



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106570** (13) **C2**

(51) МПК (2014.01)

C08L 67/04 (2006.01)**C08J 5/18** (2006.01)**A24D 3/08** (2006.01)**A24D 3/06** (2006.01)**D01F 1/00****D01F 6/62** (2006.01)**D01F 6/92** (2006.01)**D01F 6/50** (2006.01)**B01D 39/04** (2006.01)**B01D 39/08** (2006.01)**B01D 39/16** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2013 12648	(72) Винахідник(и):	Кінтана Роберт (ES/BE), Персенер Олів'є (BE), Бонно Лейла (FR/BE), Дюбуа Філіпп (BE), Леммуші Яхья (BE/GB)
(22) Дата подання заявки:	29.03.2012	(73) Власник(и):	БРІТІШ АМЕРІКАН ТОБАККО (ІНВЕСТМЕНТС) ЛІМІТЕД, Globe House, 1 Water Street, London WC2R 3LA, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.09.2014	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	1105455.8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2009/312493 A1, 17.12.2009 US 2011/065573 A1, 17.03.2011 DE 40 13 293 A1, 07.11.1991 US 6 571 802 B1, 03.06.2003 NL 9 301 996 A, 16.06.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	31.03.2011		
(33) Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.02.2014, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.09.2014, Бюл.№ 17		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/GB2012/050697, 29.03.2012		

(54) СУМІШІ ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ Й РОЗЧИННОГО У ВОДІ ПОЛІМЕРУ**(57) Реферат:**

У заявці описані диспергуючі у воді композиції, що біологічно руйнуються, які можна сформувати у плівки й волокна. У заявці також описані суміші полімерів, що містять полілактид і розчинні у воді полімери. Точніше, у заявці описане застосування привитих співполімерів (PLA-привитих розчинних у воді полімерів) для забезпечення сумісності PLA і розчинних у воді полімерів. Таке реакційне забезпечення сумісності сумішей, що не змішуються, полімерів проводиться так, що основні компоненти суміші стають ковалентно зв'язаними. Крім того, таке реакційне забезпечення сумісності можна реалізувати за допомогою реакційної екструзії.

UA 106570 C2

Область техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до диспергуючих у воді композицій, що біологічно руйнуються, які можна сформувати у плівки й волокна. Даний винахід також включає суміші полімерів, що містять полілактид і розчинні у воді полімери.

5 Точніше, даний винахід відноситься до застосування привитих співполімерів (PLA-привиті розчинні у воді полімери) для забезпечення сумісності PLA і розчинних у воді полімерів. Таке реакційне забезпечення сумісності сумішей, що не змішуються, полімерів проводиться так, що основні компоненти суміші стають ковалентно зв'язаними. Крім того, таке реакційне забезпечення сумісності можна реалізувати за допомогою реакційної екструзії.

10 Рівень техніки

Для одноразових продуктів бажано використовувати матеріали, які біологічно руйнуються і диспергуються у воді.

15 Полімери, що біологічно руйнуються, поміщені в біологічно активні середовища, розкладаються внаслідок впливу ферментів мікроорганізмів, таких як бактерії, гриби й водорості. Їхні полімерні ланцюги також можна розщепити за допомогою не ферментативних реакцій, таких як хімічний гідроліз. При використанні в даному винаході термін "біологічно руйнується" означає, що композиція протягом одного року при використанні стандартної методики визначення аеробного біологічного розкладання пластмас при регульованих умовах компостування.

20 При використанні в даному винаході термін "диспергуючий у воді" означає, що після занурення у воду приблизно на 24 год. при кімнатній температурі композиція розчиняється або руйнується на шматочки розміром менше 0,841 мм (20 меш).

25 Полі(молочна кислота) або полілактид (PLA) є привабливим полімером, який біологічно руйнується та є біологічно сумісним полімером. Його одержують із поновлюваних ресурсів (наприклад, кукурудзи, пшениці або рису) і він є таким, що біологічно руйнується, регенерується і компостується. Крім того, PLA має чудову оброблюваність. У дійсності, PLA має кращу термічну оброблюваність, ніж інші речовини, що біологічно руйнуються, такі як полі(гідроксиалканати) (ПГА), полі(ε-капролактон) (ПКЛ) і т.д. Його можна обробити шляхом литтєвого формування, екструзії плівки, видувного формування, термоформування, витягування волокна й формування плівки. Однак застосування PLA може бути обмежене тим фактом, що він є гідрофобним полімером і не може солюбілізуватися або диспергуватися у воді.

