



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 171 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 02046
(22) A bejelentés napja: 1995. 01. 13.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/189,029 1994. 01. 28. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 95/00569
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/20615

(51) Int. Cl.⁶

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

(40) A közzététel napja: 1997. 04. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 10. 28.

(72) Feltaláló:
Noda, Isao, Fairfield, Ohio (US)

(73) Szabadalmas:
The Procter & Gamble Company, Cincinnati,
Ohio (US)

(74) Képvisező:
S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54) Biológiailag lebontható 3-hidroxi-hexanoát kopolimerek, ezeket tartalmazó műanyag cikkek és abszorbens cikkek

KIVONAT

A találmány olyan biológiailag lebontható kopolimerre vonatkozik, amely legalább 50 mol% (a) általános képletű monomerből – a képletben R¹ hidrogénatom vagy két szénatomos alkilcsoport, n 1 vagy 2 – és (b) képletű monomerből épül fel.

A találmány vonatkozik a kopolimert tartalmazó műanyag cikkekre, továbbá az abszorbens cikkekre is.

HU 215 171 B

A találmány tárgyát biológiailag lebontó 3-hidroxi-hexanoát-kopolimerek, ezeket tartalmazó műanyag cikkek és abszorbens cikkek képezik.

A polimereket különböző műanyag cikkekben, így fóliákban, lapokban, szálas anyagokban, habokban, sajtolott cikkekben, ragasztókban és számos más, speciális termékekben használják fel. A csomagolás, mezőgazdaság, háztartás és személyes testápolási termékek területén alkalmazva a polimerek felhasználási időszaka általában rövid (kevesebb, mint 12 hónap). Például élelmiszerek csomagolásánál a polimerek védőbevonat szerepét töltik be, és ezeket azonnal eldobják, miután a csomag tartalmát elfogyasztották. A háztartási termékeket, így a tisztítószeres flakonjait és a pelenkákat a termék felhasználása után azonnal eldobják.

Ezeknek a műanyagoknak túlnyomó többsége a szilárd hulladékokba kerül, gyors elenyésztésre szánva azokat, és az ezekkel megtöltött területekre növekvő környezeti terhelést jelentve. Történetek ugyan erőfeszítések az újrahasznosításra, de a polimerek jellege és előállítási módjuk korlátozza a lehetséges újrafelhasználási lehetőségeket. Még a tiszta polimerek ismételt feldolgozása is az anyag bomlását eredményezi, és ennek következtében gyenge mechanikai tulajdonságokat. A kémiailag hasonló műanyagok (például a tejeszacskóhoz és bevásárló táskákhoz használt, különböző molekulatömegű polietilének) eltérő minőségük következtében összekeverés után feldolgozási problémákat okozhatnak, és ezek a regenerált anyagok gyengébb minőségűvé, esetleg használhatatlanná teszik.

Az abszorbens cikkek, így a pelenkák, egészségügyi betétek, nadrágbélések és hasonlóak a műanyagok számos különböző típusát magukba foglalják. Ezekben az esetekben az újrafeldolgozás kiváltképpen költséges, a különböző komponensek szétválasztásának nehézsége miatt. Az ilyen típusú eldobható (egyszer használatos) termékek általában tartalmaznak egyfajta folyadékáteresztő fedőlapanyagot, egy abszorbens magot és egy folyadék át nem eresztő hátlapanyagot. Ez ideig az ilyen abszorbens szerkezeteket úgy állították elő, hogy például szövött, nem szövött vagy pórusos formázottfólia polietilén vagy polipropilén anyagokból készült fedőlapanyagokat használtak. A hátlapanyagok általában flexibilis (hajlékony) polietilén lapokból állnak. Az abszorbens mag anyagai általában facellulóz szájak vagy facellulóz szájak kombinálva abszorbens gélképző anyagokkal. Ezek a termékek ugyan nagyrészt olyan anyagokat tartalmaznak, amelyek végül is várhatóan lebomlanak, és bár az ilyen típusú termékek csak igen kis százalékban járulnak hozzá az évente a fogyasztók által termelt összes szilárd hulladékhoz, mégis folyamatos az igény arra, hogy ezeket az eldobható termékeket olyan anyagokból szerkesszék meg, amelyek komposztálhatók.

Egy hagyományos eldobható abszorbens termék már nagyrészt komposztálható. Egy tipikus eldobható pelenka például körülbelül 80 tömeg%-ban komposztálható anyagokból áll, például facellulóz szájakból és hasonlókból. A komposztáló eljárásban a szennyezett eldobható abszorbens cikkeket feldarabolják, és szerves hulladékkal összekeverik, mielőtt komposztálnák. Mi-

után a komposztálás befejeződött, a nem komposztálható részeket elkülönítik. Ily módon még a mostani abszorbens cikkek is sikeresen feldolgozhatók ipari komposztáló berendezésekben.

5 Fennáll azonban az igény arra, hogy az eldobható abszorbens cikkekben csökkentsék a nem komposztálható anyagokat. Kiváltképpen fennáll az igény arra, hogy az abszorbens cikkekben a polietilén hátlapokat komposztálható anyagból készült, folyadékot át nem eresztő fóliákkal helyettesítsék, mivel a hátlap a hagyományos eldobható abszorbens cikkek nem komposztálható komponenseinek tipikusan egyik főrészt képezi.

10 Az abszorbens cikkekhez hátlapokként alkalmazott fóliáknak azonkívül, hogy komposztálhatónak kell lenni, számos más minőségi követelménynek is eleget kell tenni. Így például a gyantáknak hőre lágyulóknak kell lenni, hogy a hagyományos fóliafeldolgozási módszerek alkalmazhatók legyenek. Ezek a módszerek magukba foglalják az egy rétegszerkezetű öntött fólia és fűvott fólia extrudálását, és a több rétegszerkezetű öntött és fűvott fólia koextrudálását. Más módszerek magukba foglalják egy anyag extrudálását bevonatként egy komposztálható szubsztrátum, így egy másik fólia, egy nem szövött anyag vagy egy papírszalag egyik vagy mindkét

25 felére. Még egyéb tulajdonságok is alapvetőek azokban a termékátalakító műveletekben, amelyekben a fóliákat abszorbens cikkek előállítására használják. Olyan tulajdonságok, mint a szakítószilárdság, szakítási modulus, tépési szilárdság és a hőre lágyulási pont, nagymértékben meghatározzák, hogy egy fólia mennyire jól konvertálható.

A fenti tulajdonságokon kívül még más tulajdonságoknak is meg kell felelni az abszorbens cikk végső felhasználója kívánságainak. A fólia olyan tulajdonságai, mint az ütő-hajlító szilárdság, az átütési szilárdság és a nedvességáteresztő képesség, igen fontosak, mivel ezek befolyásolják az abszorbens cikk tartósságát és biztonságát viselés közben.

40 Ha egyszer az abszorbens cikket eldobják, és bekerül egy komposztáló folyamatba, akkor más tulajdonságok lesznek fontosak. Tekintet nélkül arra, hogy a beérkező hulladék előre aprítva van vagy nem, lényeges, hogy a fólia vagy a nagy fóliadarabok a komposztálás kezdeti szakaszában alá legyenek vetve egy kezdeti aprításnak, sokkal kisebb részekké. Máskülönben a fóliák vagy a nagy fóliadarabok kiválhatnak a komposztáramból, és soha nem képezhetik a végső komposzt részét.

50 A múltban tanulmányozták már különböző polihidroxi-alkanoátok biológiai lebonthatóságát és fizikai tulajdonságait. A polihidroxi-alkanoátok poliészter-vegyületek, amelyeket különböző mikroorganizmusok, így baktériumok és algák termelnek. A polihidroxi-alkanoátok ugyan általános érdeklődésre tartanak számot biológiai lebonthatóságuk miatt, de tényleges felhasználásukat műanyagokként akadályozza termikus instabilitásuk. Így például a poli(3-hidroxi-butirát) (PHB) természetes energiatároló terméke a baktériumoknak és algáknak, és a sejt-citoplazmában, külön granulátumokban van jelen. Más, biológiai úton szintetizált polime-

rektól, így a proteinektől és poliszacharidoktól eltérően a PHB hőre lágyuló anyag, amely nagy mértékben kristályos és 180 °C körüli, jól definiált olvadáspontja van. Sajnos a PHB magasabb hőmérsékleten instabillá válik, és az olvadási hőmérsékletéhez közel elbomlik. Ennek a termikus instabilitásnak a következtében a PHB ipari alkalmazása igen korlátozott.

Ezért a kutatók tanulmányoztak más polihidroxi-alkanoátokat, így a poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxi-valerát)]-ot (PHBV), abban a reményben, hogy felfedeznek olyan polihidroxi-alkanoátokat, amelyek a gyakorlati alkalmazásokhoz elegendő termikus stabilitással és más megfelelő kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Sajnos az olyan polihidroxi-alkanoátok, mint a PHB és a PHBV nehezen dolgozható fel hátlapként alkalmazható megfelelő fóliákká. Amint azt már említettük, a PHB termikus instabilitása az ilyen feldolgozást csaknem lehetetlenné teszi. Továbbá, a PHB és PHBV lassú kristályosodása és folyási tulajdonságai megnehezítik a fólia feldolgozását. A PHB homopolimert és a PHBV kopolimereket a 4393 167 és 4880 592 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismertette. A PHBV kopolimerek a kereskedelemben az Imperial Chemical Industries cégénél, BIOPOL márkanéven kaphatók. A PHBV kopolimereket általában körülbelül 5–körülbelül 24 mol% valerát-tartalommal állítják elő. A növekvő valerát-tartalom csökkenti a polimer olvadási hőmérsékletét, kristályosságát és merevségét. A BIOPOL-technológia áttekintését adja a „Business 2000+” (1990, télen).

A lassú kristályosodás következtében egy PHBV-ből előállított fólia önmagához ragad, még lehűlés után is; a PHBV egy lényeges hányada amorf marad, és hosszú ideig ragadós. Az extrudált fólia készítésénél, ahol a fóliát hűtőhengereken azonnal lehűtik, amikor az a sajtolószerszámot elhagyta, a megolvadt PHBV gyakran a hengerekhez ragad, korlátozva a sebességet, amellyel a fólia feldolgozható, sőt megakadályozza a fólia leválasztását. A fűvott fóliákban a PHBV maradék ragacsossága azt idézi elő, hogy a henger alakú fólia önmagához ragad, miután lehűtötték, és feltekeréselésekor összeesik.

A 4880 592 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti egy módszert egyrétegű PHBV fólia előállítására, pelenkák hátlapjaként való alkalmazásra, a PHBV-t két réteg eldobásra szánt polimer, például poliolefin között koextrudálva, a többrétegű fóliát megfeszítve és megnyújtva, majd a poliolefin rétegeket eltávolítva, miután a PHBV-nek volt ideje kristályosodni. A visszamaradt PHBV fóliát ezután laminálják vízzeloldható fóliákká vagy vízben oldhatatlan fóliákká, így poli(vinilidén-klorid) vagy más poliolefin fóliákká. Sajnos, ezek a drasztikus és hosszadalmas feldolgozási műveletek szükségesek ahhoz, hogy megkíséreljék elkerülni a PHBV-nak fóliává történő feldolgozásával járó nehézségeket.

Az EP-A-0 533 144 számú leírás olyan kopolimereket ismerteti, amelyek legalább 3-hidroxi-butirát és 3-hidroxi-hexanoát monomeregekből állnak, és a kopolimerek biológiailag lebontható műanyag termé-

kek előállításához alkalmasak. A leírás kitanítása szerint a kopolimernek 3-hidroxi-butirátot (3-HB) kell tartalmaznia.

Hasonló megoldásra vonatkozik az EP-A-0 069 497 számú leírás is, amely 3-HB monomert és egyéb hidroxisav monomert tartalmazó kopolimereket ismerteti.

Továbbra is igény van olyan műanyag cikkekre, amelyek biológiailag lebonthatók, és újra hasznosíthatók más termék, így termőtalaj létrehozására komposztálással. Ennek érdekében szükség van olyan kopolimerre, amely könnyen feldolgozható eldobható termékekben használható műanyag cikkeké.

Találmányunk célja biológiailag lebontható, polihidroxi-alkanoát kopolimer és ezeket tartalmazó műanyag cikkek létrehozása. A találmány további célja biológiailag lebontható, polihidroxi-alkanoát kopolimer tartalmazó fóliát magába foglaló, eldobható egészségügyi ruhadarabok előállítása.

A találmány tárgyát biológiailag lebontható új polihidroxi-alkanoát kopolimerek képezik, amelyek legalább két, találmányra ismétlődő monomeregységet tartalmaznak.

A találmány tárgyát képezik továbbá műanyag cikkek, amelyek egy biológiailag lebontható kopolimert tartalmaznak, s a kopolimer legalább két, találmányra ismétlődő monomeregységet tartalmaz, ezek közül az első monomeregység szerkezete az a általános képletű csoportnak felel meg, amelyben R¹ hidrogénatom vagy 1 szénatomos alkilcsoport és n értéke 1 vagy 2; és a második monomeregység a b képletű csoport; és a találmányra ismétlődő monomeregységeknek legalább 50%-a az első monomeregység szerkezetével rendelkezik. Ezek a műanyagcikkek lehetnek fóliák, lapok, szálak, habok, sajtolt cikkek, nem szövött anyagok, elasztomerek és ragasztók.

A találmány tárgyát képezik továbbá abszorbens cikkek, amelyek tartalmaznak egy folyadékáteresztő fedőlapot, egy biológiailag lebontható, folyadékot át nem eresztő hátlapot, amely egy biológiailag lebontható polihidroxi-alkanoátból álló fólia, és egy abszorbens magot, amely a fedőlap és a hátlap között helyezkedik el.

A jelen találmány kielégíti az igényt biológiailag lebontható kopolimerek iránt, amelyek könnyen feldolgozható műanyag cikkeké. A találmány kielégíti továbbá az igényt biológiailag fokozottan lebontható és/vagy komposztálható, eldobható műanyag cikkek iránt.

A leírásban az „ASTM” rövidítés jelentése „American Society for Testing and Materials”.

A leírásban a „tartalmaz” kifejezés azt jelenti, hogy más intézkedések és más komponensek, amelyek a végeredményt nem befolyásolják, elvégezhetők, illetve hozzáadhatók. A kifejezés magába foglalja az „áll valamiből” és a „lényegileg áll valamiből” jelentéseket.

A leírásban az „alkilcsoport” telített széntartalmú láncot jelent, amely lehet egyenes vagy elágazó, és mono- vagy poliszubsztituált vagy szubsztituátlan.

A leírásban az „alkenilcsoport” kifejezés széntartalmú láncot jelent, amely lehet egyszer telítetlen (vagyis a láncban egy kettős kötés van) vagy többszörösen telítet-

len (vagyis a láncban két vagy több kettős kötés van); egyenes vagy elágazó; és mono- vagy polisubsztituált vagy szubsztituálatlan.

A leírásban a „PHA” a találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat jelenti.

A leírásban a „PHB” a poli(3-hidroxi-butirát) homopolimereket jelenti.

A leírásban a „PHBV” a poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxi-valerát)] kopolimereket jelenti.

A leírásban a „biológiailag lebontható” kifejezés a vegyületek azon képességét jelenti, hogy végső soron teljesen szén-dioxidra és vízre vagy biomasszára bomlanak le mikroorganizmusok és/vagy természetes környezeti faktorok hatására.

A leírásban a „komposztálható” kifejezés olyan anyagot jelent, amely eleget tesz az alábbi három követelménynek: 1. az anyag szilárd hulladék komposztálására alkalmas berendezésben feldolgozható; 2. ha így feldolgozzák, az anyag a végső komposztba kerül; és 3. ha a komposztot a talajhoz használják, az anyag végül a talajban bomlik le biológiailag.

Egy szilárd hulladékban jelenlévő polimer fóliának például, amit komposztáló berendezésben feldolgozásnak vetünk alá, nem kell szükségszerűen a végső komposztba kerülnie. Bizonyos komposztáló berendezések a szilárd hulladékáramot levegővel osztályozzák a további feldolgozás előtt, abból a célból, hogy a papírt és a többi anyagot szétválasszák. Egy polimer fóliát a legvalószínűbb módon ilyen levegővel végzett osztályozással választanak el a szilárd hulladékáramtól, és ezért nem kerül feldolgozásra a komposztáló berendezésben. Mégis, lehet „komposztálható” anyag a fenti definíció szerint, mivel az anyagot „lehetőség” feldolgozni egy komposztáló berendezésben.

