisteet kuin trialkyylifosfiitit, alkyyli/aryyli-seosfosfiitit, alkyloidut aryylifosfiitit, steerisesti pidätetyt aryylifosfiitit, alifaattiset spirosykliset fosfiitit, steerisesti pidätetyt bifosfoniitit, hyd-
35 roksifenyylipropionaatit, hydroksibentsyyli, alkyli-deenibisfenolit, alkyylifenolit, aromaattisetamiinit, tioetterit, pidätetyt amiinit, hydrokinonit ja niiden

seokset. Kaupallisesti saatavia stabilointiaineita on testattu ja ne sijoittuvat tämän sulastabiilin laktidipolymeeriseoksen suojapiiriin. Luonnossa hajoavat antioksidantit ovat edullisia.

- 5 Veden erottajiin, joita voidaan käyttää hyväksi sulastabiilin laktidipolymeeriseoksen edullisissa suoritus-esimerkeissä, kuuluvat: karbodi-imidit, anhydridit, happokloridit, isosyanaatit, alkoksisilaanit ja sikkatiivit, kuten savi, alumiinioksidi, silikageeli, zeoliitit, kalsiumkloridi, kalsiumkarbonaatti, natriumsulfaatti, bikarbonaatit tai muut yhdisteet, jotka sitovat vettä. Edullisesti veden erotin on hajoava tai kompostoitava.

- Keksinnön sulastabiilien laktidipolymeeriseosten valmistuksessa reaktio laktidin polymeroimiseksi tyypillisesti katalysoidaan. Monia katalyyttejä on mainittu kirjallisuudessa käytettäväksi laktonien renkaan avaavassa polymeroinnissa. Näihin kuuluvat, mutta eivät rajoitu: SnCl_2 , SnBr_2 , SnCl_4 , SnBr_4 , alumiinialkoksidi, tina-alkoksidi, sinkkialkoksidi, SnO , PbO , $\text{Sn}(2\text{-etyyliheksanoaatit})$, $\text{Bi}(2\text{-etyyliheksanoaatit})$, $\text{Na}(2\text{-etyyliheksanoaatit})$, joita joskus kutsutaan okteteiksi), kalsiumstearaatit, magnesiumstearaatit, sinkkistearaatit ja tetrafenyylitina. Hakemuksen tekijät ovat myös testanneet laktidin polymeroimiseksi 180°C :ssa useita katalyyttejä, joihin kuuluvat: tina(II)bis(2-etyyliheksanoaatti) [T-9, Atochem], dibutyyylitinadiasettaatti [Fascat 4200o, Atochem], butyyylitinatris(2-etyyliheksanoaatti) [Fascat 9102o, Atochem], hydratoitu monobutyyylitinakoksidi [Fascat 9100o, Atochem], antimonitriasettaatti [S-21, Atochem] ja antimonitris(eteeniglykoksidi) [S-24, Atochem]. Näistä katalyyteistä tina(II)bis(2-etyyliheksanoaatti), butyyylitinatris(2-etyyliheksanoaatti) ja dibutyyylitinadiasettaatti näyttävät olevan tehokkaimpia.

On havaittu, että katalyyttien käyttö lakti-

din polymeroimiseksi vaikuttaa huomattavasti hartsi-
tuotteen stabiilisuuteen. Näyttää myös, että katalyytti
yhdistettynä polymeeriin, on tehokas katalysoimaan
käänteistä depolymeroitumisreaktiota. Tämän negatiivi-
5 sen vaikutuksen minimoimiseksi edullisissa seoksissa
katalyytin jäännöstaso hartsissa on moolisuhteessa mo-
nomeeri/katalyytti suurempi kuin 3000:1, edullisesti
suurempi kuin 5000:1 ja edullisimmin suurempi kuin
10000:1. Uskotaan, että suhdetta 20000:1 voidaan käyt-
10 tää, mutta polymeroituminen tulee olemaan hidas. On
havaittu, että kun katalyytin määrä säädetään näiden
parametrien puitteissa, katalyytin aktiivisuus on
riittävä polymeroimaan laktidin, samalla kun se on
riittävän alhainen mahdollistamaan sulatyöstö ilman
15 kielteistä vaikutusta, kun se yhdistyy alhaisiin jään-
nösmonomeeritasoihin ja alhaiseen vesipitoisuuteen,
kuten edellä on kuvattu, polymeereissä, joiden luku-
keskimääräinen molekyylipaino on välillä n. 10,000-
300,000. Uskotaan, että useimmissa sovellutuksissa
20 stabilointiaineen lisäys saattaa olla tarpeeton, mikä-
li katalyytin määrä optimoidaan.

On myös havaittu, että katalyytin pitoisuutta
voidaan alentaa polymeroitumisen jälkeen saostamalla
se liuottimesta. Tämä tuottaa alennetulla katalyytti-
25 pitoisuudella varustetun hartsin. Vaihtoehtoisessa
suoritus-esimerkissä katalyyttiaine laktidin polymeroi-
tumisen katalysoimiseksi muodostamaan polylaktidipoly-
meeriketjuja, joka yhdistettiin sulastabiiliin lakti-
dipolymeeriseokseen polymeroitumisen aikana, deakti-
30 voidaan sisällyttämällä sulastabiiliin laktidipolyme-
eriseokseen katalyytin deaktivoointiainetta riittäviä
määriä polylaktidipolymeeriketjujen katalyyttisen de-
polymeroitumisen vähentämiseksi. Tällaisiin katalyytin
deaktivoointiaineisiin kuuluvat pidätetyt alkyli-,
35 aroyyli- ja fenolihydratsiidit, alifaattisten ja aro-
maattisten mono- ja dikarboksylihappojen amidit, syk-
liset amidit, alifaattisten ja aromaattisten aldehydi-

en hydratsonit ja bishydratsonit, alifaattisten ja aromaattisten mono- ja dikarboksyylihappojen hydrat-
siidit, bisasyloidut hydratsiinijohdannaiset ja hete-
rosykliset yhdisteet. Edullinen metallideaktivointiai-
5 ne on Irganox MD1024 Ciba-Geigyilta.

Vaihtoehtoisessa suoritusesimerkissä kataly-
tyttipitoisuus alennetaan lähelle nollaa käyttämällä
hyväksi kantoaineella varustettua katalyyttiä laktidin
polymeroimiseksi. Katalyytteihin, joita voidaan käyt-
10 tää hyväksi, uskotaan kuuluvan kantoaineella varustet-
tuja metallikatalyytit, kiinteät happokatalyytit, hap-
pamat savet, alumiisilikaatit, alumioksidit, piidiok-
sidi ja niiden seokset.

Edullinen sulastabiili laktidipolymeeriseos
15 on laktidin polymeroitumisen yli 160°C:n lämpötilassa
reaktiotuote. Hakemuksen tekijät ovat havainneet, että
polymeroituminen korkeammissa lämpötiloissa johtaa
ominaisuuksiltaan erilaiseen polymeeriin, jolla usko-
taan olevan suurempi sulastabiilius polymeroinnin ai-
20 kana lisääntyneen transesteröitymisen johdosta.

Jos laktidipolymeeriseosta käytetään pinnoit-
teena, kuten yksityiskohtaisesti on selostettu erilli-
sessä patenttihakemuksessa U.S. 08/034,099, joka kir-
jattiin maaliskuun 22. 1993, ja on osaksi jatkoa pa-
25 tentille U.S. 5,338,822, jonka julkistaminen sisälly-
tetään tähän hakemukseen tällä viittauksella, voidaan
pehmitin sisällyttää polymeerin koostumukseen polyme-
erin pinnoitusominaisuuden parantamiseksi. Tarkemmin,
pehmittimet alentavat polylaktidin lasittumislämpöti-
30 laa, mikä auttaa polymeerin työstämisessä ja pinnoit-
tamisessa alemmissa lämpötiloissa ja voi parantaa
joustavuutta ja alentaa pinnoitetun tuotteen halkea-
misalttiutta.

Pehmitinaineen valinta vaatii monien mahdol-
35 listen yhdisteiden seulomista ja useiden kriteerien
harkintaa. Käyttöä varten luonnossa hajoavassa pin-
noitteessa edullisen pehmittimen on oltava luonnossa

hajoava, myrkytön, hartsin kanssa yhteensopiva ja suhteellisen haihtumaton.

Pehmittimet alkyyli- eli alifaattisten estereiden, eetterin ja monifunktionaalisten estereiden ja/tai eettereiden pääluokissa ovat edullisia. Näihin kuuluvat alkyylifosfaattiesterit, dialkyylieetteridiesterit, trikarboksyyliesterit, epoksoidut öljyt ja esterit, polyesterit, polyglykolidiesterit, alkyylialkyylieetteridiesterit, alifaattiset diesterit, alkyylieetterimonoesterit, sitraattiesterit, dikarboksyyliesterit, kasviöljyt ja niiden johdannaiset ja glyseriinin esterit. Edullisimpia pehmittimiä ovat trikarboksyyliesterit, sitraattiesterit, glyseriinin esterit ja dikarboksyyliesterit. Näiden estereiden ennakoidaan olevan luonnossa hajoavia. Aromaattista funktionaalisuutta sisältävät pehmittimet tai halogeenit eivät ole edullisia niiden mahdollisen negatiivisen ympäristövaikutuksen vuoksi.

Esim. käyttökelpoisen myrkyttömän luonteen omaavat trietyylisitraatti, asetyylitrietyylisitraatti, tri-n-butyylisitraatti, asetyylitri-n-butyylisitraatti, asetyylitri-n-heksyyylisitraatti, n-butyylitri-n-heksyyylisitraatti ja dioktyyliadipaatti.

Sopivan yhteensopivuuden omaavat asetyylitri-n-butyylisitraatti ja trietyylisitraatti. Muihin yhteensopiviin pehmittimiin kuuluvat kaikki pehmittimet tai pehmittimien yhdistelmät, jotka voidaan sekoittaa polylaktidin kanssa ja ovat joko sekoitettavia polylaktidiin tai jotka muodostavat mekaanisesti stabiilin seoksen. Maissiöljyn ja kivennäisöljyn havaittiin olevan yhteensopimattomia käytettäessä yksinään polylaktidin kanssa pehmittimen faasierkautumisen (mekaanisen epästabiiliuden) ja hikoilun vuoksi.

