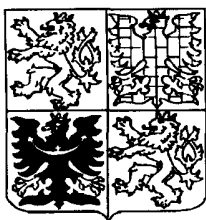


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 15.11.94
(32) 28.01.94, 15.09.94
(31) 94/187969, 94/306349
(33) US, US
(40) 11.12.96

(21) 2192-96

(13) A3

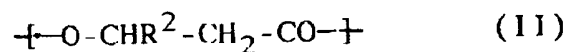
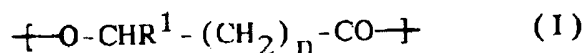
6(51)

C 08 G 63/08
C 08 L 67/04
A 61 L 15/62
A 61 L 15/26

(71) THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US;

(72) Noda Isao, Fairfield, OH, US;

(54) **Biodegradovatelné kopolymery a výrobky
z plastů obsahující biodegradovatelné
kopolymery**



(57) Vynález se týká biodegradovatelných kopolymerů hydroxyderivátů karboxylových kyselin, tvořených alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami. Dále se týká výrobků z plastů, obsahujících biodegradovatelný polymer tvořený alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, přičemž prvá z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec (I), kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, druhá z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec (II), kde R^2 je alkyl nebo alkenyl C_4 - C_{19} , a alespoň 50 % těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má strukturu prvé náhodně se opakující monomerní jednotky. Vynález se dále týká absorpčního výrobku, skládajícího se z vrchní folie propustné pro kapalinu, ze spodní folie nepropustné pro kapalinu obsahující kopolymery hydroxyderivátů karboxylových kyselin podle tohoto vynálezu, a z absorpčního jádra, nacházejícího se mezi zmíněnou vrchní folií a zmíněnou spodní folií.

Biodegradovatelné kopolyмеры a výrobky z plastů obsahující biodegradovatelné kopolyмеры

č. j.	68907
došlo	20. IX. 96
UŘAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

Oblast techniky

Tento vynález se týká biodegradovatelných kopolymerů a výrobků z plastů obsahujících biodegradovatelné kopolyмеры.

Dosavadní stav techniky

Polyмеры nacházejí upotřebení v celé řadě výrobků z plastů včetně filmů, folií, pěn, lisovaných výrobků, lepidel a jiných speciálních produktů. Při jejich použití v oblasti obalové techniky, zemědělství, výrobků pro domácnost a kosmetických výrobků se jedná obvykle o výrobky krátkodobé spotřeby (s dobou spotřeby kratší než 12 měsíců). Tak například při použití pro obalové materiály v potravinářství jsou obaly používány jako ochranný prostředek a stávají se odpadem okamžitě poté, co příslušné zboží je zkonsumováno. Rovněž prostředky pro použití v domácnosti, jako jsou láhve od detergentů a dětské pleny, jsou okamžitě po použití odkládány do odpadu.

Většina těchto plastů končí na skládkách pevného odpadu a zabírá tak rychle ubývajícím a stále dražším prostorem využitelným pro tento účel. Ačkoliv byly činěny pokusy o recyklování polymerů, charakter polymerů a způsob jejich výroby a zpracování omezuje v tomto případě možnosti recyklačních postupů. I u čistých polymerů způsobuje opakované zpracování degradaci, jejíž následkem jsou špatné mechanické vlastnosti. Smísení různých typů polymerů podobného chemického složení (například polyethylenů s různými molekulovými hmotnostmi, používaných jako obaly na mléko a jako sáčky v samoobsluhách) může způsobit problémy při zpracování, v důsledku kterých má recyklovaný materiál špatnou kvalitu a je nepoužitelný.

Absorpční výrobky jako dětské pleny, dámské vložky, spodní kalhoty používané při inkontinenci a podobně, obsahují několik

typů plastů. V takových případech by recyklování bylo mimořádně nákladné zvláště vzhledem k nutnosti oddělení jednotlivých komponent. Výrobky pro jedno použití tohoto typu obecně obsahují určitý druh vrchní folie propustné pro kapaliny, absorpční jádro a pro kapalinu nepropustnou spodní folii. Tyto absorpční struktury jsou např. vytvářeny za použití vrchní folie z tkaných netkaných nebo porézních materiálů na bázi polyethylenu nebo polypropylenu. Spodní folie jsou zpravidla z ohebných polyethylenových folií. Absorpční jádro je obvykle složeno z buničinových vláken nebo z kombinace buničinových vláken s absorpčními materiály na bázi gelů. Přestože takové výrobky obsahují převážně materiály, u kterých lze očekávat dokonalou degradaci, a přestože tvoří jen velmi malou část pevných odpadků, které jsou domácnostmi každý rok produkovány, projevuje se znatelná potřeba produkovat tyto výrobky z materiálů, které je možno kompostovat.

Běžné absorpční výrobky pro jedno použití jsou do značné míry kompostovatelné. Obvyklá dětská plena pro jedno použití je například z 80 % vyrobena z kompostovatelných materiálů, například z vláken dřevné buničiny a podobně. Před vlastním kompostováním jsou použité dětské pleny nejdříve roztrhány a smíseny s ostatním organickým odpadem. Po ukončení kompostování jsou částičky absorbentu, které nepodlehly rozkladu, odděleny na sítu. Tímto způsobem je možno úspěšně zpracovávat v průmyslových kompostovacích zařízeních i současné absorpční výrobky.

Přesto se projevuje potřeba snižovat množství nekompostovatelných podílů v absorpčních výrobcích pro jedno použití. Zvláště je třeba nahrazovat polyethylenové spodní folie absorpčních výrobků nepropustnými foliemi, které by byly kompostovatelné, protože spodní folie je obvykle jednou z největších nekompostovatelných částí obvyklého absorpčního výrobku pro jedno použití.

Vedle kompostovatelnosti se musí materiály používané jako spodní folie absorpčních výrobků vyznačovat celou řadou dalších vlastností, důležitých z hlediska funkce těchto výrobků. Tak například musí být příslušné polymery termoplastické, aby mohly

být použity obvyklé metody zpracování polymerů na folie. Těmito zpracovatelskými metodami je výroba jednovrstvých struktur odléváním a vyfukováním a výroba vícevrstevných struktur z vyfukovaných folií. Jinými takovými metodami jsou potahování kompostovatelného základního materiálu po jedné nebo obou stranách jinými foliemi, netkanou textilií nebo papírem.

Při zpracování folií používaném při výrobě absorpčních výrobků jsou důležité ještě další vlastnosti materiálů, ze kterých jsou vyrobeny. Jsou jimi mez pevnost v tahu, modul pevnosti v tahu, strukturní pevnost a teplota měknutí, které jsou určující pro to, do jaké míry bude příslušný materiál vhodný pro výrobu.

Vedle zmíněných vlastností jsou dále důležité vlastnosti, které jsou nutné z hlediska požadavků kladených na výrobek při jeho použití. Vlastnosti filmu jako odolnost proti nárazu, odolnost proti proražení hrotem a propustnost pro kapalinu jsou důležité, protože ovlivňují trvanlivost absorpčního výrobku a jeho schopnost zadržovat kapalinu.

Jakmile se absorpční výrobek stane součástí odpadu a je kompostován, stávají se důležitými jiné jeho vlastnosti. Bez ohledu na to, zda je použit nějaký postup k desintegraci zpracovávaného odpadu či nikoli, je důležité, aby v počátečním stadiu kompostování nastal rozpad folií nebo jejich velkých částí na podstatně menší fragmenty. V opačném případě by byly z proudu zpracovávaného materiálu odděleny síťováním a nemohly by být kompostovány.

V minulosti byla studována biodegradovatelnost a fyzikální vlastnosti různých polyhydroxykyselin. Polyhydroxykyseliny jsou polyestery, které jsou produkovány různými mikroorganismy, jako bakteriemi a řasami. Ačkoliv byla polyhydroxykyselinám věnována značná pozornost pro jejich biodegradovatelnost, jejich použití jako plastů bránila jejich tepelná nestálost. Tak například polymer kyseliny 3-hydroxymásečné, poly-3-hydroxybutyrát (PHB), je látka produkováná bakteriemi a řasami, přítomná ve formě granulí v cypoplazmě buněk jako přírodní zásobník energie. Na rozdíl od jiných přírodních polymerů, jako jsou proteiny a polysacharidy, PHB je termoplastický polymer s vysokým stupněm

krystalinity a dobře definovanou teplotou měknutí přibližně 180 °C. Poly(3-hydroxybutyrát) je však bohužel nestálý a při zvýšených teplotách blízkých teplotě tání degraduje. Vzhledem k jeho tepelné nestálosti je jeho praktické využití velmi omezené.

Proto byly studovány jiné polymery hydroxykyselin jako kopolymer kyseliny 3-hydroxymáslé a kyseliny 3-hydroxyvalerové (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate, PHBV), v naději, že bude nalezen kopolymer hydroxykyselin s dostatečnou tepelnou stálostí a s jinými chemickými a fyzikálními vlastnostmi, vhodnými pro praktické použití. Zpracování polymerů hydroxykyselin jako například PHB a PHVB na folie vhodné jako spodní folie absorpčních výrobků však činí potíže. Tepelná nestálost PHB činí takové zpracování takřka nemožným. Pomalé rychlosti krystalizace a nepříznivé tokové vlastnosti PHB a PHBV dále ztěžují vytváření filmu. Příklady homopolymerů PHB a kopolymerů PHBV jsou popsány v patentu USA č. 4 393 167, autoři Holmes a kol., vydaném 12. července 1983 a v patentu USA č. 4 880 592, vydaném 14. listopadu 1989. Kopolymery PHBV jsou vyráběny firmou Imperial Chemical Industries pod obchodním názvem BIOPOL s obsahem kyseliny hydroxyvalerové 5 až 24 mol. %. Se zvyšováním obsahu kyseliny hydroxyvalerové se snižuje teplota měknutí, krystalinita a tuhost tohoto polymeru. Přehledná informace, týkající se technologie výroby polymeru BIOPOL je uvedena v Business 2000+ (zima 1990).

V důsledku pomalé rychlosti krystalizace dochází i po ochlazení ke vzájemnému slepování folií PHBV, protože podstatná část část PHBV zůstává po dlouhou dobu amorfní a lepivá. Při výrobě filmů odléváním, při které je film okamžitě po opuštění odlévací štěrby chlazen na chladicích válcích, dochází často k nalepení PHBV na válce, což omezuje rychlost výroby filmu, nebo dokonce zabraňuje navíjení filmu. Při výrobě filmů vyfukováním způsobuje zbytková lepivost PHBV, že po vypuštění vzduchu z vyfouknuté hadice polymeru, které předchází navíjení folie, dochází ke slepování jednotlivých folií.

Podstata vynálezu

Z toho co bylo uvedeno, vyplývá potřeba výrobků z plastů, které by byly biodegradovatelné. Důsledkem existence takových biodegradovatelných výrobků by bylo zrychlení "recyklace" výrobků z plastů na jiný použitelný produkt, kterým je kompostová zemina. Pro uskutečnění tohoto záměru je nutné, aby byly k dispozici biodegradovatelné polymery, které je možné snadno zpracovávat na výrobky z plastů pro jedno použití.

Předmětem tohoto vynálezu je proto poskytnout biodegradovatelný kopolymer na bázi hydroxyderivátů karboxylových kyselin.

Předmětem tohoto vynálezu je dále poskytnout plastové výrobky z biodegradovatelného kopolymeru na bázi hydroxyderivátů karboxylových kyselin.

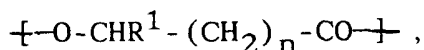
Předmětem tohoto vynálezu je dále poskytnout metodu výroby plastových výrobků z biodegradovatelného kopolymeru na bázi hydroxyderivátů karboxylových kyselin.

Předmětem tohoto vynálezu je dále poskytnout absorpční výrobek používaný v osobní hygieně, obsahující film z biodegradovatelného kopolymeru na bázi hydroxyderivátů karboxylových kyselin.

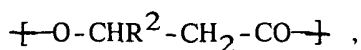
Stručný popis vynálezu

Tento vynález se týká nových biodegradovatelných kopolymerů na bázi hydroxyderivátů karboxylových kyselin, obsahujících alespoň dvě náhodně se opakující monomerní jednotky.

Tento vynález se dále týká výrobků z plastů, kterými jsou biodegradovatelné kopolymery, tvořené alespoň dvěma náhodně se opakujícími jednotkami, z nichž první má obecný vzorec



kde R^1 je H nebo alkyl C_1 nebo C_2 a n je 1 nebo 2, a druhá má obecný vzorec



kde R^2 je alkyl nebo alkenyl C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} nebo C_{19} , přičemž obsah prvních monomerních jednotek v tomto kopolymeru je alespoň 50 %. Těmito výrobky z plastů mohou být folie, listy, vlákna, lisované výrobky, netkané textilie, elastomery a lepidla.

Tento vynález se dále týká absorpčního výrobku obsahujícího vrchní folii propustnou pro kapaliny a biodegradovatelnou spodní folii nepropustnou pro kapaliny z polymerů hydroxyderivátů karboxylových kyselin (polyhydroxyalkanoate - PHA) a absorpční jádro nacházející se mezi vrchní folií a spodní folií.

Podrobný popis vynálezu

Tento vynález se je řešením potřeby biodegradovatelného kopolymeru, který je možno snadno zpracovávat na plastické výrobky. Tento vynález je dále řešením potřeby výrobků z plastů pro jedno použití, které se vyznačují zvýšenou biodegradovatelností a/nebo jsou kompostovatelné.

Zkratka "ASTM" používaná v tomto dokumentu znamená American Society for Testing and Materials (Americká společnost pro zkušebnictví a materiály).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená výraz "obsahující", že mohou být použity i jiné kroky a přidána i jiná aditiva, bez vlivu na konečný výsledek. Tento termín zahrnuje termíny "sestavující z" a "sestavující výhradně z". Pro potřeby tohoto dokumentu znamená výraz "alkyl" nasycený nerozvětvený nebo rozvětvený uhlíkový řetězec, který může nebo nemusí být substituovaný (monosubstituovaný nebo polysubstituovaný).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená výraz "alkenyl" nerozvětvený nebo rozvětvený uhlíkový řetězec, který může obsahovat jednu nebo více dvojných vazeb a který může nebo nemusí být substituovaný (monosubstituovaný nebo polysubstituovaný).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená "PHA" polymery hydroxyderivátů karboxylových kyselin (polyhydroxyalkanoáty).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená "PHB" poly-(3-hydroxybutyrát).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená "PHVB" poly-(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát).

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená termín "biodegradovatelný" schopnost látky podléhat vlivem mikroorganismů a/nebo jiných přírodních faktorů dokonalé degradaci na CO_2 a vodu nebo na biomasu.

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená termín "kompostovatelný" materiál splňující následující tři podmínky: 1) tento materiál je schopen přeměny v kompostovacím zařízení pro pevný odpad, 2) tímto způsobem se stává součástí produkovaného kompostu, 3) jako součást tohoto kompostu podléhá v půdě úplné biodegradaci.

Tak například materiál polymerního filmu přítomný v pevném odpadu, který je přivezen do kompostovacího zařízení, se nemusí nutně stát součástí konečného kompostu. V některých kompostovacích zařízeních se pevný odpad předem pneumaticky třídí, aby se oddělil papír a jiné materiály. Přitom s největší pravděpodobností dojde k oddělení tohoto polymerního filmu od ostatního pevného odpadu a tím k jeho vyloučení z kompostovacího procesu. Přesto může jít o "kompostovatelný" materiál ve smyslu shora uvedené definice, protože jde o materiál, který je "schopen" přeměny v kompostovacím zařízení.