Az a követelmény, hogy az anyag a végső komposztba kerül, általában azt jelenti, hogy a komposztáló eljárásban a lebomlás egy formáján megy keresztül. A szilárd hulladékáramot általában alávetik egy aprító (foszlató) műveletnek, a komposztáló eljárás egy korai fázisában. Ennek eredményeképpen a polimer fólia inkább foszlányok, mint lap alakjában van jelen. A komposztáló eljárás végső fázisában a kész komposztot szitálási műveletnek vetik alá. A polimer foszlányok általában nem jutnak át a szitán, ha megtartották azt a méretüket, amellyel közvetlenül a foszlatási művelet után rendelkeztek. A találmány szerinti komposztálható anyagok elég sokat veszítenek integritásukból a komposztáló eljárás alatt, hogy lehetővé váljék a részben lebomlott foszlányok átjutása a szitán. Elképzelhető azonban, hogy egy komposztáló berendezés a szilárd hulladékáramot igen erős foszlatásnak és elég durva szitálásnak vetheti alá, s ebben az esetben a nem lebontható polimerek, így a polietilén is megfelel a 2. követelménynek. Ezért egy anyagnál az, hogy a 2. követelménynek eleget tesz, nem elég ahhoz, hogy az anyag a jelen definíció szerint komposztálható legyen.

Ami a komposztálható anyagot a jelen definíció szerint megkülönbözteti egy olyan anyagtól, mint a polietilén, az a 3. követelmény, az, hogy az anyag végső soron biológiailag lebomljék a talajban. Ez a biológiai le-

bonthatósági követelmény nem lényeges a komposztáló eljáráshoz vagy a komposztált talaj használatánál. A szilárd hulladék és az ebből származó komposzt tartalmazhat mindenféle biológiailag nem lebontható anyagot, például homokot. Abból a célból azonban, hogy elkerüljük az ember által előállított anyagok felhalmozódását a talajban, követelmény az, hogy az ilyen anyagok biológiailag tökéletesen lebonthatók legyenek. Egyáltalán nem szükséges viszont, hogy ez a biológiai lebomlás gyors legyen. Amennyiben maga az anyag és lebomlási köztitermékei nem toxikusak vagy másképpen nem károsak a talajra vagy a terményekre, teljesen elfogadható, hogy biológiai lebomlásuk több hónapot, sőt éveket vesz igénybe, mivel ez a követelmény csupán azért van, hogy elkerüljék az ember által előállított anyagok felhalmozódását a talajban.

Valamennyi említett kopolimer-készítmény megadott arányai mólarányokra vonatkoznak, hacsak máskülönben nem írjuk elő.

A jelen találmány olyan biológiailag lebontható kopolimerekre vonatkozik, amelyeket meglepően könnyű feldolgozni műanyag cikkeké, főképpen fóliákká, összehasonlítva a PHB homopolimerrel és a PHBV kopolimerrel.

A leírásban használt „műanyag cikk” kifejezés fóliává, lappá, szállá, habbá, sajtolt cikké, nem szövött anyaggá, elasztomerré vagy ragasztóvá feldolgozott kopolimert jelenti.

A találmány szerinti polihidroxi-alkanoátok legalább két, találmányra ismétlődő monomeregységet tartalmaznak. Az első találmányra ismétlődő monomeregység az a általános képletű csoport, amelyben R^1 hidrogénatom vagy 2 szénatomos alkilcsoport és n értéke 1 vagy 2. A második találmányra ismétlődő monomeregység a b képletű csoport.

A találmány egyik kiviteli alakjánál a találmányra ismétlődő monomeregységeknek legalább 50%-a, de kevesebb mint 100%-a, előnyösen legalább 60%-a, előnyösebben legalább 70%-a, még előnyösebben legalább 80%-a, ennél is előnyösebben legalább 90%-a az első találmányra ismétlődő monomeregység szerkezetével rendelkezik.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot feldolgozunk fóliává, lappá vagy puha elasztikus szállá, akkor a találmányra ismétlődő monomeregységeknek előnyösen 50–99,9%-a, előnyösebben 80–99,5%-a, ennél is előnyösebben 90–99%-a az első találmányra ismétlődő monomeregység szerkezetével rendelkezik.

Ha a találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat normál szállá vagy sajtolt cikkeké (például fröccsöntéssel vagy fúvással sajtolva) dolgozzuk fel, akkor a találmányra ismétlődő monomeregységeknek 80–99,5%-a, előnyösebben 90–99,5%-a, ennél is előnyösebben 95–99,5%-a az első találmányra ismétlődő monomeregység szerkezetével rendelkezik.

Ha a találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat elasztomerré vagy ragasztóvá dolgozzuk fel, akkor a találmányra ismétlődő monomeregységeknek előnyösen 50%-a az első találmányra ismétlődő monomeregység szerkezetével rendelkezik.

Ha a találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat nem szövítt anyaggá dolgozzuk fel, akkor a találmányra ismétlődő monomeregységeknek előnyösen 85–99,5%-a, előnyösebben 90–99,5%-a, még előnyösebben 95–99,5%-a az első találmányra ismétlődő monomeregység szerkezetével rendelkezik.

A találmány egy másik kiviteli alakjában R^1 két szénatomos alkilcsoport és n értéke 1, így képezve a 3-hidroxi-valerát monomer ismétlődő egységet.

A találmány egy másik kiviteli alakjában R^1 hidrogénatom és n értéke 2, így képezve a 4-hidroxi-butirát monomer ismétlődő egységet.

A találmány egy következő kiviteli alakjában R^1 hidrogénatom és n értéke 1, így képezve a 3-hidroxi-propionát monomer ismétlődő egységet.

Egy előnyös kiviteli alakban a találmány szerinti kopolimer tartalmaz még egy vagy több c általános képletű találmányra ismétlődő monomeregységet, amelyben R^2 hidrogénatom vagy 1–19 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport és m értéke 1 vagy 2; és ezek a további találmányra ismétlődő monomeregységek nem ugyanazok, mint az első vagy a második találmányra ismétlődő monomeregységek. A kopolimer előnyösen 3–20 vagy ennél több különböző, találmányra ismétlődő monomeregységet tartalmaz.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában R^2 1–19 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport és m értéke 1.

A találmány egy másik kiviteli alakjában R^2 két szénatomos alkilcsoport és m értéke 1, így képezve a 3-hidroxi-valerát monomer ismétlődő egységet.

A találmány egy következő kiviteli alakjában R^2 hidrogénatom és m értéke 2, így képezve a 4-hidroxi-butirát monomer ismétlődő egységet.

A találmány egy másik kiviteli alakjában R^2 hidrogénatom és m értéke 1, így képezve a 3-hidroxi-propionát monomer ismétlődő egységet.

A biológiai lebontható polihidroxi-alkanoátok szintézise

A találmány szerinti biológiai lebontható polihidroxi-alkanoátok kémiai vagy biológiai módszerekkel szintetizálhatók. A kémiai módszer magába foglalja a β -lakton monomerek gyűrűnyitással végzett polimerizációját, ahogy ezt az alábbiakban ismertetjük. Az alkalmazott katalizátorok vagy iniciátorok különböző anyagok lehetnek, így aluminoxánok, disztamoxánok vagy alkoxi-cink- és alumíniumvegyületek [vö. Agostini, D. E., J. B. Lando and J. R. Shelton: *Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 2775–2787 (1971); Gross, R. A., Y. Zhang, G. Konrad and R. W. Lenz: *Macromolecules*, **21**, 2657–2668 (1988); Dubois, P., I. Barakat, R. Jerome and P. Teyssié: *Macromolecules*, **26**, 4407–4412 (1993); Le Borgne, A. and Spassky: *Polymer*, **30**, 2312–2319 (1989); Tanahashi, N. and Y. Doi: *Macromolecules*, **24**, 5732–5733 (1991); Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Yamaguchi and T. Nishishita: *Macromolecules*, **26**, 4388–4390 (1993); és Kemnitzer, J. E., S. P. McCarthy and R. A. Gross: *Macromolecules*, **26**, 1221–1229 (1993)]. Izotaktikus polimerek előállítása elvégezhető egy enantio-merikusan tiszta monomer polimerizációjával és egy nem

racemizáló iniciátorral, a sztereocentrum konfigurációjának a retenciójával vagy inverziójával, vagy racém monomer polimerizációjával egy olyan iniciátorral, amely preferenciával polimerizálja az egyik enantiomert.

5 Az A reakcióvázlaton például látható a PHB/PHA találmányra ismétlődő kopolimer, a képletekben $R = CH_2(CH_2)_yCH_3$, ahol $y \geq 1$.

A találmány szerinti természetes származású polihidroxi-alkanoátok izotaktikusak, és a polimer gerincében a sztereocentrumokban R abszolút konfigurációval rendelkeznek. Olyan izotaktikus polimerek is előállíthatók azonban, amelyekben a sztereocentrumok konfigurációja túlnyomórészt S . Mindkét izotaktikus anyag azonos fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, és ugyanolyan kémiai reaktivitással, kivéve, ha egy sztereospecifikus reagenst, így egy enzimet alkalmazunk. A taktikus polimereket – az R és S sztereocentrumok véletlenszerű beépülésével rendelkező polimereket – előállíthatjuk racém monomerekből és olyan polimerizációs iniciátorokból vagy katalizátorokból, amelyek nem mutatnak preferenciát egyik enantiomer iránt sem; míg az ilyen iniciátorok vagy katalizátorok gyakran polimerizálnak nagy optikai tisztaságú monomereket izotaktikus polimerekké [például a disztannoxán katalizátorok, vö. Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, T. Nishishita: *Macromolecules*, **26**, 5533–5534 (1993)]. Izotaktikus polimereket előállíthatunk racém monomerekből is, ha a polimerizációs katalizátor fokozott reaktivitással rendelkezik az egyik enantiomerre a másikkal szemben. A preferencia mértékétől függően, külön R vagy S sztereo-homopolimerek, sztereo-tömbkopolimerek vagy sztereo-tömbkopolimerek és sztereo-homopolimerek keveréke állítható elő [vö. Le Borgne, A. and N. Spassky, N.: *Polymer*, **30**, 2312–2319 (1989); Tanahashi N. and Y. Doi: *Macromolecules*, **24**, 5732–5733 (1991); and Benvenuti M. and R. W. Lenz: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29**, 793–805 (1991)]. Ismeretes, hogy bizonyos iniciátorok vagy katalizátorok túlnyomórészt szindiotaktikus polimereket – váltakozó R és S sztereocentrum ismétlődő egységekkel rendelkező polimereket – termelnek racém monomerekből [vö. Kemnitzer, J. E., S. P. McCarthy and R. A. Gross: *Macromolecules*, **26**, 1221–1229 (1993)], míg bizonyos iniciátorok vagy katalizátorok mindhárom típusú sztereopolimereket termelik [vö. Hocking, P. J. and R. H. Marchessault: *Polym. Bull.*, **30**, 163–170 (1993)].

A poli[(4-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxi-hexanoát)-ko-(3-hidroxi-alkanoát)] kopolimereket, amelyekben a 3-hidroxi-alkanoát komonomer 3-alkil- β -propiolaktont, például a következőképpen állítjuk elő. Megfelelő intézkedéseket teszünk a levegő és a nedvesség kizárására. A lakton-monomereket (tisztítva, szárítva és inert atmoszférában tárolva), a β -butirolaktont és egy 3-alkil- β -propiolaktont a kívánt mólarányban fecskendővel vagy kanüllel kemencében szárított, argonnal átöblített és lánggal kezelt, gumiszepummal ellátott bórszilikát üvegsőbe vagy lombikba adagolunk. A polimerizációs katalizátort toluolos oldat alakjában, fecskendővel visszük be. A csövet (lombikot) elővigyázatosan mozgatva a reagenseket összekeverjük (úgy, hogy a gumi-

szeptummal ne érintkezzenek), majd olajfürdőben, a kívánt hőmérsékleten előírt ideig melegítjük. Ahogy a reakció előrehalad, a keverék viszkózus lesz, esetleg megszilárdul. Ha izotaktikus polimert állítunk elő, akkor szilárd polimer csapadékok válnak ki addig, amíg az egész massa megszilárdul. Ezután a terméket lehűtjük, eltávolítjuk a csőből (lombikból), és a maradék monomert vákuumszárítással eltávolítjuk. Az anyagot feloldhatjuk egy megfelelő oldószerben (például kloroformban) és egy nem oldószerben (például éter/hexán 3:1 térfogatarányú keverékében) kicsapva kitermeljük és vákuumban szárítjuk. A molekulatömeget szabvány módszerekkel meghatározzuk, így méretkizárásos kromatográfiával (size exclusion chromatography = SEC, ismert még mint gélpermeációs kromatográfia = GPC). A polimerek komonomer tartalmát MMR spektroszkópiával határozzuk meg.

A találmány szerinti polihidroxi-alkanoátok szintézisének egy előnyös módszerében az iniciátor egy alkil-cink-alkoxid. Ezek az iniciátorok az R^1ZnOR^2 általános képletűek, ahol R^1 és R^2 egymástól függetlenül 1–10 szénatomos alkilcsoport. A szintézis egy előnyös módja szerint az iniciátor etil-cink-izopropoxid, metil-cink-izopropoxid, etil-cink-etoxid vagy etil-cink-metoxid, előnyösebben etil-cink-izopropoxid.

A találmány szerint alkalmazható más kopolimereket előállíthatunk úgy, hogy a fenti eljárásban alkalmazott kiindulási anyagokat (monomereket) olyan 3-alkil- β -laktonokkal helyettesítjük, amelyek megfelelnek a végtermék kopolimerben kívánt monomeregységeknek.

A találmány szerint alkalmazható biológiailag lebontható polihidroxi-alkanoátok biológiai szintézise is elvégezhető fermentációval, a megfelelő organizmusok (természetes vagy genetikailag előállított) alkalmazásával, a megfelelő kiindulási anyagból (egy- vagy többkomponensű). A biológiai szintézis elvégezhető genetikailag előállított botanikai fajokkal is, a megfelelő kopolimerek előállítására [vö. WO/93-02187 számú szabadalmi bejelentés].

Kristályosság

Egy szemikristályos polimer (vagy kopolimer) térfogatszázalékos kristályossága (ϕ_c) gyakran meghatározza, hogy a polimer a végső felhasználáshoz milyen típusú tulajdonságokkal rendelkezik. Így például a nagymértékben (több mint 50%-ban) kristályos polietilén-polimerek erősek és merevek, és megfelelnek például olyan termékekhez, mint a műanyag tejkonténer. A kevésbé kristályos polietilének viszont flexibilisek és ellenállóak, és megfelelnek olyan termékekhez, mint az élelmiszer-csomagoló anyagok és szemeteszsákok. A kristályosság számos eljárással meghatározható, így röntgendiffrakcióval, differenciálkolorimetriával (DSC), sűrűségmérésekkel és infravörös abszorpcióval. A megfelelő eljárás a vizsgálandó anyagtól függ.

A röntgendiffrakció a legmegfelelőbb, ha keveset lehet tudni az anyag termikus tulajdonságairól, és kristályszerkezeti változások következhetnek be. Az alapelv azon a tényen alapszik, hogy az anyag amorf részei a röntgensugarakat diffúz és széles tartományú szögben szórják szét, míg a kristályok a röntgensugarakat

éles, pontosan definiált szögben. A teljes szórás intenzitás azonban konstans. Ez lehetővé teszi a kristályos anyag mennyiségének a kiszámítását egy mintában, ha az amorf és kristályos diffrakciós intenzitások szétválaszthatók. Egy igen pontos módszert dolgozott ki Ruland, amellyel a százalékos kristályosságban 2% különbségek is kimutathatók [vö. Vonk, C., F. J. Balta-Calleja: „X-Ray Scattering From Synthetic Polymers”; Elsevier, Amsterdam (1989); és Alexander, L.: „X-Ray Diffraction Methods In Polymer Science”; Robert Kreiger Pub. Co. New York (1979)].

Olvadáskor a kristályoknak fix mennyiségű hőre van szükségük ahhoz, hogy az oladási hőmérsékleten a kristályos anyag megolvadjon. Ez az oladási hő számos hőtechnikai eljárással mérhető, a legnépszerűbb a differenciálkoloriméteres mérés. Ha egy 100%-ban kristályos anyag oladási hőjét ismerjük, és jelentős lágyulási vagy olvadék-újrakristályosodási jelenségek nem lépnek fel az olvadék melegítésekor, akkor a differenciálkoloriméteres vizsgálattal a tömegrész kristályosság egész pontosan meghatározható [vö. „Thermal Characterization of Polymer Materials”, E. Turi. Ed. Academic Press, New York 1980; és Wunderlich B.: Macromolecular Physics, Academic Press, New York (1980)].