Haihtuvuus määritettiin pehmittimen höyrynpaineen avulla. Sopivan pehmittimen täytyy olla riittävän haihtumaton siten, että pehmitin pysyy pääosin hartsin koostumuksessa pinnoitteen valmistukseen tar-

- vittavan prosessin ajan. Liiallinen haihtuvuus voi johtaa prosessilaitteiston likaantumiseen, joka havaitaan valmistettaessa kalvoja polylaktidia sulatyöstämällä suurella laktidipitoisuudella. Edullisilla pehmittimillä pitäisi höyrynpaine olla alempi kuin n. 10 mmHg 170°C:ssa, edullisemmilla pehmittimillä pitäisi höyrynpaine olla alempi kuin 10 mmHg 200°C:ssa. Laktidilla, joka ei ole edullinen pehmitin, höyrynpaine on n. 40 mmHg 170°C:ssa.
- 10 Joihinkin sovellutuksiin edullisessa seoksessa täyteaineet voivat olla hyödyllisiä estämään pinnoitetun tuotteen tarttuminen tai liimautuminen varastoinnin ja kuljetuksen aikana. Epäorgaanisiin täyteaineisiin kuuluvat savet ja mineraalit joko pintakäsittelyinä tai ilman. Esimerkkeihin kuuluvat talkki, kvartsi, kiille, kaoliini, titaanidioksidi ja wollastonitti. Edulliset epäorgaaniset täyteaineet ympäristölle stabiileja ja myrkyttömiä. Joidenkin täyteaineiden, kuten talkin, on havaittu toimivan nukleaattoreina lisäten kiteytymisnopeutta.
- 15 Orgaanisiin täyteaineisiin kuuluu erilaisia metsä- ja maataloustuotteita, joko modifioituina tai ilman. Esimerkkeihin kuuluvat selluloosa, vehnä, tärkkelys, modifioitu tärkkelys, kitiini, kitosaani, keratiini, maataloudesta peräisin olevat selluloosamateriaalit, gluteeni, pähkinäkuorijauho, puujauho, maissintähkäjauho ja guar-kumi. Täyteaineita voidaan käyttää joko yksin tai kahden tai useamman täyteaineen seoksina.
- 25 Pintakäsittelyä voidaan myös käyttää vähentämään tarttumista. Tällaisiin käsittelyihin kuuluvat pinnan pölyttäminen materiaaleilla, jotka vähentävät pintakosketusta polylaktidipohjaisen pinnoitteen ja viereisen pinnan välillä. Esimerkkeihin materiaaleista, joita voidaan käyttää pintakäsittelyissä, kuuluvat talkki, kvartsi, maissitärkkelys, maissijauho, lateksihielmet tai muut hiukkaset. Kaupallisesti Celite

Corp. yhtiöltä saatavan Celite Super Floss'in on havaittu olevan toimiva.

Tiettyjä sovellutuksia varten toivotaan pinnoitteella olevan hyvät liukuominaisuudet. Voiteluaineita, kuten fluoripolymeerijauheita tai grafiittia, liitetään joskus materiaaleihin liukuominaisuuksien lisäämiseksi. Rasvahappoesterit tai hiilivetyvahat, joita käytetään yleisesti sulan olomuodon voiteluaineina, tihkuvat vähitellen pintaan käytettäessä hyvin suurissa pitoisuuksissa tuottaen siten pysyviä voiteluvia vaikutuksia. Tiettyt lisäaineet vaeltavat niin voimakkaasti pintaan, myös jäähtymisen aikana, että muodostuu yhtenäinen näkymättömän ohut pinnoite. Siten nämä liukuaineet voivat olla tärkeitä päällysten valmistuksessa, joita käytetään automaattisissa pakkauskoneissa.

Antistaattisia aineita voidaan käyttää tässä keksinnössä. Antistaattiset aineet ovat pintaaktiivisia aineita, jotka voidaan jakaa kationisiin, anionisiin ja ei-ionisiin aineisiin.

Pigmenttejä tai väriaineita voidaan myös lisätä tarvittaessa. Esimerkkeihin kuuluvat titaanidioksidi, savet, kalsiumkarbonaatti, talkki, kiille, kvartsi, silikaatit, rautaoksidit ja -hydroksidit. nokkimusta ja magnesiumoksidi.

Tuloksena olevan polylaktidin pitäisi myös osoittaa pienempää kuroutumista verrattuna molekyyli-painoltaan vastaavaan lineaariseen ei-funktionalisoituun polylaktidiin. Sen määrittämiseksi onko polylaktidin kuroutuminen alentunut voidaan käyttää mitä tahansa alalla tunnettua menetelmää. Seuraava menetelmä on käyttökelpoinen. Polylaktidipolymeerikalvo suulakepuristetaan seuraavissa olosuhteissa. Suulakepuristinta varustettuna sopivalla kalvosuuttimella, esim. yhden tuuman suulakepuristin varustettuna kuuden tuuman kalvosuuttimella ja jäähdytystelajärjestelmällä, käytetään. Suulakepuristin on säädetty suulakepu-

ristetun valetun kalvon valmistamiseen sopiviin olosuhteisiin käyttämällä lukukeskimääräiseltä molekyyli-painoltaan koestuspolymeeriin verrattavaa lineaarista polymeeria. Lineaarisen polylaktidin lukukeskimääräisen molekyylipainon pitäisi olla 20 %:n sisällä vähemmän lineaarisen polylaktidin koestusnäytteestä. Tyyppilliset suuttimen lämpötilat polylaktidille ovat n. 160-180°C. Suulakepuristimen nopeus ja vetotelan nopeus säädetään tuottamaan n. 0,5-3,0 tuhannesosatuuman kalvonpaksuus. Kuroutumaksi määritetään suuttimen leveys miinus lopullinen kalvon leveys. Koestuspolymeeri pitäisi ajaa samoissa olosuhteissa kuin lineaarinen vertailupolymeeri ja koestusnäytteen kuroutuminen pitäisi määrittää samalla tavalla. Kuroutumissuhde on (modifioidun) koestusnäytepolymeerin kuroutuma jaettuna lineaarisen vertailupolymeerin kuroutumisella. Merkityksellistä paranemista on tapahtunut, jos saadaan aikaan pienempi kuroutumissuhde kuin n. 0,8. Tuloksena on edullinen parannus, jos kuroutumissuhde on pienempi kuin n. 0,4.

Sulastabiilin laktidipolymeerin valmistusprosessi käsittää vaiheet puhdistetun laktidiseoksen, kuten Gruber et al:n patenteissa U.S. 5,247,059 ja 5,244,073 julkistamassa prosessissa tuotettu, tuottamiseksi ensin, vaikkakaan laktidin alkuperä ei ole kriittinen keksinnön prosessille.

Laktidiseos polymeroidaan laktidipolymeerin eli polylaktidin muodostamiseksi, jossa on jonkin verran reagoimatonta jäännösmonomeeria katalyyttiaineen läsnäollessa laktidin polymeroitumisen katalysoimiseksi muodostamaan polylaktidi. Tällaiseen polymerointiin sopivia katalyyttejä on listattu aikaisemmin. Katalyyttien pitoisuus voidaan optimoida kuten aikaisemmin on mainittu.

Edullisessa suoritusesimerkissä edellä mainittu stabilointiaine, joka voi olla antioksidantti ja/tai veden poistaja, lisätään laktidipolymeeriin. On

hyväksyttyä, että tällaisia stabilointiaineita voidaan lisätä samanaikaisesti laktidin polymeroinnin kanssa tai sitä ennen laktidipolymeerin muodostamiseksi. Stabilointiaine voidaan lisätä myös polymeroinnin jäl-

5 keen.

Sitten laktidipolymeeriä haihdutetaan reagoimattoman monomeerin poistamiseksi, joka voi olla myös hajoamisreaktioiden tai polylaktidin depolymeroitumisen tasapainotilan sivutuote. Jäännösvesi, jota voi

10 olla mukana polymeerissa, poistettaisiin myös haihdutuksen aikana, vaikka on hyväksyttyä, että erillistä kuivausvaihetta saatetaan käyttää alentamaan vesipitoisuus pienemmäksi kuin n. 1000 ppm. Avain prosessin valintaan on toiminta korotetussa lämpötilassa ja tavallisesti vakuuolosuhteissa haihtuvien komponenttien erottumisen sallimiseksi polymeeristä. Tällaisiin prosesseihin kuuluvat sekoitettu säiliöhaihdutus tai sulaekstruusioprosessi, joka sisältää haihdutuskammion ja vastaavan.

15

Edullisessa sulastabiilin laktidipolymeeriseoksen valmistusprosessissa prosessiin kuuluu myös molekyylipainon säätöaineen lisäysvaihe laktidiin ennen laktidin polymeroinnin katalysointia. Molekyylipainon säätöaineisiin kuuluu liikkuvan vetyatomin sisältäviä

25 yhdisteitä, kuten maitohappo, maitohapon estereitä, alkoholeja, amiineja, glykoleja, dioleja ja trioleja, jotka toimivat ketjun initiointiaineina. Tällaisia molekyylipainon säätöaineita lisätään riittävä määrä ohjaamaan polylaktidin lukukeskimääräinen molekyylipaino välille n. 10,000-300,000.