30 Розчинні у воді полімери, що біологічно руйнуються, можна синтезувати шляхом модифікації крохмалю й целюлози. Наприклад, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), що володіє різним ступенем заміщення карбоксиметильних груп, є групою наявних у продажі розчинних у воді полімерів. Гідроксиетилцелюлоза (ГЕЦ), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), метилцелюлоза (МЦ) і етилцелюлоза (ЕЦ) використовуються, як сполучні засоби утримання води, загусники, плівкоутворювачі, змащуючі речовини або модифікатори реологічних характеристик. Розчинні у воді полісахариди також одержують шляхом мікробіологічної ферментації. Ксантан є найвикористовуванішим мікробіологічним полісахаридом. Застосування ксантану в промисловості включає використання для одержання нафти (регулятор в'язкості), для виготовлення паперу, у сільському господарстві (стимулювання росту рослин) і косметичі. Для пуллану також виявлені різні можливі області застосування. Наприклад, він добре утримує вологу й низька проникності для кисню уможлиблює його використання як харчової плівки для упакування продуктів.

45 У цей час полі(вініловий спирт) (PVOH) є єдиним полімером, що містить у головному ланцюзі тільки атоми вуглецю і вважають, що вони біологічно руйнуються. У цей час його використовують у текстильній, паперовій і пакувальній промисловості як покриття для паперу, клеїв і плівок. Важливо, що PVOH розчинний у воді.

50 Недоліком розчинних у воді полімерів, що біологічно руйнуються, є те, що вони занадто чутливі до води й це обмежує їхнє застосування в більшості звичайних випадків використання полімеру. Тому бажано одержати матеріал, який можна використовувати для виготовлення одноразових виробів і який реагує на воду. Переважно, щоб такий матеріал був універсальним і недорогим у виробництві. Також бажано, щоб матеріал був досить стабільним для певних випадків застосування, але піддавався розкладанню при заздалегідь заданих умовах.

55 Застосування полімерів для виготовлення диспергуючих у воді виробів відоме в даній області техніки. В основному описані композиції, що містять багатошарові полімерні плівки. І дійсно, є багато прикладів багатошарових плівок, які використовують в одноразових об'єктах. Більшість цих об'єктів складається із плівок або волокон, які утворюють зовнішні шари полімеру, що руйнуються в навколишньому середовищі, і внутрішній шар з реагуючого на воду полімеру. 60 Застосовність таких структур обумовлено регулюванням фізичних характеристик для

підвищення стабільності або терміну служби такої структури. Наприклад, у патенті U.S. № 4826493 описане застосування тонкого шару полімеру гідроксилбутирату як компонент багат шарової структури, що використовується як бар'єрна плівка.

Іншим прикладом застосування багат шарових плівок є патент U.S. № 4620999, у якому описане застосування розчинної у воді плівки, покритої нерозчинною у воді плівкою або ламінованої з нею, як одноразовий мішок. Аналогічний тип мішка розкритий в JP 61-42127. Він складається із внутрішнього шару стійкого до впливу води диспергуючої у воді смоли, такий як полілактид, і зовнішнього шару з полівінілового спирту. Однак всі ці приклади обмежуються композиціями, що складаються із шарів різних полімерів, і не включають дані суміші різних полімерів.

Інші реагуючі на воду вироби розкриті в патенті U.S. № 5508101, патенті U.S. № 5567510 і патенті U.S. № 5472518. У цих патентах розкрита група реагуючих на воду композицій, що містять гідролітичний полімер, що руйнується, і розчинний у воді полімер. Однак ці вироби виготовлені з полімерів, які спочатку сформовані у волокна або плівки й потім об'єднані. Тому, хоча ці волокна й плівки з полімерів у таких композиціях знаходяться дуже близько один до одного, вони не є даними сумішами.

Змішування полімерів є привабливим підходом для регулювання властивостей полімерних матеріалів без витрат на нові хімічні сполуки. Із сумішей різної морфології найкраще поліпшення характеристик забезпечують двофазно-безперервні суміші полімерів, оскільки обидва компоненти можуть вносити вклад у характеристики суміші. Однак погана межа розділу між різними полімерними фазами звичайно приводить до значного погіршення характеристик і, точніше, спостерігається погіршення механічних характеристик. Для подолання цього утруднення речовини, що забезпечують сумісність, звичайно використовують для зміцнення межі розділу. У цій області методика реакційного забезпечення сумісності є досить привабливою і економічною шляхом одержання стабільних багат фази сумішей полімерів.

У більшості бінарних сумішей полімерів не містяться підходящі реакційноздатні групи й необхідна функціоналізація компонентів суміші. Однак деякі бінарні суміші полімерів як попередник речовини, що забезпечує сумісність, можна додати реакційноздатний полімер, що змішується з одним із компонентів суміші й реакційноздатний по відношенню до іншого. Цей тип забезпечення сумісності суміші можна з успіхом реалізувати за допомогою реакційної екструзії.