Podmínka, že materiál se stává součástí produkovaného kompostu znamená, že při kompostovacím procesu podléhá určité formě degradace. Obvykle se pevný odpad před vlastním kompostováním podrobuje desintegraci. V důsledku toho tento bude tento materiál přítomen ve formě menších kousků, nikoli ve formě listů. V konečné fázi kompostování se kompost prosévá. Kousky polymeru obvykle neprojdou sítí, pokud si zachovaly velikost, kterou měly bezprostředně po desintegraci pevného odpadu. kompostovatelný materiál podle tohoto vynálezu se však během kompostovacího procesu rozpadne do té míry, že částečně zdegradované kousky projdou sítí. Lze si však představit, že pevný odpad je vystaven velmi intenzivní desintegraci a že síťování probíhá na dosti hrubém sítě, takže nedegradovatelné polymery jako polyethylen mohou splnit podmínku 2). Proto

splnění podmínky 2) není dostačující pro to, aby materiál ve shodě se shora uvedenou definicí, byl považován za kompostovatelný.

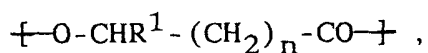
Materiál, který je podle shora uvedené definice považován za kompostovatelný odlišuje od materiálů jako je polyethylen podmínka 3), ve které se praví, že jako součást tohoto kompostu podléhá v půdě úplné biodegradaci. Tato podmínka není určující pro použitý druh kompostovacího procesu ani pro použití kompostovací zeminy. Pevný odpad a vznikající kompost mohou obsahovat jakékoliv nebiodegradovatelné materiály, například písek. Aby se však zamezilo nadměrnému vzrůstu obsahu uměle vyráběných materiálů v půdě, je žádoucí, aby tyto materiály byly zcela biodegradovatelné. S tím však souvisí, že není zcela nutné, aby tato biodegradace probíhala rychle. Pokud přítomnost tohoto materiálu ani jeho rozkladných produktů nemá v půdě toxické ani jinak škodlivé účinky, je plně přijatelné, aby taková biodegradace probíhala několik měsíců nebo dokonce roků, protože požadavkem je pouze zabránit zvyšování obsahu uměle vyráběných materiálů v půdě.

Pokud není výslovně uvedeno jinak, jsou všechna zde uvedená složení v molárních poměrech.

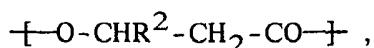
Tento vynález se týká biodegradovatelných kopolymerů, které jsou ve srovnání s homopolymerem PHB a kopolymerem PHBV překvapivě snadno zpracovatelné na plastické výrobky, zvláště na folie.

Pro potřeby tohoto dokumentu znamená termín "plastický výrobek" kopolymer zpracovaný na folii, pěnu, lisovaný výrobek, netkanou textilii, elastomer nebo lepidlo.

PHA, které je možno zpracovat na plastické výrobky podle tohoto vynálezu, obsahují alespoň dvě náhodně se opakující monomerní jednotky (randomly repeating monomer units RRMU). Prvá RRMU má obecný vzorec:



kde R^1 je H nebo alkyl C_1 nebo C_2 a n je 1 nebo 2. Druhá RRMU má obecný vzorec



kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17}, C_{18}$ nebo C_{19} .

V jednom z provedení tohoto vynálezu má alespoň 50 %, avšak méně než 100 %, s výhodou alespoň 60 %, výhodněji alespoň 70 %, ještě výhodněji alespoň 80 % a nejvýhodněji alespoň 90 % těchto monomerních jednotek strukturu první monomerní jednotky.

Je-li PHA podle tohoto vynálezu zpracováván na folii, list, nebo měkké elastické vlákno, obsahuje s výhodou 50 až 99,9 %, výhodněji 80 až 99,9 %, nejvýhodněji 90 až 99,9 %, prvních monomerních jednotek.

Je-li PHA podle tohoto vynálezu zpracováván na elastomer nebo na adhezivum, obsahuje s výhodou asi 50 % prvních monomerních jednotek.

Je-li PHA podle tohoto vynálezu zpracováván na netkanou textilií obsahuje s výhodou 85 až 99,5 %, výhodněji 90 až 99,5 %, nejvýhodněji 95 až 99,5 %, prvních monomerních jednotek.

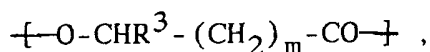
V jednom z provedení tohoto vynálezu je R^1 alkyl C_1 a n je 1, takže první monomerní jednotkou je 3-hydroxybutyrátová monomerní jednotka.

V jiném provedení tohoto vynálezu je R^1 alkyl C_2 a n je 1, takže první monomerní jednotkou je 3-hydroxyvalerátová monomerní jednotka.

V jiném provedení tohoto vynálezu je R^1 vodík a n je 2, takže první monomerní jednotkou je 4-hydroxybutyrátová monomerní jednotka.

V jiném provedení tohoto vynálezu je R^1 vodík a n je 1, takže první monomerní jednotkou je 4-hydroxypropionátová monomerní jednotka.

V jiném provedení tohoto vynálezu obsahuje použitý kopolymer další jednu nebo dvě monomerní jednotky obecného vzorce



kde R^3 je vodík, alkyl nebo alkenyl $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7,$

C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ nebo C₁₉ a m je 1 nebo 2, přičemž tyto další monomerní jednotky jsou odlišné od zmíněných prvé a druhé monomerní jednotky. S výhodou tento kopolymer obsahuje 3 až 20 nebo více různých monomerních jednotek.

V preferovaném provedení je R³ alkyl nebo alkenyl C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ nebo C₁₉ a m je 1.

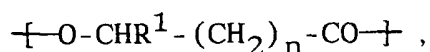
V jiném preferovaném provedení je R³ alkyl C₁ a m je 1, takže příslušnou monomerní jednotkou je 3-hydroxybutyrátová monomerní jednotka.

V jiném preferovaném provedení je R³ alkyl C₂ a m je 1, takže příslušnou monomerní jednotkou je 3-hydroxyvalerátová monomerní jednotka.

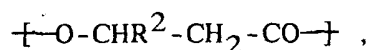
V jiném preferovaném provedení je R³ vodík a m je 2, takže příslušnou monomerní jednotkou je 4-hydroxybutyrátová monomerní jednotka.

V jiném preferovaném provedení je R³ vodík a m je 1, takže příslušnou monomerní jednotkou je 3-hydroxypropionátová monomerní jednotka.

S výhodou obsahují nové biodegradovatelné PHA podle tohoto vynálezu dvě monomerní jednotky, z nichž první má obecný vzorec



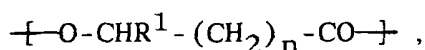
kde R¹ je H nebo alkyl, C₁ nebo C₂ a n je 1 nebo 2, a druhá má obecný vzorec



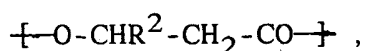
kde v případě, že R¹ je C₁ nebo C₂ a n je 1, R² je alkyl nebo alkenyl C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ nebo C₁₉, v případě, že R¹ je C₁ nebo C₂ a n je 2, R² je alkyl nebo alkenyl C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ nebo C₁₉ a v případě, že R¹ je vodík a n je 1 nebo 2, R² je alkyl nebo alkenyl C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ nebo C₁₉, přičemž alespoň 50 % těchto

monomerních jednotek jsou prvé monomerní jednotky. R^2 je s výhodou alkyl.

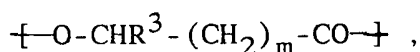
S výhodou je prvou monomerní jednotkou nových biodegradovatelných PHA podle tohoto vynálezu, které obsahují tři monomerní jednotky, první monomerní jednotka obecného vzorce



kde R^1 je H nebo alkyl, C_1 nebo C_2 a n je 1 nebo 2 a druhá má obecný vzorec



kde R^2 je alkyl nebo alkenyl C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} nebo C_{19} a třetí monomerní jednotka obecného vzorce

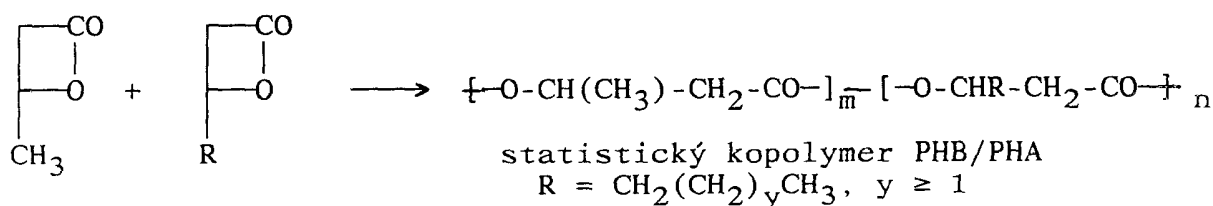


kde R^3 je je vodík, alkyl nebo alkenyl C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} nebo C_{19} a m je 1 nebo 2, přičemž alespoň 50 % těchto monomerních jednotek jsou prvé monomerní jednotky, a kde třetí monomerní jednotky nejsou tytéž monomerní jednotky jako první nebo druhé monomerní jednotky.

Syntéza biodegradovatelných PHA

Biodegradovatelné PHA podle tohoto vynálezu mohou být syntetizovány chemickými nebo biologickými metodami. Chemický způsob spočívá v dále popsané polymeraci β -laktonů s otevíráním kruhu. Použitými katalyzátory a iniciátory mohou být různé materiály jako kyslíkaté sloučeniny hliníku a cínu, alkoxyzinečnaté a alkoxyhlinité sloučeniny (viz D.E. Agostini, J.B. Lando, J.R. Shelton, J. Polymer Sci. A-1, 9, 2775-2757 (1971); R.A. Gross, Z. Zhang, G. Konrad, R.W. Lenz, Macromolecules, 21, 2657-2668 (1988); P. Dubois, P.I. Barakat, J. Jérôme,

P.Teissié, *Macromolecules*, 26, 4407-4412 (1993); A.Le Borgne, N.Spasky, *Polymer*, 30, 2312-2319 (1989); N.Tanahashi, Z.Doí, *Macromolecules* 24, 5732-5733 (1991); Y.Hori, M.Suzuki, Y.Takahashi, A.Ymagushi, T.Nishishita, *Macromolecules*, 26, 4388-4390 (1993) a J.E.Kemnitzer, S.P.McCarthy, R.A.Gross, *Macromolecules*, 26, 1221-1229 (1993)). Příprava isotaktického polymeru může být prováděna polymerací enantiomerního monomeru neracemizujícím iniciátorem buď se zachováním nebo s inverzí konfigurace stereocentra, nebo polymerací racemátu monomeru iniciátorem, který přednostně iniciuje polymeraci jednoho enantiomeru. Jako příklad je možno uvést:



PHA podle tohoto vynálezu, odvozené od přírodních polymerů tohoto typu jsou isotaktické a mají R-konfiguraci stereocenter polymerního řetězce. Rovněž mohou být syntetizovány isotaktické polymery s převažující S-konfigurací stereocenter. Oba typy isotaktických polymerů mají tytéž fyzikální vlastnosti a většinu chemických vlastností s výjimkou reakcí, kterých se účastní stereospecifické reaktanty, jako jsou enzymy. Ataktické polymery s náhodně zabudovanými R a S stereoisomery mohou být připraveny z racemických směsí monomerů za užití iniciátorů a katalyzátorů polymerace, které nereagují přednostně s některým z enantiomerů. Pomocí takových iniciátorů nebo katalyzátorů (například pomocí katalyzátorů na bázi kyslíkatých sloučenin cínu) lze často polymerovat vysoce opticky čisté monomery na isotaktické polymery (viz Y.Hori, M.Suzuki, Y.Takahashi, A.Yamagushi, T.Nishishita, *Macromolecules*, 26, 5533-5534 (1993)). Pokud jeden z enantiomerů má vyšší reaktivitu než druhý, mohou být isotaktické polymery případně připravovány z racemických směsí monomerů. V závislosti na poměru reaktivit enantiomerů mohou být připravovány R- nebo S-stereo-homopolymery stereo-blok-

kopolymery nebo směsi stereo-blokkopolymerů a stereo-homopolymerů (viz A.Le Borgne, N.Spassky, *Polymer*, 30, 2312-2319 (1989); N.Tanahashi, Z.Doí, *Macromolecules* 24, 5732-5733 (1991) a R.W.Lenz, J. *Polymer Sci. A*, 29, 793-805 (1991)). Je známo, že některé iniciátory a katalyzátory vytvářejí při použití racemické směsi monomerů převážně syndiotaktické polymery, polymery s alternujícími R- a S-stereomonomery (viz J.E.Kemnitz, S.P.McCarthy, R.A.Gross, *Macromolecules*, 26, 1221-1229 (1993)), zatímco jiné iniciátory a katalyzátory vytvářejí všechny tři typy stereopolymerů (viz P.J.Hocking, R.H.Marchesault, *Polym. Bull.*, 30, 163-170 (1993)).

Tak například příprava kopolymerů 3-hydroxybutyrátu s 3-alkyl- β -propiolaktonem, jehož alkyl má 3 nebo více uhlíků, se provádí tímto způsobem: Za vyloučení přístupu vzduchu a vzdušné vlhkosti se β -butyrolakton a 3-alkyl- β -propiolakton (přečištěné, vysušené a přechovávané pod inertní atmosférou) plní pomocí injekční stříkačky a tenké hadičky do vyžíhaných a argonem propláchnutých skleněných ampulí nebo nádobek opatřených pryžovým septem. Katalyzátor polymerace se přidává ve formě roztoku v toluenu. Obsah ampulí se pečlivě promísí (dbá se však na to, aby nepřišel do styku s pryžovým septem) a poté se zahřívá na olejové lázni na požadovanou teplotu po předepsanou dobu. V průběhu polymerační reakce se směs stává viskóznější a může i ztuhnout. Je-li připravován isotaktický polymer, vypadává postupně z polymerační směsi, až celý obsah nádoby ztuhne. Reakční produkt může být poté ochlazen, vyjmut z ampule a může z něj být přebytečný monomer odstraněn zahříváním za vakua. Jiný postup spočívá v rozpuštění reakčního produktu ve vhodném rozpouštědle (např. v chloroformu), jeho vysrážení přídavkem srážedla (např. směsi éteru s hexanem v objemovém poměru 3:1) a následujícího vysušení za sníženého tlaku. Molekulová hmotnost se stanoví standardními metodami jako je vylučovací chromatografie (size exclusion chromatography - SEC), nazývaná též gelová permeační chromatografie (gel permeation chromatography - GPC). Obsah komonomeru v polymeru je stanovován pomocí jaderné magnetické rezonance (nuclear magnetic resonance - NMR).

Při preferovaném způsobu přípravy PHA podle tohoto vynálezu je iniciátorem alkylalkoxyzinek popsaný v patentové přihlášce USA firmy The Procter and Gamble Company autorů L.A.Schechtmana a J.J.Kempera, nazvané "Polymerization of Beta-Substituted-Beta-Propiolactones Initiated by Alkylzinc Alkoxides", podané 28. ledna 1994. Tyto iniciátory mají obecný vzorec R^1ZnOR^2 , kde R^1 a R^2 jsou nezávisle na sobě alkyly C_1-C_{10} . Při preferovaném způsobu přípravy je iniciátor zvolen ze skupiny sestávající z ethylisopropoxyzinku methylisopropoxy- zinku, ethylethoxyzinku nebo ethylethoxyzinku, výhodněji je tímto iniciátorem ethylisopropoxyzinek. Jiné kopolymery vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu mohou být připraveny nahrazením výchozích látek (monomerů) ve shora uvedeném postupu 3-alkyl- β -laktony odpovídajícími monomerním jednotkám, které mají být přítomny v připraveném kopolymeru.