30

Seuraavaksi viitataan kuvaan 1, joka kuvaa edullista menetelmää sulastabiilin laktidipolymeeriseoksen valmistamiseksi. Laktidiseos tulee sekoitussäiliöön (3) putkilinjan (1) kautta. Katalyytti laktidin

35 polymeroimiseksi lisätään myös putkilinjan (13) kautta. Sekoitussäiliöön (3) voidaan lisätä stabilointiaine putkilinjan (2) kautta. Veden poistaja voidaan myös

lisätä putkilinjan (2) kautta. Stabiloitu laktidiseos syötetään putkilinjan (4) kautta polymerointiprosessiin (5), joka voidaan pitää yli 160°C:n lämpötiloissa. Polymeroitu laktidi eli laktidipolymeeri poistuu
5 polymerointiprosessista putkilinjan (6) kautta. Tuotevirta syötetään toiseen sekoitussäiliöön (8), jonka sisään voidaan lisätä stabilointiaine ja/tai katalyytin deaktiivointiaine putkilinjan (7) kautta. Stabiloitu laktidipolymeeriseos syötetään sitten haihdutusprosessiin (10) putkilinjan (9) kautta. Haihtuvat komponentit poistuvat haihdutusprosessista putkilinjan (11) kautta ja haihdutettu laktidipolymeeriseos poistuu haihdutusprosessista (10) putkilinjaan (12). Haihdutettu laktidiseos syötetään hartsin viimeistelyprosessiin (14). Hartsin viimeistelyprosessissa polymeeri kiinteytetään ja työstetään pelletoidun eli granuloidun hartsin tai helmien muodostamiseksi. Patentin hakijat tietävät, että polymeeri voidaan kiinteyttää ja työstää hartsin tai helmen muodostamiseksi ensin, sen
20 jälkeen haihduttaa. Sitten hartsi syötetään kuivausprosessiin (16) siirtolaitteella (15). Kuivausprosessissa (16) kosteus poistetaan höyrynä putkilinjan (17) kautta. Kuivattu laktidipolymeeri poistuu kuivausprosessista (16) siirtolaitteen (18) avulla ja syötetään
25 sulatyöstölaitteeseen (19). Sulatyöstölaitteessa (19) hartsi muunnetaan käyttökelpoiseksi tuotteeksi, kuten edellä on mainittu. Käyttökelpoinen tuote poistuu sulatyöstölaitteesta (19) siirtolaitteen (20) läpi. Kuivassa 1 esitetty prosessi voidaan helposti toteuttaa
30 jatkuvatoimisena prosessina.

Erilaisia aineita (esim. radikaali-initiaattoreita, ei-initioivia reaktiivisia aineita tai initioivia reaktiivisia aineita) käytettäväksi parannettujen polymeerien tuottamiseen, kuten tässä hakemuksessa
35 on aikaisemmin mainittu, voidaan lisätä prosessin eri kohdissa. Esim. sekoitussäiliössä 3, polymerointireaktorissa, säiliössä 8, haihduttimessa 10 tai myöhemmis-

sä prosessivaiheissa.

Yksi esimerkki käyttökelpoisesta tuotteesta on päällystetty paperituote. Tyypillinen paperin päällystysmenetelmä, kuten patenttihakemuksessa U.S. 5 08/034,099 julkistettu, joka kirjattiin maaliskuun 22. 1993 ja sisällytetään tähän hakemukseen tällä viittauksella, tapahtuu suulakepuristamalla sulate suuttimen läpi liikkuvalle alustamateriaalille. Päällystysprosessin jälkeen paperi voidaan kalanteroida pinnan ominaisuuksien, kuten tasaisuuden ja kiillon, parantamiseksi. Kalanterointiprosessissa päällystetty paperi 10 kulkee vuorottelevien kovien ja pehmeiden telojen läpi, jotka parantavat pintaa usein tuottaen kiiltoa samalla siloittaen eli tasoittaen päällyspinnan muotoja.

15

ESIMERKKEJÄ

Esimerkit 1-10 ja 16-18 julkistavat ei-initioivia laktidireaktiivisia aineita käyttäviä menetelmiä ja seoksia, kuten aikaisemmin on keskusteltu 20 konfiguraatioiden (5)-(8) yhteydessä. Esimerkit 11-15 julkistavat peroksidea ja vapaaradikaalireaktiota käyttäviä menetelmiä ja seoksia, kuten aikaisemmin on keskusteltu. Esimerkeissä Mn = lukukeskimääräinen molekyylipaino määritettynä geelikromatografian (GPC) 25 avulla; Mw = painokeskimääräinen molekyylipaino GPC:lla. Mz (viskositeettikeskimääräinen molekyylipaino) on yhden molekyylipainon molekyylien lukumäärä kertaa tuon molekyylipainon kuution tulon summa jaettuna yhden molekyylipainon molekyylien lukumäärä kertaa 30 molekyylipainon neliöiden summalla.

ESIMERKKI 1

Laktidin kopolymerointi epoksoidun soijaöljyn ja epoksoidun mäntyöljyn kanssa

35 Epoksoitu soijaöljy (FLEXOL® EPO, kaupallisesti saatavana Union Carbide'lta) ja epoksoitu mäntyöljy (FLEXOL® EP8, kaupallisesti saatavana Union

Carbide'lta) kopolymeroitiin erikseen laktidin kanssa. Fosfiittipohjaista prosessistabilisaattoria (Weston TNNP, kaupallisesti saatavana General Electric'lta) lisättiin laktidiin 0,4 p%. Katalyyttiä (2-
 5 Etyyliheksonihapon tina(II)suola Aldrich Co.'lta, Milwaukee, WI) tetrahydrofuraanikantoaineessa lisättiin moolisuhteessa 1 osa katalyyttiä/10,000 osaa laktidia. Sulan laktidin seoksia, epoksoitu öljy, stabilisaattori ja katalyytti suljettiin ampulliin ja polymeroitiin
 10 180°C:ssa 2,5 tuntia. Näytteet liuotettiin sitten kloroformiin ja analysoitiin geelikromatografian avulla käyttäen taitekerroinmittaria ja Ultrastyrigel® IR-kolonnia (Waters Chromatography) painokeskimääräisten ja lukukeskimääräisten molekyylipainojen määrittämiseen
 15 tuloksena oleville kopolymerihartseille. Järjestelmän lämpötila oli 35°C ja GPC-kolonne kalibroitiin polystyreenistandardeja vasten. Näiden kokeiden tulokset käyvät ilmi taulukosta 1.

20 Taulukko 1

<u>Näyte</u>	<u>Painokeskimääräinen molekyylipaino</u>	<u>Konversio %</u>
Vertailupolylaktidi	240,000	71
Kopolymeeri 1 p-% epoksoidun soiijaöljyn kanssa	400,000	96
Kopolymeeri 1,5 p-% epoksoidun mäntyöljyn kanssa	178,000	96

Epoksoidun soiijaöljyn tulokset osoittavat huomattavaa painokeskimääräisen molekyylipainon kasvua
 25 merkinä liitos- tai ristosilloittumismekanismista kopolymeroinnin aikana. Tämä luetaan useimpien epoksoidujen soiijaöljymolekyylien sisältämän oksiraanin (keskiarvo n. 4,6 oksiraanihiappiatomia/ molekyyli) mo-

nifunktionaalisuuden ominaisuudeksi. Epoksoitu mäntyöljykopolymeeri ei osoita painokeskimääräisen molekyylipainon kasvua oletettavasti, koska kukin mäntyöljymolekyyli sisältää keskimäärin ainoastaan 1 oksiraaniryhmän. Sekä epoksoidun mäntyöljyn ja epoksoidun soi-
5 jaöljyn tulokset osittavat kopolymeroitumisen reaktionopeuden lisääntymistä saavuttaen monomeerien 96 % konversion samalla kun vertailureaktio osoitti ainoastaan 71 % konversion.

10

Esimerkki 2

Esimerkkejä epoksoidusta pellavaöljystä kopolymerointiaineena

Kopolymeroitua polylaktidia valmistettiin lisäämällä epoksoitua pellavaöljyä jatkuvatoimiseen laktidin koepolymerointilaitokseen samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 1. Tämä toteutettiin lisäämällä
15 TNNP-liuosta ja epoksoitua pellavaöljyä (FLEXOL® Plasticizer LOE Union Carbide'lta) painosuhteessa 1:2, nopeudella 10 g tunnissa jatkuvatoimiseen polymerointi-
20 siten, että epoksoidun öljyn painosuhte laktidiin oli 0,55. Maitohappoa työstettiin laktidiin tislaamalla puhdistettuna jatkuvatoimisessa koemittakaavaisessa reaktorissa ja syötettiin jatkuvatoimiseen polymerointi-
25 tireaktorijärjestelmään. Polymerointijärjestelmä koostui sarjassa olevasta 1 gallonan ja 5 gallonan reaktorista. Reaktorit ovat jatkuvasyöttöisiä, sekoittimella varustettuja säiliöreaktoreita. Laktidin syöttönopeus oli 1,1 kg tunnissa, katalyyttiä, tina(II)bis(2-
30 etyyliheksanoaatti, T-9 Atochem'lta), lisättiin määrältään 0,03 p%. Fosfiittiprosessistabilisaattoria (Weston TNNP General Electric'lta) lisättiin määrältään 0,3 p%. Reaktorin lämpötilat olivat 190-200°C. Tuloksena olevat polymeeripelletit pakattiin kahdeksan
35 tunnin välein ja nimettiin näytteiksi I-VII. Pelletit kuivattiin ja kerättiin GPC-analyysiä varten. Kokonaisajoaika oli 52 tuntia tuottaen 60 kg materiaalia.

GPC tulokset kuivauksen jälkeenTaulukko 2

	<u>Näyte</u>	<u>Aika</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw</u>	<u>PDI</u>
5	alku	nolla	89000	220000	2,5
	I	0-8 tuntia	79000	307000	2,9
	II	8-16 tuntia	50000	296000	5,0
	III	16-24 tuntia	72200	323000	4,4
	IV	24-32 tuntia	80900	339000	4,2
10	V	32-40 tuntia	81500	316000	3,9
	VI	40-48 tuntia	76200	303000	4,0
	VII	48-52 tuntia	81600	319000	4,0

Sitten tuloksena oleva materiaali sijoitettiin haihdutusprosessiin reagoimattoman monomeerilaktidin jäännöksen poistamiseksi. Haihdutuksen jälkeen näytteet III-VII yhdistettiin ja käytettiin jatkokeissa. Yhdistettyjen osien molekyylipainot olivat haihdutuksen jälkeen: Mn- 75000, Mw- 325000, PDI- 4,3 ja jäännöslaktiditaso alle 0,5 % GPC:llä määritettynä.