Реакційна екструзія (РЕК) є методикою обробки полімеру, у якій як хімічний реактор в основному використовується екструдер. Полімеризацію й інші хімічні реакції, такі як реакційне забезпечення сумісності, проводять *in situ*, коли відбувається обробка. Тому, РЕК відрізняється від звичайних методик одержання полімеру, у яких синтез є окремою операцією й екструдер є тільки засобом обробки.

У патенті U.S. № 5945480 розкриті компоненти придатних для змивання в унітазі засобів особистої гігієни, виготовлених з використанням волокон на основі сумішей полівінілового спирту й полілактиду. Компоненти суміші забезпечують сумісність за допомогою полілактиду, модифікованого 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА). Хоча розкритий винахід спрямований на поліпшення сумісності змішаних полімерів, у ньому немає вказівок на реакційне забезпечення сумісності. У дійсності, можна чекати тільки утворення водневих зв'язків між гідроксигрупами ГЕМА й полівініловим спиртом. Приклади, у яких не описане утворення якого-небудь ковалентного хімічного зв'язку для стимулювання сумісності суміші, не відповідають даним процедурам реакційного забезпечення сумісності.

Бажані змішані полімерні композиції для виготовлення волокон і плівок, які необов'язково об'єднані, оскільки вони дуже стабільні. Оптимальна комбінація полімерів означає, що межа розділу полімеру покращена таким чином, що суміші полімерів мають двофазно-безперервну морфологію. Це можна забезпечити за допомогою реакційної екструзії. Особливі характеристики суміші можна створити шляхом продуманого вибору реакційноздатних речовин, що забезпечують сумісність. Хоча змішані полімерні композиції відомі, бажано реакційне забезпечення сумісності двофазно-безперервної суміші полімерів, оскільки одержана композиція більш стабільна й універсальна.

Відповідно до вищевикладеного бажано одержати полімери, що біологічно руйнуються й диспергуючі у воді суміші полімерів, які переважно можна легко обробити з одержанням плівок і волокон. Також бажано одержати суміші полімерів, які термічно обробляються, мають гарні механічні й фізичні характеристики.

Короткий виклад сутності винаходу

Першим об'єктом даного винаходу є диспергуюча у воді й композиція, що біологічно руйнується, яка містить суміш полілактиду й розчинного у воді полімеру, де суміш додатково

містить реакційноздатну речовину, що забезпечує сумісність, у кількості, достатній для забезпечення сумісності суміші.

Другим і третім об'єктом даного винаходу є плівки й волокна відповідно, сформовані з диспергуючої у воді й композиції, що руйнується біологічно, яка відповідає першому об'єкту.

5 Іншим об'єктом даного винаходу є спосіб одержання композиції, що відповідає першому об'єкту, спосіб включає: одержання реакційноздатної речовини, що забезпечує сумісність, за допомогою реакційної екструзії полілактиду й малеїнового ангідриду, і змішування в розплаві зазначеної речовини, що забезпечує сумісність, з полілактидом і розчинним у воді полімером.

10 Іншим об'єктом даного винаходу є фільтруючий матеріал і фільтруючі елементи, що містять волокна, що відповідають першому об'єкту даного винаходу. Об'єктом даного винаходу також є курильні вироби, що включають такий фільтруючий матеріал або такі фільтруючі елементи.

Ще одним об'єктом даного винаходу є застосування реакційноздатної речовини, що забезпечує сумісність, у реакційному забезпеченні сумісності PLA і розчинного у воді полімеру, де PLA і розчинний у воді полімер стають ковалентно зв'язаними.

15 Короткий опис креслень

На фіг. 1 наведена група фотографій плівок, виготовлених з нерозбавленого PLA і суміші PLA і PVON 50/50 мас./мас., що ілюструють дисперсію у воді сумішей полімерів, пропонованих у даному винаході.

20 На фіг. 2 наведені плівки товщиною 500 мкм, виготовлені із пластифікованих сумішей PLLA/ГЕЦ 40/60, для яких: а) сумісність не забезпечена; і b) сумісність забезпечена за допомогою 10 мас. % МА-привитої-PLLA.

На фіг. 3 наведені спектри ^1H ЯМР сумішей PLLA/PVON 60/40 (МАс./МАс.), для яких: а) сумісність не забезпечена; і b) сумісність забезпечена за допомогою МА-привитої-PLA.

25 На фіг. 4 наведена група фотографій елементарних волокон, виготовлених з нерозбавленого PLA і суміші PLA і PVON 40/60 мас./мас., що ілюструють фрагментацію й дисперсію у воді змішаної полімерної композиції.