Biologická syntéza biodegradovatelných PHA podle tohoto vynálezu může být prováděna fermentací pomocí vhodných mikroorganismů (přírodních nebo získaných pomocí genového inženýrství). Biologická syntéza může být rovněž prováděna pomocí rostlinných organismů schopných syntetizovat žádané kopolymery (viz Světová patentová přihláška č. 93-02187, autoři Somerville, Poirier a Denis, zveřejněná 4.2.1993 a patentová přihlášky USA č. 08/108 193 Somerville, Poirier a Denis, zveřejněná 17.8.1993 a R.Poole, Science, 245, 1187-1189 (1989)).

Krystalinita

Krystalinita (ϕ_c) částečně krystalického polymeru, vyjadřovaná v objemových procentech krystalické fáze v polymeru, často určuje jaké bude mít příslušný polymer vlastnosti a použití. Tak například vysoce krystalický polyethylen (s vyšším obsahem krystalické fáze než 50 %) je pevný a tuhý a je vhodný pro přípravu takových výrobků, jako jsou plastové nádoby na mléko. Polyethylen s nízkým obsahem krystalické fáze je naopak pružný a houževnatý a je vhodný například jako obalový materiál na potraviny nebo jako materiál pytlů na odpadky.

Krystalinita může být stanovena řadou způsobů včetně difrakce rentgenových paprsků, pomocí diferenciální skanovací kalorimetrie (differential scanning calorimetry - DSC). Volba vhodné metody záleží na látce, se kterou se provádí měření.

Rentgenoskopická metoda je nejvhodnější v případech, kdy není mnoho známo o tepelných vlastnostech materiálu a mohou nastávat strukturní změny krystalů. Tato metoda je založena na skutečnosti, že amorfni podíly polymeru rozptylují rentgenové paprsky pod nejrůznějšími úhly, zatímco na krystalech nastává ohyb těchto paprsků o určité, přesně definované úhly. Celkové množství vstupujícího a vystupujícího záření je však pochopitelně stejné. Na základě odlišení rozptýleného záření a záření, u kterého nastal ohyb, je tedy možno vypočítat množství krystalické fáze ve zkoumaném vzorku. Velmi přesná metoda vyvinutá Rulandem umožňuje stanovit rozdíly v krystalinitě, které jsou menší než 2 % (viz C.Vonk, F.C.Balta-Calleja, X-Ray Scattering from Synthetic Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1989 a L. Alexander, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Robert Kreiber Pub.Co., New York, 1979).

Tání krystalů vyžaduje určité množství tepla, potřebné k přeměně krystalické fáze na taveninu. Toto teplo tání může být měřeno řadou metod, z nichž nejznámější je DSC. Je-li známo teplo tání čisté krystalické fáze a nenastává-li významnější měrou orientace řetězců polymeru s tepelným zabarvením nebo tavně-rekrystalizační procesy, je pomocí DSC možno poměrně přesně stanovit podíl krystalické fáze v polymeru (viz Thermal Characterization of Polymers, editor E.Turi, Academic Press, New York 1980 a B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York 1980).

Jsou-li známy hustoty čisté krystalické fáze a amorfni fáze, je možno stupeň krystalinity stanovit na základě měření hustoty. Toto je možné za předpokladu aditivity specifických objemů, a v případě polymerů (nebo kopolymerů) o homogenní struktuře je tato podmínka splněna. Tato metoda vyžaduje pečlivou přípravu vzorku, vylučující přítomnost bublin nebo dutin ve vzorku.

Vyskytují-li se v infračervených spektrech polymerů pásy

odpovídající buď zcela krystalické nebo zcela amorfní fázi, je možno provádět stanovení krystalinity pomocí infračervené spektroskopie (viz H.Tadokoro, Structure of Crystalline Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1979).

Je třeba poznamenat, že použití různých technik pro stanovení krystalinity, založených na rozdílných fyzikálních principech, může vést k poněkud rozdílným hodnotám ρ_c . Je známo, že měření hustoty dávají často vyšší hodnoty než rentgenoskopická měření. To je způsobeno plynulou změnou hustoty polymeru (nebo kopolymeru) na fázovém rozhraní mezi krystalickou a amorfni fází. Zatímco rentgenoskopická metoda nezaznamenává tuto oblast jako krystalickou, měření hustoty jsou její existencí ovlivněna.

Obecně je rentgenograficky zjištěný stupeň krystalinity PHA připravených podle tohoto vynálezu 0,1 až 99 %, s výhodou 2 až 80 %, výhodněji 20 až 70 %.

Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na folii, je vhodná rentgenograficky stanovená krystalinita 2 až 65 %, výhodnější je rozmezí krystalinity 5 až 50 % a nejvýhodnější je rozmezí krystalinity 20 až 40 %.

Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na listy, je vhodná rentgenograficky stanovená krystalinita 0,1 až 50 %, výhodnější je rozmezí krystalinity 5 až 50 % a nejvýhodnější je rozmezí krystalinity 20 až 40 %. Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na vlákna nebo netkané textilie, je vhodná rentgenograficky stanovená krystalinita 60 až 99 %, výhodnější je rozmezí krystalinity 70 až 99 % a nejvýhodnější je rozmezí krystalinity 80 až 99 %.

Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na měkká elastická vlákna, je vhodná rentgenograficky stanovená krystalinita 30 až 80 %, výhodnější je rozmezí krystalinity 40 až 80 % a nejvýhodnější je rozmezí krystalinity 50 až 80 %.

Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na lisované výrobky, je vhodná rentgenograficky stanovená krystalinita 10 až 80 %, výhodnější je rozmezí krystalinity 20 až 70 % a nejvýhodnější je rozmezí krystalinity 30 až 60 %.

Jsou-li PHA připravené podle tohoto vynálezu zpracovávány na elastomery nebo adheziva, je vhodná rentgenograficky stanovená

krystalinita nižší než 50 %, výhodnější je krystalinita nižší než 30 % a nejvýhodnější je krystalinita nižší než 20 %.

Teplota tání

Biodegradovatelné PHA podle tohoto vynálezu mají teplotu tání (T_m) 30 až 160 °C, výhodně 60 až 160 °C, výhodněji 90 až 120 °C.

Výrobky z plastů obsahující PHA

PHA podle tohoto vynálezu mohou být zpracovávány na různé plastové výrobky, m.j. na folie, listy, vlákna, pěny, lisované výrobky, netkané textilie, elastomery a lepidla.

A. Folie

V jednom z provedení tohoto vynálezu je výrobkem z plastu folie. "Folií" se podle tohoto vynálezu rozumí extrémně tenký celistvý kus materiálu s vysokým poměrem délky a šířky k tloušťce. Ačkoliv horní hranice tloušťky není přesně stanovena, s výhodou je hodnota této horní hranice 0,254 mm, výhodněji 0,01 mm, nejvýhodněji 0,005 mm. Ochranná funkce jakékoliv folie závisí na její celistvosti, t.j. na nepřítomnosti děr a trhlin, protože je nutné, aby byla účinnou bariérou pro molekuly, jako je vodní pára a kyslík. Folie podle tohoto vynálezu může být použita pro výrobků pro jedno použití m.j. pro pleny na jedno použití, smršťovací folie (např. pro balení potravin, spotřebních výrobků, paletizační folie a krycí folie pro dřevěné obaly a podobně) nebo jako materiál sáčků (sáčky používané v samoobsluhách, sáčky pro skladování potravin, svačtinové sáčky, roztažitelné sáčky typu Ziploc^R, sáčky na odpadky a pod.). V preferovaném provedení podle tohoto vynálezu je tato folie nepropustná pro kapaliny a vhodná pro použití při výrobě absorpčních hygienických výrobků pro jedno použití jako jsou pleny pro jedno použití, hygienické výrobky pro ženy

a podobně. Folie podle tohoto vynálezu mají vedle zvýšené biodegradovatelnosti a/nebo kompostovatelnosti následující vlastnosti:

- a) modul pevnosti v tahu ve směru stroje 69 až 690 MPa,
- b) strukturní pevnost ve směru stroje alespoň 70 g při tloušťce 25,4 μm ,
- c) strukturní pevnost napříč směru stroje alespoň 70 g při tloušťce 25,4 μm ,
- d) rázovou houževnatost alespoň 12 cm, měřeno metodou padající koule,
- e) propustnost pro vodní páru menší než 0,0012 g na čtvereční centimetr za 16 hodin,
- f) modul pevnosti v tahu alespoň 5,5 MPa a
- g) tloušťku 12 až 75 μm .

Způsoby zkoušení, kterými jsou zjišťovány tyto parametry jsou podrobněji uvedeny dále.

Před tím, než byl proveden výzkum, na kterém je založen tento vynález, setkávalo se použití polyhydroxykyselin jako technických plastů se značnými překážkami. Jak již bylo uvedeno, zpracování polyhydroxykyselin jako PHB a kopolymeru PHBV je spojeno se značnými potížemi vzhledem k jejich nestálosti za zvýšených teplot. Polyhydroxykyseliny jsou navíc obtížně zpracovatelné na folie vzhledem k jejich malé rychlosti krystalizace. Autoři tohoto vynálezu zjistili, že PHA-kopolymery podle tohoto vynálezu obsahující shora zmíněný typ druhé monomerní jednotky s alkylovým řetězcem s alespoň třemi uhlíkovými atomy, je ve srovnání s PHV a PHBV možno překvapivě snadno zpracovat na folie. Autoři vynálezu zjistili, že tyto lineární statistické kopolymery s omezeným množstvím větví střední délky (např. $\text{C}_3\text{-C}_{19}$), mají vedle biodegradovatelnosti následující vlastnosti, kterými se odlišují od PHB a PHBV: a) nižší teplotu tání, b) nižší stupeň krystalinity, c) zlepšené rheologické vlastnosti taveniny.

Bez toho, že by považovali za nutné hledat teoretické zdůvodnění, domnívají se autoři, že uvedené vlastnosti a) a b) jsou důsledkem vyloučení druhé monomerní jednotky z krystalické mřížky, což má za následek snížení teploty, nutné pro tepelné

zpracování a zvýšenou pevnost a schopnost materiálu být protahován, aniž by se přetrhl. Rovněž bez toho, že by považovali za nutné hledat teoretické zdůvodnění, domnívají se autoři, že vlastnost c) je způsobena zvýšeným vzájemným propletením řetězců kopolymerů, způsobeným postranními řetězci druhé monomerní jednotky. Toto zvýšené propletení může být způsobeno zvýšeným hydrodynamickým objemem kopolymeru (t.j. například tím, že druhý monomer vytváří smyčky ve šroubovicové struktuře), "zachycováním" postranních řetězců různých makromolekul v tavenině kopolymeru nebo snížením štěpení řetězců v důsledku nižšího T_m (t.j. rozšířením okna pro tepelné procesy).

Kriteria hodnocení folií a metody jejich zkoušení

Aby folie měla dobré funkční vlastnosti pro použití jako spodní folie pleny pro jedno použití, musí být vyrobena z polymerů, které jsou biodegradovatelné a musí vykazovat vysokou pevnost, musí být dostatečnou bariérou proti pronikání kapalin, musí mít odpovídající modul, resp. tvarovou přizpůsobivost a dostatečně vysoký bod tání.

Spodní folie plen pro jedno použití musí mít dostatečnou pevnost pro zpracování na vysokorychlostním stroji pro výrobu plen pro jedno použití, a při použití pleny musí vytvářet pro kapalinu nepropustnou bariéru. Nepropustnost pro vodu musí být dostačující pro to, aby oděv dítěte nebo přikrývky a ložní prádlo nebyly zvlhčeny a znečištěny. Modul příslušného materiálu, určující jeho tvarovou přizpůsobivost, musí být současně dostatečně nízký, aby tento materiál jako vrchní materiál pleny byl měkký a příjemný při kontaktu s pokožkou, na druhé straně však musí být dostačující pro to, aby umožňoval zpracování na vysokorychlostních strojích pro výrobu plen pro jedno použití bez toho, že by docházelo ke vzniku záhybů nebo k pomačkání. Musí být rovněž dostatečně tepelně odolný, takže nedochází k jeho deformacím, tavení nebo k trvalé ztrátě pevnosti při skladování za vyšších teplot nebo k jeho roztržení při zpracování na vysokorychlostních strojích pro výrobu plen

pro jedno použití, kdy jsou obvykle používána pro spojování částí plen pro jedno použití tavná adheziva.

Folie, které jsou dostatečně pevné pro to, aby z nich byly vyráběny biodegradovatelné a/nebo kompostovatelné spodní folie plen pro jedno použití obvykle vykazují dvě vlastnosti: a) odolnost proti protržení padajícími závažími a b) odolností proti roztržení jak ve směru stroje, tak ve směru kolmém na směr stroje. Preferované spodní folie podle tohoto vynálezu odolávají nárazu ocelové koule o průměru asi 19 mm a hmotnosti 27,6 až 28,6 mm z výšky 12 cm do té míry, že alespoň při 50 % těchto zkoušek nevznikne žádná trhлина (deformace je povolena). Preferovanými materiály jsou ty materiály, které vykazují méně než 50 % případů protržení při pádu koule z výšky 20 cm. Materiály podle tohoto vynálezu, vhodné jako spodní folie, vykazují dále při tloušťce 25,4 mikronů průměrnou strukturní pevnost ve směru stroje i ve směru kolmém na směr stroje rovnou 70 g. Zkouška se provádí tak, že se ve standardním Elmendorfově zkušebním přístroji s kyvadlem, jako je Elmendorfov přístroj typ 60-100, působí na 16 na sebe položených folií, které byly naříznuty nebo opatřeny zářezem způsobem TAPPI T 414om-88. Zvláště vhodné jsou ty folie, které se při tloušťce 25,4 μm vyznačují odolností proti šíření trhliny ve směru kolmém na směr stroje rovnou 200 g nebo více. Takové folie jsou zvláště odolné proti selhání při použití způsobené protržením.

Bylo rovněž zjištěno, že filmy s dostatečnou schopností zabráňovat průniku kapaliny mají při tloušťce 25,4 μm propouštět za 16 hodin do absorpčního papírového ubrousku jedním čtverečním centimetrem méně než 0,0012 g močoviny, je-li zkoušený film umístěn mezi absorpční ubrousek a jádro pleny obsahující běžný gelový superabsorbent zatížené tlakem, který simuluje tlak vyvíjený tíhou dítěte. Při této zkoušce je plocha tohoto jádra větší než plocha testované folie, jádro pleny je nasyceno močovinou na jeho teoretickou kapacitu a je zatíženo tlakem asi 3,5 kPa.

Dále bylo zjištěno, že tyto materiály mají mít tepelná odolnost odpovídající bodu měknutí stanovenému Vicatovou metodou alespoň 45 °C. Bod měknutí stanovený Vicatovou metodou se měří

pomocí přístroje pro měření tepelné deformace model CS-107 (Heat Distortion Apparatus Model No. CS-107) nebo jiným přístrojem tohoto druhu modifikovanou metodou podle normy ASTM D-1525. Modifikace metody spočívá v přípravě vzorku. Vzorek o ploše 19 mm^2 a tloušťce 4,5 až 6,5 mm se připraví tak že se tento materiál lisuje po dobu 2 minut za teploty 120°C a tlaku 70 MPa, poté co byl alespoň 2 minuty předeheříván. Bod měknutí stanovený Vicatovou metodou je teplota, při které se jehla s plochým koncem o ploše 1 mm zatížená závažím o hmotnosti 1000 g zaboří do hloubky 1 mm tohoto vzorku, přičemž teplota vzorku je rovnoměrně zvyšována rychlostí 50°C za hodinu.