Esimerkki 3

Esimerkki ampullipolymeroinneista epoksoidun öljyn kanssa, osoittaen vaikutuksen polymerointinopeuteen

Tina(II)bis(2-etyyliheksanoaatti, kaupallisesti saatavana 2-etyyliheksanohapon tina(II)suolana Aldrich Chemical Company'lta, ja epoksoitu pellavaöljy (FLEXOL® Plasticizer LOE Union Carbide'lta) sijoitettiin ampulliin. Sulatettu seos, 90 % L-laktidia ja 10 % D,L-laktidia, lisättynä 0,4 p% stalilisaattoria (Weston TNNP), lisättiin sitten ampulliin. Identtinen koejärjestely muodostettiin ilman epoksoitua öljyä. Kussakin tapauksessa lopullinen katalyyttipitoisuus oli 1 osa katalyyttiä/ 5000 osaa laktidia ja epoksoitua öljyä oli 1 p% lopullisesta reaktioseoksesta. Liuokset suljettiin ja sijoitettiin öljyhauteeseen

180°C:ssa. Näytteitä otettiin ajoittain ja analysoitiin GPC:lla molekyylipainon ja laktidin konversioasteen osalta.

5 Koe toistettiin paitsi, että katalyytti ja epoksoitu öljy lisättiin sulaan laktidiin ennen sen sijoittamista vastaaviin ampulleihin.

10 Molempien kokeiden tulokset on esitetty taulukoissa 3 ja vastaavasti 4. Epoksoitu öljy johti polymerointireaktion nopeuden lisääntymiseen kummassakin tutkimuksessa. Painokeskimääräinen molekyylipaino ja PDI (polydispersioindeksi) ovat myös suurempia.

Taulukko 3

	<u>Näyte</u>	<u>Aika</u>	<u>Konver-</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw</u>	<u>PDI</u>
		<u>(min)</u>	<u>sio %</u>			
15	Vertailu	15	10	6800	7800	1,12
		30	16	39100	40600	1,04
		45	48	30400	40100	1,32
		60	73	48900	77800	1,59
20		90	78	54000	86200	1,60
	<u>1 % epok-</u>					
	<u>soitua</u>					
	<u>öljyä</u>	15	12	7800	8800	1,12
		30	69	57100	115000	2,01
25		45	74	50500	12000	2,22
		60	80	67300	123000	1,82
		90	93	78400	176000	2,25

Taulukko 4

	<u>Näyte</u>	<u>Aika</u>	<u>Konver-</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw</u>	<u>PDI</u>
		<u>(min)</u>	<u>sio %</u>			
30	Vertailu	15	0	-----	-----	-----
		30	8	5400	5700	1,05
35		45	18	14500	16500	1,14
		60	28	26400	29000	1,10
		90	45	26900	29000	1,15

<u>Näyte</u>	<u>Aika</u> <u>(min)</u>	<u>Konver-</u> <u>sio %</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw</u>	<u>PDI</u>
<u>1 % epok-</u> <u>soitua</u>					
5 <u>öljyä</u>	15	11	7500	8800	1,17
	30	32	24700	29700	1,22
	45	57	31300	44000	1,40
	60	69	50300	71000	1,41
	90	84	53500	96400	1,80

10

Esimerkki 4Valukalvo tyypillisissä suulakepuristuslämpö-
tiloissa

Keksinnön vertailupolymeerin ja kopolymeerin
15 kalvot suulakepuristettiin. Olosuhteet ja tulokset
ovat seuraavassa:

Suulakepuristin

Laitteisto: Killion 1" ekstruuderin, L/D-suhde
20 30, varustettuna 6" valetulla kalvosuuttimella, joka
on sijoitettu n. 1/2" etäisyydelle kolmen jäähdytyste-
lan pinosta. Lämpötilat (°F) olivat seuraavat:

	<u>Vyöhyke</u>	<u>Vyöhyke</u>	<u>Vyöhyke</u>	<u>Vyöhyke</u>	<u>Jäähdytys-</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>Adapteri</u>	<u>Suutin</u>	<u>Sula tela</u>
25	300	330	350	350	335	330 340	100

Taulukko 5

Valetun kalvon tulokset:

30 Perus PLA (Mn = 70,000; Mw = 215,000)

	<u>Teho</u> <u>(A)</u>	<u>Ruuvien no-</u> <u>peus (rpm)</u>	<u>Paine</u> <u>(psi)</u>	<u>Ulostulo-</u> <u>asetus</u>	<u>Paksuus</u> <u>(1/1000")</u>	<u>Leveys</u> <u>(")</u>	<u>Kuroutuma</u> <u>(")</u>
35	12,5	40	3840	2,0	17,0	5,125	0,875
	12,5	40	3840	4,0	8,0	1,625	1,375
	12,5	40	3840	6,0	5,5	4,375	1,625

	12,5	40	3840	8,0	4,0	4,250	1,75
	12,5	40	3840	10,0	2,5	4,0	2,0
	12,0	30	3610	10,0	1,5	4,0	2,0
	11,5	20	3380	10,0	1,0	3,75	2,25
5	11,5	10	2850	10,0	0,7	3,75	2,25

Taulukko 6

PLA paino/epoksoitu pellavaöljy (Mn = 75,000; Mw = 325,000)

10

	Teho (A)	Ruuvien no- peus (rpm)	Paine (psi)	Ulostulo- asetus	Paksuus (1/1000")	Leveys (")	Kuroutuma (")
	5,5	40	1950	2,0	12,0	5,0	1,0
15	5,0	40	1950	4,0	8,5	5,0	1,0
	5,0	40	1950	6,0	5,5	4,75	1,25
	5,0	40	1950	8,0	4,0	4,75	1,25
	5,0	40	1950	10,0	3,5	4,75	1,25
	5,0	30	1650	10,0	2,0	4,75	1,25
20	5,0	20	1250	10,0	1,0	4,75	1,25
	4,5	10	880	10,0	0,5	4,75	1,25

25 Tulokset osittavat, että epoksoidulla pella-
vaöljyllä kopolymeroitu polylaktidi työstyypienemmal-
lä tehonkulutuksella ja paineella ja tuottaa vähemmän
kuroutuvan polymeerin.

Esimerkki 5

30 Valettu kalvo alennetuissa suulakepuristus-
lämpötiloissa

35 Polylaktidivertailupolymeeristä ja keksinnön
kopolymeeristä valmistettuja esimerkissä 2 kuvatut
erilliset kalvot suulakepuristettiin erilaisissa olo-
suhteissa. Tuloksena olevia kalvoja arvioitiin sitten
käyttäen standardimittausmenetelmiä. Suulakepuristus-
olosuhteet ja tästä arvioinnista kerätyt tiedot on
esitetty seuraavassa:

Suulakepuristimen lämpötilat (°F):

	Vyöhyke	Vyöhyke	Vyöhyke	Vyöhyke		Jäähdytys-		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>Adapteri</u>	<u>Suutin</u>	<u>Sula</u>	<u>tela</u>
5	285	295	305	305	305	305	305	100

Taulukko 7

Valetun kalvon tulokset:

PLA paino/epoksoitu pellavaöljy

10

	Teho	Ruuvien no-	Paine	Ulostulo-	Paksuus	Leveys	Kuroutuma
	<u>(A)</u>	<u>peus (rpm)</u>	<u>(psi)</u>	<u>asetus</u>	<u>(1/1000")</u>	<u>(")</u>	<u>(")</u>
	10,5	40	3470	2,0	10,0	5,125	0,875
15	10,0	40	3470	4,0	6,0	5,125	0,875
	10,0	40	3470	6,0	4,0	5,125	0,875
	10,0	40	3470	8,0	3,5	5,0	1,0
	10,0	10	3470	10,0	2,5	5,0	1,0
	7,5	30	3250	10,0	1,5	5,0	1,0
20	6,0	20	2720	10,0	0,7	5,0	1,0
	6,0	10	2000	10,0	0,5	5,125	0,875
	2,5	4,5	1450	10,0	0,25	5,25	0,75
	2,5	1,0	920	10,0	0,1	5,25	0,75

- 25 Samanlaisissa suulakepuristuslämpötiloissa vertailupolylaktidia ei voi työstää, koska tehonkulutus ylitti maksimitason (> 15 A). Tulokset osoittavat, että epoksoidun pellavaöljyn kanssa polymeroidulla polylaktidilla on etuna työstettävyys alhaisemmissa lämpötiloissa ja se tuottaa polymeerin lisääntyneellä sulalajuudella, pienemmällä kuroutumisella ja paksuudeltaan ohuemman kalvon.
- 30

Esimerkki 6

- 35 Puhalluskalvo peruspolylaktidista epoksoidun pellavaöljyn kanssa

Laktidin kopolymeeri epoksoidun pellavaöljyn

5 kanssa valmistettiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla ja puhallettiin 8" leveäksi kalvoksi paksuudeltaan 3,0-5,0 tuhannesosatuumaa. Puhalluskalvolinja koostui 1" Killion ekstruuderiin, L/D-suhde 30, yhdistetystä Killion tornista varustettuna 2,25" puhalluskalvosuuttimella. Etäisyys suuttimesta tornin vetoteloihin oli 2,5 ft.

Taulukko 8

Suulakepuristimen lämpötilat (°F):

10

Vyöhyke	Vyöhyke	Vyöhyke	Vyöhyke	Jäähdytys-			
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>Adapteri</u>	<u>Suutin</u>	<u>Sula</u>	<u>tela</u>
300	320	330	325	310	310	305	320

15 Puhalluskalvolinjan toiminta oli hyvin tasainen.

Esimerkki 7

Hydroksyyli-initiaattoreiden käyttö ja vaikutus molekyylipainoon

20 L-laktidi sulatettiin typpikaasussa ja lisättiin katalyytti [tina(II)bis(2-etyyliheksanoaatti), tinan moolisuhde laktidiin 1:5000]. Initiaattoria lisättiin määrältään 1:500 moolipohjalta initiaattoria katalyyttiin. Näytteitä polymeroitiin 80°C:ssa 2 tunnin ajan. Sitten näytteet jauhettiin ja haihdutettiin 125°C:ssa ja 10 mmHg paineessa yön yli. Näytteet jauhettiin uudelleen, liuotettiin kloroformiin ja analysoitiin geelikromatografian (GPC) avulla polystyreenistandardeja vasten. Tulokset on esitetty seuraavassa:

25

30

	Initiaattori	Mn	Mw	PDI
	Dodekanoli	54,800	113,000	2,06
	2-EHMPD	55,400	95,000	1,72
35	Dipentaerytritoli	56,400	93,600	1,66

2-EHMPD on 2-etyyli-2-(hydroksimetyyli)-1,3-propaani-

dioli. Lukukeskimääräiset molekyylipainot ovat hydrok-
syyli-initiaattoreita lisättäessä odotettuja vakioar-
voja. Alhainen PDI ($PDI < 2$) on vakio todennäköisim-
mällä jakautumalla monifunktionaalisille initiaatto-
5 reille. PDI on matalampi kuin PDI n. 2,0, joka tyypil-
lisesti tavataan laktidin ampullipolymeroinnissa.