Ha ismerjük a tisztán kristályos és tisztán amorf anyagok sűrűségeit, akkor az anyag sűrűségmérései a kristályosság fokát adhatják. Ez feltételezi a fajlagos térfogatok összegeződését, de ennek a követelménynek a homogén szerkezetű polimerek (vagy kopolimerek) eleget tesznek. Ez az eljárás a minta gondos elkészítésén múlik, a mintában buborékok vagy nagy üregek nem lehetnek.

Ha a tiszta kristályos és amorf abszorpciós sávok azonosíthatók, akkor az infravörös abszorpciós spektrum kényelmes módot biztosít a kristályosság meghatározására [vö. Tadokoro, H.: „Structure of Crystalline Polymers”, John Wiley and Sons, New York (1979)].

Meg kell jegyeznünk, hogy a különböző eljárások gyakran kissé eltérő ϕ_c értékeket adnak, mivel különböző fizikai elveken alapszanak. Így például a sűrűségmérések gyakran nagyobb értékeket adnak, mint a röntgendiffrakciós vizsgálatok. Ez annak a következménye, hogy a sűrűség folytonosan változik a kristályos és amorf polimer (vagy kopolimer) anyag határfelületén. Míg a röntgendiffrakció nem mutatja ki ezt az anyagot, mint kristályos anyagot, a sűrűségméréseket ez a határfelületi régió befolyásolni fogja.

A találmány szerinti polihidroxi-alkanoátok kristályossága előnyösen általában 0,1–99%, előnyösebben 2–80%, még előnyösebben 20–70%, röntgendiffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot főliává dolgozunk fel, akkor az ilyen polihidroxi-alkanoátban a kristályosság mértéke előnyösebben 2–65%, még előnyösebben 5–50%, ennél is előnyösebben 20–40%, röntgendiffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot lap-pá dolgozunk fel, akkor az ilyen polihidroxi-alkanoátban a kristályosság mértéke előnyösebben 0,1–50%, még előnyösebben 5–50%, ennél is előnyösebben 20–40%, röntgendiffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot normál szállá vagy nem szövött anyaggá dolgozunk fel, akkor a kristályosság mértéke egy ilyen polihidroxi-alkanoátban előnyösebben 60–99%, még előnyösebben 70–99%, ennél is előnyösebben 80–99%, röntgen-diffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot puha, elasztikus szállá dolgozunk fel, akkor a kristályosság mértéke az ilyen polihidroxi-alkanoátban előnyösebben 30–90%, még előnyösebben 40–80%, ennél is előnyösebben 50–80%, röntgen-diffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot sajtolt cikké dolgozunk fel, akkor a kristályosság mértéke az ilyen polihidroxi-alkanoátban 10–80%, még előnyösebben 20–70%, ennél is előnyösebben 30–60%, röntgen-diffrakciós méréssel.

Ha egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot elasztomerré vagy ragasztóvá dolgozunk fel, akkor az ilyen polihidroxi-alkanoátban a kristályosság mértéke előnyösebben kevesebb mint 50%, még előnyösebben kevesebb mint 30%, ennél is előnyösebben kevesebb mint 20%, röntgen-diffrakciós méréssel.

Olvadási hőmérséklet

A találmány szerinti biológiailag lebontható polihidroxi-alkanoátok olvadási hőmérséklete előnyösen 30–160 °C, előnyösebben 60–140 °C, még előnyösebben 90–120 °C.

Polihidroxi-alkanoátot tartalmazó műanyag cikkek

A találmány szerinti polihidroxi-alkanoátok különböző műanyag cikkekkel feldolgozhatók, így fóliákká, lapokká, szálakká, habokká, sajtolt cikkekkel, nem szövött anyagokká, elasztomerekké és ragasztókká, de a feldolgozást nem korlátozzuk ezekre a cikkekre.

A) Fóliák

A találmány egyik kiviteli alakjában a műanyag cikk fólia. A jelen esetben a „fólia” kifejezés igen vékony, folytonos anyagdarabra vonatkozik, amelynek igen nagy a hosszúság/vastagság aránya és nagy a szélesség/vastagság aránya is. A vastagságnál ugyan nincs megszabva a pontos felső határ, de az előnyös felső határ 0,254 mm, előnyösebben 0,01 mm, még előnyösebben körülbelül 0,005 mm. Bármely fólia védőértéke folytonosságától függ, vagyis a fóliának lyuk és repedés nélkülinek kell lenni, mivel hatásos védelmet kell biztosítania például a légköri víz-, gőz- és oxigénmolekulák ellen. A találmány egy előnyös kiviteli alakjában a találmány szerinti fólia folyadékot át nem eresztő, és alkalmas eldobható abszorbens egészségügyi ruhadarabokban, így egyszer használatos pelenkákban, női higiéniai termékekben és hasonlóknak való felhasználásra. A találmány szerinti fóliának a fokozott biológiai lebonthatóság és/vagy kompozitálhatóság mellett előnyösebben még a következő tulajdonságai vannak:

- a) gépirányú nyúlási modulusuk körülbelül $6,895 \times 10^8$ din/cm^2 – $6,895 \times 10^8$ Pa (körülbelül 10 000–körülbelül 100 000 pound/sq.in);
- b) gépirányú szakítószilárdságuk legalább 70 g/25,4 μm vastagság;
- c) keresztirányú szakítószilárdságuk legalább 70 g/25,4 μm vastagság;

d) ütő-hajlító szilárdságuk legalább 12 cm, golyó-éjtő-próbával;

e) nedvességátviteli arányuk kisebb mint körülbelül 0,012 Pa/16 óra;

5 f) 60 °C-on legalább $5,52 \times 10^6$ Pa (800 pound/sq.in) moduluszal rendelkeznek; és

g) vastagságuk körülbelül 12 μm és körülbelül 75 μm között van.

A fenti jellemzők vizsgálatára szolgáló eljárásokat az alábbiakban részletesen ismertetjük.

Még a jelen bejelentés előtt tanulmányozták a polihidroxi-alkanoátok alkalmazását kereskedelmi műanyagok előállítására, és ezek az anyagok jelentős nehézségeket mutattak műanyagokban való felhasználásuknál. Amint azt a fentiekben említettük, a polihidroxi-alkanoátokat, így a PHB-ot és a kopolimer PHBV-ot nehéz feldolgozni termikus instabilitásuk miatt. Ezeket a polihidroxi-alkanoátokat továbbá kiváltképpen nehéz fóliákká feldolgozni, lassú kristályosodásuk miatt.

10 Bejelentők azt találták, hogy azokat a találmány szerinti polihidroxi-alkanoát kopolimereket, amelyek egy második, találmányra ismétlődő monomeregységet tartalmaznak – amint azt a fentiekben említettük –, és ez egy legalább három szénatomos elágazó alkilcsoporttal rendelkezik, meglepően könnyű feldolgozni fóliákká, kiváltképpen a PHB-tal vagy a PHBV-tal összehasonlítva. Bejelentők meglepő módon azt találták, hogy az ilyen lineáris, véletlenszerű kopolimerek korlátozott számú közepes nagyságú (például 3–19 szénatomos) elágazásokkal, a biológiai lebonthatóság mellett a következő tulajdonságokkal rendelkeznek – főképpen a PHB-tal és a PHBV-tal összehasonlítva –: a) alacsonyabb olvadási hőmérséklet; b) kisebb mértékű kristályosság; és c) jobb olvadási reológia.

35 Bejelentők – anélkül, hogy elméletileg megkötnék magukat – úgy gondolják, hogy az a) és b) tulajdonságok elérhetők a második találmányra ismétlődő monomeregység kizárásával az első, találmányra ismétlődő monomeregység kristályrácsából, s ennek eredménye a termikus feldolgozás alacsonyabb hőmérséklete, és az anyag jobb merevsége és nyúlási tulajdonságai. Bejelentők – amellet, hogy elméletileg nem akarják ebben az esetben sem megkötni magukat – úgy gondolják, hogy a c) tulajdonság elérhető a polimerláncok közötti megnövelt áthurkolódással, a második, találmányra ismétlődő monomeregységek oldalláncai következtében. Ilyen fokozott áthurkolódást előidézhethet a kopolimer megnövekedett hidrodinamikai térfogata (például a második monomeregység hurkolódásokat létesít a spirális szerkezetben), az oldalláncok „ráakaszódása” vagy „befogódzkodása” különböző kopolimer gerincekre, amíg olvadáskor vannak, vagy a csökkent lánchasadás az alacsonyabb olvadási hőmérséklet következtében (vagyis a megnövekedett termikus feldolgozási rés).

55 1. A fóliák minőségi kritériumai és vizsgálati módszerei

Egy fóliának ahhoz, hogy kielégítően megfeleljen mint kompozitálható, eldobható pelenka-hátlap, olyan műgyantákból vagy olyan szerkezetekből kell készülnie, amelyek biológiailag lebonthatók, és rendelkezniük kell a következő tulajdonságokkal: nagy szilárdság,

megfelelő folyadékviszatartás, kielégítő flexibilitási modulus és elég magas olvadáspont.

Az eldobható pelenkák hátlapjainak elegendő szilárdsággal kell rendelkeznie, részben azért, hogy eldobható pelenka gyártására szolgáló nagysebességű gépen feldolgozható legyen, részben hogy „nedvességálló” védelmet nyújtson gyermekek használva. A fóliának kielégítően nedvességállóknak kell lenni ahhoz, hogy a gyermeknek vagy a gondozójának ruházata vagy ágyneműje ne legyen nedves vagy ne szennyeződjék. Ugyanakkor a fóliának olyan flexibilitási modulussal kell rendelkeznie, ami elég kicsi ahhoz, hogy az anyag gyermekpelenka külső borításához használva puha és kellemes legyen, mégis elég nagy ahhoz, hogy eldobható pelenkák feldolgozására szolgáló nagysebességű gépeken könnyen kezelhető legyen anélkül, hogy össze gyűrődne, ráncolódna vagy törne. A fóliának elég ellenállónak kell lenni a hőre, hogy ne deformálódjék, ne olvadjon meg vagy tartósan ne veszítsen a szilárdságából, tipikusan forró tárolási körülmények között, vagy ne veszítsen integritásából az eldobható pelenkák gyártására szolgáló nagysebességű feldolgozó berendezéseken, amelyeknél általában „hot melt” ragasztókat használnak az eldobható pelenka komponenseinek az erősítésére.

Azok a fóliák, amelyek elég szilárdak, hogy megfeleljenek biológiailag lebontható és/vagy komposztálható hátlapokként eldobható pelenkához, előnyösen rendelkeznek két tulajdonsággal: a) szakítási ellenállással egy rácejtt tömeggel szemben; és b) tépési ellenállással a gyártásnak mind gépirányú, mind keresztirányú irányában. Az előnyös találmány szerinti hátlapok ellenállnak egy körülbelül 19 mm átmérőjű és 27,6–28,6 g tömegű acélgolyó leejtésének 12 cm magasságból úgy, hogy a kísérleti eredményeknek legalább 50%-ában ne történjék semmilyen szakadás (a deformáció elfogadható). Előnyös anyagok azok, amelyek 50% vagy ennél kevesebb sérülést mutatnak 20 cm-nél magasabbról ejtve a golyót. Hasonlóképpen, a találmány szerinti elfogadható hátlapok azok, amelyeknél a beszakadás terjedési ellenállása átlagosan 70 g egy 25,4 mikron vastagságú anyagnál, mind a gyártási gépirányban, mind keresztirányban, ha szabványos Elmendorf inga típusú vizsgáló eszközt, így az „Elmendorf Model No. 60–100” készüléket használjuk az anyag 16 rétege ellen, amit vágással vagy metszéssel készítettünk a TAPPI Method T 414om–88 előírása szerint. Még előnyösebbek azok a hátlapok, amelyeknél a beszakadás terjedési ellenállása 200 g vagy ennél több 25,4 mikron vastagságnál keresztirányban, mivel ez kiváltképpen előnyös a törési hajlam elkerülésére hasadás következtében használat során.

Azt tapasztaltuk továbbá, hogy a nedvességátvitelt kellőképpen gátló fóliák azok, amelyek kevesebb mint 0,0012 g szintetikus vizeletet engednek be egy szívóképes papírtörülközőbe cm² területenként 25,4 mikron vastagságnál, 16 óránként, ha a vizsgált fóliát a szívóképes papírtörülköző és egy átlagos abszorbens géliképző anyagot tartalmazó pelenkamag közé helyezzük, és olyan nyomást gyakorolunk rá, mint a csecsemő.

A vizsgálat specifikus körülményei olyanok, hogy a mag területe nagyobb, mint a vizsgálandó anyagé, a magot elméleti kapacitásáig szintetikus vizelettel terheljük meg, és körülbelül 3,5 Pa (35 g/cm²) (0,5 psi) tömegű nyomás alatt van.

Azt találtuk továbbá, hogy a megfelelő hőellenállással rendelkező anyagok Vicat lágyuláspontja legalább 45 °C. A Vicat lágyulást egy „Heat Distortion Apparatus Model No. CS–107” készülékkel vagy ezzel egyenértékű berendezéssel és az ASTM D–1525 módosítással vizsgáljuk. A módosítás a minta elkészítésében van. Egy 19 mm² nagyságú, 4,5–6,5 mm vastag fóliát készítünk a Vicat tüpenetrációs teszthez, a vizsgálandó anyagot megolvastva egy formába, 120 °C hőmérsékletet és $7,031 \times 10^4$ Pa (10 000 psi) nyomást (Carver vagy hasonló prést használva) alkalmazva 2 percig, legalább 2 perc melegítési időtartam után. A Vicat lágyulási pont az a hőmérséklet, amelynek egy 1 mm² körkeresztmetszetű, laposan végződő tű behatol 0,1 cm mélyen a mintába, 1000 g terhelés alatt, egyenletes, 50 °C/óra hőmérsékletemelkedést alkalmazva.

Azt találtuk továbbá, hogy a kielégítő gépirányú modulussal rendelkező anyagok 1% szekáns típusú modulust mutatnak, ami legalább körülbelül $6,895 \times 10^7$ Pa (10 000 psi) felett és körülbelül $6,895 \times 10^8$ Pa (100 000 psi) alatt van. A vizsgálatot elektromos szakítópróba-gépen végezzük, ilyen például az „Instron Model 4201”. Egy 2,54 cm széles, előnyösen 0,00254 cm vastag csikot vágunk az anyagból körülbelül 30 cm hosszúra, amelynek hosszabb dimenziója párhuzamos az anyag gépirányával. A tesztcsikot a szakító gép pofái közé erősítjük úgy, hogy a vizsgált anyag tényleges hossza vagy mérete 25,4 cm legyen. A pofákat lassan eltávolítjuk egymástól, 2,54 cm/perc és 25,4 cm/perc közötti sebességgel, és egy hozzákapcsolt regisztráló készülékkel feszítés-nyúlás görbét viszünk fel grafikonra. Az 1%-os szekáns modulust meghatározzuk úgy, hogy a grafikonról leolvassuk a feszítést vagy a nyúlást az 1%-os megnyúlási ponton. Így például az 1%-os megnyúlási pontot akkor érjük el, ha a pofák közötti távolság 0,254 cm-rel megnőtt. Ha a pofákat 2,54 cm/perc sebességgel távolítjuk el egymástól, és a regisztráló berendezés 25,4 cm/perc sebességgel mozog, akkor az 1%-os megnyúlási pont a kiindulási ponttól 2,54 cm távolságban fog elhelyezkedni. A nyúlási reakálást osztjuk a mintaanyag vastagságával, ha a vastagság nem 0,00254 cm. A kiváltképpen puha és ezért előnyös anyagok 1% szekánsmodulust mutatnak $6,895 \times 10^8$ – $2,068 \times 10^9$ din/cm² (10 000–30 000 psi) tartományban.

Mivel az abszorbens cikkek ki lehetnek téve gyakorlatilag 60 °C hőmérsékletnek is, a raktárházakban való tárolásnál vagy teherautókon vagy vasúti kocsikban történő szállításnál, lényeges az, hogy a hátlapfólia és a többi komponensek megtartsák integritásukat ezen a hőmérsékleten. Várható ugyan, hogy a fóliák modulusa 20 °C és 60 °C között valamivel csökken, de a modulus nem csökkenhet annyira, hogy lehetővé tegye a fólia deformálódását a csomagolásban, mielőtt a végső felhasználóhoz eljut.

Így például egy szobahőmérsékleten körülbelül 4×10^9 din/cm² (58 000 psi) modulusal rendelkező poli-
etilén hátlap modulusa 60 °C-on $1,2 \times 10^9$ din/cm²
(18 560 psi) lehet, ami elfogadható. Egy lágyabb polie-
tilén hátlap, amelynek szobahőmérsékletű modulusa
körülbelül $8,0 \times 10^8$ din/cm² (11 600 psi), 60 °C-on mért
modulusa körülbelül $3,5 \times 10^8$ din/cm² (5076 psi) lehet,
ami még elfogadható. Egy találmány szerinti elfogadha-
tó hátlapfólia 60 °C-on mért modulusa legalább
 $5,52 \times 10^7$ din/cm² (800 psi).