Konečně bylo zjištěno, že tyto materiály mají mít ve směru stroje takovou pevnost, která odpovídá 1 % příčnému modulu 69 až 690 MPa. Zkouška se provádí na elektronicky řízeném trhacím stroji jako je Instron 4201. Použije se vzorek o délce asi 30 cm, šířce 2,54 cm jehož podélný rozměr je rovnoběžný se směrem stroje. Testovaný proužek materiálu se upne do čelistí stroje tak, že délka vzorku mezi čelistmi je 25,4 cm. Čelisti se oddalují rychlostí 2,54 cm za minutu až 25,4 cm za minutu a zaznamenává se závislost napětí na deformaci. 1 % příčný modul se určí jako napětí vzorku při jeho 1 % prodloužení. 1 % příčnému modulu například odpovídá napětí v okamžiku, kdy vzdálenost mezi čelistmi vzrostla o 0,254 cm. Pokud se čelisti oddalují rychlostí 2,54 cm/min. a zapisovací zařízení se pohybuje rychlostí 25,4 cm/min., odpovídá prodloužení 1 % bod na křivce prodloužení-napětí, vzdálený 2,54 cm od počátku. Pokud tloušťka vzorku není přesně 0,00254 cm, vydělí se napětí tloušťkou vzorku. Zvláště měkké a tedy preferované materiály vykazují 1 % příčný modul v rozmezí 69 až 207 MPa.

Protože tyto materiály mohou být během skladování nebo při dopravě nákladními automobily nebo nákladními vagony vystaveny teplotám až 60°C , je důležité, aby spodní folie a ostatní součásti odolávaly těmto teplotám. Přestože lze očekávat, že modul těchto folií v rozmezí teplot 20 až 60°C poněkud poklesne, nesmí jeho pokles být příliš velký, aby docházelo k deformaci folie u zboží v jeho originálním balení před jeho prodejem.

Tak například polyethylenová folie, jejíž modul je za teploty místnosti asi 400 MPa, má při 60 °C modul asi 120 MPa, což je přijatelné. Měkčí polyethylenová folie, jejíž modul při teplotě místnosti je asi 80 MPa má při 60 °C modul asi 35 MPa, což je stále ještě přijatelné. Obecně je možno za spodní folii přijatelnou z hlediska použití podle tohoto vynálezu považovat folii, jejíž modul při teplotě místnosti je alespoň 5,5 MPa.

Závislost modulu na teplotě, nazývanou rovněž teplotní spektrum modulu, je možno zjišťovat pomocí dynamického analyzátoru mechanických vlastností (dynamic mechanical analyzer (DMA), jakým je například termomechanický analyzátor Unix TMA 7 vyráběný firmou Perkin Elmer, se softwarovým vybavením pro měření teplota/čas DMA 7, které je v tomto dokumentu dále uváděno jako DMA 7, a je vyráběno firmou Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut. Existuje řada jiných typů přístrojů pro dynamická měření mechanických vlastností a použití dynamické analýzy mechanických vlastností je známou metodou užívanou při charakterizaci polymerů (nebo kopolymerů). Příslušné informace jsou shrnuty ve dvou knihách, z nichž prvou je T. Murayama: Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Materials Science Monographs sv. 1 (Elsevier Publishing Co. 1978) a druhá je L.E. Nielsen: Mechanical Properties of Polymers and Composites, sv. 1 (Marcel Dekker 1974).

Postup při měření prováděném za použití DMA 7 je popsán v Manuálech firmy Perkin-Elmer č. 0993-8677 a 0993-8679 z května 1991. Pro pracovníky, kteří jsou seznámeni se způsobem práce s DMA 7, postačí následující popis k reprodukování měření modulu při 60 °C.

Pro měření teplotního spektra modulu příslušného vzorku materiálu se DMA nastaví tak, aby měření probíhalo ve skanovacím modu, a vybaví se měřicím systémem pro měření prodloužení (extension measuring system - EMS). Vzorek filmu široký přibližně 3 mm a tlustý 0,0254 mm a dostatečně dlouhý, aby vzdálenost čelistí přístroje byla 6 až 8 mm, se připevní do EMS. Aparatura se poté připevní na kondicionovací komoru trvale promývanou heliem. Na film poté se působí takovým napětím

v podélném směru, aby se dosáhlo deformace rovnající se 0,1 % původní délky. Vzorek se podrobí působení dynamického namáhání sinusového průběhu s frekvencí 5 cyklů za sekundu. V teplotním skanovacím modu se teplota zvyšuje z původní teploty 25 °C rychlostí 3,0 C/min. až do okamžiku, kdy vzorek začne měknout nebo se přetrhne, přičemž se frekvence dynamického namáhání a velikost napětí udržují konstantní. Závislost vlastností vzorku na teplotě se zaznamenává na základě změny dynamického namáhání a fázového posunu mezi napětím a dynamickým namáháním. Z těchto hodnot se vypočítávají moduly materiálu při skladování v Pa spolu s dalšími daty a jsou zobrazovány na obrazovce jako funkce teploty. Tato data se obvykle uchovávají v paměti počítače a vytiskne se závislost modulu na teplotě skladování (teplotní spektrum modulu).

Způsoby výroby folií

Folie podle tohoto vynálezu, které jsou používány jako spodní folie absorpčních výrobků a které jsou biodegradovatelné nebo kompostovatelné, se mohou zpracovávat za použití běžných postupů přípravy jednovrstvých nebo vícevrstvých filmů a běžného zařízení pro zpracování polymerů. Pelety PHA podle tohoto vynálezu se nejdříve za teploty místnosti mísí a poté se taví za míchání ve filmovém extrudéru. Nedochozí-li k dostatečnému smísení ve filmovém extrudéru, mohou být pelety nejdříve za teploty místnosti míseny a za míchání taveny v předmísicím extrudéru a poté repeletizovány.

Folie mohou být z PHA podle tohoto vynálezu připravovány zpracováním z taveniny za použití licí nebo vyfukovací extruze, které jsou popsány v Plastic Extrusion Technology, 2. vydání, Editor Allan A. Griff (van Nostrand Reinhold, 1976). Litá folie se extruduje lineární štěrbinou. Obvykle se plochý pás folie ochlazuje na otáčejícím se velkém leštěném kovovém bubnu. Folie se rychle ochlazuje a z tohoto bubnu přechází přes jeden nebo více pomocných chladicích válců, potom přes pryží potažený napínací válec a konečně je navinována na navíjecí válec. Způsob výroby odlévané spodní folie absorpčních výrobků podle tohoto

vynálezu je popsán v dále uvedeném příkladu.

Při extrudování vyfukovaných folií je tavenina extrudována směrem vzhůru tenkou kruhovitou šterbinou. Tento proces je rovněž nazýván extruzí foliové hadice. Středem trysky je uváděn vzduch, který hadici nafukuje a způsobuje její roztažení. Vytváří se tak "pohybující se bublina", jejíž průměr je udržován konstantní regulací tlaku uvnitř ní. Folie je chlazena vzduchem, přiváděným jednou nebo více chladicích kroužků kterými vyfouknutá folie ve formě hadice prochází. Vzduch z hadice je potom vyfukován a takto vzniklá dvojitá folie prochází přes dvojici napínacích válců a přes vyrovnávací rám do navíječe. Před použitím jako spodní folie absorpčních výrobků je takto získaná dvojitá folie rozdělována na jednotlivé folie, a ty jsou po úpravě na vhodnou šířku znovu navíjeny.

Jednovrstvé nebo vícevrstvé struktury mohou být připravovány jak odléváním tak vyfukováním folií. Pro výrobu jednovrstvých folií z jednoho termoplastického materiálu podle tohoto vynálezu jsou používány jednoduché extrudéry s jednoduchým přívodem.

Pro výrobu vícevrstvých folií podle tohoto vynálezu jsou s výhodou používány koextruzní procesy. K provádění těchto procesů, kterými se získává vícevrstvá struktura, je třeba více než jeden extrudér a buď koextruzní zařízení nebo systém trysek s více přívody.

V patentech USA č. 4 152 387 a 4 197 069 jsou popsány principy koextruzního zařízení. Více extrudérů je spojováno v koextruzní zařízení, jehož součástí jsou pohyblivé měniče směru toku, kterými je možno měnit tvar jednotlivých kanálů a tím i množství polymerů procházející těmito kanály. Tokové kanály jsou uspořádány tak, že v místě jejich styku je rychlost toku obou polymerů stejná a rozdíl tlaků eliminuje mezifázové napětí a nestabilitu toku. Polymerní materiály potom postupují společně jako kompozitní struktura plnicím potrubím do trysek. Pro použití tohoto zařízení je důležité, aby se viskozity tavenin a teploty tání zpracovávaných dvou materiálů příliš nelišily, jinak může nastávat nestabilní tok a v důsledku něho špatná regulace tloušťky vrstev vícevrstvého filmu.

Jinou možností je použití trysky s více přívody nebo podle

jiného označení trysky s přepážkami. Tato tryska je popsána ve shora uvedených patentech USA č. 4 152 387 a 4 197 069 a v patentu USA č. 4 533 308. Zatímco u koextruzního zařízení se proudy polymerních materiálů spolu setkávají před vstupem do trysky, u trysky s více přívody neboli trysky s přepážkami přichází každý z materiálů do trysky svým vlastním přívodem. Proudly roztavených polymerů se stýkají poblíž jejich výstupu z trysky v celé šíři trysky. Pohyblivé přepážky trysek umožňují nastavení šířky výstupu každého z proudů v závislosti na množství materiálu, který prochází příslušnou částí štěrbin, čímž je dosaženo spojení proudů tavenin při téže rychlosti proudu, tlaku a v žádané tloušťce.

Protože se tokové vlastnosti tavenin a teploty tání obou materiálů mohou značně lišit, má použití trysky s pohyblivými přepážkami řadu výhod. Trysku je možno přizpůsobit různým tepelně-izolačním vlastnostem a je možno její pomocí zpracovávat materiály, které se značně liší teplotou tání, např. až o 80 °C.

Každý přívod trysky s přepážkami může být přizpůsoben použití určitého typu polymeru (nebo kopolymeru). Tak je proud každého z materiálů ovlivňován pouze poměry, které existují jen v něm samotném, a nejsou ovlivněny proudem druhého materiálu. Tím je umožněna koextruze materiálů s podstatně odlišnými viskozitami tavenin do jedné vícevrstvé folie. Tryska s přepážkami rovněž umožňuje nastavení šířky jednotlivých vrstev, takže může například vrstva z vodorozpustného biodegradovatelného materiálu Vinex 2034 být zcela obklopena materiálem, který není vodorozpustný, aniž by na hraně této vícevrstvé folie byl umožněn přístup vody k uvedenému vodorozpustnému materiálu. V uvedených patentech je rovněž popsáno kombinované použití zařízení na koextruzi a trysek s přepážkami pro vytváření složitějších vícevrstvých struktur.

Vícevrstvé folie podle tohoto vynálezu se mohou skládat ze tří nebo více vrstev. Obvykle jsou připravovány tzv. symetrické t.j. tří- nebo pětivrstvé struktury. Třívrstvé folie obsahují středovou vrstvu, která sousedí se dvěma stejnými vnějšími vrstvami. Symetrické pětivrstvé folie obsahují rovněž středovou vrstvu, s ní sousedící dvě stejné spojovací vrstvy a dále dvě

stejně vnější vrstvy. Tyto symetrické folie, které nemusí být jedinými vícevrstvními foliemi používanými podle tohoto vynálezu, jsou méně náchylné ke krabatění a vytváření záhybů než nesymetrické vícevrstvé folie.

Ve třívrstvé folii může středová vrstva tvořit 30 až 80 % celkové tloušťky vícevrstvé folie a vnější vrstvy mohou tvořit 10 až 35 % celkové tloušťky folie.

B. Listy

V jiném provedení tohoto vynálezu je výrobkem z plastu list. Termín "list", jak je používán v tomto dokumentu, se vztahuje na velmi tenký souvislý materiál s vysokým poměrem délky a šířky k tloušťce, přičemž tloušťka tohoto materiálu je vyšší než 0,254 mm. Vlastnosti listu a jeho výroba jsou podobné jako vlastnosti folií, jedinou výjimkou je to, že list je tužší a nevyžaduje podložku, t.j. je samonosný. Tyto rozdíly v tloušťce, tuhosti a v nutnosti přítomnosti podložky mají za následek některé odlišnosti ve způsobu výroby.

Způsoby výroby listů

Vzhledem ke své tloušťce a z ní vyplývající tuhosti nemohou být listy vyráběny podobně jako folie vyfukováním. Řada jiných metod, používaných k výrobě folií, však může být modifikována pro výrobu listů. Jedním z příkladů je použití lici extruze. Vedle vytlačování je možno listy připravovat i válcováním a kalandrováním.

Válcování

Válcováním je připraven list s převážnou orientací ve směru stroje, která je způsobena protahováním listu ze stiskové linie válců, kterým je zároveň snižována tloušťka listu. (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, sv. 8, str. 88-106, John

Wiley and Sons, New York 1986, v dalším textu EPSE-1). Ve stiskové linii působí značné síly, celková orientace ve směru stroje však může být zvyšována i jinými způsoby.

Kalandrování

Pro přípravu velkých množství neorientované lité folie nebo listu je používáno kalandrování (G.W.Eghmy, Jr. v Modern Plastics Encyclopedia, editor J.Agrandoff, sv. 59, str. 220-222, 1982; R.A.Elden, A.D.Swan, Calendering of Plastics, Elsevier, New York 1971). Kalandrování je způsob zpracování, při kterém jsou používány skupiny speciálně vytvrzených otáčejících se válců, jejichž vzájemnou polohu je možno v průběhu pracovního postupu měnit a tím měnit i tloušťku zpracovávaného materiálu. Kalandry mají zpravidla čtyři válce, které vytvářejí tři štěrbinu. Prvou štěrbinou je vstupní štěrbinu, následují redukční štěrbinu štěrbinu a výstupní štěrbinu. V redukční štěrbině je snižována tloušťka listu na přibližnou konečnou hodnotu a ve výstupní štěrbině je změnou polohy třetího nebo středního válce nastavována tloušťka listu na konečnou hodnotu (viz EPSE-2).

C. Vlákna

V jiném z provedení tohoto vynálezu je výrobkem z plastu vlákno. Pro účely tohoto dokumentu se termínem "vlákno" rozumí pružný, makroskopicky homogenní předmět s vysokým poměrem délky k šířce a malým průřezem. Obecný přehled týkající se vláken je uveden v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, sv. 6, str. 647-755, a str. 802 až 839, John Wiley and Sons, New York (1986) (v dalším textu EPSE-2). Vlákna podle tohoto vynálezu mohou být použita jako výchozí produkt pro výrobu příze, ze které jsou dále vyráběny textilní výrobky. Vlákna podle tohoto vynálezu jsou rovněž vhodná k výrobě lehčených vlákenných materiálů pro použití v zemědělství k ochraně podporování a řízení růstu zemědělských plodin. Jsou rovněž

použitelná jako tepelně izolační vrstvy do skleníků, kryty na zeleninu pěstovanou na volném prostranství, pro rašelinové kryty, na bariéry proti plevelům a pro hydroponii. Nejdůležitějšími vlastnostmi je propustnost pro světlo, vodu a vzduch. Důležitým aspektem je cena ve vztahu k hmotnosti, pevnosti a stálosti rozměrů.

Elastomerní vlákno je vlákno, jehož materiálem jsou polymery (nebo kopolymery) s teplotou skelného přechodu hluboko pod teplotou místnosti (viz EPSE-2). Tato podmínka vylučuje některá vlákna, vyznačující se pružností, jako jsou například kadeřená tvrdá vlákna, nikoli však vlákna složená z více polymerů, z nichž jeden je elastomer. Pro všechna elastomerní vlákna je charakteristické vysoké prodloužení při přetržení, nižší modul a větší podíl pružné deformace při vysokém stupni deformace, než je běžné u obvyklých vláken.

Způsob výroby vláken

Vlákna podle tohoto vynálezu mohou být vyráběna za užití různých technik, včetně zvlákňování z taveniny, zvlákňování za sucha a zvlákňování za mokra. Často jsou používány kombinace těchto tří technik.