Esimerkki 8

Laktidin/epoksoidun soiijaöljyn kopolymerointi

10 Laktidia kopolymeroitiin epoksoidun soiijaöl-
jyn kanssa jatkuvatoimisella koelinjalla. Syöttö si-
sälsi 0,25 p% epoksoitua soiijaöljyä (Paraplex G-62;
C.P. Hall), 0,1 p% PNPG prosessistabilisaattoria
(Weston) ja 0,03 p% katalyyttiä [tina(II)bis(2-
15 etyyliheksanoaatti)]. Kahta sekoittajalla varustettua
reaktoria (1 gallonan ja 5 gallonan) käytettiin sar-
jassa. Reaktiolämpötila oli n. 215°C ja reaktoreiden
täyttöaste oli n. 75 %.

Kopolymeerillä oli lukukeskimääräinen mole-
20 kyylipaino n. 70,000 ja painokeskimääräinen molekyylipaino n. 210,000 antaen PDI:n n. 3,0. Koelinja tuotti samoissa olosuhteissa, mutta ilman epoksoitua öljyä, polylaktidia PD-indeksiltään 2,1-2,5 ja lukukeskimää-
räiseltä molekyylipainoltaan vastaavaa.

25

Esimerkki 9

Valetun kalvon kuroutuminen käytettäessä epoksoidulla soiijaöljyllä modifioitua PLA:ta

Ominaisuusvertailu suulakepuristetulle vale-
30 tulle kalvolle tehtiin käyttäen tavallista, lineaaris-
ta polylaktidia ja vähemmän lineaarista epoksoidun
soiijaöljyn kanssa kopolymeroitua polylaktidia esimer-
kistä 8. Koe suoritettiin käyttäen 6" valukalvosuutti-
meen liitettyä 1" Killion ekstruuderia, L/D suhteella
35 30. Suutin oli n. 1/2" etäisyydellä kolmen telan jääh-
dytyspakasta. Suulakepuristimen suuttimen lämpötila
oli 345°F ja jäähdytystela oli 100°F. Seuraava tauluk-

ko esittää mitatun tehon kulutuksen, suuttimen paineen ja kalvon kuroutumisen (suuttimen leveys - kalvon minimileveys) peruspolylaktidille ja modifioidulle polymeerille. Ulostuloasetus pidettiin vakiona.

5

Peruspolylaktidi

	Ruuvien kierros- nopeus (rpm)	Likimääräinen paksuus(1/1000")	Teho (A)	Paine (psi)	Kuroutuma (")
10	40	3	15	1260	1,75
	30	2	12,5	1090	1,75
	20	1,5	12,5	860	1,75
	10	0,8	10,5	560	2,0
	5	0,5	7,0	280	3,25

15

Modifioitu polylaktidi

	Ruuvien kierros- nopeus (rpm)	Likimääräinen paksuus(1/1000")	Teho (A)	Paine (psi)	Kuroutuma (")	Kuroutu- masuhde
20	40	3	8	785	0,7	0,40
	30	2	8	650	0,9	0,51
	20	1,5	7,5	510	1,0	0,57
	10	0,8	6,0	300	1,0	0,50
	5	0,5	6,0	190	1,25	0,38

25

Modifioitu polymeeri osoittaa alemman tehonkulutuksen, alemman suuttimen paineen ja pienemmän kuroutumisen tuomia etuja kaikilla ruuvien nopeuksilla.

30

Esimerkki 10

Verhopäällystys epoksoidulla soijaöljyllä modifioidulla PLA:lla

Lineaarisen polylaktidin ja modifioidun polylaktidikopolymeerin esimerkistä 8 vertailu tehtiin suulakepuristusverhopäällystyslinjalla. Lineaarisen polylaktidin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 95,000 PD-indeksillä 2,34 ja modifioidun polymeerin

35

lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 70,000 ja PD-indeksi 3,08. Suulakepuristusverhopäällystyslinja käsitti pystysuoraan 13" päällystysriippusuuttimeen liitetyn 1,5" suulakepuristimen L/D-suhteella 24. Suulakepuristinta ajettiin lämpötilassa 425°F. Polymeeri päällystettiin 15 paunan neliöpainoiselle voimapaperille nopeudella 150 ft/min. Suutinta pidettiin 3" alustan yläpuolella. Polymeerin läpimenoa vaihdeltiin käyttäen ekstruuderin ruuvin nopeutta eripaksuisten päällysteiden tuottamiseen. Alla oleva taulukko esittää tehon kulutuksen, päällysteen paksuuden ja kuroutumisen (suuttimen leveys - päällysteen minimileveys) määrän eri ruuvin nopeuksilla.

15 <u>Peruspolylaktidi</u>				
	Ruuvin kierros- <u>nopeus (rpm)</u>	Teho <u>(A)</u>	Paksuus <u>(1/1000")</u>	Kuroutuma <u>(")</u>
	90	15	1,5	4
20	60	12	1,0	5
	45	12	0,6	5
	30	10	0,4	5

<u>Modifioitu polylaktidi</u>				
	Ruuvin kierros- <u>nopeus (rpm)</u>	Teho <u>(A)</u>	Paksuus <u>(1/1000")</u>	Kuroutuma <u>(")</u>
	90	10	1,5	1,0
	60	5	1,0	1,5
30	45	4	0,5	2,0
	30	4	0,4	2,0

Lineaarinen polymeeri toi esiin hyvin epätasaisen päällystysprosessin päällysteen reunojen liikkuessa sisään ja ulospäin tehden päällysteen leveyden epätasaiseksi. Molemmat materiaalit osoittivat erinomaisen tarttuvuuden paperiin ja tuottivat repeytymis-

tä ja geeleistä vapaita päällysteitä.

Esimerkki 11

Pehmitetyn polylaktidin peroksidikäsitteily

5 Polylaktidia 10,5 p% asetyylitri-n-butyyლისიტრაattia pehmittimenä sekoitettiin 0,25 % ja 0,5 % kanssa dikumyyliperoksidia. Peroksidi sumutettiin pelleteille 50 % liuoksena asetonissa, sen jälkeen vakuumikuivattiin huoneenlämpötilassa 3 tunnin
10 ajan asetonin poistamiseksi. Sitten pelletit ruiskupuristettiin 180°C:ssa käsitteilyajan ollessa 4,5 minuuttia. Molekyylipainot määritettiin GPC:n avulla. Geelipitoisuus määritettiin jäännöksenä, joka jää jäljelle 1 %:n 3 tunnin takaisinvirtaavassa asetonissa liuotuk-
15 sen ja suodatuksen jälkeen. Allaoleva taulukko esittää molekyylipainoprofiilin muutoksen käsitteilyn jälkeen. Suurimolekyylipainoisten komponenttien lisääntyminen on silloittumisen mukainen peroksidin aiheuttamasta ristosilloittumisesta johtuen.

20

	Vertailu	0,25 %:lla käsitelty	0,50 %:lla käsitelty
Mn	64,000	87,000	82,000
Mw	170,000	326,000	456,000
25 Mz	376,000	1,162,000	1,184,000
PDI	2,65	3,73	5,49
Geeli-%	0,0	1,5	2,1

30 0,25 %:lla käsitelty näyte oli hieman samea, 0,50 :lla käsitelty näyte oli himmeä ja samea. Materiaalin ominaisuuksista lasittumislämpötila, sulamispiste, lämpökäsitelty kiteisyys-%, murtovenymä, kimmomoduli ja lämpötaipumislämpötila eivät muuttuneet.

35

Esimerkki 12

Valettujen kalvojen peroksidikäsitteily/kuroutuminen

Polylaktidipelletit päällystettiin 0,2 p%:lla joko Luperox 101 tai Lupersol TBEC (ELF Atochem) ja työstiin ekstruuderissa käyttäen 6" suutinta valetun suulakepuristuskalvon valmistamiseksi. Ekstruuderin suuttimen lämpötila oli 335°F viipymäajan ollessa n. 4 minuuttia. Allaoleva taulukko esittää molekyyli-

10		TBEC	101	
	<u>Peruspolymeeri</u>	<u>modifioitu</u>	<u>modifioitu</u>	
	Mn	66,900	74,400	67,600
	Mw	161,000	200,000	184,000
15	Mz	306,000	423,000	376,000
	PDI	2,40	2,69	2,73
	Geeli-%	0,0	1,0	0,0

Kaikki kalvot olivat kirkkaita (eivät sameita).

20

Kuroutuminen määritettiin suuttimen leveytenä - kalvon leveys.

25	Paksuus	Kuroutuma ja kuroutumissuhde			
	<u>(1/1000")</u>	<u>Peruspolymeeri</u>	<u>TBEC</u>	<u>(suhde)</u>	<u>101 (suhde)</u>
	0,5	2,5	1,2	0,48	1,2 0,48
	1,0	2,4	1,2	0,50	1,2 0,50

Esimerkki 13

30 Valettujen kalvojen peroksidikäsittely/kuroutuminen

Pehmittimen (asetyyliitri-n-butyylisitraatin) ja peroksidin [etyyli 3,3-bis-(t-butyyliperoksi)-butyraatin, kaupallisesti saatavana on Luperco 233XL Elf Atochem'lta] seos yhdistettiin polylaktidin ja 4 p% Celite Super Floss (Celite) piimaan kanssa käyttäen kaksoiskierukkaekstruuderia. Materiaalit pelletoitettiin

ja kuivattiin, molekyylipainot esitettyinä allaolevas-
sa.