A modulus és a hőmérséklet összefüggése, amit mo-
dulus/hőmérséklet-spektrumnak is neveznek, legjobban
mérhető egy dinamikus mechanikus analizátorral
(DMA), ilyen például egy Perkin-Elmer 7 Series/Unix
TMA7 termomechanikus analizátor, ami el van látva
egy 7 Series/Unix DMA7 Temperature/Time szoftver-
csomaggal, amelyre a továbbiakban mint DMA7-re hi-
vatkozunk, és amely a Perkin-Elmer Corporation of
Norwalk, Connecticut cégnél kapható. Számos más tí-
pusú DMA készülék létezik, és a dinamikus mecha-
nikus analízis alkalmazása a polimerek modulus/hőmér-
séklet-spektrumának a tanulmányozására jól ismert a
polimerek (vagy kopolimerek) jellemzésével foglal-
kozó szakemberek részére.

A fenti információkat jól összegezi két könyv, az
egyik a „Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric
Material”, Materials Science Monographs, Volume
1 by T. Murayama (Elsevier Publishing Co. 1978); és a
másik, a Mechanical Properties of Polymers and
Composites, Volume 1 by L. E. Nielsen (Marcel
Dekker, 1974).

A DMA7 alkalmazásához a kezelés mechanizmusa
és az eljárások megtalálhatók a Perkin-Elmer Users'
Manuals 0993-8677 és 0993-8679 helyen, 1991 május-
ban. A DMA7 használatában jártas szakember részére
az alábbi működési feltételek elegendőek lesznek a kö-
vetkezőkben ismertetett 60 °C-os modulus adatok meg-
ismétlésére.

Egy fóliaminta modulus/hőmérséklet-spektrumának
a méréséhez a DMA7 készüléket beállítjuk hőmérsék-
let-érzékelésre, és ellátjuk egy nyúlásmérő rendszerrel
(extension measuring system = EMS). Egy körülbelül
3 mm széles, 0,0254 mm vastag és elég hosszú fólia-
mintát – ahhoz, hogy 6–8 mm hosszúság legyen a minta
befogásai között – behelyezünk a nyúlásmérő rendszer-
be. A készüléket ezután behelyezzük egy környezeti
kamrába, amin folyamatosan héliumgázt vezetünk át.
A fóliára feszítőerőt gyakorolunk a hosszúság irányá-
ban, hogy deformációt érzünk el, vagy az eredeti hossz
0,1%-os nyúlását. A mintára dinamikus szinuszos feszí-
tőerőt alkalmazunk 5 ciklus/mp frekvenciával. A hő-
mérséklet-érzékelési (letapogatási) eljárásban a hőmér-
sékletet 3,0 °C/perc sebességgel növeljük 25 °C-tól ad-
dig a pontig, amelynél a minta megolvad vagy eltörik,
miközben a frekvenciát és a feszítőerőt konstans érté-
ken tartjuk. A hőmérséklettől függő viselkedést a nyú-
lás változásainak folyamatos ellenőrzésével, és a feszí-
tés és nyúlás között az időben jelentkező fázisdifferen-
ciával jellemezzük. A tárolt modulusértékeket Pascal-
ban számítógéppel kiszámítjuk egyéb adatokkal együtt,

és mint a hőmérséklet függvényét megjelenítjük
videokijelző terminálon. Az adatokat általában számító-
géplemezen tároljuk, és a tárolt modulus/hőmérséklet-
spektrum egy gépi másolatát kinyomtatjuk a további
ellenőrzéshez. A 60 °C-os modulusot közvetlenül a
spektrumból állapítjuk meg.

2. A fólia gyártási eljárása

A hátlapként használt, fokozott biológiai lebontható-
sággal és/vagy komposztálhatósággal rendelkező talá-
lmány szerinti fóliák az egy- és többrétegű fóliák előállí-
tására szolgáló hagyományos eljárások alkalmazásával
hagyományos fóliakészítő berendezésben feldolgozha-
tók. A találmány szerinti polihidroxí-alkanoátok granu-
látumait először szárazon összekeverjük, majd egy fólia-
extruderben olvadék alakban keverjük. Ha a fólia-
extruderben nem elegendő a keverés, akkor eljárhatunk
úgy, hogy a granulátumokat először szárazon összeke-
verjük, majd az olvadékot egy előkeverő extruderben
keverjük, és újra granuláljuk a fólia extrudálása előtt.

A találmány szerinti polihidroxí-alkanoátok olva-
dékából (ömlédekből) dolgozhatók fel fóliákká, öntéses
vagy fűvásos fóliaextrudálási módszereket használva,
amelyeket a szakirodalom ismertetett [Plastics
Extrusion Technology – 2nd Ed. by Allan A. Griff (Van
Nostrand Reinhold, 1976)]. Az öntött fóliát egy lineáris
széles résű szerszámon át extrudáljuk. A lapos szalagot
általában lehűtjük egy széles, mozgó, fényezett fémhen-
geren. A fólia gyorsan lehűl, lefejtődik erről az első
hengerről, áthalad egy vagy több további hűtőhengeren,
majd egy sor gumival bevont húzóhengeren vagy
elvezőberendezésen („haul-off”), és végül a tekercselő-
re kerül. A találmány szerinti abszorbens cikkekhez
használt öntött hátlapfólia előállítási eljárását egy aláb-
bi példában ismertetjük.

A fűvott fólia extrudálásánál az olvadékot felfelé
extrudáljuk egy sajtolószerszám vékony gyűrű alakú
nyílásán. Erre az eljárásra úgy is hivatkoznak, mint cső
alakú fólia extrudálására. A sajtolószerszám közepén
levegőt vezetnek át, hogy a csövet felfújják, és ezáltal
expandálják. Így mozgó fóliatömlőt képeznek, amit
konstans nagyságon tartanak a belső légnyomás szabá-
lyozásával. A fóliatömlőt lehűtik levegővel, átfújják
egy vagy több hűtőgyűrűn, amelyek a tömlőt körülve-
szik. Ezután a tömlőt leengedik úgy, hogy egy összelá-
pító keretbe húzzák egy pár húzóhengerrel és ezután a
tekercselőre kerül. Hátlaphoz való alkalmazásokhoz az
összelapított fóliatömlőt ezután felhasítják, kigöngyölik
és tovább vágják, a termékekben való felhasználáshoz
megfelelő szélességűekre.

Mind az öntött, mind a fűvott fóliát előállító eljárá-
sok használhatók egyrétegű vagy többrétegű fóliaszer-
kezetek előállítására. Egyrétegű fóliák készítéséhez
egyetlen hőre lágyuló anyagból vagy hőre lágyuló kom-
ponensek keverékéből csupán egyetlen extruderra és
egy csőszelvényes sajtolószerszámra van szükség.

A találmány szerinti többrétegű fóliák előállításához
előnyösen koextrudálási módszerek alkalmazhatók. Ezek-
nél az eljárásoknál egynél több extruderre van szükség,
és vagy egy koextrúziós adagolóblokkra vagy több-cső-
szelvényes szerszámszerre vagy a kettő kombiná-

ciójára van szükség, a többrétegű fóliászerkezet előállítása céljából.

A 4 152 387 és 4 197 069 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti a koextrudálás adagolóblokkjának elvét. Több extruder van az adagolóhoz kötve, amely mozgatható áramlás-elosztókkal rendelkezik, hogy arányosan változtassa minden egyes áramlási csatorna mértani kialakítását, közvetlen összefüggésben a fenti áramlási csatornákon áthaladó polimer térfogatával. Az áramlási csatornák úgy vannak megtervezve, hogy összefolyási pontjukon az anyagok azonos áramlási sebességgel, nyomáskiküszöbölő hátfelületi feszültséggel és áramlási instabilitással áramlanak együtt tovább. Ha egyszer az anyagok az adagolóblokkban egyesültek, akkor egyetlen csőszerelvényes sajtolószerzámba folynak be összetett szerkezettel. Az ilyen eljárásokban lényeges, hogy az anyagok olvadákvizkozitációi és olvadákhőmérsékletei ne nagyon különbözzenek, máskülönben a sajtolószerzámban áramlási instabilitások jöhetnek létre, ami a többrétegű filmben a rétegvastagság elosztásának nem megfelelő szabályozásához vezet.

Az adagolóblokkos koextrudálás mellett egy másik módszer egy sok csőszerelvényes vagy terelőlapátos extruder, amit a fent említett 4 152 387, 4 197 069 és 4 533 308 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismertetett. Míg az adagolóblokkos rendszerben olvadákáramokat hoznak össze kívül, és mielőtt azok a sajtolóba lépnek, a sok csőszerelvényes vagy terelőlapátos sajtolószerzámban mindegyik olvadákáramnak megvan a maga csővezetéke a szerzámban, ahol a polimerek egymástól függetlenül eloszlanak a saját vezetékekbe. Az olvadákáramok a sajtolószerzám kivezető részéhez közel egyesülnek, mindegyik olvadákáram a szerzám teljes szélességét elfoglalja. A mozgatható terelőlapátok szabályozzák mindegyik áramlási csatorna kivezetését, közvetlen arányban az átfolyó anyag térfogatával, és lehetővé teszik, hogy az olvadékok együtt áramoljanak tovább azonos lineáris áramlási sebességgel, nyomással és a kívánt szélességben.

Mivel a feldolgozott anyagok olvadákáramlási tulajdonságai és olvadákhőmérsékletei igen különbözőek lehetnek, egy terelőlapátos sajtolószerzám használatának több előnye van. A szerzám alkalmas hőszigetelési tulajdonságok céljára, itt a nagyon különböző olvadási hőmérsékletű anyagok, például 80 °C-ig együtt feldolgozhatók.

Egy terelőlapátos extruderben mindegyik vezeték egy specifikus polimerhez (vagy kopolimerhez) lehet megtervezve és megszabva. Így mindegyik polimer áramlását csak a saját csőszerelvényének a tervezése befolyásolja, és nem a többi polimer által kifejett erők. Ez lehetővé teszi az igen különböző olvadákvizkozitációs anyagok koextrudálását többrétegű fóliákká. Ezenkívül a terelőlapátos extruder lehetővé teszi, hogy megszabjuk az egyes csőszerelvények szélességét, és így egy belső réteg, például egy vízdoldható biológiai-
lag lebontható polimer, így a Vinex 2034, teljesen körül legyen véve vízben oldhatatlan anyagokkal, nem hagyva kitett széleket, amelyek vízre érzékenyek.

A fent említett szabadalmi leírások ismertetik továbbá az adagolóblokkos rendszerek és a terelőlapátos sajtolószerzámok kombinációját, összetettebb többrétegű szerkezetek előállítására.

5 A találmány szerinti többrétegű fóliák két vagy több réteget tartalmazhatnak. Általában előnyösek a szimmetrikus háromrétegű és ötrétegű fóliák. A szimmetrikus háromrétegű fóliák tartalmaznak egy középső magréteget és két egyforma külső réteget, ahol a középső magréteg a két külső réteg között helyezkedik el.
10 A szimmetrikus ötrétegű fóliák tartalmaznak egy középső magréteget, két egyforma összekötő réteget és két egyforma külső réteget, ahol a középső magréteg a két összekötő réteg között helyezkedik el, és egy összekötő réteg a középső magréteg és egy külső réteg között foglal helyet. A szimmetrikus fóliák, bár nem alapvetően fontosak a találmány szerinti fóliákhoz, de kevésbé hajlamosak a kunkorodásra vagy görbülésre, mint a nem szimmetrikus többrétegű fóliák.

20 A háromrétegű fóliákban a középső magréteg vastagsága a fólia teljes vastagságának 30–80%-a lehet, és mindegyik külső réteg vastagsága 10–35%-a a fólia teljes vastagságának. Az összekötő rétegek – ha ilyeneket alkalmazunk – vastagsága a fólia teljes vastagságának 5–10%-a lehet.

B) Lapok (lemezek)

A találmány egy másik kiviteli alakjában a műanyag cikkek lapok. A leírásban a „lap” kifejezés igen vékony folytonos anyagdarabot jelent, igen nagy hosszúság/vastagság aránnyal és nagy szélesség/vastagság aránnyal, amelynél az anyag vastagabb, mint 0,254 mm. A lapkészítés számos jellemzőjét tekintve azonos a fóliáéval a tulajdonságok és a gyártás szempontjából, azzal az eltéréssel, hogy a lap merevbb és önhordó jellegű. Ezek a különbségek a merevségben és a tartásban, a gyártási eljárásokban némi módosításokat eredményeznek.

1. Gyártási eljárások

A lapok, vastagságuk és az ebből adódó merevségük miatt, nem fújhatók, mint a fóliák. A fóliák előállításához használt sok más eljárás módosítható azonban lapok készítéséhez. Ezek egyik példája az extrudálás, amit a fentiekben ismertettünk. Az extrudálás mellett a lapok előállíthatók hengerléssel és kalanderezéssel.

45 a) Hengerlés

A hengerlés a fóliát túlnyomóan gépirányú nyújtással állítja elő, a fóliát felgyorsítva egy beszorító ponttól, ahol a vastagság lecsökken [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, pp. 88–106, John Wiley and Sons, New York (1986), a továbbiakban „EPSE-1”]. A beszorító ponton nagy erők lépnek fel, de a teljes nyújtás növelhető a gépirányú nyújtás más formáival is.

b) Kalanderezés

55 Nem nyújtott, öntött fólia vagy lap előállítására nagy teljesítménnyel a kalanderezést használjuk [G. W. Eghmy, Jr. in Modern Plastics, J. Agrandoff, ed. Encyclopedia, Vd59 (10A), pp. 220–222 (1982); and R. A. Elden and A. D. Swan: Calendering of Plastics, American Elsevier Co., Inc., New York (1971)]. A ka-

landerezési eljárásban egy csomó speciálisan keményített, meghajtott henger alkalmaznak oly módon megtámasztva, hogy a művelet alatt egymáshoz viszonyított helyzetükben elhajlíthatók vagy elfordíthatók. Ez azért van, hogy a kalanderezett anyag vastagságát szabályozni lehessen. A kalandereket rendszerint legfeljebb négy hengerből készítik, ezek három beszorítást képeznek. Ezek a beszorítások a betápláló (adagoló), a mérő és befejező beszorítások. Az adagoló beszorítás az, ahol a polimert betápláljuk, keverjük és felmelegítjük. A mérő beszorítás a lap vastagságát körülbelül a végső vastagságra csökkenti. A befejező beszorítás beállítja a lapok méretét, a harmadik vagy a középső henger helyzetének a változtatásával (EPSE-2, lásd alább).

c) Szálak

A találmány egy másik kiviteli alakjában a műanyag cikk szál. A leírásban a „szál” kifejezés flexibilis, makroszkóposan homogén testre vonatkozik, amely nagy hosszúság/szélesség aránnyal és kis keresztmetszettel rendelkezik. Egy általános áttekintés a szálakról található a szakirodalomban [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, pp. 647–755 and 802–839, John Wiley and Sons, New York (1986), a továbbiakban „EPSE-2”]. A találmány szerinti szálak használhatók mint textíliák fonalakban ruhaneműekhez. A találmány szerinti szálak használhatók továbbá könnyű szálak anyagok gyártásához, amelyek a mezőgazdaságban alkalmazhatók a növények növekedését megvédeni, elősegíteni vagy szabályozni. Alkalmazhatók növényházi hőszűrőkben, terménysorok befedésére, tőzeg letakarására, gyomgátlóként és talaj nélküli növénytermesztésben. A legfontosabb tulajdonságaik a fény-, levegő- és nedvesség-áteresztőképesség. Fontos szempont a gazdaságosság, ha tekintetbe vesszük a tömeget, a szilárdságot és a méretstabilitást.

Egy elasztomerszál olyan polimerekből (vagy kopolimerekből) álló szál, amelynek fő üvegesedési pontja jóval a szobahőmérséklet alatt van (vö. EPSE-2). Ez a kritérium kizár bizonyos elasztikus tulajdonságokkal rendelkező szálakat, így a hullámosított kemény szálakat, de magába foglal olyan többkomponensű szálakat, amelyeknél az egyik komponens elasztomer. Valamennyi elasztomerszál nagyobbszakadási nyúlás, kisebb modulus és a jobb regenerálódás jellemzi nagy deformációból, mint a normál szálakat.

1. Eljárás szálak gyártására

A találmány szerinti szálak a szakterületen jól ismert számos különböző hagyományos eljárással feldolgozhatók, ilyenek – de nem korlátozó értelemben – a szálhúzás ömledékből, száraz szálhúzás és nedves szálhúzás. Gyakran használják ennek a három alapvető eljárásnak a kombinációit.