Při zvlákňování z taveniny se PHA podle tohoto vynálezu zahřeje nad bod tání a poté se protlačuje spřádací tryskou. Spřádací tryska je tryska s mnoha malými otvory, lišícími se počtem, tvarem a průměrem (viz EPSE-2). Vytlačená vlákna PHA procházejí chladicí zónou, ve které tato vlákna tuhnou. Poté jsou podrobována dloužení a navíjena.

Při zvlákňování za sucha se PHA podle tohoto vynálezu rozpustí a roztok PHA se protlačuje spřádací tryskou. Praménky roztoku PHA procházejí odpařovací zónou, ve které se při zvýšené teplotě odpařuje rozpouštědlo a vytvářejí se vlákna.

Při zvlákňování za mokra se PHA podle tohoto vynálezu rovněž rozpouští a vzniklý roztok se vytlačuje tryskou, která je ponořena do koagulační lázně (EPSE-2). Roztok PHA, vycházející z trysky, je buď srážen, nebo chemicky regenerován. Aby bylo dosaženo dobrých vlastností, nutných například pro použití

vláken v textilních výrobcích, vyžadují obvykle všechny tyto postupy dloužení. "Dloužení" znamená protahování a ztenčování vláken, kterým se dosáhne jejich trvalého prodloužení, molekulární orientace jejich molekul a vznik jemné vláknité struktury. Tato struktura je charakterizována vysokým stupněm krystalinity a orientací jak krystalických, tak amorfních částí molekul PHA.

D. Pěny

Podle jiného z provedení tohoto vynálezu je výrobkem z plastu pružná pěna. Pojem "pěna", jak je užíván v tomto dokumentu, se týká PHA podle tohoto vynálezu, jejichž hustota je podstatně snížena přítomností množstvím dutých prostorů (viz ASTM D 883-62T, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1962). Takové dvojfázové systémy plyn/pevná látka, ve kterých je kontinuální fáze složena ze syntetických polymerů nebo pryže se nazývají pěnové polymery (nebo kopolymery) a expandované nebo vypěněné plasty (Encyclopedia of Chemical Technology, sv. 11, John Wiley & Sons, New York 1980, dále uváděno jako ECT).

Plynná fáze je rozdělena do záhybů nebo dutých prostor, které jsou nazývány komůrky a jsou rozděleny do dvou typů. Materiály s otevřenými komůrkami jsou pěny, jejichž komůrky jsou vzájemně spojeny, takže plyny mohou těmito materiály volně procházet. U pěn s uzavřenými komůrkami jsou jednotlivé komůrky navzájem odděleny.

Pěny se dále dělí na pružné a tuhé. Toto rozdělení je založeno na základě speciálního testu ASTM (viz ASTM D sv. 37, str. 1566-1578, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1978). Pružná pěna je taková pěna, jejíž vzorek o rozměrech 20 x 2,5 x 2,5 cm nepraskne, je-li při teplotě 15 až 25 °C navíjen na trn o průměru 2,5 cm rovnoměrnou rychlostí 1 závit za 5 sekund. Dojde-li k prasknutí vzorku, jedná se o tuhou pěnu.

Pěny nacházejí různá použití jako obaly, výplňový materiál a strukturní komponenty. U některých obalů by vypěněný materiál

se zvýšenou biodegradovatelností a kompostovatelností umožnil získání zásadních výhod oproti doposud používanému materiálu jako je polystyren, papír a škrobové pěny. U obalů horkých potravin poskytuje polystyren podstatně lepší tepelnou izolaci oproti v současné době jediné degradovatelné alternativě, kterou jsou papírové obaly. Vypěněné výrobky z PHA podle tohoto vynálezu mají stejné tepelně izolační vlastnosti jako polystyren, jsou však biodegradovatelné a/nebo kompostovatelné. Tyto materiály jsou ideální jako obalový materiál potravin s tepelně izolačními vlastnostmi.

Jako výplňový materiál spotřebního a průmyslového zboží jsou používány lístky z pěnového polystyrenu. Velká část těchto lístků končí na skládkách. Lístky z pěnového materiálu jejichž materiálem jsou PHA podle tohoto vynálezu, mají tytéž užité vlastnosti jako lístky z pěnového polystyrenu a navíc se jejich materiál vyznačuje zvýšenou biodegradovatelností a/nebo kompostovatelností. Na rozdíl od jiných kompostovatelných obalových materiálů, jako je například škrob, jsou PHA odolné vůči řadě běžných rozpouštědel, jako je řada rozpouštědel a kapalin včetně vody.

Způsoby výroby pěn

Pěny podle tohoto vynálezu mohou být vyráběny metodami, které jsou odborníkům v dané oblasti dobře známy. Nejobvyklejší metodou výroby pěn je expandování kapalně polymerní (nebo kopolymerní) fáze na napěněnou fázi o nízké hustotě a poté fixování materiálu v tomto stavu (viz ECT). Jiné způsoby spočívají ve vymytí rozpustného materiálu dispergovaného v polymeru (nebo kopolymeru), sintrování malých částic a dispergování dutých částic v polymeru (nebo kopolymeru). Expanzní proces má tři stadia, kterými jsou iniciace vzniku komůrek, jejich růst a jejich stabilizace. Ke stabilizaci komůrek je používána celá řada metod.

Expanze spočívá ve zvyšování tlaku plynu v iniciovaných komůrkách. Komůrky jsou stabilizovány buď chemicky (např. zesítením nebo polymerizací), nebo fyzikálně (krystalizací,

přechodem z taveniny do skelného stavu). Jedním z příkladů polymerů, které jsou vypěňovány tímto způsobem, je polystyren. Polymer (nebo kopolymer) je směřován s některými z vypěňovacích činidel, kterými mohou být izomerní pentany, hexany nebo halogenované uhlovodíky. (viz H.R.Lasman, Modern Plastics, sv. 42(1A), str. 314 (1964)) buď za tepla, nebo penetrací této látky do polymeru (patent USA č. 2 681 321, udělený 15. června 1954 firmě BASF, autoři F. Stastny a R. Gaeth), nebo polymerací styrenu v přítomnosti zpěňovacího činidla (patent USA č. 2 983 692, vydaný 9. května 1961 Koppers Co., autor G.F.D'Alelio). Výroba jednotlivých výrobků je obvykle prováděna v několika stupních, přičemž v prvním z těchto stupňů je polymer expandován za použití páry, horké vody nebo horkého vzduchu na malé kuličky o nízké hustotě. Velikost komůrek v těchto kuličkách je upravována tzv. vyzráváním, které je případně několikrát opakováno. Tyto kuličky jsou potom plněny do forem a navzájem stavovány a dále expandovány působením tepla (viz S.J.Skinner, S.Baxter, P.J.Grey, Trans. J. Plast. Inst., sv. 32, str. 180 (1964)). Ochlazením výrobku pod teplotu skelného přechodu polymeru se dosáhne stabilizace pěny.

Během zpracování dochází k růstu komůrek dekompresními expanzními procesy, způsobenými snížením vnějšího tlaku. Tímto způsobem jsou obvykle vyráběny pěnový polyethylen a pěnový polypropylen. Dekompresní vypěňovací činidlo je obvykle míseno s polymerem (nebo kopolymerem) a prochází extrudérem za zvýšené teploty a tlaku, takže dochází k jeho částečnému rozkladu. Po výstupu z extrudéru se materiál dostává do prostoru s nižším tlakem. Dochází k současné expanzi a ochlazení, čímž se v důsledku rychlé krystalizace tvoří stabilní pěnová struktura (R.H.Hansen, SPE J., sv. 18, str. 77 (1962), W.T.Higgins, Mod. Plast., sv. 31(7), str. 99, (1954)).

Výroba pěn dispergačními procesy spočívá v dispergaci pevné látky nebo plynu do polymeru (nebo kopolymeru), po které v případě potřeby následuje stabilizace směsi (ECT). Při jednom z těchto procesů, který je nazýván frothing, se plyn mechanicky disperguje v polymerní nebo monomerní fázi za vzniku pěny, která je po určitou dobu stálá. Tato pěna se potom chemicky

stabilizuje zesítním tohoto polymeru. Tímto způsobem se připravuje latexová pěnová pryž (viz ECT).

E. Lisované výrobky

V jiném provedení tohoto vynálezu jsou vyráběnými plastickými výrobky lisované výrobky. Pro potřeby tohoto dokumentu se slovním spojením "lisovaný výrobek" rozumí výrobek zhotovený z polymerního materiálu (např. z PHA), který je injikován nebo mechanicky či pomocí plynu vtlačován do dutiny dané tvarem vnitřku formy. Tyto výrobky mohou být buď plné, nebo duté jako láhve a nádoby.

Injekční vstřikování termoplastů je několikastupňový proces, při kterém je PHA podle tohoto vynálezu zahřátím roztaven, poté vtlačen do uzavřené formy, ve které je tvarován a nakonec ponechán stabilizovat ochlazením. Pro injekční vstřikování se používá celá řada strojů. Třemi obvyklými typy je pístové zařízení pro injekční vstřikování, vstřikování s předplastikací ve šnekovém výtlačném lisu a vratná šneková zařízení (viz Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, sv. 8, str. 102-138, John Wiley and Sons, New York 1986, v dalším textu EPSE-3). Pístové zařízení pro injekční vstřikování sestává z válce, rozdělovače a pístu. Píst vtlačuje taveninu do formy. Vstřikování s předplastikací ve šnekovém výtlačném lisu sestává z plastikátoru, směrovacího ventilu, válce bez rozdělovače a z pístu. Po plastifikaci je v části se šnekem tavenina pístem vtlačována do formy. Hlavními součásti vratného šnekového zařízení jsou nádoba a šnek. Rotací šneku je nejdříve mísen roztavený materiál, potom se šnek otáčí druhým směrem a vtlačuje taveninu do formy.

Lisování termoplastů se provádí tak, že se jisté množství PHA podle tohoto vynálezu naplní do spodní poloviny otevřené formy. Na spodní část formy se přiloží horní část, působí se tlakem a tím roztavený PHA nabude tvar formy. Poté se forma ochladí a polymer v ní ztuhne (viz EPSE-3).

Pro výrobu láhví a jiných dutých výrobků se používá vyfukovací lisování (viz EPSE-3). Při tomto technologickém

procesu se hadice z taveniny PHA, nazývaná předlisek, vytlačuje z extrudéru do uzavřené duté formy. Předlisek se potom nafoukne plynem, který je inertní vůči PHA a přitlačí se tak na stěny formy. Následujícím ochlazením se plast stane tuhým. Forma se poté otevře a vyfukovaný výrobek vypadne.

Vyfukovací lisování má řadu výhod oproti injekčnímu vstřikování. Používané tlaky jsou podstatně nižší, než u injekčního vstřikování. Tlaky používané při vyfukovacím lisování jsou přibližně 180 až 700 kPa. Oproti tomu jsou tlaky používané při injekčním vstřikování 70 až 140 MPa (viz EPSE-3). V případě, že molekulová hmotnost PHA je příliš vysoká pro injekční vstřikování, je možno použít vyfukovacího lisování. Vysokomolekulární polymery (nebo kopolymery) mají často lepší vlastnosti, než polymery nízkomolekulární. Vysokomolekulární materiály mají například vyšší odolnost proti lomu způsobenému fotooxidací (viz EPSE-3). Vyfukovacím lisováním je možno získat výrobky s extrémně tenkou stěnou. To znamená, že je možno používat méně PHA a doby, za které dojde ke ztuhnutí výrobku, jsou nižší a náklady se snižují v důsledku nižší spotřeby materiálu a zvýšení rychlosti výroby. Jiným významným rysem vyfukovacího lisování je skutečnost, že v důsledku použití pouze samičí formy je možno mírnými změnami podmínek extruze předlisku měnit tloušťku stěny (viz EPSE-3). To znamená výhodu v těch případech, kdy předem nemůže být přesně stanovena tloušťka stěny. Na základě testování výrobků s různými tloušťkami stěny mohou být vybrány takové, které při minimální tloušťce stěny vyhovují danému účelu.

F. Netkané textilie

Jiným provedením výrobku podle tohoto vynálezu je netkaná textilie. Pro účely tohoto dokumentu je slovním spojením "netkaná textilie" označovány obvykle ploché materiály připomínající řídké tkané textilie, které jsou převážně nebo zcela tvořeny vlákny spojenými v síť jiným způsobem než tkaním nebo pletením. Obecný přehled, týkající se netkaných textilií, je možno nalézt v Encyclopedia of Polymer Science and

Engineering, druhé vydání, sv. 10, str. 204-226 (v dalším textu EPSE-4). Jinými názvy pro netkané textilie jsou lepené textilie, lisované textilie nebo technické textilie. Tloušťka netkaných textilií se může pohybovat od 25 mm do několika centimetrů a plošná hmotnost od 10 g/m^2 do 1 kg/m^2 . Fyzikální vlastnosti netkaných textilií závisí na materiálu, ze kterého jsou vyrobeny a na způsobu výroby. Netkaná textilie může být samonosná a tuhá jako papír, nebo mohou být splývavé jako běžné tkané textilie používané na zhotovování oděvů.

Na rozdíl od tkaných textilií je základní struktura netkaných textilií v podstatě náhodná (viz Nonwovens Ind., sv. 17, str. 36 (březen 1986), Nonwovens World, sv. 1, str. 36 (květen-červen 1986)). Základním elementem netkaných textilií je jednoduché vlákno. Pevnost v tahu, strukturní pevnost a pocit, které tyto textilie vyvolávají při dotyku, závisí na přitažlivých a jiných chemických a fyzikálních silách, vzájemném tření vláken způsobeném jejich propletením a na vyztužení jinými materiály jako pěny s fóliemi (viz EPSE-4).

Výroba netkaných textilií

Netkané textilie podle tohoto vynálezu mohou být vyráběny známými běžnými technikami. Jednotlivými kroky výroby netkané textilie jsou 1) výroba vláken různých délek a průměrů; 2) vytváření sítě z těchto vláken; 3) spojení vláken vytvářejících síť adhezivem nebo třecími silami vznikajícími při styku vláken nebo při jejich proplétání. Vedle těchto způsobů je někdy používáno vyztužování sítě jinými materiály za vzniku kompozitu (používány jsou příze, mul, fólie, pletiva a tkaniny). Kombinování těchto postupů umožňuje získávat mimořádně velké množství typů netkaných textilií. Termín "staplové vlákno" byl původně používán pro přírodní vlákna, která byla dostatečně dlouhá, aby mohla být zpracovávána textilními technologiemi, nevztahovala se však na velmi dlouhá "nekonečná" vlákna jako například hedvábí. V souvislosti s tímto dokumentem jsou za "staplovými vlákny" označována vlákna s poměrně jednotnou délkou 1,3 až 10,2 cm, s pravidelným zkadeřením například

trojrozměrného vlnovitého tvaru. Regenerovaná a jiná extrudovaná vlákna jsou po svém vzniku nekonečnými vlákny. Během výroby jsou řezána na určité délky podle požadavků souvisejících s jejich dalším zpracováním nebo s požadavky trhu. Extrudovaná vlákna jsou rovněž vyráběna jako nekonečná vlákna bez zkadeření. Způsoby výroby textilií ze staplových vláken a z nepřerušovaných fibril jsou rozdílné a vlastnosti výrobků z těchto dvou typů vláken se mohou zásadním způsobem lišit (viz EPSE-4).