	<u>Näyte</u>	<u>Peroksidi-%</u>	<u>Pehmitin-%</u>	<u>Mn</u>	<u>Mw</u>	<u>PDI</u>
5	1	0,0	0,0	77,000	165,000	2,13
	2	0,10	20	86,500	197,000	2,28
	3	0,25	15	81,800	219,000	2,68
	4	0,50	20	72,300	261,000	3,61
	5	1,00	15	61,400	243,000	3,96
10	6	1,00	20	71,800	275,000	3,83

Suurimolekyylipainoisten komponenttien lisäys, kuten

Mw:stä ja PDI:stä nähdään peroksiditason li-
säntyessä on selvästi ilmeistä.

- 15 Näytteet testattiin kuroutumista ajatellen
valetun suulakepuristuskalvon olosuhteissa käyttäen 6"
suulakepuristussuutinta. Kuroutumaksi mitattiin suut-
timen leveys (6") miinus todellinen kalvon leveys (").
Seuraavat arvot saatiin ekstruuderin ruuvien kierrosno-
peuden funktiona.
- 20

	Ruuvin nopeus	Paksuus (1/1000")	Kuroutuma (")			Kurourumissuhde			
			<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>	<u>Kalvo</u>
			<u>1</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>
25									
	40	3,0	1,96	1,28	0,50	0,41	0,65	0,26	0,21
	30	2,0	2,06	1,15	0,50	0,34	0,56	0,24	0,17
	20	1,5	2,13	1,31	0,56	0,25	0,61	0,26	0,26
	10	0,8	2,35	1,19	0,38	0,51	0,16		
30	5	0,4	2,90	1,19	0,31	0,41	0,11		

Lisätty peroksidi alentaa selvästi kuroutumista kai-
killa ruuvien nopeuksilla.

- 35 Seuraavat ampeerit ja suuttimen paine mitat-
tiin eri ruuvien nopeuksilla. Sulan lämpötila oli kaik-
kia kokeita varten 165-172°C.

Ampeerit kalvon suulakepuristuksen aikana:

<u>Ruuvien nopeus</u>		<u>Amppeerit</u>				
	<u>(rpm)</u>	<u>Kalvo 1</u>	<u>Kalvo 3</u>	<u>Kalvo 4</u>	<u>Kalvo 5</u>	<u>Kalvo 6</u>
	40	14,5	7	4,5	7	3,5
	30	14	6,5	4	5,5	3
5	20	13	6	3,2	3,5	2,8
	10	11	5	2,8	3	
	5	8,5	3	2		

Suuttimen paine kalvon suulakepuristuksen aikana:

<u>Ruuvien nopeus</u>		<u>Suuttimen paine (psi)</u>				
	<u>(rpm)</u>	<u>Kalvo 1</u>	<u>Kalvo 3</u>	<u>Kalvo 4</u>	<u>Kalvo 5</u>	<u>Kalvo 6</u>
	40	1150	800	720	920	730
	30	970	680	640	770	600
	20	770	560	530	630	480
15	10	495	400	380	490	
	5	310	300	270		

- Suuri ampeerien ja suuttimen paineen pudotus kalvon 1 ja muiden välillä johtuu oletettavasti pehmittimen lisäyksestä muihin seoksiin. Peroksidin vaikutuksen havaitsemiseksi verrataan kalvoja 3 ja 5 (0,25 % ja 1 % peroksidia pehmittimen määrän ollessa vakio 15 %) ja kalvoja 4 ja 6 (0,50 % ja 1 % peroksidia pehmittimen määrän ollessa vakio 20 %). Peroksidi näyttää aiheuttaneen hieman ampeerimäärän laskua, mutta määrittämättömän vaikutuksen (mahdollista kasvua) suuttimen paineeseen.

Esimerkki 14

- Peroksidikäsittelyn/puhalluskalvon tulokset
- Näytteet 3, 4, 5 ja 6 esimerkistä 13 puhallettiin 2 tuhanneosamillin kalvoksi käyttäen 2,25" puhalluskalvosuuttimella ja Killion-tornilla varustettua Killion-ekstruuderia. Materiaalit muodostivat puhalluskalvoja vähemmän vaikeuksin kuin lineaarinen polylaktidi. Kalvon ominaisuudet vetokokeen ja halkiorepimiskokeen tuloksista on esitetty allaolevassa. Vetokoe

on ASTM D662 koemenetelmä ja halkiorepimiskokeen esimerkkinä on ASTM D1938.

	Näyte	Myötövenymä	Murtovenymä	Murtovetolujuus	Repimislujuus
		%	%	(tuuma-lbs)	(tuuma-lbs)
5	3	6,7	10	1,4	0,30
	5	3,6	4	1,2	0,28
	6	8,1	368	70,4	0,15
10	4	11,5	491	78,0	0,23

Esimerkki 15

Peroksidikäsittelyn vaikutus leikkausviskositeettiin määritettynä kapillaarireometrian avulla

15 Joukko polymeerejä sisältäen 15 % pehmitintä ja erilaisia määriä peroksidia (Luperco 233XL) valmistettuna esimerkissä 13 kuvatuilla tavoilla testattiin käyttäen kapillaariviskosimetriä lämpötilassa 175°C. Viskositeettitulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

Näennäinen leikkausviskositeetti (Pas)				
Materiaali	Leikkausnopeus	500/s	1000/s	5000/s
0,1 % peroksidia		198	95	26
25 0,25 % peroksidia		258	118	33
1,0 % peroksidia		267	123	39

Tulokset osoittavat, että lisättäessä peroksidin tasoa näennäinen leikkausviskositeetti kasvaa. Tämä on silloittumisesta johtuvan molekyylipainon kasvamisen mukaista.

Esimerkki 16

Rajaviskositeetti molekyylipainotulosten funktiona

Joukko lineaarisia ei-funktionaalisia polylaktidinäytteitä valmistettiin käyttäen ampullipolyme-

rointeja molekyylipainon säätöaineena lisätyn maitohapon kanssa. Nämä näytteet kuivatettiin ja haihdutettiin, liuotettiin sitten kloroformiin GPC-molekyylipainon (polystyreenistandardeja vastaan) ja rajaviskositeetin (IV) määrittystä varten. Sekä GPC että rajaviskositeettimääritykset suoritettiin 35°C:ssa. Rajaviskositeettimittaukset tehtiin kolmessa tai useammassa pitoisuuspisteessä ja ekstrapoloitiin konsentraatioon nolla noudattaen standardimenettelyä.

10 Oksastettu polylaktidikopolymeeri epoksoidun pellavaöljyn kanssa esimerkistä 2 testattiin myös tällä tavalla.

Tulokset on esitetty kuvassa 2, jossa $\ln(IV)$ on piirretty $\ln(\text{näennäisen painokeskimääräisen molekyylipainon funktiona})$. (IV on mitattu dl/grammoina.)
15 Tyypilliselle polylaktidille, PDI:n ollessa n. 2, kaikkien pisteiden odotetaan sijoittuvan yhdelle Mark-Houwink vakioiden määrittämälle suoralle. Riittävän pitkällä haaroilla oksastetulla polymeerillä odotetaan
20 olevan pienempi kiertosäde ja omaavan alemman rajaviskositeetin annetulla molekyylipainolla. Kuva esittää rajaviskositeettia suhteessa näennäiseen molekyylipainoon, joka tässä tapauksessa vastaa GPC:n retentioaikaa ja näin ollen hydrodynaamista tilavuutta. Voidaan
25 osoittaa, että oksastetulla polymeerillä on pienemmän kiertosäteensä vuoksi suurempi molekyylipaino ja alempi IV annetulla hydrodynaamisella tilavuudella. Modifioidun polymeerin piste on eräs esimerkki tästä.

Kukin lineaarisista polylaktideista sijoittuu
30 0,07 yksikön sisälle $\ln(IV)$ $\ln(\text{näennäisen painokeskimääräinen molekyylipaino})$:n funktion kuvaajasta. Modifioitu polymeeri on 0,5 yksikköä alempi kuin tuon kuvaajan ennakoima. Yllä kuvatun kokeen mukaan tämä on eräs esimerkki pitkällä ketjulla oksastuvasta polylaktidista ja siten lisääntyneestä molekyylilien välisestä
35 vuorovaikutuksesta.

Esimerkki 17Kopolymeroidun epoksoidun öljyn vertailu epoksiöljyn seoksen kanssa

- Peruspolylaktidin polymeerinäytteitä, perus-
- 5 polylaktidi yhdistettynä ekstruuderissa 0,2 %:iin ja 0,5 %:iin epoksoitua soi-jaöljyä (ESO) ja polylaktidin kopolymeeri 0,3 %:n epoksoidun soi-jaöljyn kanssa, testattiin näennäisen leikkausviskositeetin suhteen käyttäen kapillaariviskosimetriä. Geelikromatografian
- 10 avulla määritetyt molekyyllipainotulokset on esitetty alla.

Näyte	Mn	Mw	PDI
Peruspolylaktidi	76,000	176,000	2,3
15 Pohja+ 0,2 % ESO	70,000	158,000	2,3
Pohja+ 0,5 % ESO	66,000	151,000	2,3
Kopolymeeri	50,0002	213,000	4,8

- Kapillaariviskositeettimittauksen tulokset
- 20 175°C:ssa on esitetty kuvissa 3 ja 4. Kopolymeerillä nähdään olevan merkittävästi alempi näennäinen leikkausviskositeetti. Alempi leikkausviskositeetti suuremmalla painokeskimääräisellä molekyyllipainolla on yllättävä, mutta on havaitun alemman suuttimen paineen
- 25 mukainen työstettäessä epoksoituja öljykopolymeerejä esimerkeissä 4 ja 9.

Esimerkki 18Ruuviin tarttumisen arviointi

- 30 Ruiskupuristuskone asetettiin 350°F:een ja kierukka täytettiin koepolymeerillä. Koepolymeerin annettiin seistä kierukassa 2 minuutin ajan ja suulakepuristettiin sitten 500 psi:n paineessa. Ruuvien todellista kierroslukua tarkkailtiin materiaalia suulakepuristettaessa. Ilman tarttumista saavutettiin 150 rpm:n
- 35 maksiminopeus. Peruspolylaktidilla (eli lineaarisella ei-funktionaalisella polylaktidilla) nämä olosuhteet

voivat johtaa ruuviin, joka ei pyöri lainkaan tarttumisesta johtuen. Seuraava taulukko esittää esimerkin 17 polymeerien koetulokset.