Az ömledékből történő szálhúzásnál egy találmány szerinti polihidroxialkanoátot olvadáspontja feletti hőfokra melegítünk, és a megolvadt polihidroxialkanoátot egy fonófejen kényszerítjük keresztül. A fonófej számos kis nyílással rendelkező sajtolószerző, ahol a nyílások száma, alakja és átmérője változó (vö. EPSE-2). Az olvadt polihidroxialkanoát kifecskenedett sugara áthalad egy hűtőzónán, ahol a polihidroxialkanoát (PHA) megszilárdul, és átjut az utólag kihúzó és tekerceselő berendezésbe.

alkanoát (PHA) megszilárdul, és átjut az utólag kihúzó és tekerceselő berendezésbe.

A száraz szálhúzásnál a találmány szerinti PHA-ot feloldjuk, és a PHA-oldatot nyomás alatt átsajtoljuk egy fonófejen (vö. EPSE-2). A PHA-oldat kifecskenedett sugara áthalad a fűtőzónán, ahol az oldószer elpárolog és a szál megszilárdul.

A nedves szálhúzásnál egy találmány szerinti PHA-ot ugyancsak feloldunk, és az oldatot átkényszerítjük egy fonófejen, ami koaguláló fürdőbe merül (vö. EPSE-2). Amikor a PHA-oldat kilép a fonófej nyílásából a koaguláló fürdőben, a PHA kicsapódik vagy kémiai regenerálódik. Rendszerint valamennyi ilyen eljárásban szükség van további húzásra ahhoz, hogy hasznos tulajdonságokat kapjunk, például textilszálaként alkalmazva. A „húzás” a szálak kifeszítésére és vékonyítására vonatkozik, hogy irreverzibilis nyúlást érzünk el, előidézük a molekuláris orientációt és kialakuljon a szál finomszerkezete (vö. EPSE-2). Ezt a finomszerkezetet nagyfokú kristályosság, és mind a kristályos, mind az amorf PHA-láncszegmensek orientációja jellemzi.

D) Habok

A találmány egy másik kiviteli alakjában a műanyag cikk flexibilis hab. A leírásban a „hab” kifejezés olyan találmány szerinti PHA-ra vonatkozik, amelynek látzólag sűrűsége lényegesen lecsökkent, a térfogatán keresztül elosztott számos sejt jelenléte következtében [vö. ASTM D 883–62T, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., (1962)]. Az ilyen kétfázisú, gáz/szilárd-rendszerek, amelyekben a szilárd fázis folytonos, és szintetikus polimerből vagy gumiból áll, a habszerkezetű polimerek (vagy kopolimerek), expandált (szivacsos) műanyagok és habosított műanyagok [Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, John Wiley and Sons, New York (1980), a továbbiakban „ECT”].

A gázfázis el van oszolva „zsebekben” vagy üregekben, amelyeket celláknak nevezünk, és ezeket két osztályba soroljuk, vannak nyílt és zárt cellák. A nyíltcellás anyagok a habok, amelyek cellái egymással össze vannak kötve úgy, hogy a gázok szabadon haladhatnak át a cellákon. A zártcellás anyagok cellái különállóak, és egymástól el vannak szigetelve.

A habokat tovább osztályozzuk flexibilis (hajlékony) és rideg (merev) habokra. Ez az osztályozás egy speciális ASTM vizsgálati módszeren alapszik [vö. ASTM D, Vol. 37, pp. 1566–1578, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Pa. (1978)]. Egy flexibilis hab olyan hab, amely nem törik el, ha egy 20×2,5×2,5 cm nagyságú darabot egy 2,5 cm-es tengely köré felcsavarunk, egyenletes, 1 csavarás/5 mp sebességgel, 15–25 °C-on. Azok a habok, amelyek ennél a tesztnél eltörnek rideg (merev) habok.

A habokat számos célra alkalmazzák, így mint csomagolóanyagokat, kényelmi párnázásként, szigeteléshez és szerkezeti komponensekként. A csomagolás bizonyos területein egy fokozott biológiai lebonthatósággal és/vagy komposztálhatósággal rendelkező habosított anyag előnyösebb a forgalomban lévő csomagoló-

anyagoknál, mint amilyenek a polisztirol, a papír és keményítőhabok. A forró ételt tartalmazó konténereknél a polisztirol lényegesen jobb hőszigetelést biztosít, mint az egyetlen folyamatosan lebomló alternatíva, a papírburkolat. A találmány szerinti PHA-ot tartalmazó habosított cikkek hőszigetelő tulajdonságai a polisztiroléval azonosak, és mégis biológiailag lebonthatók és/vagy komposztálhatók. Ezek az anyagok ideálisak forró étel kiszállítására és hideg élelmiszer csomagolására.

A habosított polisztirol hulladékokat használják, mint párnás csomagolóanyagokat fogyasztói és ipari árukhöz. Számos ilyen hulladék végül szemléltérakodó helyekre kerül. A találmány szerinti PHA-ot tartalmazó hulladék azonban éppen úgy megfelel, mint a polisztirol, és emellett fokozott biológiai lebonthatósággal és komposztálhatósággal rendelkezik. Más komposztálható anyagoktól, így a keményítőtől eltérően, az ilyen PHA-hulladékok ellenállóak számos szokásos oldószernek és folyadéknak, így a víznek.

1. Eljárások habok gyártására

A találmány szerinti habok a szakemberek által jól ismert, hagyományos eljárások alkalmazásával előállíthatók. Egy túlnyomórészt használt eljárás habok előállítására magába foglalja egy folyékony polimer (vagy kopolimer) fázis felhabosítását kis sűrűségű habszerkezetű fázissá, majd ennek az állapotnak a megőrzését (lásd ECT). Más eljárások magukba foglalják a polimerben (vagy kopolimerben) előzetesen diszpergált anyagok kimosását; kis szemcsék zsugorítását és habszerkezetű részecskék diszpergálását egy polimerben (vagy kopolimerben). A felhabosítási eljárás három műveletből tevődik össze. Ezek a cella iniciálása, a cella növekedése és a cella stabilizálása. A cellák iniciálására, növelésére és stabilizálására számos módszert alkalmaznak. Az anyagkeverékek felhabosítása azon alapszik, hogy növelik a nyomást az iniciált cellákban, az ezeket körülvevő cellák nyomásához viszonyítva. A cellákat vagy kémiai úton (például térhálóítással, polimerizációval), vagy fizikai úton (kristályosítással, ömledék üvegesítésével) stabilizálják. A polisztirol egy példa a polimerekre, amelyeket ilyen eljárással habosítanak. Ezt úgy végzik, hogy egy hajtóanyagot (habosító anyagot), így izomer pentánokat és hexánokat vagy halogénezett szénhidrogéneket [H. R. Lasman: *Modern Plastics*, 42 (1A), 314 (1964)] kevernek a polimerrel (vagy kopolimerrel), melegítéssel, és a hajtóanyagot hagyva behatolni a polimerbe (2 681 321 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) vagy a polisztirolt hajtóanyag jelenlétében polimerizálják (2 983 692 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás). A cikkek előállítását rendszerint több műveletben végzik, ezek közül az elsöben gőzt, forró vizet vagy forró levegőt használnak a polimer felhabosítására, kis sűrűségű előformázott gyöngyökké. Ezeket az előformázott gyöngyöket öregítik, néha több műveletben, a megfelelő cellaméret eléréséhez, majd öntőformába teszik, hővel összeömlesztik és tovább habosítják [S. J. Skinner, S. Baxter and P. J. Grey: *Trans. J. Plat. Inst.*, 32, 180 (1964)]. A stabilizálást úgy végzik, hogy

a polimert lehűtik az üvegesedési hőmérsékleténél alacsonyabb hőfokra.

A nyomáscsökkentés (dekompressziós) habosítási eljárásokkal a cellákat úgy állítják elő és növelik, hogy a feldolgozás alatt csökkentik a külső nyomást. A habszerkezetű polietilént és polipropilént gyakran ilyen módon állítják elő. Egy bomlékony hajtóanyagot előre összekevernek a polimerrel (vagy kopolimerrel), és egy extruderen vezetik át megnövelt hőmérsékleten és nyomáson, így a hajtóanyag részben elbomlik. Amikor az anyag elhagyja az extrudert, belép egy kisebb nyomású zónába. Egyidejű habosítás és hűtés megy végbe, ami stabil habszerkezetet eredményez a polimer gyors kristályosodása következtében [R. H. Hansen: *SPE J.*, 18, 77 (1962); W. T. Higgins: *Mod. Plast.*, 31 (7), 99 (1954)].

Diszperziós eljárásokkal úgy képezik a habokat, hogy a polimer (vagy kopolimer) fázisba diszpergáló szilárd anyagot vagy gázt vezetnek, majd ha szükséges, stabilizálják a keveréket (ECT). Egy ilyen habképző eljárásban egy gázt mechanikusan diszpergálnak a polimer vagy monomer fázisban, így időszakosan stabil habot állítanak elő. Ezt a habot azután kémiai úton, térhálóítással vagy polimerizációval stabilizálják. Ily módon készítik a latex habgumikat (lásd ECT).

E) Sajtoló cikkek

A találmány egy másik kivitelezésénél a műanyag cikkek sajtolt cikkek. A leírásban a „sajtolt cikk” kifejezés olyan tárgyra vonatkozik, amelyeket polimer vagy kopolimer anyagokból (például polihidroxi-alkanoáttól) formázunk, fröccsöntéssel, nyomással vagy gázzal fújva, olyan alakra, amit egy présforma üreges (negatív) része határoz meg. Ezek a tárgyak lehetnek tömör tárgyak, így játékok, vagy üregesek, így flakonok és konténerek.

A hőre lágyuló anyagok fröccsöntése több műveletből álló eljárás, amelynek egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot addig melegítünk, amíg megolvad, majd zárt présformába kényszerítjük, ahol kialakul a formája, és végül hűtéssel megszilárdítjuk. A fröccsöntéshez számos különböző gép használható. A három szokásos típus a nyomófejes, a csigás előplasztikátoros fröccsöntő gép és a csigadugattyús fröccsöntő gép [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, pp. 102–138, John Wiley and Sons, New York (1986); a továbbiakban „EPSE-3”]. A nyomófejes fröccsöntő gép áll egy hengerből, egy elosztóból és szerszámbélyegből. A szerszámbélyeg az olvadékot a présformába kényszeríti. A csigás előplasztikátor egy második fokozatú fröccsöntővel áll egy plasztikátorból, irányító szelepből, egy hengerből elosztó nélkül és egy nyomófejből. Miután a csiga képlékenyítette az olvadékot, a nyomófej a présformába kényszeríti. Egy csigadugattyús fröccsöntő gép áll egy dobból és egy csigából. A csigadugattyú forogva megolvastja és keveri az anyagot, majd előre haladva az olvadékot a présformába kényszeríti.

A hőre lágyuló anyagok kompressziós sajtolása abból áll, hogy a találmány szerinti polihidroxi-alkanoát egy bizonyos mennyiségét egy nyitott sajtolószerszám

alsó felébe bekészítjük. A szerszám alsó és felső részét nyomás alatt összeillesztjük, így a megolvadt PHA megfelel a sajtolószerszám alakjának. A szerszámot ezután lehűtjük, s így a műanyag megkeményedik (lásd EPSE-3).

A fúvással végzett sajtolást palackok (flakonok) és más üreges tárgyak előállítására használják (lásd EPSE-3). Ennél az eljárásnál egy pipára vett megolvadt PHA-ot (úgynevezett „parison”-t) zárt, üreges présformába sajtolunk. A parisonot ezután gázzal felhabosítjuk, a PHA-ot a présforma falaihoz nyomva. Ezután a műanyagot lehűtjük, így megkeményedik. A présformát kinyitjuk, és a cikket kivesszük.

A fúvással végzett sajtolásnak számos előnye van a fröccsöntéssel szemben. Az alkalmazott nyomás sokkal kisebb, mint a fröccsöntésnél. A fúvással végzett sajtolás általában elvégezhető 172,5–690 kPa (25–100 psi) nyomáson a műanyag és a prészserszám felülete között. Ezzel ellentétben a fröccsöntésnél a nyomás elérheti a 69 000–138 000 kPa (10 000–20 000 psi) nyomást (lásd EPSE-3). Azokban az esetekben, amikor a polihidroxialkanoát molekulatömege túl nagy ahhoz, hogy könnyen folyjék a prészserszámokon keresztül, akkor a fúvással végzett sajtolás a választható eljárás. A nagy molekulatömegű polimerek (vagy kopolimerek) gyakran jobb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a kis molekulatömegű analógok, így például a nagy molekulatömegű anyagok nagyobb ellenállással bírnak a környezeti nyomásra bekövetkező bomlás ellen (lásd EPSE-3). Fúvással végzett sajtolással a termékek igen vékony falakkal készíthetők el. Ez azt jelenti, hogy kevesebb polihidroxialkanoátot használunk, és a megszilárdulási idő rövidebb, s ez kisebb költségeket eredményez az anyag megtakarításán és a nagyobb extrudáló teljesítményen keresztül. A fúvással végzett sajtolásnak egy másik fontos jellemzője, hogy mivel ehhez csak egy negatív présforma szükséges, kis változtatások az extrudálási körülményekben a parison fúvókán, megváltoztathatják a falvastagságot (EPSE-3). Ez előnyös olyan szerkezeteknél, amelyeknél a szükséges falvastagságok előre nem mondhatók meg. Különböző vastagsággal rendelkező cikketek kiértékelünk, és a legkényesebb, így a legkönnyebb és legolcsóbb cikk, amely megfelel a követelményeknek, az használható.

F) Nem szövött anyagok

A találmány egy másik kivitelezésénél a műanyag cikk nem szövött anyag. A leírásban a „nem szövött” kifejezés pórusos, textilszerű anyagokat jelent, legtöbbször síklap alakjában, amelyek elsősorban vagy teljesen szálakból összeállított szövetekből állnak, s ezek más eljárásokkal készülnek, mint fonással, szövással vagy hurkolással. A nem szövött anyagok általános áttekintése megtalálható a szakirodalomban [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol. 10, pp. 204–226; a továbbiakban: „EPSE-4”]. Ezeknek az anyagoknak más nevei: elemi szálakból ragasztott anyagok (vagy ragasztott szövetek), formázott anyagok vagy megszerkesztett anyagok. A szövetekrétegek vastagsága 25 mm és több cm között, és a fajlagos tömege 10 g/m² és 1 kg/m² között változhat. A nem szövött

anyagok fizikai tulajdonságai széles tartományban változnak, az anyagtól és a szövetek képzésére használt eljárástól függően. Az anyag lehet önhordó és merev, mint a papír, vagy lágyan eső, mint a hagyományos textílianyagok.

5 A hagyományos textíliákkal ellentétben valamennyi nem szövött anyag alapszerkezetét egy szálakból álló szövetek képezik, ahol a szálak többé-kevésbé tetszőlegesen (találomra) vannak elrendezve [Nonwovens Ind., 17, 36 (1986); Nonwovens World, 1, 36 (1986)]. Az alapelem egy egyes szál. A nem szövött anyagban a szakitási, tépési és tapintási tulajdonságok a ragasztótól vagy más kémiai és fizikai kötéstől függenek, szál-szálhoz frikcionálás jön létre áthurkolódással, és megerősítve más anyagokkal, így habokkal és fóliákkal (vö. EPSE-4).

1. Eljárás nem szövött anyagok előállítására

A találmány szerinti nem szövött anyagok a szakterületen ismert, hagyományos eljárásokkal előállíthatók. A nem szövött anyagok előállítását a következőképpen végezzük: 1. különböző hosszúságú és átmérőjű szálakat készítünk; 2. ezekből a szálakból szöveteket állítunk elő; és 3. a szálakat a szöveteken belül összeerősítjük ragasztóval vagy mechanikai-frikcionáló erőket létesítünk a szálak összeillesztésével vagy áthurkolásával. Ezen a műveleteken kívül néha előnyös, ha a szöveteket megerősítjük úgy, hogy más anyagokkal kombináljuk, például fonalakkal, bevonatokkal, fóliákkal, hálókkel vagy össze nem erősített szövetekkel. Ezek közül egy vagy több művelet variálási teszik lehetővé a nem szövött anyag típusok hatalmas választékát. A „vágott szál” kifejezést eredetileg a természetes eredetű szálakra alkalmazták, amelyek elég hosszúak ahhoz, hogy textiltgépeken feldolgozzák, de kizárva a végtelen szálakat, például a selyemszálakat. A jelen összefüggésben a találmány szerinti polihidroxialkanoátra alkalmazva, a „vágott szálak” viszonylag egyforma, körülbelül 1,3–10,2 cm hosszúak, szabályos hullámosítással, vagyis háromdimenziós hullám alakú formával. A regenerált és más extrudált szálak végtelenek, amikor kezdődnek. Ezeket a gyártási eljárás alatt előírt hosszúságra felvágjuk, hogy megfeleljenek a feldolgozási vagy piaci igényeknek. Az extrudált szálak is úgy képződnek, mint folytonos szálak, hullámosság nélkül. A vágott szálakból a szövetek készítésére szolgáló eljárások különböznek azoktól, amelyeket a folytonos szálakhoz használnak. A vágott és a végtelen szálakból készült szövetekből előállított termékek tulajdonságai lényegesen eltérnek (lásd EPSE-4).