Докладний опис винаходу

30 Даний винахід відноситься до полімерних композицій, які мають гарні механічні характеристики, такі як міцність і гарна оброблюваність, які також є диспергуючими у воді й біологічно руйнуються. Це означає, що такі композиції можна використовувати для виготовлення матеріалів, таких як плівки й волокна, які є підходящими для застосування в одноразових виробах, яких використовують протягом відносно нетривалого часу й потім викидають.

35 Плівки й волокна застосовні як компоненти одноразових виробів, таких як пакувальні плівки, неткані матеріали й т.д. Диспергуючі у воді плівки й волокна, пропоновані в даному винаході, володіють тією особливою перевагою, що вони біологічно руйнуються, так що плівки або волокна й вироби, виготовлені із цих плівок або волокон, можуть легко руйнуватися.

40 Одним особливим випадком застосування таких матеріалів є застосування в курильних виробах, які зберігають при відносно стабільних умовах і потім швидко використовують і викидають. Бажано, щоб елементи, що залишилися, використаного курильного виробу, зокрема елемент, що фільтрує, швидко розкладалися й диспергувалися при нормальних умовах навколишнього середовища й щоб складові частини піддавалися біологічному розкладанню.

45 Композицію, що містить полілактид і одну або більшу кількість розчинних у воді полімерів, що біологічно руйнуються, можна сформувати у різні продукти, включаючи плівки й волокна, за допомогою стандартних технологій, відомих у даній області техніки. Це можливо, оскільки для сумішей полімерів, пропонованих у даному винаході, забезпечена сумісність і вони мають чудову оброблюваність.

50 Забезпечення сумісності означає модифікацію міжфазних характеристик незмішуваної суміші полімерів. Забезпечення сумісності дозволяє одержати незмішувані сумішей полімерів, що володіють модифікованою межою розділу й/або морфологією, де два незмішуваних полімери стабілізовані шляхом утворення ковалентного або іонного зв'язку між фазами або притягальною міжмолекулярною взаємодією (наприклад, диполь-дипольним, з перенесенням заряду, Н-зв'язком або ван-дер-ваальсовими силами й т.д.). Реакційне забезпечення сумісності незмішуваних сумішей полімерів є методикою, що використовується для одержання добре диспергованих і стабілізованих фаз. Вона заснована на утворенні *in situ*, що відбувається, блок-або привитого співполімеру на межі розділу між фазами суміші полімерів під час змішування в розплаві. У деяких випадках для утворення забезпечуючого сумісність співполімеру на межі розділу можна використовувати третій полімер, що змішується з одними компонентами суміші і може вступати в реакцію з іншими. У даному винаході реакційне забезпечення сумісності

незмішуваних сумішей полімерів відбувається з тієї причини, що основні компоненти суміші стають ковалентно зв'язаними.

Полілактид (PLA), що використовується в даному винаході, можна одержати за різними методиками синтезу, такими як полімеризація лактиду з розкриттям циклу або безпосередня поліконденсація молочної кислоти. Одним зразком наявної в продажі полі(молочної кислоти) (PLA, 4032D), який можна використовувати в даному винаході, продукт, що продається фірмою NatureWorks LLC (USA), який володіє середньочисловою молекулярною масою (M_n (PLA)), рівною 58000 г/моль, вмістом D-ізомеру, рівним приблизно 1,5 %, і індексом полідисперсності, рівним 2,1. Для використання в даному винаході можна вибрати будь-яку марку PLA і молекулярні маси PLA можуть змінюватися залежно від необхідних характеристик і області застосування. Полі(L-лактид) (PLLA) є кращим внаслідок його кристалічності, що сприятливо для виробництва волокон.

Розчинні у воді полімери, що застосовуються в даному винаході, переважно є тими, що біологічно руйнуються. Розчинні у воді полімери, що біологічно руйнуються, які містять реакційноздатні групи, такі як гідроксигрупи або аміногрупи, є підходящими для даного винаходу. Кращі розчинні у воді полімери, що біологічно руйнуються, включають полівініловий спирт (PVOH), карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), гідроксиетилцелюлозу (ГЕЦ), гідроксипропілцелюлозу (ГПЦ), метилцелюлозу (МЦ) і етилцелюлозу (ЕЦ), гідроксиетилметакрилат (ГЕМА), ксантан і пулулан або їхні суміші. Більш переважно, якщо розчинними у воді полімерами, що біологічно руйнуються, є PVOH або ГЕЦ. Мається на увазі, що всілякі розчинні у воді полімери, що біологічно руйнуються, будуть здатні здійснювати на PLA такий же вплив, як PVOH і ГЕЦ, і вони будуть ефективні в даному винаході.

Суміші полімерів, пропонувані в даному винаході, переважно містять від 30 до 70 мас. % розчинного у воді полімеру, що біологічно руйнується. Більш переважно, якщо суміші полімерів містять від 40 до 60 мас. % і найбільш переважно від 45 до 55 мас. % б розчинного у воді полімеру, що біологічно руйнується.