<u>Näyte</u>	<u>Ruuvien nopeus (rpm)</u>
--------------	-----------------------------

5

Peruspolylaktidi	5-15
Pohja+ 0,2 % ESO	2-15
Pohja+ 0,5 % ESO	1-15
Laktidin kopolymeeri/ESO	132-152

10

Taulukko osoittaa, että kopolymeeriä työstetäessä ruiskupuristimen ruuvi kehitti täyden kierrosnopeuden - ilmaisten vähemmän pyrkimystä tarttua. Tämä on yllättävä ja merkittävä epoksoidun öljykopolymeerin työstön etu. Tätä etua ei saada peruspolylaktidin ja epoksoidun öljyn yksinkertaisesta seoksesta.

15

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä polylaktidipolymeeriseoksen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että menetelmä käsittää vaiheen, jossa synnytetään silloittuminen polylaktidimolekyylien välille vapaaradikaalireaktion kautta tai synnytetään haaroittuminen muodostamalla polylaktidimolekyyliä menettelyllä, joka sisältää vähintään kaksi epoksiryhmää sisältävän reaktiivisen aineen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valmistetaan polylaktidipolymeeriseos, jonka polydispersiteetti-indeksi on vähintään 2,5.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valmistetaan polymeeri, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 50,000-300,000.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valmistetaan polymeeri, jonka painokeskimääräinen molekyylipaino on 100,000-1,200,000.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaihe silloittumisen synnyttämiseksi polylaktidimolekyylien välille vapaaradikaalireaktion kautta käsittää vapaaradikaalinitiaattorin moolisuhteen varustamisen polymeeriin alueella 0,01:1 - 10:1.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaihe haaroittumisen synnyttämiseksi muodostamalla polylaktidimolekyyliä menettelyllä, joka sisältää vähintään kaksi epoksiryhmää sisältävän reaktiivisen aineen, käsittää polylaktidimolekyylien muodostumisvaiheen menettelyllä, joka sisältää reaktiivisen aineen lisäksi substituoimattoman maitohapon tai laktidin, reaktiivisen aineen sisältäessä vähintään kaksi epoksiryhmää ja ollessa alkuun laittamaton tekijä laktidiketjun muodostumiselle.

7. Polymeeriseos, joka saavutetaan millä tahansa vaatimuksissa 1 - 6 kuvatulla menetelmällä.

8. Polymeeriseos, tunnettu siitä, että seoksen reaktiotuote sisältää:

5 (a) laktidimateriaalia koostuen laktidista, polylaktidista tai niiden seoksesta, ja

(b) 0,1-10 p-% kopolymeroituvaa ainetta koostuen epoksoidusta aineesta, joka sisältää kaksi tai useampia epoksiryhmiä molekyyliä kohden.

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen polymeeriseos, tunnettu siitä, että kopolymeroituva aine koostuu epoksoidusta pellavaöljystä tai epoksoidusta soijaöljystä.

15 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen polymeeriseos, tunnettu siitä, että sen polydispersiteetti-indeksi on vähintään 4,0.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen polymeeriseos, tunnettu siitä, että sen painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 296,000.

20 12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen polymeeriseos, tunnettu siitä, että sen polydispersiteetti-indeksi on vähintään 2,9.

25 13. Kalvo, päällystetty paperi, kuitukangas tai ruiskupuristettu tuote, tunnettu siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 7 mukaisesta polymeeristä.

30 14. Kalvo, kertakäyttövaippa, levy, päällystetty paperi, kuitukangas, lämpömuovattu tuote, puhallusmuovattu tuote tai ruiskupuristettu tuote, tunnettu siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 8 mukaisesta polymeeristä.

PATENTKRAV

1. Förfarande för framställning av en polylaktidpolymerblandning, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet innefattar steg, vari tvärbindning
5 mellan polylaktidmolekylerna åstadkommes via en friradikalreaktion eller förgrening åstadkommes genom att bilda polylaktidmolekyler med ett förfarande som innehåller ett reaktivt ämne som innehåller åtminstone två epoxigrupper.
- 10 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att en polylaktidpolymerblandning, vars polydispersitetsindex är åtminstone 2,5, framställs.
- 15 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att en polymer, vars talgenomsnittliga molekylvikt är 50,000 - 300,000, framställs.
- 20 4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att en polymer, vars viktgenomsnittliga molekylvikt är 100,000-1,200,000, framställs.
- 25 5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att steget för att åstadkomma tvärbindning mellan polylaktidmolekylerna via friradikalreaktionen innefattar att ett molförhållande av friradikalinitiator till polymeren åstadkommes inom området 0,01:1 - 10:1.
- 30 6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att steget för att åstadkomma förgrenig genom att bilda polylaktidmolekyler med ett förfarande, vilket innehåller ett reaktivt ämne som innehåller åtminstone två epoxigrupper, innefattar ett bildningssteg av polylaktidmolekyler med ett förfarande, vilket innehåller förutom det reaktiva ämnet en
35 osubstituerad mjölksyra eller laktid, varvid det reaktiva ämnet innehåller åtminstone två epoxigrupper och är en icke-initierande faktor för bildande av laktid-

kedjan.

7. Polymerblandning, som åstadkommes med vilket som helst i patentkraven 1 - 6 beskrivet förfarande.

5 8. Polymerblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktionsprodukten innehåller:

(a) laktidmaterial, som består av laktid, polylaktid eller blandning av dessa, och

10 (b) 0,1-10 p-% kopolymerande ämne, som består av epoxiderat ämne, vilket innehåller två eller flera epoxigrupper per molekyl.

9. Polymerblandning enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att det kopolymerande ämnet består av epoxiderad linolja eller epoxiderad sojaolja.
15

10. Polymerblandning enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess polydispersitetsindex är åtminstone 4,0.

11. Polymerblandning enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess viktgenomsnittliga molekyelvikt är åtminstone 296,000.
20

12. Polymerblandning enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess polydispersitetsindex är åtminstone 2,9.

25 13. En film, ett belagt papper, ett fibertyg eller en sprutpressad produkt, k ä n n e t e c k n a d / t därav, att den/t är framställd/t av polymer enligt patentkrav 7.

14. En film, en engångsblöja, en skiva, ett
30 belagt papper, ett fibertyg, en varmformad produkt, en blåsformad produkt eller en sprutpressad produkt, k ä n n e t e c k n a d / t därav, att den/t är framställd/t av polymer enligt patentkrav 8.