50 A szálak mechanikai tulajdonságai, amelyeket kémiai összetételük szab meg, határozzák meg az anyag végső jellemzőit. A szövetek szerkezete és a kötés maximalizálják a szál jellemző tulajdonságait (lásd EPSE-4). Más anyagok, amelyek a találmány szerinti nem szövött anyagokban a PHA-tal kombinálva használhatók, a facellulóz; a regenerált szálak, így a viszkóz-rayon és cellulóz-acetát; és a szintetikus szálak, így a poli(etilén-tereftalát) (PET), nylon-6, nylon-6,6, polipropilén (PP) és polivinilalkohol. A találmány szerinti PHA nem szövött anyagokból készített eldobható

pelenkák vagy egészségügyi betétek burkolatai előnyösen akkor is száraz érzetet adnak, amikor a belső abszorbens réteg telített. A szál fontos jellemzői, amelyek a teljesítményt befolyásolják, a hosszúság, átmérő, sűrűség, hullámosság, keresztmetszeti alak, fonási kikészítés (az extrudált szálak felületéhez kenőanyagot adnak a feldolgozhatóság javítására), mattírozás (az extrudálás előtt kis mennyiségű TiO_2 pigmentet adnak hozzá, a fehérség fokozására vagy a fényesség csökkentésére) és a nyúlási arány.

a) Szövedékkészítési eljárások

A szálakból készült szövedék jellemzői meghatározzák a végtermék fizikai tulajdonságait. Ezek a jellemzők nagyban függenek a szál felépítésétől, amit az előállítás módja határoz meg. A szál felépítése magába foglalja a szál túlnyomó irányát, akár orientált, akár véletlenszerű, a szál alakját (egyenes, görbe vagy göndörített), a szálak közötti összekapcsolódás vagy áthurkolódás mértékét, a hullámosságot és a tömörítést (a szövedék sűrűségének a szabályozását). A szövedék jellemzőit befolyásolja még a szál átmérője, hossza, a szövedék tömege, és a polimer kémiai és mechanikai tulajdonságai (lásd EPSE-4).

A szövedék képzési módjának megválasztását meghatározza a szál hossza. Kezdetben a szövedékek képzési eljárásai vágott hosszúságú szálakból (elég hosszú szálak ahhoz, hogy ezeket hagyományos fonóberendezéseken feldolgozzák, rendszerint körülbelül 1,2–körülbelül 20 cm hosszúak, de nem végtelenek) a textilkártolási eljárásokon alapultak, míg a szövedék képzése rövid szálakból a papírgyártási technológiákon alapult. Ezeket az eljárásokat ugyan még most is használják, de ezek után más módszerek is kialakultak. Így például szövedékeket előállítanak hosszú, valójában végtelen szálakból, közvetlenül tömbpolimerből, a szövedéket és a szálakat egyidejűleg előállítva (lásd EPSE-4). Számos szövedékelőállítási eljárás ismeretes, így a kártolás, a levegővel rétegzés, nedves képzés, összekötés szálhúzással és fűvás ömledékből.

A kártolási eljárás a szálak kártolásának régi, kézi módszereiből származik, amikor a természetes vágott szálakat tűágyakon dolgozták fel. A kártolásnál a vágott szálak halmazait mechanikailag szétválasztották egyedi szálakra, és ezeket szorosan egymás mellé helyezték tűk mozgó ágyának mechanikai hatásával összefüggő szövedékké alakították.

A levegővel rétegzéses eljárásban a kártolással végzett orientálás hatásosan javítható úgy, hogy a szálakat légáramból, szitán fogják fel (3 338 992 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás). A szálakat bontófogakkal vagy tűkkel szétválasztják, és levegőáramba vezetik. A teljesen véletlenszerű elrendezés kizár minden kitüntetett orientációt, amikor a szálakat a szitára gyűjtik.

A nedves képzéssel végzett eljárásoknál igen rövid szálakat alkalmaznak. Kezdetben a szövedékeket rövid szálakból, módosított papírgyártási eljárásokkal képezték. A szálakat folyamatosan diszpergálták nagy térfogatú vízben, és egy mozgó, végtelen drótszítán felfogták. Amikor a szövedéket a szitán felfogták, átvitték

szalagokra vagy nemezekre, és forró dobokon szárították (lásd EPSE-4).

A szálhúzásos összekötési eljárás szövedék előállítására magába foglalja a szálak és a szövedék egyidejű előállítását közvetlenül tömbpolimerből. A tömbpolimer megolvastjuk, extrudáljuk és szálakká húzzuk (gyakran dörzselektromossági erőkkel), ezeket randomizáljuk (véletlenszerűen elrendezzük), és szalagokra, így egy folytonos szalagra rétegezzük. A szálak ténylegesen folytonosak. Ez az összeerősítés szálhúzással kevéssé hullámos szálakból álló szövedékeket eredményez, általában körülbelül 1,5 denier vagy ennél kissé vastagabb szálakkal. Ezeknek a szálaknak a kettős törése és átmérőjük egyformasága hasonló a szabványos textilszálakéhoz, és a végtelen szálakéhoz (lásd EPSE-4). Mindegyik gyártóvonal megfelel egy specifikus polimernek, és egy egyszeres kötésű rendszernek (4 163 305 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

Szövedékeket előállíthatunk közvetlenül tömbpolimerekből, ömledékből végzett fűvással (3 322 607 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás). A megolvastott polihidroxi-alkanoátot egy speciális sajtolószerszám igen finom nyílásain átnyomjuk egy nagysebességű levegőáramba, ahol a PHA igen finom, bár szabálytalan, nem meghatározott hosszúságú szálakká alakul. A szálakból egyidejűleg szövedéket készítenek, amikor a szálakat a megolvastítás, az újra megszilárdulás és esetleg statikus erők tartják össze (lásd EPSE-4). A szövedék elsősorban igen finom átmérőjű szálakból áll.

b) A szövedék összeerősítése

A szálak összekötése adja a szövedék szilárdságát, és befolyásolja egyéb tulajdonságait. Mind ragasztásos, mind mechanikai módszereket használunk. A mechanikai kötésnél a szálak frikcionáló erőkkel való összekötését alkalmazzuk. A kötetést elérhetjük kémiai reakcióval is, például kovalens kötésekkel létesítve a kötőanyag és a szál között (lásd EPSE-4).

G) Elasztomerek

A találmány egy következő kiviteli alakjában a műanyag cikk elasztomer. A leírásban az „elasztomer” kifejezés olyan anyagokra vonatkozik, amelyek erő alkalmazására hosszantartóan deformálódnak, majd a rájuk ható erő megszűnésekor tökéletesen regenerálódnak. Általános ismertetést ad az elasztomerekről az Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol. 5, pp. 106–127 (a továbbiakban EPSE-5). Egy találmány szerinti elasztomer szobahőmérsékleten eredeti hosszának előnyösen legalább kétszeresére ismételtlen megnyújtható, és a feszítő terhelés megszüntetése után azonnal és erőteljesen visszakapja megközelítőleg eredeti hosszát. A találmány szerinti elasztomerek a T_g üvegesedési hőmérséklet felett vannak, és amorfak igénybe nem vett állapotban, s így a deformációhoz szükséges lokális szelvényes mobilitást mutatnak. A láncok flexibilisek, és az intermolekuláris (a láncok közötti) erők gyengék. A találmány szerint elasztomerek elegendő számú kémiai vagy fizikai keresztbeláncolással rendelkeznek ahhoz, hogy folytonos

hálót képezzenek, és a láncok elcsúszását akadályozzák.

A találmány szerinti hőre lágyuló elasztomerek sok tulajdonsága azonos a hagyományos elasztomerekével, így a vulkanizált gumiéval, de feldolgozásuk inkább olyan, mint a hőre lágyuló, nem mint a hőre keményedő műanyagoké. Az átmenet folyékony olvadékból szilárd állapotba reverzibilis. A találmány szerinti hőre lágyuló elasztomerek többfázisú rendszerek, amelyekben legalább egy fázis lágy és gumyszerű, és a másik kemény. A hőre lágyuló elasztomereknél az átmenet a feldolgozható olvadékból a szilárd, gumyszerű tárgygyors, reverzibilis és hűtésre végbemegy. A találmány szerinti polihidroxialkanoátok, amelyeket elasztomerekké dolgozunk fel, előnyösen elegendő elágazó tartalommal rendelkeznek, ami lehetővé teszi, hogy mint hőre lágyuló elasztomerek szerepeljenek, amelyekben a kristályos részek mint kemény részek, és az amorfok mint lágy részek hatnak. A találmány szerinti hőre lágyuló elasztomerek a hagyományos műanyagfeldolgozó berendezésekben, így fröccsöntő berendezésekben feldolgozhatók.

A hőre lágyuló elasztomerek fontos szerkezeti paraméterei a molekulatömeg, a lágy és kemény részek jellege, és a lágy és kemény részek aránya. A kemény részek aránya a lágy részekhez eredményezi az elasztomer teljes modulusát, ami a kemény részek arányával növekszik.

A találmány szerinti elasztomerek, amelyek a találmány szerinti polihidroxialkanoátokat tartalmazzák, használhatók más polimerekkel (vagy kopolimerekkel) képezett keverékekben, még a nem elasztomer PHA-ok is, növelve az ütőhajlító szilárdságot és a merevebb anyagok szívósságát.

H) Ragasztók

A találmány egy következő kiviteli alakjában a műanyag cikk ragasztó. A leírásban használt „ragasztó” kifejezés olyan anyagot jelent, ami két másik anyagot, a tapadó anyagokat egyesíti. Általános ismertetés a ragasztókról található a szakirodalomban [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, pp. 547–577 (a továbbiakban „EPSE-6”)]. A találmány egy előnyös kiviteli alakjában a ragasztót, mint előnyösen kis viszkozitású folyadékot alkalmazzuk. A ragasztó folyékony alakban megnedvesíti a tapadó felületeket, és a tapadó felületek hajszálrepedéseibe behatol. A folyékony ragasztót úgy kapjuk, hogy a ragasztót felmelegítjük addig a pontig, amíg folydni kezd, az anyagot egy oldószerben feloldjuk vagy diszpergáljuk, vagy folyékony monomerekből vagy oligomerekből kiindulva, amelyek felhordásuk után polimerizálódnak vagy reagálnak. Ekkor a ragasztó fázisváltozáson megy át, szilárd fázisú lesz, hűtéssel, az oldószer elpárologtatásával vagy reagáltatásával, abból a célból, hogy a kötés megszerezze a szükséges szilárdságot a nyíróerőknek való ellenálláshoz. A nyomásra érzékeny ragasztók kivételek, mivel itt nem következik be fázisváltozás.

A találmány szerinti polihidroxialkanoátok számos ragasztóvá feldolgozhatók, beleértve az úgynevezett „hot melt” ragasztókat, oldatokat, diszperziókat és

nyomásra érzékeny ragasztókat, de ezekre nem korlátozva.

1. „Hot-melt” ragasztók

A leírásban a „hot-melt ragasztó” kifejezés olyan hőre lágyuló polimerre vagy kopolimerre (például a találmány szerinti PHA-ra) vonatkozik, amit felmelegítve folyékony viszkozitással rendelkező folyadékot kapunk, és felhordása után lehűtve megszilárdul. A ragasztó molekulatömegét általában megszabja az, hogy folyékony olvadékot kell kapnunk, de ennek elég erősnek kell lenni ahhoz, hogy szilárd formában ellenálljon a felhordáskor tapasztalt nyíróerőknek. Hőre lágyuló tulajdonságaik következtében a találmány szerinti polihidroxialkanoátok kiváltképpen jól használhatók, mint „hot-melt” ragasztók. Ezeknek a ragasztóknak elsődleges jellemzője a hőre lágyuló anyagok az a képessége, hogy folyékony egy bizonyos hőmérséklet felett, sokkal magasabb hőmérsékleten, mint a kötés normál használati hőmérséklete. Hűtéskor az anyag megkeményedik úgy, hogy túlhaladja az egyik komponens üvegesedési hőmérsékletét vagy a kristályosodási hőmérsékletét. A keményedés fizikai integritást ad a kötésnek. A polihidroxialkanoátoknál a megszilárdulás módja a kristályosodás.

2. Oldatok és diszperziók

A találmány szerinti ragasztók alkalmazhatók, mint oldatok, vízben vagy egy szerves oldószerben oldva, vagy vizes diszperziók alakjában. Bármely formájú is, a ragasztó felhordása után az oldószert el kell távolítani, hogy a ragasztó megkapja a kívánt szilárd formát. Az oldatot vagy diszperziót rendszerint az összeerősíteni kívánt felületek egyikére visszük fel, és az oldószert eltávolítjuk, mielőtt a második felülettel összeerősítjük; gyakran melegítés szükséges a szárítási művelet gyorsítására. Pórusos anyagoknál, így a papírnál vagy fánál, a végső szárítás a kötés képzése után történhet. Az oldatok szilárdanyag-tartalma 5–95 tömeg%, leginkább 20–50 tömeg%.

A leírásban a „diszperzió” kifejezés arra vonatkozik, ha ragasztókat valódi emulziós polimerizációval állítunk elő, vagy mint nagyobb részecskéket diszpergáljuk valamely hordozó folyadékban. Gazdasági előnyeiken kívül, a 40–50 tömeg% szilárd anyagot tartalmazó diszperziók kisebb viszkozitást adnak, mint az oldatok, még akkor is, ha a szilárd anyagok nagy molekulatömegű polimerek (lásd EPSE-6). A találmány szerinti ragasztó-diszperziók készíthetők emulziós polimerizációval, vagy felületaktív anyagok jelenlétében nagy nyíróerővel diszpergálva, s így aquatikus készítményeket előállítva. Ezek az eljárások a szakember számára jól ismertek.

3. Nyomásra érzékeny ragasztók

A találmány szerinti ragasztók egy másik típusát képezik a nyomásra érzékeny ragasztók. Más ragasztóktól eltérően a nyomásra érzékeny ragasztók nem változtatják fizikai állapotukat a kezdeti alkalmazástól a tapadó kötés megszakitásáig. Állandóan deformálhatók maradnak, és még kis nyomás alkalmazásánál is változnak. Ezek olyan ragasztók, amelyek száraz formában permanensen ragadósak szobahőmérsékleten, és szilárdan tapadnak a felületekhez csupán érintkezésre. A nyomásra érzékeny ragasztók legáltalánosabb formá-

ja egy alátétén, rendszerint szalag alakú alátétén foglal helyet. A szokásos enyvezett fedőpapírokat például kézileg alkalmazzák, miután a felhasználó a hengerről a kívánt hosszúságot lefejtette. Sok kötést nyomásra érzékeny ragasztókkal erősítenek a bőrhez.

Eldobható személyi testápolási termékek

A találmány vonatkozik továbbá eldobható személyi testápolási termékekre, amelyek a találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat tartalmazzák. Ilyenek például a komposztálható abszorbens cikkek, amelyek egy folyadékáteresztő fedőlapot, egy találmány szerinti fóliával (például egy találmány szerinti PHA-ot tartalmazó fóliával) ellátott folyadékot át nem eresztő hátlapot, és a fedőlap és a hátlap között elhelyezkedő abszorbens magot tartalmaznak. Ilyen abszorbens cikkek a gyermekpelenkák, felnőtt inkontinencianadrágok és -betétek és női egészségügyi betétek és bélések.

A találmány szerinti polihidroxi-alkanoátokat tartalmazó további személyi testápolási termékek a személyi tisztító törülők; eldobható egészségügyi termékek, így bandázsok, sebkezelőszerek, sebtisztító tamponok, műtési köpenyek, műtési ágynemű, műtési tamponok; más egészségügyi eldobható cikkek, így köpenyek, törülők, tamponok; ágyneműfélék, így lepedők, párnahuzatok és habszivacs ágybetétek.

A) Abszorbens cikkek

A találmány szerinti abszorbens cikkekben, így az eldobható pelenkákban folyadékot át nem eresztő hátlapokként használt találmány szerinti fóliák vastagsága általában 0,01 mm–körülbelül 0,2 mm, előnyösen 0,012 mm–körülbelül 0,051 mm.