Mechanické vlastnosti vláken, které jsou dány jejich chemickým složením, určují konečné vlastnosti textilie. Vlastnosti vláken jsou maximálním způsobem využity vhodnou strukturou tkaniny a vzájemnými vazbami vláken (viz EPSE-4). Jinými materiály, které mohou být využity pro výrobu netkaných textilií podle tohoto vynálezu zároveň s PHA, jsou dřevná buničina, regenerovaná vlákna včetně viskózového hedvábí a vláken z acetátu celulózy a syntetická vlákna jako polyethylentereftalátová (PET) vlákna, vlákna z nylonu-6, vlákna z nylonu 6,6, vlákna z polypropylenu (PP) a z polyvinylalkoholu. Vrchní strany plen nebo dámských vložek pro jedno použití zhotovené z netkaných textilií z PHA podle tohoto vynálezu vyvolávají pocit suchosti i v případě, že absorpční vrstva je nasycena. Důležitými charakteristickými vlastnostmi vláken, která ovlivňují vlastnosti výrobků vyrobených z těchto vláken, jsou délka, průměr, hustota, zkadeření, tvar průřezu, tzv. spin-finish (mazadlo, kterým je potahován povrch vláken, aby se usnadnilo jejich zpracování), matování (přídavek malého množství oxidu titaničitého do zvláknovací směsi, aby se získala bělejší nebo méně lesklá vlákna) a stupeň protažení.

Výroba pásu netkané textilie

Charakteristické vlastnosti netkané textilie ovlivňují fyzikální vlastnosti konečného produktu. Tyto charakteristické vlastnosti závisí do značné míry na stavbě vlákna, která je dána způsobem výroby vlákna. Stavbou vlákna se rozumí hlavní směr vlákna, skutečnost zda vlákno je orientováno či nikoli, tvar vlákna (přímý, se zákruty nebo se záhyby), stupeň vzájemného

zachycení nebo propletení vláken, zkadeření vláken a kompaktnost vlákna (řízení hustoty vlákna). Vlastnosti netkané textilie jsou dále ovlivněny průměrem vláken, jejich délkou, plošnou hmotností netkané textilie a chemickými a mechanickými vlastnostmi polymeru (viz EPSE-4).

Volba metod výroby netkané textilie je dána délkou vláken. Způsoby výroby netkaných textilií z vláken o staplové délce (t.j. z vláken, která jsou dostatečně dlouhá k tomu, aby byla zpracovávána obvyklými spřádacími stroji, o délce od asi 1,2 do 20 cm, nikoli však vlákna "nekonečně" dlouhá) je založen na mykání, zatímco způsob výroby netkaných textilií z krátkých vláken je založen na postupech používaných v papírenském průmyslu. Vedle těchto technologií jsou používány jiné později vyvinuté způsoby. Tak například jsou netkané textilie vyráběny z dlouhých, prakticky nekonečných monofibril zhotovovaných přímo ze zvlákňovaného polymeru; vlákna a netkaná textilie jsou v tomto případě vyráběny prakticky současně (viz EPSE-4). Byla vyvinuta celá řada způsobů výroby netkaných textilií, včetně mykání, tvářením ze vzdušné suspenze, tvorbou listu za mokra, spřádacím vázáním a foukáním taveniny.

Mykání je odvozeno od dávných ručních způsobů provádění této operace, při kterých se přírodní staplová vlákna zpracovávala kartáči s jehlami. Při mykání se staplová vlákna, vytvářející chomáče, mechanicky separují a dochází tak k oddělení jednotlivých vláken a k vytvoření koherentní netkané textilie mechanickým působením kartáčů hustě posázených jehlami.

Při tvářením ze vzdušné suspenze se orientace vláken získaná mykáním účinně zlepšuje zachycováním vláken unášených proudem vzduchu na sítu (viz patent USA č. 3 338 992, autor G.A.Kinney, udělený společnosti E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., vydaný 29. srpna 1967). Vlákna jsou oddělována působením zubů a jehel a uváděna do proudu vzduchu. Úplná náhodnost by při zachycování na sítu vyloučila jakoukoliv preferovanou orientaci.

Při tvorbě listu za mokra jsou používána velmi krátká vlákna. Netkaná textilie z krátkých vláken je tvořena modifikovanou papírenskou technologií. Vlákna se kontinuálně dispergují ve velkém objemu vody a zachycují se na pohybující se nekonečné

síto. Netkaná textilie vytvořená na síti se přenáší na pásy nebo plstěnce a suší se na zahřívacích bubnech (viz EPSE-4).

Spřádací vázání je postup, při kterém se vlákna i netkaná textilie současně vyrábějí přímo z polymeru. Polymer se roztaví, extruduje a zvlákní (často pomocí triboelektrických sil) na monofibrilu, která se "zklikatí" změnou jejího směru ze směru zvláknění na různé náhodné směry, a toto vlákno se uloží na pohyblivou podložku, kde vytvářejí nekonečný pás netkané textilie. Monofibrila je v tomto případě opravdu nepřerušovaná, t.j. "nekonečná". Netkané textilie zhotovované spřádacím vázáním jsou vytvářeny z mírně zkadeřených monofibril o průměru 1,5 denier nebo poněkud vyšším. Tvar průřezu vláken a rozměrová stálost tohoto tvaru jsou podobné jako u standardních textilních vláken a monofibril (viz EPSE-4). Každá výrobní linka je určena pro určitý polymer a systém spřádacího vázání (viz patent USA č. 4 163 305, autoři V. Semjonov a J. Foedrowitz, udělený 7. srpna 1979 společnosti Hoechst AG).

Netkané textilie jsou rovněž vyráběny přímo z polymeru foukáním taveniny (viz patent USA č. 3 322 607, autor S.L. Jung, udělený 30. května 1967 společnosti E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.). Tavenina PHA je protlačována otvory speciální trysky o velmi malém průměru do proudu vzduchu s velkou rychlostí, čímž se z PHA vytvářejí velmi jemná ale nepravidelná vlákna středních délek. Z těchto vláken je současně vytvářena netkaná textilie, ve které jsou vlákna spolu spojována roztavováním, a následujícím novým tuhnutím a pravděpodobně i elektrostatickými silami (viz EPSE-4). Netkaná textilie je tvořena převážně vlákny o velmi nízkém průměru.

Spojování vláken v netkané textili

Spojování jednotlivých vláken netkané textilie propůjčuje této textili pevnost a ovlivňuje i její další vlastnosti. Spojování se děje pomocí adheziv i mechanickými prostředky. Mechanickým způsobem jsou vlákna spojována tak, že se na ně působí frikčními silami. Spojení může být rovněž dosaženo chemickou reakcí, t.j. vytvářením kovalentních vazeb mezi

pojivem a vlákny (viz EPSE-4).

G. Elastomery

V jiném provedení tohoto vynálezu je plastem, který je používán ke zhotovení výrobku, elastomer. Pro účely tohoto dokumentu znamená termín "elastomer" takový materiál, který vykazuje vysoký stupeň deformace při působení napětí a jehož deformace po přerušení napětí prakticky zcela vymizí. Obecné informace o elastomerech jsou obsaženy v příručce Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2. vydání, sv. 5, str. 106 až 127 (v dalším textu EPSE-5). Elastomer podle tohoto vynálezu může být při teplotě místnosti s výhodou opakovaně protažen alespoň na dvojnásobek své původní délky a po uvolnění deformující síly se okamžitě smrští přibližně na svou původní délku. Elastomery podle tohoto vynálezu se nacházejí při teplotě nad jejich teplotou skelného přechodu T_g a v nezdeformovaném stavu jsou amorfní, což zaručuje vysoký stupeň pohyblivosti segmentů jejich řetězců. Řetězce těchto polymerů jsou pružné a intermolekulární (meziřetězové) síly jsou nízké. Elastomery podle tohoto vynálezu obsahují dostatečné množství chemických nebo fyzikálních příčných vazeb, vytvářejících souvislou síť a tím zamezujících vzájemný posun řetězců.

Termoplastické elastomery podle tohoto vynálezu jsou vícefázové systémy, ve kterých alespoň jedna z fází je měkká a kaučukovitá a druhá je pevná. U termoplastických polymerů je přechod ze zpracovatelné taveniny na tuhý kaučukovitý objekt, způsobený ochlazením, náhlý. S výhodou jsou PHA podle tohoto vynálezu, které jsou zpracovávány na elastomerní výrobky, dostatečně větvené, čímž je způsobeno, že se chovají jako termoplastické elastomery, ve kterých krystalické oblasti působí jako tvrdé segmenty a amorfní oblasti jako měkké segmenty. Termoplastické elastomery podle tohoto vynálezu mohou být zpracovávány obvyklým zařízením, jako například lisy pro injekční vstřikování.

Důležitými strukturními parametry termoplastických elastomerů jsou molekulová hmotnost, povaha tvrdých a měkkých segmentů

a poměr tvrdých segmentů k měkkým segmentům. Poměr tvrdých k měkkým segmentům ovlivňuje celkový modul elastomeru, který vzrůstá se vzrůstajícím obsahem tvrdých segmentů.

Elastomerní PHA podle tohoto vynálezu mohou být rovněž použity k přípravě polymerních směsí mísením s jinými polymery (nebo kopolymery) a případně s neelastomerními PHA, aby se zvýšila rázová pevnost a houževnatost u těchto tužších materiálů.

E. Adheziva

Podle jiného provedení tohoto vynálezu je výrobkem z plastu adhezivum. Pro účely tohoto dokumentu se termínem "adhezivum" rozumí materiál, který má schopnost spojovat dva jiné materiály. Obecná informace o adhezivech je uvedena v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, sv. 1, str. 547-577 (v dalším textu EPSE-6). V jednom z provedení tohoto vynálezu je adhezivum používáno v kapalně formě, s výhodou jako kapalina o nízké viskozitě. V kapalně formě adhezivum smáčí povrch lepeného materiálu a vyplňuje mezeru mezi lepenými povrchy. Adhezivum poté přechází do tuhého stavu buď ochlazením, odpařením rozpouštědla nebo chemickou reakcí a tím vytváří spoj, který má dostatečnou pevnost, aby odolával namáhání lepených materiálů. Výjimkou jsou přitlačná adheziva, u kterých nenastává změna fází.

Z PHA podle tohoto vynálezu mohou být vyráběna různá adheziva, včetně tavných adheziv, roztokových adheziv, disperzních adheziv a přitlačných adheziv.

1. Tavná adheziva

Pro účely tohoto dokumentu je slovním spojením "tavné adhezivum" označován termoplastický polymer nebo kopolymer (např. PHA podle tohoto vynálezu), který zahřátím přechází na kapalinu o nepříliš vysoké viskozitě a po použití zchladne a tím přejde do tuhého stavu. Obecně je molekulová hmotnost adheziva

volena tak, aby tavenina byla dostatečně tekutá a aby zároveň příslušný polymerní materiál byl v tuhé formě dostatečně pevný, aby mohl odolávat namáhání, kterému je vystavován příslušný výrobek. V důsledku termoplastických vlastností jsou PHA podle tohoto vynálezu zvláště vhodná jako tavná adheziva. Základní vlastností tavného adheziva je schopnost termoplastického materiálu téci při zahřátí nad určitou teplotu, která je dostatečně vyšší než je teplota používání příslušného výrobku. Při ochlazení tento materiál tuhne v důsledku snížení teploty pod teplotu skelného přechodu nebo krystalizace jedné z komponent. Toto ztuhnutí způsobuje, že lepený spoj má dostatečnou pevnost. V případě PHA nastává ztuhnutí krystalizací.

2. Roztoková a disperzní adheziva

Adheziva podle tohoto vynálezu mohou být používána buď ve formě roztoků ve vodě nebo v organických rozpouštědlech, nebo se může jednat o vodné disperze. Ve všech těchto případech musí být rozpouštědlo po použití odstraněno, aby dosáhlo pevné formy. Roztok nebo disperze se obvykle nanáší na jeden z povrchů, které mají být lepeny a přilepení druhého povrchu se dosáhne odpařením rozpouštědla. K tomuto účelu se často používá zahřátí. Jsou-li lepenými materiály papír nebo dřevo, konečné vysušení může být provedeno po vytvoření lepeného spoje. Sušina roztoků je obvykle 5 až 95 %, nejobvyklejší jsou hodnoty v rozmezí 20 až 50 %.

Pro účely tohoto dokumentu je termín "disperze" používán v těch případech, kdy jsou adheziva připravována pravou emulzní polymerací nebo jsou-li dispergována ve formě větších částic v nějaké nosné tekutině. Vedle ekonomických výhod je výhodou i to, že disperze o obsahu sušiny 40 až 50 % mají často nižší viskozitu než roztoky i v případech, kdy pevnými látkami jsou polymery s vysokou molekulovou hmotností (EPSE-6). Vodná disperzní adheziva podle tohoto vynálezu mohou být připravována intenzivní dispergací v přítomnosti povrchově aktivních látek, což je technologický proces, dobře známý odborníkům v příslušné

oblasti.

3. Přítlačná adheziva

Jiným typem adheziv podle tohoto vynálezu jsou přítlačná adheziva. Na rozdíl od ostatních adheziv nepodléhají přítlačná adheziva od jejich použití, až do konečného rozpojení lepeného spoje, změně fyzikálního stavu. Zůstávají stále v deformovatelném stavu a jejich schopnost spojovat lepené povrchy se mění i s poměrně malou změnou tlaku. Tato adheziva jsou při teplotě místnosti stále lepivá a silně adherují k povrchům při pouhém styku s nimi. Nejčastěji jsou přítlačná adheziva používána ve formě, kdy jsou nanesena na podložku, přičemž touto podložkou je většinou páska. Obvyklá lepicí páska se používá tak, že se její určitá délka odvine z role a páska se ručně přitiskne k lepenému povrchu. Existuje řada obvazů, které jsou na pokožku nalepeny přítlačnými adhezivy.

Hygienické potřeby pro jedno použití

Tento vynález se dále týká hygienických potřeb pro jedno použití, obsahujících PHA podle tohoto vynálezu. Takovými výrobky jsou například kompostovatelné absorpční výrobky, obsahující vrchní folii propustnou pro kapaliny, spodní folii nepropustnou pro kapaliny, zhotovenou z PHA podle tohoto vynálezu, a absorpční jádro, nacházející se mezi vrchní a spodní folií. Takovými absorpčními výrobky jsou dětské pleny, kalhotky pro dospělé, používané při inkontinenci a dámské vložky.

Dalšími hygienickými potřebami, obsahujícími PHA podle tohoto vynálezu, jsou čisticí tampony, zdravotnické potřeby pro jedno použití jako obvazy, kryty na rány, tampony na čištění ran, chirurgické pláště, chirurgické tampony a jiné výrobky pro jedno použití, užívané pro hygienické a lékařské účely jako pláště, tampony, prostěradla a ložní prádlo a pěnové polštáře do matrací.

A. Absorpční výrobky

Folie podle tohoto vynálezu, používané jako spodní, pro kapaliny nepropustné folie absorpčních výrobků, jako jsou dětské pleny pro jedno použití, mají obvykle tloušťku od 0,01 do 0,2 mm, s výhodou od 0,012 do 0,051 mm.

Obvykle je spodní folie nepropustná pro kapaliny kombinována s vrchní folií propustnou pro kapaliny a s absorpčním jádrem, nacházejícím se mezi spodní a vrchní folií. Mohou být rovněž použity elastické upevňovací prostředky. Zatímco vrchní folie, spodní folie a absorpční jádro mohou být uspořádány mnoha známými způsoby, je výhodná konstrukce dětské pleny pro jedno použití popsána v patentu USA č. 3 860 003, "Smrštivé postranní části dětské pleny pro jedno použití", autor Kenneth B. Buell, vydaném 14. ledna 1975.

Vrchní folie je s výhodou zhotovena z měkkého materiálu který nedráždí pokožku uživatele. Dále je tato vrchní folie propustná pro kapaliny, které jsou schopny přes ni rychle pronikat. Vhodné vrchní folie mohou být vyrobeny z řady materiálů, jako jsou porézní pěny, děrované folie z plastů, přírodní vlákna (např. bavlna nebo z vlna), syntetická vlákna (např. z polyesterová nebo polypropylenová vlákna) nebo z kombinací přírodních a syntetických vláken. S výhodou je vrchní folie vyrobena z hydrofóbního materiálu, který izoluje pokožku uživatele od kapalin v absorpčním jádru.