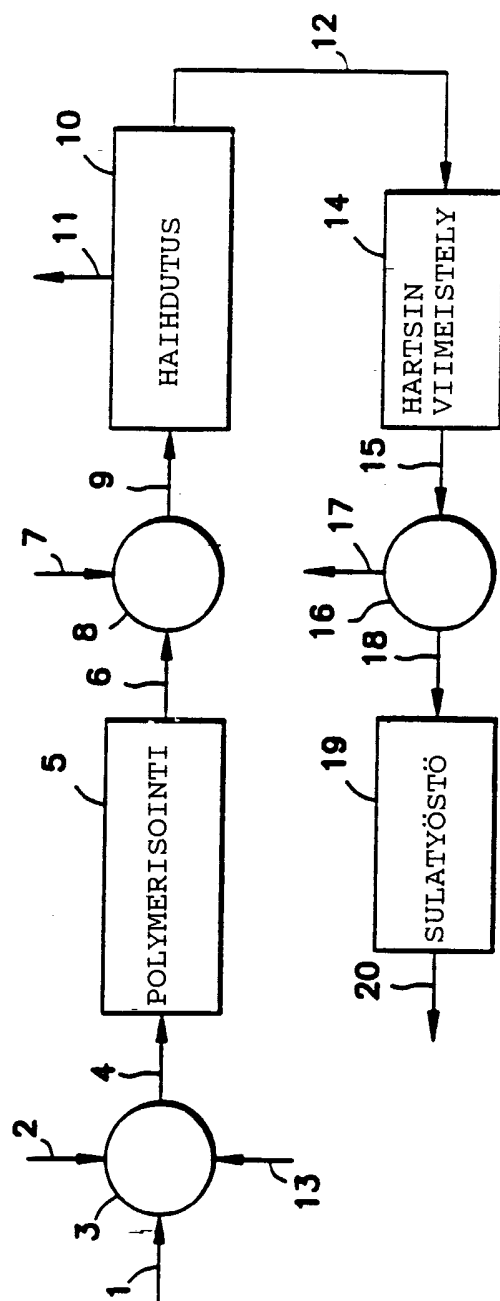


FIG. 1

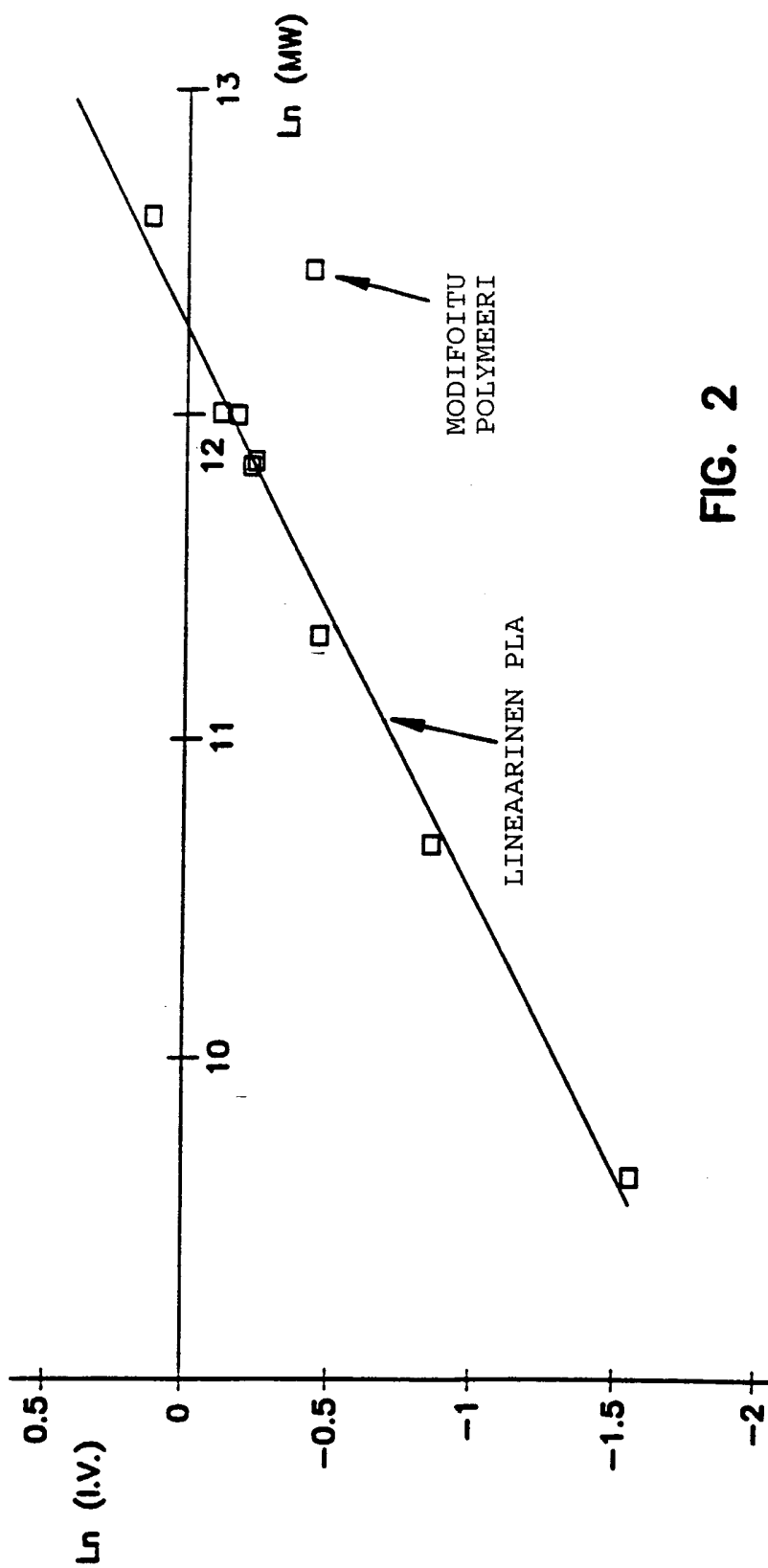


FIG. 2

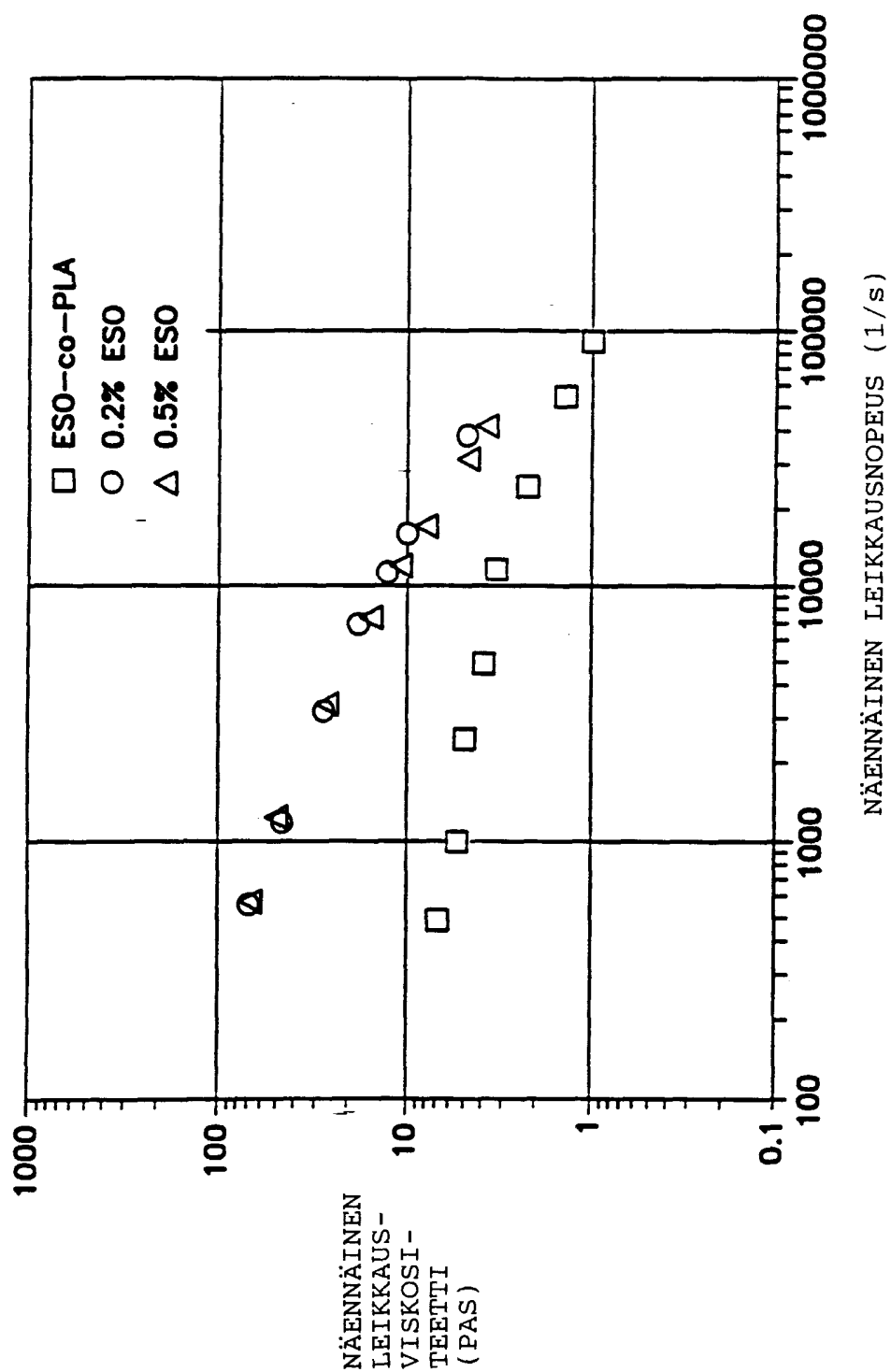


FIG. 3

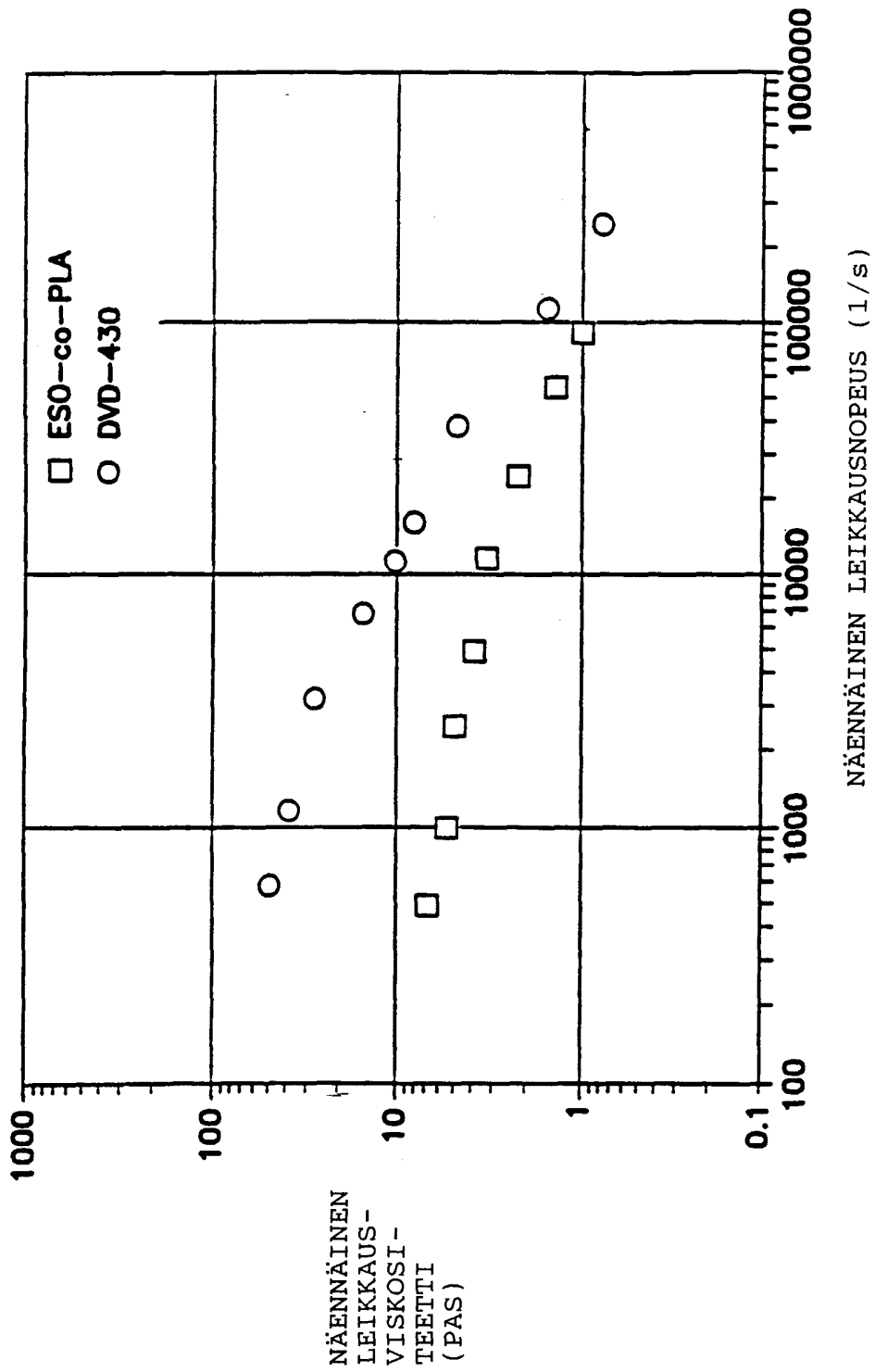


FIG. 4