A folyadékot át nem eresztő hátlap általában kombinálva van egy folyadékáteresztő fedőlappal, és a fedőlap és a hátlap között elhelyezkedő abszorbens maggal. Adott esetben ezekhez tartoznak még elasztikus elemek és füles rögzítópántok. A fedőlap, a hátlap, az abszorbens mag és az elasztikus elemek ugyan különböző jól ismert konfigurációkban lehetnek összeállítva, de egy előnyös pelenkaalakzatot ismertet általánosságban a 3 860 003 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás.

A fedőlap előnyösen puha tapintású, és nem izgatja a viselő bőrét. A fedőlap továbbá folyadékáteresztő, lehetővé teszi, hogy a folyadékok könnyen áthatoljanak egész vastagságán. Megfelelő fedőlapok számos különböző anyagból készíthetők, így pórusos habokból, hálószerkezetű habokból, perforált műanyag fóliákból, természetes szálakból (például cellulóz- vagy pamutszálakból), szintetikus szálakból (például poliészter- vagy polipropilén-szálakból) vagy természetes és szintetikus szálak keverékéből. A fedőlapot előnyösen hidrofób anyagból készítjük, hogy izoláljuk a viselő bőrét az abszorbens magban lévő folyadéktól.

Egy kiváltképpen előnyös fedőlap körülbelül 1,5 denier finomságú vágott hosszúságú szálakat tartalmaz. A leírásban a „vágott hosszúságú szál” kifejezés olyan szálakra vonatkozik, amelyek hosszúsága legalább körülbelül 16 mm.

Számos gyártási eljárás ismeretes, amely a fedőlap előállítására használható. Így például a fedőlap lehet

szövött, nem szövött, szálhúzással összeerősített, kártolt stb. Az előnyös fedőlap kártolt és természetesen összeerősített oly módon, amit a textilszakemberek jól ismernek. A fedőlap tömege előnyösen körülbelül 18–körülbelül 25 g/m², száraz állapotban minimális szakítószilárdsága legalább körülbelül 400 g/cm a gépirányban, és nedves szakítószilárdsága legalább körülbelül 55 g/cm a keresztirányban.

A találmány szerinti abszorbens cikkek egy előnyös kiviteli alakjánál a fedőlap egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot tartalmaz.

A fedőlapot és a hátlapot bármely megfelelő módon összeerősíthetjük. A leírásban az „összeerősíteni” kifejezés magába foglalja azokat a konfigurációkat, amelyeknél a fedőlap közvetlen kapcsolódik a hátlaphoz, a fedőlapot közvetlenül a hátlaphoz rögzítve; és azokat a konfigurációkat, amelyeknél a fedőlap közvetve kapcsolódik a hátlaphoz, a fedőlapot egy közbülső elemhez erősítve, ami viszont a hátlaphoz van rögzítve. Egy előnyös kiviteli alaknál a fedőlap és a hátlap közvetlenül egymáshoz van erősítve a pelenka kerületén, rögzítő eszközökkel, így a szakterületen jól ismert ragasztókkal vagy más rögzítő eszközökkel. Így például a fedőlapnak a hátlaphoz való erősítésére használható egy egyenes folytonos ragasztóréteg, egy mintás ragasztóréteg vagy különálló ragasztóvonalak vagy -foltok elrendezése.

A találmány szerinti abszorbens cikkek egy előnyös kiviteli alakjánál a ragasztó egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot tartalmaz.

A füles rögzítópántokat általában a pelenka hátsó övrészen alkalmazzuk, hogy a pelenkát a viselőn tartó rögzítést létesítsünk. A füles rögzítópánt a szakterületen jól ismertek bármelyike lehet, így a 3 848 594 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertett rögzítópánt. Ezeket a füles rögzítópántokat vagy a pelenkát rögzítő más eszközöket általában a pelenka sarkainak közelében alkalmazzuk.

Az előnyös pelenkák elasztikus elemekkel rendelkeznek, amelyek a pelenka kerületéhez csatlakoznak, előnyösen a pelenka hosszanti szélei mentén úgy, hogy az elasztikus elemek megnyúlnak, és a pelenkát a viselő combjai ellenében megtartják. Az elasztikus elemek összehúzható állapotban vannak a pelenkához erősítve úgy, hogy normál, nem feszített állapotban az elasztikus elemek a pelenkát összehúzzák vagy összeráncolják. Az elasztikus elemek összehúzható állapotban legalább kétféleképpen rögzíthetők. Így például az elasztikus elemek megnyújthatók, és így rögzíthetők, miközben a pelenka nincs összehúzott állapotban. De úgy is eljárhatunk, hogy a pelenkát húzzuk össze például redőzéssel, és az elasztikus elemeket a pelenkához rögzítjük, és azzal összekötjük, miközben az elasztikus elemek laza vagy nem megfeszített állapotban vannak.

Az elasztikus elemek konfigurációja sokféle lehet. Így például az elasztikus elemek szélessége körülbelül 0,25 mm és körülbelül 25 mm vagy ennél több között lehet; az elasztikus elemek állhatnak egyetlen elasztikus anyagból készült szálból, vagy az elasztikus elemek lehetnek szögletesek vagy görbevonalúak. Az elasztikus elemek számos más, a szakterületen ismert módon a

pelenkához erősíthetők. Így például az elasztikus elemeket ultrahanggal, hővel, nyomással rögzíthetjük a pelenkához, különböző mintákat használva a rögzítéshez vagy az elasztikus elemeket egyszerűen a pelenkához ragasztjuk.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjánál az elasztikus elemek egy találmány szerinti PHA-ot tartalmaznak.

A pelenka abszorbens magja a fedőlap és a hátlap között foglal helyet. Az abszorbens mag igen különböző méretekben és alakokban (például téglalap, óraüveg, aszimmetrikus alakban), és igen különböző anyagokból elkészíthető. Az abszorbens mag teljes abszorbens kapacitásának azonban összeférhetőnek kell lenni az abszorbens cikk vagy pelenka szándékolt használatára be tervezett folyadékterheléssel. Az abszorbens mag mérete és abszorbens kapacitása változhat továbbá, hogy illeszkedjék a viselőkhöz, csecsemőtől a felnőttekig.

A pelenka egy előnyös kiviteli alakja szerint az abszorbens mag óraüveg formájú. Az abszorbens mag előnyösen egy abszorbens elem, amelyben egy szövetékből vagy kártolási fátyolból készített légnemez, facellulóz rostok és/vagy egy szemcsés abszorbens polimer készítmény van elhelyezve.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában az abszorbens mag abszorbens polimer készítménye egy találmány szerinti PHA-ból áll.

A találmány szerinti más abszorbens cikkek például az egészségügyi betétek, amelyek arra vannak tervezve, hogy felfogjanak és megtartsanak vaginális váladékokat, így menstruációs váladékokat. Az eldobható egészségügyi betétek arra vannak tervezve, hogy egy ruhadarab, így egy alsónemű, nadrág vagy egy speciálisan tervezett öv ezeket az emberi test mellett tartsa. Ilyen egészségügyi betéteket, amelyekhez a találmány szerinti fóliák könnyen alkalmazhatók, mutat be a 4 687 478 és 4 589 876 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Nyilvánvaló, hogy a fentiekben ismertetett polihidroxi-alkanoátokat tartalmazó találmány szerinti fóliák mint az ilyen egészségügyi betétek folyadékot át nem eresztő hátlapjai használhatók. Másrészt érthető, hogy a találmányt nem korlátozzuk valamely specifikus egészségügyi betét alakjára vagy szerkezetére.

Egy egészségügyi betét általában tartalmaz egy folyadékot át nem eresztő hátlapot, egy folyadékáteresztő fedőlapot és egy abszorbens magot, a hátlap és a fedőlap között elhelyezve. A hátlap tartalmaz egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot. A fedőlap állhat bármely fedőlap-anyagból, amelyeket a pelenkákkal kapcsolatban említettünk. Az ezekhez alkalmazott ragasztók szintén tartalmazhatnak egy találmány szerinti polihidroxi-alkanoátot. Az abszorbens mag állhat bármely abszorbens maganyagból, amelyeket a pelenkákkal kapcsolatban említettünk, és amelyek egy találmány szerinti PHA-ot tartalmaznak.

Lényeges, hogy a találmány szerinti abszorbens cikkek biológiailag lebonthatók és/vagy komposztálhatók, nagyobb mértékben, mint a hagyományos abszorbens cikkek, amelyek például poliolefint tartalmaznak (a hátlap például polietilén).

A találmány szerinti polihidroxi-hexanoátok és az ezeket tartalmazó abszorbens cikkek előállítását az alábbi példákkal szemléltetjük.

- 5 *1. példa*
Poli[(3-hidroxi-valerát)-ko-(3-hidroxi-hexanoát)]
 A poli[(3-hidroxi-valerát)-ko-(3-hidroxi-hexanoát)]-ot a fentiekben ismertetett általános módszerek szerint állítjuk elő, amelyek a β -butirolakton polimerizációjára a szakirodalom által ismertetett eljárás alapján történik [Hori, Y., Suzuki, M., Takahashi, Y., Yamaguchi, A., Nishishita, T.: *Macromolecules*, 26, 5533–5534 (1993)].
- 10 Specifikusan 9,50 g (93,9 mmol) tisztított [S]-3-etilpropiolakton-([S]- β -valerolakton)-t fecskendővel, szep-
 15 tummal lezárt, argonnal átöblített, száraz üvegcsőbe teszünk. Az iniciátort, az 1,3-diklór-1,1,3,3-tetrabutildisztanoxánt, amit R. Okawara és M. Wada [*J. Organomet. Chem.*, 1, 81–88 (1963)] módszere szerint
 20 állítunk elő, és éjszakán át vákuumban 80 °C-on szárítunk, vízmentes toluolban feloldjuk úgy, hogy 0,18 molos oldatot kapjunk. A csőbe ezután fecskendővel 0,65 ml iniciátor-oldatot viszünk be. A csövet kissé meg-
 25 lobbólva a tartalmát összekeverjük, majd félig olajfürdőbe merítve 100 °C-on tartjuk 4 órán át. Ahogy a reakció előrehalad, a cső tartalma viszkózus lesz. A szükséges idő
 letelte után a csövet kivesszük az olajfürdőből, és szoba-
 hőmérsékleten hagyjuk lehűlni. A szilárd anyagot kloro-
 formban feloldjuk. A terméket hexán-éter keverékben ki-
 30 csapjuk, kiszűrjük, és vákuumban szárítjuk. A kopolimer komonomer összetételét ¹H-NMR-spektroszkópiával meghatározzuk, és úgy találjuk, hogy – a kísérleti hibán
 belül – az ugyanaz, mint a kiindulási arány (95:5). A mole-
 35 kulatömeget méretkizárásos kromatográfiával határozzuk meg, mozgó fázisként kloroformmal, a kalibráláshoz szűk polisztirol standardokat használva.
- 2. példa*
Poli[(3-hidroxi-propionát)-ko-(hidroxi-hexanoát)]
 40 Poli[(3-hidroxi-propionát)-ko-(hidroxi-hexanoát)]-ot készítünk a fent ismertetett általános eljárás szerint, etil-
 cink-izopropoxid iniciátorral. Az iniciátort úgy állítjuk
 elő, hogy vízmentes izopropilalkoholt adunk lassan
 45 1,1 molos toluolos dietil-cink-oldathoz. Egy kemencében szárított, lánggal kezelt, száraz argongázzal átöblít-
 ett, szep-
 tummal lezárt, 16×150 mm-es pirex csőbe fecskendővel 9,77 g (114 mmol) β -propiolaktont és 0,68 g
 (6,0 mmol) β -propil-propiolaktont viszünk be. A csőbe
 205 ml 1,1 molos toluolos etil-cink-izopropoxid-oldatot
 50 (0,225 mmol) adunk fecskendővel. A reakciót 50 °C-on 40
 órán át hagyjuk végbemenni. A terméket lehűtjük,
 kloroformban feloldjuk, és gyorsan kevert éter-hexán-
 keverékbe [(3:1) térf.%] öntve kicsapjuk. Az így kapott
 55 terméket kiszűrjük, és vákuumban szobahőmérsékleten szárítjuk.
- 3. példa*
Komposztálható egyrétegű fólia
 5 mol% hexanoát/95 mol% butirát összetételű
 60 poli[(3-hidroxi-burirát)-ko-(3-hidroxi-hexanoát)]-ot

(PHB-Hx) bevezetünk egycsigás extruderba (Rheomix Model 202), amelynek csigaátmérője 1,9 cm (0,75 inch), (20:1) hosszúság/átmérő arányú és 3:1 kompresszióviszonyú, rögzített kúpos csigát alkalmazunk. Az extruder csigaházának mindkét fűtőzónája 25 °C-kal magasabb hőmérsékletű, mint a PHB-Hx olvadási hőmérséklete. Az extruder el van látva egy sajtolószerszámmal, amelynek szélessége 15,2 cm (6 inch) és nyílása 0,1 cm (0,04 inch). A sajtolószerszámot a PHB-Hx olvadási hőmérsékleténél 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten tartjuk. A kopolimert az extruderben megolvasztjuk, és a sajtolószerszámmal szívatjuk az extruder másik végén. A csiga fordulatszám/perc értékét állandóan 30-on tartjuk. A kopolimert átnyomjuk a sajtolószerszámon, és felvisszük egy feszítőhengeres tekerceselő rendszerre (Postex) olyan sebességgel, hogy a polimer kristályosodása lehetővé váljék a feszítés előtt. Ezeknek a fóliáknak a szélessége általában 10,2 cm (4 inch) és a vastagsága megközelítőleg 0,05 mm (0,002 inch).

4. példa

Komposztálható egyrétegű fólia

PHB-Hx (95:5) fóliákat készítünk. Az anyagot olvadási hőmérsékleténél 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten megolvasztjuk teflonlemezek között „Carver Press”-ben (Fred S. Carver Inc. Menomonee Falls, WI). A lemezekben a nyomást úgy állítjuk be, hogy körülbelül 0,25 mm vastag fóliákat készítsünk. A fóliákat ezután egyformán lehűtjük szobahőmérsékletre úgy, hogy a présformákat nagy (5 kg) alumíniumlemezek közé helyezzük, és hagyjuk a fóliákat szobahőmérsékletre lehűlni.

5. példa

Komposztálható többrétegű fólia

PHB-Hx fólialapokat készítünk, mint a 4. példában, 95:5 PHB-Hx és 50:50 PHB-Hx összetételben. Ezekkel a lapokkal azután közrefoghatunk egy olyan polimerlapot, amelynek jó oxigénvisszatartó tulajdonságai vannak, de kismértékben ereszt át a vizgőzt; vagy olyan polimer fóliát, amely vízoldható lehet, így polivinilalkohol (PVA). A fóliákat „Carver Press”-be helyezzük a következő sorrendben egymásra rakva: PHB-Hx (95:5), PHB-Hx (50:50), PVA, PHB-Hx (50:50), PHB-Hx (95:5). Az anyagot ezután a PHB-Hx (50:50) olvadási hőmérsékleténél 5 °C-kal magasabb hőmérsékleten, de még a PHB-Hx (95:5) olvadási hőmérséklete alatti hőfokon préseljük. Az anyagot 30 percig 90 000 Newton erővel (2000 pound) terheljük, majd a terhelést megszüntetjük, és a fóliát hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni.

6. példa

Komposztálható eldobható pelenka

Egy találmány szerinti gyermekpelenkát a következőképpen készítünk. A megadott méretek 6–10 kg tömegű gyermek használatára szánt pelenka méretei. Ezek a méretek arányosan módosíthatók a különböző nagyságú gyermekek részére, vagy a szabványos gyakorlatnak megfelelően, felnőtt inkontinencia-nadrágokhoz.

1. Hátlap: 0,020–0,038 mm-es fólia, amely 92:8 arányú poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(hidroxihexanoát)] kopolimerből áll (előállítva az 1. példa szerint); szélessége alul és felül 33 cm; bemetszve befelé mindkét oldalon 28,5 cm középső-szélességig; hossza 50,2 cm.

2. Fedőlap: kártolt és termikusan összeerősített vágott szál hosszúságú polipropilén szálak („Hercules type 151” polipropilén); szélessége alul és felül 33 cm; bemetszve befelé mindkét oldalon 28,5 cm középső szélességig; hossza 50,2 cm.

3. Abszorbens mag: 28,6 g facellulózt és 4,9 g abszorbens gélképző anyagszemcsét (kereskedelmi poliakrilát a Nippon Shokubai cégtől) tartalmaz; 8,4 mm vastag, kalanderezett; szélessége alul-felül 28,6 cm; mindkét oldalon befelé bemetszve 10,2 cm szélességig; hossza 44,5 cm.