Забезпечення сумісності відбувається шляхом використання привитих співполімерів (PLA-привиті розчинні у воді полімери) для забезпечення сумісності PLA і розчинних у воді полімерів. У дійсності, краща реакційноздатна речовина, що забезпечує сумісність, а саме, привитого малеїнованим ангідридом полілактид (МА-привитої-PLA), є реакційноздатною стосовно до гідроксигруп вибраного розчинного у воді полімеру (наприклад, ГЕЦ або PVOH), що приводить до утворення PLA-привитих розчинних у воді полімерів, які можуть покращити якість межі розділу між PLA і обраним розчинним у воді полімером. Тому таке реакційне забезпечення сумісності незмішуваних сумішей полімерів проводиться так, що основні компоненти суміші стають ковалентно зв'язаними.

Більшість розчинних у воді полімерів, що біологічно руйнуються, містять гідроксигрупи. Таким чином, вибрана реакційноздатна група повинна бути здатна легко прищеплюватися до PLA і повинна бути реакційноздатною відносно до гідроксигруп.

Методика одержання кращої реакційноздатної речовини, що забезпечує сумісність, а саме, привитого малеїнованим ангідридом полілактиду (МА-привитої-PLA), продемонстрована за допомогою методики реакційної екструзії. Реакцію щеплення також можна проводити в інших пристроях для проведення реакції, якщо забезпечується необхідне змішування PLA і малеїнового ангідриду (МА) і будь-яких інших реакційноздатних інгредієнтів і подається кількість енергії, достатня для проведення реакції щеплення. Привита PLA може містити від 0,1 до 5 мол. % привитого МА. Переважно, якщо привита PLA містить від 0,2 до 1 мол. % привитого МА й найбільш переважно від 0,3 до 0,6 мол. % привитого МА.

Інші реакційноздатні інгредієнти, які можна додавати до композицій, пропонувані у даному винаході, включають ініціатори, такі як Lupersol® 101, рідкий органічний пероксид, що випускається фірмою Elf Atochem North America, Inc. із Philadelphia, USA. Вільнорадикальні ініціатори, застосовані при практичному здійсненні даного винаходу, включають ацилперокси, такі як бензоїлпероксид; диалкіл-, диарил- або арилалкілперокси, такі як ди-трет-бутилпероксид; дикумілпероксид; кумілбутилпероксид; 1,1-ди-трет-бутилперокси-3,5,5-триметилциклогексан; 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан; 2,5-диметил-2,5-біс(трет-бутилперокси)гексин-3 і біс(альфа-трет-бутилпероксиізопропілбензол); складні пероксидефіри, такі як трет-бутилпероксиівалат; трет-бутилпероктоат; трет-бутилпербензоат; 2,5-диметилгексил-2,5-ди(пербензоат), трет-бутилди(перфталат); диалкілпероксимонокарбонати й пероксидикарбонати; гідроперокси, такі як трет-бутилгідропероксид, п-метангідропероксид, гідропероксид пінану й гідропероксид кумолу, і перокси кетонів, такі як пероксид циклогексанону й пероксид метилетилкетону. Також можна використовувати азосполуки, такі як азобісізообутиронітрил.

Крім того, для додаткового поліпшення характеристик кінцевого матеріалу до привитих полімерів, пропонується у даному винаході, можна додати інші компоненти, відомі в даній області техніки. Наприклад, поліетиленгліколь можна додатково додати для поліпшення в'язкості розплаву. При бажанні також можна включати інші добавки й забезпечити особливі характеристики. Наприклад, у полімерну композицію можна включати антистатичні агенти, органомодифіковані глини, пігменти, барвники й т.д. Крім того, технологічні характеристики можна поліпшити шляхом включення в суміші полімерів, пропонується в даному винаході, змащуючі речовини або агенти, що знижують тертя. Всі ці добавки звичайно використовують у відносно невеликих кількостях, звичайно менше 3 мас. % у перерахуванні на кінцеву композицію.

Змішування в розплаві є кращою методикою, що використовується для об'єднання PLA і розчинного у воді полімеру, пропонується в даному винаході. Особливо кращою є реакційне формування з розплаву за допомогою реакційної екструзії.

Змішування в розплаві полілактиду й полімерів, що біологічно руйнуються, проводять шляхом термомеханічної деформації в підходящому пристрої, що змішує, такому як внутрішній змішувач типу Bradender®, вальцовий млин, одно- або багатошнековий екструдер або будь-який інший механічний пристрій, що змішує, який можна використовувати для змішування, компандування, обробки або готування полімерів. Особливо кращим пристроєм для проведення реакції є екструдер, що містить один або більшу кількість каналів. У кращому варіанті здійснення пристроєм для проведення реакції є двошнековий екструдер з обертанням в одному напрямку, такий як двошнековий екструдер ZSE 18 HP, що випускається фірмою Leitritz GmbH, Nuremberg (Germany). Цей екструдер містить безліч каналів завантаження й випуску.