Zvláště výhodnou vrchní folií je folie zhotovená ze staplových vláken o tloušťce kolem 1,5 denier. Pro účely tohoto dokumentu jsou "staplovými vlákny" nazývána vlákna o délce alespoň 16 mm.

Existuje řada výrobních technik, vhodných pro výrobu vrchní folie. Vrchní folie může být ze tkané nebo netkané textilie, může být vyrobena spřádacím vázáním, mykáním a podobně. Preferované vrchní folie jsou vyrobeny mykáním a jsou připevněny svařováním za použití prostředků dobře známých odborníkům v příslušné oblasti. Vrchní folie má s výhodou plošnou hmotnost 18 až 25 g/m² minimální pevnost ve směru stroje za sucha 4 N/cm a pevnost za mokra alespoň 0,5 N/cm ve směru příčném na směr

stroje.

V preferovaném provedení tohoto vynálezu je vrchní folie zhotovena z PHA podle tohoto vynálezu.

Vrchní a spodní folie mohou být vzájemně připevněny jakýmkoliv vhodným způsobem. Termínem "spojeny" se rozumí takový stav, kdy vrchní a spodní folie jsou buď k sobě připojeny přímo, nebo kdy vrchní folie je ke spodní folii připevněna nepřímo připojením vrchní folie ke spojovacím součástem, které jsou připojeny na spodní folii. V preferovaném provedení jsou vrchní a spodní folie spojeny přímo na obvodu pleny pro jedno použití pomocí spojovacích prostředků jakými mohou být adhezivum nebo jakýkoliv jiný v technické praxi známý prostředek. Tak může být pro tento účel použita rovnoměrná souvislá vrstva adheziva, nebo adhezivum nanášené ve formě linií nebo bodů.

V preferovaném provedení tohoto vynálezu je adhezivem PHA podle tohoto vynálezu.

Na zadní části pleny, přiléhající k pasu uživatele jsou obvykle umístěny pásy sloužící k připojení chlopní pleny k tělu uživatele. Páskami sloužícími k upnutí chlopní pleny mohou být jakékoliv takové prostředky známé v příslušném oboru, jako například upevňovací pásy popsané v patentu USA č. 3 848 594, autor Kenneth B. Buell, vydaném 19. listopadu 1974. tyto upevňovací pásy jsou obvykle připevněny poblíž rohů pleny.

Preferované dětské pleny mají v blízkosti obvodu pleny s výhodou podél obou podélných okrajů pleny elastické elementy, které přitahují plenu k nohám uživatele. Elastické elementy jsou připevňovány k natažené pleně, takže v nenapjatém stavu je plena těmito elastickými elementy komprimována a sbalována. Elastické elementy mohou být přechovávány v napjatém stavu po dobu až dvou let. Elastické elementy mohou být nataženy a v této poloze zajištěny tak, že plena není komprimována. V jiném provedení může být elementem kontrahujícím plenu plisování, t.j. elastický element, který je připojen k pleně a nachází se v nenapjatém stavu.

Elastické elementy mohou být uspořádány nejrůznějšími způsoby. Tak například může být šířka těchto elementů od 0,25 do 25 mm nebo i více, elastické elementy mohou být upevněny ve

formě jednoduchých pruhů nebo tyto elementy mohou být umístěny pravoúhle nebo ve formě křivek. Tyto elementy mohou být k pleně připevněny jakýmkoliv známým způsobem, například mohou být připevněny působením ultrazvuku, tepelným nebo tlakovým svařováním při nejrůznějším rozložení míst svaření, nebo mohou být k pleně jednoduše přilepeny.

V preferovaném provedení tohoto vynálezu jsou elastické elementy tvořeny PHA podle tohoto vynálezu.

Mezi vrchní folií a spodní folií se nachází absorpční jádro absorpčního výrobku. Toto absorpční jádro může být vyrobeno v nejrůznějších velikostech a tvarech (například v pravoúhlém tvaru, ve tvaru hodinového skla, může mít asymetrický tvar atd.) a může být zhotoveno z velkého množství různých materiálů. Celková absorpční kapacita absorpčního jádra má však odpovídat předpokládanému zatížení při předpokládané způsobu použití absorpčního výrobku nebo pleny. Dále musí být velikost absorpčního jádra a jeho kapacity přizpůsobeny požadavkům odpovídajícím uživatelům těchto výrobků, kterými jsou osoby od malých dětí až do dospělých osob.

Dětské pleny v preferovaném provedení mají absorpční jádro tvaru hodinového skla. Absorpční jádro je s výhodou tvořeno absorpčním elementem, kterým je chomáč buničité vaty a/nebo práškovitý polymerní absorpční materiál, umístěný uvnitř absorpčního výrobku.

V preferovaném provedení tohoto vynálezu je tento absorpční polymerní materiál tvořen PHA podle tohoto vynálezu.

Jinými příklady absorpčních výrobků podle tohoto vynálezu jsou hygienické vložky, sloužící k pohlcování vaginálních výměšků jako je menstruační výměšek. Menstruační hygienické vložky jsou přidržovány v kontaktu s tělem spodním prádlem, nebo speciálními fixačními prostředky. Příklady hygienických vložek, pro které je možno snadno použít postupy podle tohoto vynálezu, jsou popsány v patentech USA č. 4 687 478 "Tvarovaná hygienická vložka s chlopněmi", autor Kees J. Van Tilburg, vydaném 18. srpna 1987 a č. 4 586 876, "Hygienická vložka", autor Kees J. Van Tilburg, vydaném 20. května 1986. Je zřejmé, že zde popsané folie z PHA podle tohoto vynálezu mohou být použity jako

nepropustná spodní folie takových hygienických vložek. Je však rovněž zřejmé, že aplikace tohoto vynálezu není omezena na žádné určité uspořádání nebo strukturu hygienické vložky.

Obecně jsou součástmi hygienických vložek pro kapaliny nepropustná spodní folie, pro kapaliny propustná vrchní folie a absorpční jádro, umístěné mezi těmito dvěma foliemi. Spodní folie je zhotovena z PHA podle tohoto vynálezu. Materiálem vrchní folie může být jakýkoliv z dříve zmíněných materiálů, vhodných pro tento účel, včetně PHA podle tohoto vynálezu.

Důležitou skutečností je, že absorpční výrobky podle tohoto vynálezu jsou biodegradovatelné a/nebo kompostovatelné větší měrou, než obvyklé absorpční materiály, zhotovené z takových materiálů jako jsou polyolefiny, (např. polyethylen, ze kterého je zhotovována spodní folie).

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyoktanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyoktanoát) se připraví shora popsaným obecným způsobem, založeným na postupu polymerace β -butyrolaktonu, popsaném v publikaci Y. Hori, M. Suzuki, T. Takahashi, A. Yomagushi a T. Nishita, *Macromolecules*, sv. 26, str. 5533 až 5534 (1993). Přečištěný [S]-3-methylpropiolakton ([S]- β -butyrolakton) (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-pentylpropiolakton (0,83 g, 5,8 mmol) se stříkačkou nadávkuje do suché skleněné ampule uzavřené septem a propláchnuté argonem. Iniciátor 1,3-dichlor-1,1,3,3-tetra-butyl-distannoxan, připravený metodou popsanou v publikaci R. Okawara a M. Wada, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 81-88 (1963) a sušený přes noc za vakua, byl rozpuštěn v suchém toluenu a na roztok o koncentraci 0,18 mol/l. 0,65 ml tohoto roztoku (0,12 mmol distannoxanu) bylo pomocí injekční stříkačky přidáno

do zkumavky. Krouživým pohybem ampule se její obsah promíchal a poté byla zahřívána ponořením její spodní části po dobu 4 h do olejové lázně, zahřáté na 100 °C. V důsledku reakce probíhající v ampuli se její obsah stával viskózním. Poté byla ampule vyjmuta z lázně a ponechána vychladnout na teplotu místnosti. Vzniklá pevná látka byla rozpuštěna v chloroformu a přečištěna přesrážením do směsi hexanu a éteru, odfiltrována a vysušena za vakua. Obsah komonomeru v kopolymeru byl stanoven pomocí ^1H -NMR spektroskopie a bylo zjištěno že je stejný jako obsah komonomeru ve výchozí reakční směsi (95:5). Molekulová hmotnost byla stanovena pomocí gelové chromatografie za užití chloroformu jako mobilní fáze. Pro kalibraci byly použity polystyrenové standardy s úzkou distribucí molekulových hmotností.

Příklad 2

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxynonanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxynonanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-hexylpropiolakton (0,91 g, 5,8 mmol).

Příklad 3

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyheptanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyheptanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-butylpropiolakton (0,91 g, 5,8 mmol).

Příklad 4

Poly(3-hydroxyvalerát-co-3-hydroxyoktanoát)

Poly(3-hydroxyvalerát-co-3-hydroxyoktanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-ethylpropiolakton (9,50 g, 94,9 mmol) a [S]-3-butylpropiolakton (0,71 g, 5,0 mmol).

Příklad 5

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxydekanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxydekanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-heptylpropiolakton (0,99 g, 5,8 mmol).

Příklad 6

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxydokosanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxydokosanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-hexadecylpropiolakton (1,96 g, 5,8 mmol).

Příklad 7

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxydekanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxydekanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol) a [S]-3-tridecylpropiolakton (1,48 g, 5,8 mmol).

Příklad 8

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxyvalerát-*co*-3-hydroxyoktanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxyvalerát-*co*-3-hydroxyoktanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (7,20 g, 83,6 mmol), [S]-3-ethylpropiolakton (1,14 g, 11,4 mmol) a [S]-3-pentylpropiolakton (0,71 g, 5,0 mmol).

Příklad 9

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxyoktanoát-*co*-3-hydroxydekanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-*co*-3-hydroxyoktanoát-*co*-3-hydroxydekanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (9,50 g, 110 mmol), [S]-3-pentylpropiolakton (0,41 g, 2,9 mmol) a [S]-3-heptylpropiolakton (0,50 g, 2,9 mmol).

Příklad 10

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát-co-3-hydroxydekanoát)

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát-co-3-hydroxydekanoát) byl připraven postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako monomery ve výchozí polymerační směsi byly použity [S]-3-methylpropiolakton (7,20 g, 83,6 mmol), [S]-3-pentylpropiolakton (0,36 g, 2,5 mmol) a [S]-3-heptylpropiolakton (0,43 g, 2,5 mmol).

Příklad 11

Kompostovatelná jednovrstvá folie

Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyoktanoát) (PHB-O) o složení 5 mol% oktanoátu, 95 mol% butyrátu se uvede do jednošnekového extrudéru (Rheomix, typ 202) s průměrem šneku 1,9 cm. Použije se kuželovitý šnek s poměrem délky k průměru 20:1 a kompresním poměrem 3:1. Teploty obou vyhřívacích oblastí zásobníku extrudéru jsou o 25 °C vyšší než je teplota tání použitého PHB-O. Extrudér je vybaven hubicí o šířce 15,2 cm s mezerou 1 mm. Hubice je udržována při teplotě 20 °C nad teplotou tání PHB-O. Kopolymer je v extrudéru roztaven a vytlačován do hubice při rychlosti otáčení šneku 30 ot./min. Kopolymer vytlačený z hubice je navíjen navíjecím systémem (Postex) takovou rychlostí, která umožňuje krystalizaci polymeru před navinutím folie z něj vyrobené. Šířka této folie je asi 10 cm a její tloušťka asi 0,05 mm.

Příklad 12

Kompostovatelná jednovrstvá folie

Folie z PHB-O (95:5) jsou připravovány tavením tohoto

materiálu mezi teflonovými foliemi v lisu (Carver Press, Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls, WI) při teplotě o 20 °C vyšší, než je teplota tání tohoto materiálu. Tlak v lisu je nastaven tak, aby vznikla folie o tloušťce asi 0,25 mm. Folie jsou potom chlazeny na teplotu místnosti umístěním formy mezi velké (5 kg) aluminiové desky a ponecháním ochladit na teplotu místnosti.

Příklad 13

Kompostovatelná vícevrstvá folie

Folie z PHB-O (95:5) a z PHB-O (50:50) jsou připraveny způsobem popsáním v příkladu 11. Mezi dvě takové folie se vloží folie polymeru, který se vyznačuje dobrou propustností pro kyslík, avšak špatnou rozpustností pro vodní páru nebo folie z vodorozpustného polymeru jako je polyvinylalkohol (PVA). Folie se umístí do lisu v následujícím pořadí: PHB-O (95:5), PHB-O (50:50), PVA, PHB-O (50:50), PHB-O (95:5). Materiál se poté lisuje při teplotě, která je o 5 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O (50:50), která je však nižší než teplota tání PHB-O (95:5). Po stlačení silou 10 kN po dobu 30 min., je tlak uvolněn a vyrobená folie je ponechána zchladnout na teplotu místnosti.

Příklad 14

Kompostovatelná dětská plena pro jedno použití

Kompostovatelná dětská plena pro jedno použití je vyráběna následujícím dále popsáním způsobem. Uvedené rozměry se týkají pleny pro dítě o hmotnosti 6 až 10 kg. Tyto rozměry mohou být modifikovány tak, aby pleny mohly být používány pro děti o jiných hmotnostech, nebo pro dospělé trpící inkontinencí.

1. Použije se spodní folie o tloušťce 0,020 až 0,038 mm vyrobená z kopolymeru 3-hydroxybutyrátu s 3-hydroxyoktanoátem,

obsahujícího tyto monomery v poměru 92:8 (připraveného postupem popsaným v příkladu 1), o délce 50,2 cm a o šířce na obou koncích 33 cm. Folie se směrem ke středu zužuje tak, že její šířka je ve středu folie 28,5 cm.

2. Použije se vrchní folie, vyrobená z netkané textilie z mykaných a tepelně spojovaných polypropylenových vláken (polypropylen typ Herkules 151) o délce 50,2 cm a o šířce na obou koncích 33 cm. Folie se směrem ke středu zužuje tak, že její šířka je ve středu folie 28,5 cm.

3. Kalandrované absorpční jádro obsahuje 28,6 g celulózové dřevné buničiny a 4,9 g gelového absorpčního materiálu ve formě prášku (komerční polyakrylát, vyráběný firmou Nippon Shokubai), a jeho tloušťka je 8,4 mm. Délka je 44,5 cm, šířka na obou koncích 28,6 cm, Jádro se zužuje směrem ke středu tak, že šířka ve středu je 10,2 cm.

4. Součástí pleny jsou čtyři pružné pásy (dva na každé straně), sloužící k jejímu připevnění k nohám, které mají v relaxovaném stavu šířku 4,77 mm, délku 370 mm a tloušťku 0,178 mm.

Plena je vyrobena standardním způsobem, t.j. umístěním materiálu absorpčního jádra přikrytého vrchní folií na spodní folii a slepením.

Zmíněné pružné pásy (označované podle jejich polohy vzhledem k absorpčnímu jádru jako "vnitřní" a "vnější") se natáhnou na délku 50,2 cm a umístí se mezi vrchní a spodní folii v okrajové části každé z podélných stran jádra (na každé straně 2 pásy). Vnitřní pásy jsou umístěny asi 55 mm od hrany jádra v jeho nejúžším místě (měřeno od vnitřního okraje pružného pásu). Tím je podél každé ze stran pleny vytvořena oblast oddělující vnitřní elastický pás od zakřivené hrany jádra, tvořená elastickým materiálem vrchní a spodní folie. Vnitřní pásy jsou přilepeny po celé své délce v napjatém stavu. Vnější pásy jsou vzdáleny 13 mm od vnitřních pásů a jsou rovněž přilepeny po celé své délce v napjatém stavu. Ohebné vrchní a spodní folie jsou stahovány připevněnými pásy a tím činí strany pleny pružnými.