4. Elasztikus combpántok: négy egyedi gumiszalag (oldalanként kettő); szélességük 4,77 mm; hosszuk 370 mm; vastagságuk 0,178 mm (valamennyi fenti méret ellazult állapotban van megadva).

A pelenkát szabvány módon összeállítjuk úgy, hogy a maganyagot a fedőlappal takarva elhelyezzük a hátlapon és összeragasztjuk.

Az elasztikus pántokat („belső” és „külső” megjelöléssel aszerint, hogy a pánt a maghoz közelebb vagy távolabb van) megnyújtjuk körülbelül 50,2 cm hosszúra, és elhelyezzük ezeket a fedőlap és a hátlap között, a mag mindegyik hosszanti széle mentén (két pánt oldalanként). A belső pántokat mindegyik oldal mentén körülbelül 55 mm-re helyezzük el a mag legkisebb szélességétől (az elasztikus pánt belső szélétől mérve). Ez köztartó elemet biztosít a flexibilis fedőlap/hátlap anyagot a belső elasztikus pánt és a mag meggörbült széle között tartalmazó pelenka mindkét széle mentén. A belső pántokat hosszúságuk mentén kifeszített állapotban ragasztjuk le. A külső pántokat körülbelül 13 mm-re helyezzük el a belső pántoktól, és ezeket is hosszúságuk mentén, megfeszített állapotban ragasztjuk le. A fedőlap/hátlap együttes flexibilis, és a leragasztott pántok a pelenka széleit rugalmasan összehúzzák.

7. példa

Komposztálható könnyű nadrágbélés

Egy menstruációs periódusok közötti használatra megfelelő könnyű nadrágbélés áll egy betétből (felülete 117 cm²; SSK légnemez 3,0 g), amely tartalmaz 1,0 g abszorbens gélképző anyag szemcséket (kereskedelmi poliakrilát, a Nippon Shokuabi cégtől); a betétet egy pórusos kiképzésű fólia fedőlap (a 4463 045 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint) és egy hátlap közé helyezzük, mely utóbbi 0,03 mm vastag 92:8 arányú poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(hidroxihexanoát)] kopolimer fólia, amit az 1. példa szerint állítunk elő.

8. példa

Komposztálható egészségügyi betét

Menstruációs cikket állítunk elő egészségügyi betét formájában, amelynek két szárnya van, ezek az abszor-

bens magból nyúlnak ki. A cikket a 15. példa szerinti készített betétek (felülete 117 cm²; 8,5 g SSK légnevez) használva készítjük el, a 4687478 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint. A hátlap és a fedőlap anyagok az 1. példa szerintiek.

9. példa

Komposztálható eldobható pelenka

A 6. példa szerinti pelenkát módosítjuk úgy, hogy a hátlapot egy olyan hátlappal helyettesítjük, amely 92:4:4 arányú poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(hidroxidekanoát)-ko-(hidroxihexanoát)] kopolimer fólia.

10. példa

Komposztálható lemez

A 4. példa szerinti fóliagyártást módosítjuk úgy, hogy az extruderben a sajtolószerszámot egy széles résű szerszámmal helyettesítjük, amelynek vastagsága körülbelül 0,25 cm és szélessége 15 cm. Az extrudálás utáni feltekeréssel úgy végezzük, hogy az extruderből kikerülő lemezt két, ellenkező irányban forgó henger közé illesztjük. Az extruderből ily módon eltávolítjuk a lemezt, és 32 cm hosszú darabokra felvágjuk. Az így kapott lemezek körülbelül 13 cm szélesek és 0,18 cm vastagok.

11. példa

Komposztálható szál

5 mol% hexanoát és 95 mol% butirát összetételű PHB-Hx anyagot bevezetünk egycsigás extruderbe (Rheomix Model 202), amelynek csigaátmérője 1,9 cm (0,75 inch). A rögzített kúpos csiga hosszúság/átmérő aránya (20:1) és (3:1) kompresszióviszonyt alkalmazunk. Az extruder csigaházának mindkét fűtőzónája 25 °C-kal magasabb hőmérsékletű, mint a PHB-Hx olvadási hőmérséklete. Az extrudert ellátjuk egy fűvókás sajtolószerszámmal, amely 5 darab 500 mm átmérőjű nyílást tartalmaz. A sajtolószerszámot 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten tartjuk, mint a PHB-Hx olvadási hőmérséklete. A polimert az extruderben megolvasztjuk, és átszívátjuk az extruder másik oldalán lévő sajtolószerszámhoz. A csiga fordulatszáma állandó, 30 fordulat/perc. A polimert átnyomjuk a sajtolószerszámmal, és az olvadt extrudált szálakat egy olyan zónán vezetjük át, ahol gyors levegőáramot alkalmazunk, így a polimer szálak megnyúlnak és elvékonyodnak a nyílás átmérőjének körülbelül 1/5 részére (körülbelül 100 mm-re). A szálakat ezután egy karton alátétre felvesszük. A szálak hossza igen széles tartományú, egészen több cm hosszúságig. A legtöbb szál (több mint 50%) hosszúsága 1,3 és 15 cm között van.

12. példa

Komposztálható rideg hab

5 mol% hexanoát/95 mol% butirát összetételű 40 g PHB-Hx-ot és 4 g szokásos hajtóanyagot, 4,4'-oxibisz(benzolszulfon-hidrazid)-ot betöltünk egy „Rheomix type 600” keverőkamrájába, amely hollandidob-késsel van ellátva. A keverőkamrát a PHB-Hx olvadási hőmérséklete fölé melegítjük, de a hajtóanyag

bomlási hőmérséklete (158 °C) alatt tartjuk. Miután a kopolimer keveréket 10 percig 60 fordulat/perc sebességgel kevertük, kivesszük és átvisszük egy fűtött alumíniumtálcára, kiterítve úgy, hogy a massa vastagsága körülbelül 0,5 cm legyen. A kopolimert ezután egy kemencébe (National Appliance Company, model 5830) helyezük, ismét felmelegítjük a PHB-Hx olvadási hőfokára, és ezen a hőmérsékleten tartjuk, amíg a kopolimer teljesen megolvad (körülbelül 5 perc). A kemence hőfokát ezután 160 °C-ra növeljük, ezen a hőmérsékleten a hajtóanyag elbomlik, és a kopolimer kezd habosodni. Ezen a ponton a kopolimer habot kivesszük a kemencéből és egy második kemencébe helyezük, amelyet a PHB-Hx maximális kristályosodási sebességének a hőmérsékletén (körülbelül 80 °C-on) tartunk. A kopolimert 6 órán át ebben a kemencében hagyjuk.

13. példa

Komposztálható flexibilis hab

A 12. példa szerinti eljárást használjuk, a következő változtatásokkal: 60 mol% hexanoát/40 mol% butirát összetételű 40 g poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxihexanoát)] kopolimert (PHB-Hx 40:60) használunk a PHB-Hx 95:5 helyett.

14. példa

Komposztálható sajtolt cikkek

Fröccsöntéssel készített cikkekkel állítunk elő „Mini Max Molder model CS-183” (Custom Scientific Instruments Whippeny N. J.) fröccsöntő gépet használva. A forgórész és az állórész csészéjét állandóan 20 °C-kal magasabb hőfokon tartjuk az alkalmazott polihidroxi-alkanoát olvadási hőmérsékleténél. Körülbelül 0,5 g PHB-Hx (95:5) kopolimert teszünk az állórész csészéjébe, és 3 percig hagyjuk megolvadni. A megolvadt kopolimert sugárirányban megkeverjük, a forgórész végét ötször felemelve és visszaeresztve. Egy súlyzó alakú acél présformát vékony rétegben tapadásgátló szilikonbevonattal bepermetezünk. A présformát a „Mini Max Molder” tartókorongjára helyezzük, és a megolvasztott polimert a forgórész végével a présformába fröccsöntjük. A kopolimert súlyzó alakú darabokká sajtoljuk, amelyek 0,75 mm (0,03 inch) vastagok, 25,4 mm (1 inch) hosszúak és 3,2 mm (0,125 inch) szélesek a darabok közepén és 6,35 mm (0,25 inch) szélesek a végein. Ezek a sajtolt darabok alkamasak mechanikai tesztekre.

15. példa

Komposztálható nem szövött anyag

2 mol% hexanoát/98 mol% butirát összetételű poli[(3-hidroxi-butirát)-ko-(3-hidroxihexanoát)] (PHB-Hx) kopolimert bevezetünk egycsigás extruderbe (Rheomix Model 202, Paramus, N. J.), ahol a csiga átmérője 19,0 mm (0,75 inch). Rögzített kúpos csigát alkalmazunk, amelynek hosszúság/átmérő aránya (20:1) és kompresszióviszonya (3:1). Az extruder csigaházának mindkét fűtőzónája 25 °C-kal magasabb hőmérsékletű, mint a PHB-Hx olvadási hőmérséklete. Az extruder fűvókás sajtolószerszámmal van ellátva, amely

5 darab 500 mm átmérőjű nyílással rendelkezik. A sajtolószerszámot 20 °C-kal a PHB–Hx olvadási hőmérséklete felett tartjuk. A polimert az extruderban megolvasztjuk, és átszivatjuk az extruder másik végén lévő sajtolószerszámhoz. A csiga fordulatszáma állandó 30 fordulat/perc. A polimert átnyomjuk a sajtolószerszámon, és a megolvadt extrudált szálat olyan zónán vezetjük át, ahol gyors levegőáramot alkalmazunk úgy, hogy a polimer szálak megnyúlnak és elvékonyodnak a nyílások átmérőjének körülbelül 1/5-ére (körülbelül 100 mm). A szálat karton alátétén fogjuk fel. Az alátétet oly módon mozgatjuk, hogy egy 10×10 cm-es részt a szálak egyenletesen fedjenek be. A szálak összegyűjtését az alátétén folytatjuk, amíg körülbelül 0,5 cm vastag rajta a szál. A szálak hossza széles tartományban oszlik el, egészen többször 2,54 cm hosszúságig. A legtöbb (több, mint 50%) szál 1,27–15,2 cm (0,5–6 inches) hosszúságú. Az alátétet ezután átvisszük egy „Carver Press”-re (Fred S. Carver Inc. Menomonee Falls, WI), és 4500 kg (1000 pound) erővel préseljük 10 percig, 5 °C-kal a PHB–Hx olvadási hőmérséklete alatt. Az így kapott nem szövött lapot a présből eltávolítjuk.

16. példa

Komposztálható elasztomer

PHB–Hx (70:30) fóliákat készítünk úgy, hogy az anyagot teflon lemezek között, az olvadási hőmérsékletnél 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten megolvasztjuk. A lemezekre nyomást gyakorolunk úgy, hogy körülbelül 0,5 mm vastag fóliákat készítsünk. A fóliákat ezután azonos módon lehűtjük szobahőmérsékletre úgy, hogy a présformákat nagy (5 kg) alumíniumtálcák közé tesszük, és a fóliákat hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni. A fóliákat 2 napig öregítjük, majd 10 cm hosszú és 1 cm széles csíkokra vágjuk. A csíkokat ezután „Instron Universal Testing Machine”-ba (Model 1122, Canton, MA) helyezük, és 2,54 cm/perc sebességgel megnyújtjuk, amíg az eredeti hosszúságuk 300%-át eléri. A fóliákat megnyújtva hagyjuk 2 napig, ezalatt tovább kristályosodnak. A csíkokat ezután a készülékből kivesszük, és az ezt követő megfeszítés után az anyag visszatér előző (az Instron-ban való kezelés utáni) hosszára.

17. példa

Komposztálható ragasztó

PHB–Hx (50:50) kopolimert használhatunk mint „hot-melt” ragasztót a következőképpen. Körülbelül 1 g PHB–Hx (50:50) kopolimert két polimer fólia közé helyezünk, ami lehet polivinilalkohol (PVA), poli(3-hidroxi-butirát) (PHB) vagy bármely más PHA, amelynek olvadási hőmérséklete legalább 10 °C-kal magasabb, mint a PHB–Hx (50:50) anyagé. A két fólia/ragasztó együttest a „Carver Press”-be (Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls, WI) helyezük és a PHB–Hx (50:50) olvadási hőmérsékleténél 5 °C-kal magasabb hőmérsékleten préseljük. 30 percig 9000 kg (2000 pound) erőt fejtünk ki, majd nyomásmentesítünk, és az összeerősített fóliaegyüttest hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni.

Meg kell jegyeznünk, hogy a fent leírt példák és kiviteli módok csupán a találmány szemléltetésére szolgálnak, a szakember tudni fogja, hogy ezek figyelembevételével milyen különböző módosítások vagy változtatások végezhetők, és ezeket a bejelentés szellemének és tárgyának és az igénypontok körének megfelelően csatoltuk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

10 1. Műanyag cikk, amely biológiailag lebontható, polihidroxi-alkanoát kopolimert tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a biológiailag lebontható kopolimer tartalmaz legalább két, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységet, és az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (a) általános képletű – a képletben R¹ hidrogénatom vagy két szénatomos alkilcsoport és n értéke 1 vagy 2 –, a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (b) képletű, és a véletlenszerűen ismétlődő monomeregységek legalább 50 mol%-a az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységnek megfelelő szerkezetű, továbbá adott esetben tartalmaz további, (c) általános képletű monomeregységet – a képletben R² jelentése hidrogénatom vagy 1–19 szénatomos alkil- vagy 2–19 szénatomos alkenilcsoport és m értéke 1 vagy 2 –, amely mind az első, mind a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységtől eltérő.

2. Az 1. igénypont szerinti műanyag cikk, *azzal jellemezve*, hogy olyan (a) általános képletű monomeregységet tartalmaz, amelynek képletében R¹ 2 szénatomos alkilcsoport és n értéke 1.

3. Az 1. igénypont szerinti műanyag cikk, *azzal jellemezve*, hogy olyan (a) általános képletű monomeregységet tartalmaz, amelynek képletében R¹ hidrogénatom és n értéke 1.

4. Az 1. igénypont szerinti műanyag cikk, *azzal jellemezve*, hogy olyan (a) általános képletű monomeregységet tartalmaz, amelynek képletében R¹ hidrogénatom és n értéke 2.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti műanyag cikk, *azzal jellemezve*, hogy fólia, lap, szál, rugalmas hab, rideg hab, sajtolt cikk, nem szövött anyag, elasztomer vagy ragasztó, előnyösen fólia.

6. Abszorbens cikk, amely folyadékáteresztő fedőlapot, folyadékot át nem eresztő hátlapot és a fedőlap és a hátlap között elhelyezkedő abszorbens magot tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a folyadékot át nem eresztő hátlap biológiailag lebontható kopolimert tartalmaz, és a kopolimer legalább két, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységet, és az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (a) általános képletű – a képletben R¹ hidrogénatom vagy két szénatomos alkilcsoport és n értéke 1 vagy 2 –, a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (b) képletű, és a véletlenszerűen ismétlődő monomeregységek legalább 50 mol%-a az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységnek megfelelő szerkezetű, továbbá adott esetben további, (c) általános képletű monomeregységet – a képletben R² jelentése hidrogénatom vagy 1–19 szénatomos alkil- vagy

2–19 szénatomos alkenilcsoport és m értéke 1 vagy 2 – tartalmaz, és az utóbbi monomeregység mind az első, mind a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységtől eltérő.

7. A 6. igénypont szerinti abszorbens cikk, *azzal jellemezve*, hogy a biológiailag lebontható kopolimert a fedőlap tartalmazza.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti abszorbens cikk, *azzal jellemezve*, hogy az abszorbens cikknek a kerülete mentén elhelyezkedő, egy vagy több rugalmas eleme van, és a rugalmas elem tartalmazza a biológiailag lebontható kopolimert.

9. A 6–8. igénypontok bármelyike szerinti abszorbens cikk, *azzal jellemezve*, hogy eldobható pelenka, egészségügyi betét vagy nadrágbetét.

10. Biológiailag lebontható kopolimer, amely tartalmaz legalább két, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységet, és az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (a) általános képletű – a képletben R^1 hidrogénatom vagy két szénatomos alkilcsoport és n értéke 1 vagy 2 –, a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregység (b) képletű, és a véletlenszerűen ismétlődő monomeregységek legalább 50 mol%-a az első, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységnek megfelelő szerkezetű, továbbá adott esetben tartalmaz további, (c) általános képletű monomeregységet – a képletben R^2 jelentése hidrogénatom vagy 1–19 szénatomos alkil- vagy 2–19 szénatomos alkenilcsoport és m értéke 1 vagy 2 –, amely mind az első, mind a második, véletlenszerűen ismétlődő monomeregységtől eltérő.