Наявність PLA або модифікованого PLA (яким є PLA, пластифікований звичайно, що використовуються пластифікаторами, такими як триацетин, трипропіонін, триетилцитрат і т.д.) у сумішах, що використовуються для виготовлення плівок і волокон, зменшує чутливість до води нерозведених розчинних у воді полімерів, що біологічно руйнуються. МА-привитої-PLA є кращим для поліпшення сумісності між PLA і розчинними у воді полімерами, що біологічно руйнуються, за методикою реакційного забезпечення сумісності, проведеної за допомогою реакційної екструзії. Таке забезпечення сумісності призначене для поліпшення й оброблюваності, і термомеханічних характеристик кінцевого матеріалу. Можливе використання суміші для виготовлення матеріалів інших форм, крім плівок або волокон, і для термічного формування сумішей у виробі складної форми.

Приклади

Даний винахід більш докладно ілюструється за допомогою наведених нижче конкретних прикладів. Варто розуміти, що ці приклади є ілюстративними варіантами здійснення й що даний винахід не обмежується якими-небудь із прикладів.

Приклад 1

Привитий малеїновим ангідридом PLA одержували з використанням Leistritz ZSE 18 HP. До введення в екструдер висушені пелети PLLA попередньо змішували з 3 мас. % малеїнового ангідриду й 0,5 мас. % Lupersol® 101. Потім проводили малеїнізацію при 190 °C при низькій швидкості обертання шнеку (50 об/хв.) для збільшення часу перебування.

Одержаний у такий спосіб МА-привитої-PLLA очищали й вміст МА визначали титруванням. Вміст МА знайдений рівним 0,45 мас. %.

Приклад 2

Різні композиції PLLA/ГЕЦ 50/50 мас./мас. одержували компандуванням розплаву пелет полімеру й добавок (пластифікатори, речовини, що забезпечують сумісність) при 190 °C з використанням лабораторної місильної машини Brabender (model 50 EHT, вільний об'єм 80 см³), оснащеної ексцентриковими лопатами, протягом 3 хв. при 30 об/хв., потім протягом 6 хв. при 60 об/хв. ГЕЦ одержували у фірми Merck. Glyplast® одержували із Condensa Quimica, Spain. Поліетилен (Mw=200) одержували у фірми Fluka. Перед обробкою полімери й добавки сушили протягом ночі при 80 °C у вентильованій сушильній шафі.

Потім плівки товщиною 500 мкм підготовлювали компресійним пресуванням при 190 °C з використанням гідравлічного преса Agila PE20 (низький тиск протягом 120 с без циклу дегазації, потім цикл при високому тиску, рівний 150 бар, протягом 180 с із наступним охолодженням водопровідною водою при 50 бар протягом 180 с). Механічні характеристики сумішей PLLA/ГЕЦ 50/50 (мас./мас.) (пластифікованих за допомогою 20 мас. % Glyplast®) оцінювали шляхом випробування на розтягання. Як речовини, що забезпечують сумісність, використали МА-привитої PLLA. Результати наведені нижче в таблиці 1.

Таблиця 1

Зразок	МА-привитої-PLA (мас. %)	Модуль Юнга (МПа)	Руйнівне напруження (МПа)	Деформація при розриві (%)
1	0	977±33	15,3±0,5	3±1
3	4	817±68	12,8±1,0	22±4
4	8	878±99	13,7±0,7	23±4

Установлено, що при відсутності речовини, що забезпечує сумісність, суміш є досить тендітною. Додавання МА-привитої-PLLA збільшує граничне подовження, але не впливає на міцність розриву. Найкращі результати одержували при використанні 4 мас. % МА-привитої-PLLA.

Приклад 3

Досліджували пластифікацію гідроксиетилцелюлози (ГЕЦ). Для цієї мети успішно модифікували препаративну методику, що звичайно використовується для пластифікації крохмалю.

Суміші ГЕЦ і пластифікаторів приготувляли при кімнатній температурі й у деякі композиції додавали воду. Цим преміксам давали набухати протягом ночі. Потім композиції обробляли в розплаві за допомогою змішувача Brabender при 110 °C протягом 6 хв. Приготувляли різні композиції для дослідження впливу вмісту води й пластифікатора. Приготовлені зразки зазначені нижче:

- ГЕЦ/Гліцерин 60/40
- ГЕЦ/Гліцерин 70/30
- ГЕЦ/Гліцерин/вода 60/30/10
- ГЕЦ/Гліцерин/вода 60/25/15
- ГЕЦ/ПЕГ (поліетиленгліколь) 200/вода 60/30/10
- ГЕЦ/ПЕГ 400/вода 60/30/10
- ГЕЦ/Гліцерин/вода 60/30/10

Для кожної композиції одержували гелеподібну структуру, що, очевидно, вказувало на ефективну пластифікацію ГЕЦ.