Příklad 15

Kompostovatelné lehké kalhotky používané při inkontinenci

Kompostovatelné lehké kalhotky používané při inkontinenci jsou vhodné pro použití v období mezi menstruacemi a obsahují polštářek o ploše 117 cm^2 , tvořený 3,0 g buničiny a 1,0 g absorpčního gelového práškovitého materiálu (komerčně dostupný polyakrylát od firmy Nippon Shokubai) a umístěný mezi porézní vrchní folií podle patentu USA č. 4 463 045 a spodní folií o tloušťce 0,03 zhotovenou z kopolymeru 3-hydroxybutyrátu a 3-hydroxyoktanoátu, v poměru 92:8, připraveného postupem uvedeným v příkladu 1.

Příklad 16

Kompostovatelná hygienická vložka

Hygienická menstruační vložka se dvěma chlopněmi vyčnívajícími z jejího absorpčního jádra je zhotovována za použití polštářku uvedeného v příkladu 15 (plocha 117 cm^2 , 8,5 g buničiny) a její tvar je popsán v patentu USA č. 4 687 478, autor Van Tillburg, vydaném 18. srpna 1987. Pro zhotovení spodní a vrchní folie jsou použity materiály, popsané v příkladu 15.

Příklad 17

Kompostovatelná plena na jedno použití

Plena popsaná v příkladu 14 je modifikována nahrazením spodní folie spodní folií o tloušťce 0,020 až 0,038 mm, zhotovenou z kopolymeru 3-hydroxybutyrátu a 3-hydroxydekanoátu, v poměru 92:8, připraveného postupem uvedeným v příkladu 5.

Příklad 18

Kompostovatelný list

Způsob výroby folie, popsany v příkladu 11, se modifikuje tak, že se hubice extrudéru nahradí hubicí se štěrbinou asi 0,25 cm a šíří 15 cm. Odebírání listu po extruzi je prováděno tak, že list vystupující z extrudéru je zaváděn mezi dva válce s opačným smyslem otáčení. Takto získaný pás je řezán na kusy dlouhé 32 cm. Jsou získávány listy o šířce asi 13 cm a tloušťce 0,18 cm.

Příklad 19

Kompostovatelné vlákno

Kompostovatelná PHB-O kompozice sestávající z 5 mol% oktanoátu a 95 mol% butyrátu se uvádí do extrudéru s jedním šnekem (Rheomix typ 202) s průměrem šneku 1,9 cm. Poměr délky k průměru kuželovitého šneku je 20:1 a použitý kompresní poměr je 3:1. Teplota zahřívacích oblastí zásobníku extrudéru je o 25 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O. Extrudér je vybaven hubicí s 5 otvory o průměru 500 mm. Hubice extrudéru je udržována při teplotě o 20 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O. Polymer je v extrudéru roztaven a je vytlačován do hubice extrudéru. Šnek extrudéru se otáčí rychlostí 30 ot/min. Polymer je vytlačován hubicí a vlákna z roztaveného polymeru jsou vedena oblastí, ve které procházejí rychle proudícím vzduchem, takže dochází k jejich protažení a ke zmenšení jejich průměru přibližně o jednu pětinu průměru otvorů v hubici (ca 100 mm). Vlákna jsou ukládána na podložku z papírové lepenky. Získaná vlákna mají širokou distribuci délek a jejich délky se navzájem liší až o několik cm. Většina vláken (více než 50 %) má délku v rozmezí 1,3 až 15 cm.

Příklad 20

Kompostovatelná tuhá pěna

40 g PHB-O obsahujícího 5 mol% oktanoátu a 95 mol% butyrátu a 4 g obvyklého zpěňovacího činidla p,p'-oxy-bis-benzensulfonhydrazidu se vloží do mísicí komory mísiče tavenin Rheomix typ 600, opatřeného válcovitými mísicími elementy. Teplota mísicí komory se nastaví na hodnotu, která je vyšší než je teplota tání PHB-O, avšak nižší než rozkladná teplota zpěňovacího činidla (158 °C). Po desetiminutovém míchání rychlostí 60 ot/min. se směs převede na zahřívanou hliníkovou pánev a rozprostře se tak, že vytváří vrstvu o tloušťce asi 0,5 cm. Pánev s kopolymerem se potom vloží do pece (National Appliance Company, typ 5830) a zahřeje se znovu na teplotu tání PHB-O a udržuje se při této teplotě tak dlouho, až kopolymer zcela přejde do roztaveného stavu (asi 5 min.). Teplota pece se potom zvýší na 160 °C, což je teplota, při které dochází k rozkladu zpěňovacího činidla a proběhne napětění kopolymeru. Získaná pěna se vyjme z pece a vloží se do jiné pece, temperované na teplotu, při které probíhá maximální rychlostí krystalizace PHB-O (asi 80 °C). Při této teplotě se kopolymer ponechá po dobu 6 hodin.

Příklad 21

Kompostovatelná pružná pěna

Použije se postup popsáný v příkladu 20 s tím rozdílem, že je použito 40 g téhož kopolymeru, ve kterém je však molární poměr butyrátu k oktanoátu 40:60 (PHB-O 40:60).

Příklad 22

Kompostovatelný lisovaný výrobek

Pomocí přístroje Mini Max Molder, typ CS-183 se připraví výrobky zhotovované injekčním vstřikováním. Teplota rotoru a statorové komory je udržována na konstantní hodnotě, která je o 20 °C vyšší, než teplota tání použitého polyhydroxyalkanoátu. Do statorové komory se plní asi 0,5 g PHB-O (95:5), který se během 3 minut roztaví. Roztavený kopolymer je radiálně zamíchán pětkrát opakovaným zvednutím a spouštěním hrotu rotoru. Na formu ve tvaru číslice osm je nanesen tenký povlak silikonového separačního činidla. Forma je umístěna na dopravníkový kotouč přístroje Mini Max Molder a hrotem rotoru je do ní vstříknut roztavený polymer. Získá se výlisek ve tvaru číslice osm o tloušťce 0,76 mm, délce 25,4 mm a o šířce 3,2 mm ve středu výlisku a 6,4 mm na jeho koncích, který je vhodný k měření mechanických vlastností.

Příklad 23

Kompostovatelná netkaná textilie

Kompostovatelná PHB-O kompozice sestávající z 2 mol% oktanoátu a 98 mol% butyrátu se uvádí do extrudéru s jedním šnekem (Rheomix typ 202, výrobce firma Paramus, NJ) s průměrem šneku 1,9 cm. Poměr délky k průměru kuželovitého šneku je 20:1 a použitý kompresní poměr je 3:1. Teplota zahřívacích oblastí zásobníku extrudéru je o 25 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O. Extrudér je vybaven hubicí s 5 otvory o průměru 500 mm. Hubice extrudéru je udržována při teplotě o 20 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O. Polymer je v extrudéru roztaven a je vytlačován do hubice extrudéru. Šnek extrudéru se otáčí rychlostí 30 ot/min. Polymer je vytlačován hubicí a vlákna z roztaveného polymeru jsou vedena oblastí, ve které procházejí rychle proudícím vzduchem takže dochází k jejich protažení a ke

zmenšení jejich průměru přibližně o jednu pětinu průměru otvorů v hubici (ca 100 mm). Vlákná jsou ukládána na podložku z papírové lepenky tak dlouho, až se vytvoří vrstva o tloušťce asi 0,5 cm. Délka většiny vláken (více než 50 %) je v rozmezí 1,3 až 15 cm. Takto získaná vrstva se vloží do lisu Carver Press (Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls, WI) a lisuje se působením síly 5.kN po dobu 10 min. při teplotě o 5 °C nižší, než je teplota tání PHB-O. Z lisu se vyjme list netkané textilie.

Příklad 24

Kompostovatelný elastomer

Folie z PHB-O (70:30) se zhotoví roztavením tohoto materiálu mezi teflonovými foliemi a jeho zahřátím na teplotu o 20 °C vyšší než je teplota tání tohoto materiálu. Použije se takového tlaku, aby vznikly folie o tloušťce asi 0,5 mm. Folie se potom ochladí na teplotu místnosti uložením formy mezi velké (5 kg) hliníkové desky. Po dvoudenním stání za normální teploty se se folie nařezou na pásy dlouhé 10 cm a široké 1 cm. Tyto pásy se potom upnou do univerzálního zkušebního přístroje Instron (typ 1122, Canton, MA) a protahují se rychlostí 2,54 cm/min tak dlouho, až se dosáhne protažení rovného 300 % původní délky. Folie jsou udržovány v protaženém stavu po dobu dvou dní, během kterých dojde ke krystalizaci. Poté co se tyto vzorky materiálu vyjmou z přístroje Instron, mají schopnost se po dalším protažení vracet na svou dřívější délku (na délku získanou protažením v přístroji Instron).

Příklad 25

Kompostovatelné adhezivum

Kopolymer PHB-O (50:50) může být dále popsán způsobem používán jako tavné adhezivum: Asi 1 g PHB-O (50:50) se umístí

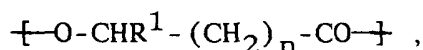
mezi dvě polymerní folie jako jsou folie z poly(vinylalkoholu) (PVA) nebo z poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB), nebo z jiného PHA, který má teplotu tání alespoň o 10 °C vyšší než je teplota tání PHB-O (50:50). Tento systém polymerních filmů a adheziva se vloží do lisu Carver Press (Fred S. Carver Inc., Menominee Falls, WI) a poté se provede lisování při teplotě o 5 °C vyšší, než je teplota tání PHB-O (50:50). Po lisování silou 10 kN se tlak uvolní a systém slepených polymerních folií se ponechá vychladnout na teplotu místnosti

Všechny shora zmíněné publikace jsou v tomto dokumentu uvedeny jako odkazy.

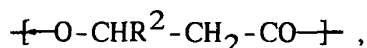
Příklady a provedení vynálezu, které jsou uvedeny v tomto dokumentu, slouží pouze pro ilustraci. Různé modifikace nebo obměny, které na jejich základě může odborník v příslušné oblasti odvodit, spadají do oblasti a předmětu tohoto vynálezu, definovaného následujícími patentovými nároky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Výrobek z plastu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje biodegradovatelný kopolymer, tvořený alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, z nichž první má obecný vzorec



kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, druhá má obecný vzorec



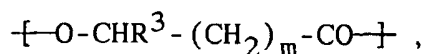
kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, přičemž tento kopolymer obsahuje alespoň 50 % zmíněných prvních monomerních jednotek.

2. Výrobek z plastu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tímto výrobkem z plastu je folie, list, vlákno, výlisek, netkaná textilie, elastomer nebo adhezivum a že s výhodou je tímto výrobkem folie.

3. Výrobek z plastu podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že R^1 je methyl nebo ethyl a n je 1.

4. Výrobek z plastu podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že R^1 je H a n je 2.

5. Výrobek z plastu podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný kopolymer obsahuje další jednu náhodně se opakující monomerní jednotku nebo více náhodně se opakujících monomerních jednotek obecného vzorce

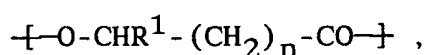


kde R^3 je H nebo alkyl či alkenyl $C_1\text{--}C_{19}$ a m je 1 nebo 2, a že

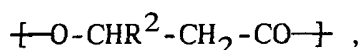
tyto další náhodně se opakující monomerní jednotky jsou odlišné od zmíněné první monomerní jednotky a od zmíněné druhé monomerní jednotky.

6. Absorpční výrobek v y z n a č u j í c í s e t í m, že se skládá z

- a) vrchní folie propustné pro kapaliny,
- b) spodní folie nepropustné pro kapaliny, obsahující biodegradovatelný kopolymer, který je tvořen alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, přičemž první z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec



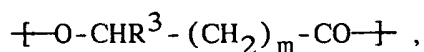
kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, a druhá z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec



kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, a obsah prvních monomerních jednotek v tomto kopolymeru je alespoň 50 %, a z

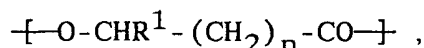
- c) absorpčního jádra nacházejícího se mezi zmíněnou vrchní folií a zmíněnou spodní folií.

7. Absorpční výrobek podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný biodegradovatelný kopolymer obsahuje další jednu náhodně se opakující monomerní jednotku nebo více náhodně se opakujících monomerních jednotek obecného vzorce

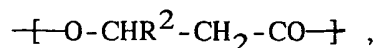


kde R^3 je H nebo alkyl či alkenyl $C_1\text{--}C_{19}$ a m je 1 nebo 2, přičemž tyto další náhodně se opakující monomerní jednotky jsou odlišné od zmíněné první a od zmíněné druhé monomerní jednotky, a tímto absorpčním výrobkem je s výhodou dětská plena na jedno použití, hygienická vložka nebo kalhotky používané při inkontinenci.

8. Absorpční výrobek podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná pro kapalinu propustná vrchní folie obsahuje biodegradovatelný kopolymer, který je tvořen alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, přičemž první z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec

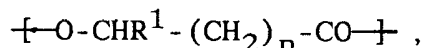


kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, a druhá z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec

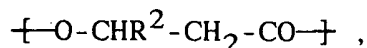


kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, přičemž tento kopolymer obsahuje alespoň 50 % zmíněných prvních monomerních jednotek.

9. Absorpční výrobek podle nároku 6, jehož součástí je dále dále jeden pružný element nebo více pružných elementů, nacházejících se poblíž okraje zmíněné dětské pleny, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tyto pružné elementy obsahují biodegradovatelný kopolymer, který je tvořen alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, přičemž první z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec



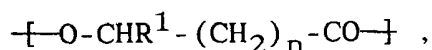
kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, a druhá z těchto monomerních jednotek má obecný vzorec



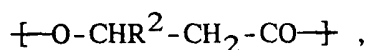
kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, přičemž tento kopolymer obsahuje alespoň 50 % zmíněných prvních monomerních jednotek.

10. Biodegradovatelný kopolymer, který je tvořen alespoň dvěma náhodně se opakujícími monomerními jednotkami, v y z n a č u -

j í c í s e t í m, že prvá z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec

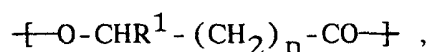


kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, a druhá má obecný vzorec

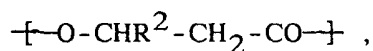


ve kterém v případě, že R^1 je methyl nebo ethyl a n je 1, je R^2 alkyl nebo alkenyl $C_{12}\text{--}C_{19}$, v případě, že R^1 je methyl nebo ethyl a n je 2, je R^2 alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, a případě, že R^1 je H a n je 1 nebo 2, R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, přičemž obsah zmíněných prvních monomerních jednotek v tomto kopolymeru je alespoň 50 %.

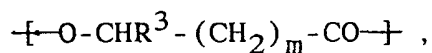
11. Biodegradovatelný kopolymer obsahující alespoň tři náhodně se opakující monomerní jednotky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prvá z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec



kde R^1 je H, methyl nebo ethyl a n je 1 nebo 2, druhá z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec



kde R^2 je alkyl nebo alkenyl $C_4\text{--}C_{19}$, a třetí z těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek má obecný vzorec



kde R^3 je H nebo alkyl či alkenyl $C_1\text{--}C_{19}$ a m je 1 nebo 2, přičemž alespoň 50 % těchto náhodně se opakujících monomerních jednotek jsou zmíněné prvé monomerní jednotky, a zmíněné třetí

monomerní jednotky jsou odlišné od zmíněných prvních monomerních jednotek a od zmíněných druhých monomerních jednotek.

12. Pytel, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je zhotoven z folie podle kteréhokoliv z nároků 2 až 4.

13. Smrštiteľný obal, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je zhotoven z folie podle kteréhokoliv z nároků 2 až 4.