Приклад 4

Пластифіковану ГЕЦ використали для готування сумішей PLLA/ГЕЦ. Пластифіковані композиції PLLA/ГЕЦ 40/60 одержували шляхом змішування в розплаві за допомогою змішувача Brabender при 190 °C. Одержували суміш, для якої не забезпечена сумісність, і композиції на основі МА-привитої-PLLA і компресійним пресуванням приготувляли плівки товщиною 500 мкм.

На фіг. 2 представлені виготовлені в такий спосіб плівки й показаний вплив МА-привитої-PLLA на їхню морфологію. Можна бачити, що при відсутності речовини, що забезпечує сумісність, утворюється неоднорідна поверхня.

Механічні характеристики цих плівок досліджували шляхом випробування на розтягання й визначені граничні характеристики суміші, для якої не забезпечена сумісність, і сумішей на основі МА-привитої-PLLA. Підтверджено, що додавання МА-привитої-PLLA збільшує міцність на розрив суміші приблизно на 30 % і подвоює деформацію при розриві. Ці результати демонструють вплив речовини, що забезпечує сумісність, на механічні характеристики сумішей PLLA/ГЕЦ. У дійсності, забезпечення сумісності за допомогою МА-привитої-PLLA збільшує модуль Юнга й міцність на розрив у порівнянні із сумішшю, для якої не забезпечена сумісність.

Приклад 5

Різні композиції PLLA/PVON 50/50 мас./мас. одержували компандуванням розплаву пелет полімеру й добавок (пластифікатори, речовини, що забезпечують сумісність) при 190 °C з використанням лабораторної місильної машини Brabender (model 50 ЕНТ, вільний об'єм 80 см³), оснащеної ексцентриковими лопатами, протягом 3 хв. при 30 об/хв., потім протягом 6 хв. при 60 об/хв. PVON (марка Mowiol® 23-88) одержували у фірми Kuraray Gmb, Germany. Glyplast® одержували у фірми Condensa Quimica, Spain. Поліетилен (Mw=200) одержували у фірми Fluka. Перед обробкою полімери й добавки сушили протягом ночі при 80 °C у вентильованій сушильній шафі.

Потім плівки товщиною 500 мкм приготувляли компресійним пресуванням при 190 °C з використанням гідравлічного преса Agila PE20 (низький тиск протягом 120 с без циклу дегазації, потім цикл при високому тиску, рівний 150 бар, протягом 180 с із наступним охолодженням водопровідною водою при 50 бар протягом 180 с).

Механічні характеристики сумішей PLLA/PVON 50/50 (мас./мас.) оцінювали шляхом випробування на розтягання. Як речовину, що забезпечує сумісність, використали МА-привитої PLLA. Результати наведені нижче в таблиці 2.

Таблиця 2

Зразок	Пластифікатор (20 мас. %)	МА-привитої-PLLA (мас. %)	Модуль Юнга (МПа)	Руйнівне напруження (МПа)	Деформація при розриві (%)
1	Відсутній	0	2723±162	35,0±4,2	2±1
2	Відсутній	8	2679±157	50,3±4,6	3±1
4	Glyplast®	8	1169±103	15,5±2,1	16±6
5	ПЕГ	8	877±81	13,1±1,8	4±1

Таким чином, додавання МА-привитої-PLLA збільшує міцність на розрив сумішей, але не впливає на граничне подовження. Додавання Glyplast® збільшує подовження, тоді як ПЕГ був неефективним.

Приклад 6

МА-привитої-PLLA використали як речовину, що забезпечує сумісність для сумішей PLLA/PVON. Таке поліпшення сумісності приписане утворенню ковалентних зв'язків між PVON і PLA, у результаті чого привиті співполімери стають здатними поліпшити якість межі розділу.

Доказ того, що ці співполімери ефективно виходять при обробці розплавів сумішей, одержаний за допомогою досліджень солюбілізації. Для цього розглянута суміш, для якої не забезпечена сумісність, і суміші на основі МА-привитої-PLA PLLA/PVON 60/40. Їх занурювали у воду й після фільтрування й сушіння витягали розчинні у воді. Потім ці фракції занурювали в хлороформ і для дослідження за допомогою ЯМР використали тільки розчинні компоненти. Така методика дозволяє виділити можливо утворені співполімери (оскільки вони є єдиними компонентами, розчинними й у воді, і в хлороформі).

Спектри ^1H ЯМР наведені на фіг. 3. Як можна бачити на частині "b" спектра, представленого на фіг. 3, наявність сигналів PLA (в основному приблизно при 5,3 частин/млн) підтверджує утворення привитих співполімерів.

Приклад 7

Пластифікацію PVON проводили за допомогою двошнекового екструдера Leitritz ZSE 18 HP. Гліцерин використали як пластифікатор. Гліцерин одержували у фірми Sigma-Aldrich. PVON обробляли при 210 °C при швидкості обертання шнеку, рівної 30 про/хв. Гліцерин вводили через другу зону корпусу й подачу регулювали за допомогою пристрою завантаження рідини. Таким чином, можна було приготувати композиції PVON, пластифіковані за допомогою 33,3 мас. % гліцерину.

Одержаний, таким чином, пластифікований PVON використали для готування сумішей PLLA/PVON 50/50 мас./мас. Ці композиції одержували при відсутності речовини, що забезпечує сумісність, а також у присутності 8 мас. % МА-привитої-PLA як речовини, що забезпечує сумісність. Суміші полімерів обробляли при 190 °C при швидкості обертання шнеку, рівній 50 об/хв. Потім волокна із сумішей полімерів приготували з використанням міні-екструдера DSM, оснащеного пристроєм для формування волокна. Тільки композиції, що містять МА-привитої-PLA, були придатні для формування волокна, що підтверджує придатність МА-привитої-PLLA для поліпшення оброблюваності суміші полімерів.

Приклад 8

Одержували елементарні волокна на основі PLLA і PVON. Для цього використали вертикальний міні-екструдер DSM, оснащений спеціальним мундштуком для виготовлення елементарних волокон. Композиції одержували при 190 °C при швидкості обертання шнеку, рівній 120 об/хв., і тривалість змішування дорівнювала 4 хв. Приготували наступні зразки:

PLLA (нерозбавлений полімер)

PLLA/PVON 50/50 (мас./мас.) + 10 мас. % MAgPLA

PLLA/PVON 40/60 (мас./мас.) + 10 мас. % MAgPLA

Використання кільцевого мундштуку (діаметр 0,5 мм) і прядильного пристрою DSM дозволило одержати елементарні волокна діаметром, рівним приблизно 0,4 мм.

У таблиці 3 наведені характеристики розтягання елементарних волокон. Слід зазначити, що використані умови були подібні до умов, що застосовувалися для дослідження плівки (швидкість поперечної голівки: 20 мм.мін⁻¹, довжина випробовуваної частини зразка 25,4 мм).

Установлено, що елементарні волокна на основі PLLA мають більшу твердість, ніж зразки на основі PBS. В обох випадках збільшення вмісту PVOH дозволяло збільшити й міцність на розрив, і граничне подовження.

Таблиця 3

Характеристики розтягання елементарних волокон на основі PVOH

№	Полімер (мас. %)		Речовина, що забезпечує сумісність	Модуль Юнга (МПа)	Руйнівне напруження (МПа)	Деформація при розриві (%)
	PLLA	PVOH				
1	100	0	Відсутня	3224±665	183,8±7,2	78±15
2	50	50	MAgPLA ^a	1359±153	37,1±8,9	7±2
3	40	60	MAgPLA ^a	1329±268	56,8±9,3	36±7

^a MAgPLA включали в кількості, рівному 10 мас. %

5

На фіг. 4 наведена група фотографій елементарних волокон, виготовлених з нерозбавленого PLA і суміші PLA і PVOH 40/60 мас./мас., що ілюструють фрагментацію й дисперсію у воді змішаної полімерної композиції.

10

Для опису різних аспектів і досягнень у даній області техніки всі дані розкриття проілюстровано різними варіантами здійснення, за допомогою яких на практиці можна здійснити заявлений винахід (винаходи) і одержати чудові полімерні композиції. Переваги й особливості розкриття представлені тільки типовими зразками варіантів здійснення, і вони не є вичерпними й/або винятковими. Вони наведені тільки для сприяння розумінню заявлених особливостей. Варто розуміти, що переваги, варіанти здійснення, приклади, функції, особливості, структури й/або інші об'єкти розкриття не слід розглядати як обмеження розкриття, що визначається формулою винаходу або обмеженнями на еквіваленти формули винаходу, і що можна використовувати інші варіанти здійснення й без відхилення від об'єму й/або сутності розкриття в нього можна внести зміни. Різні варіанти здійснення можуть із успіхом містити, складатися з або в основному складатися з різних комбінацій розкритих елементів, компонентів, особливостей, частин, стадій, засобів і т.д. Крім того, розкриття включає інші винаходи, які не заявлені в даний час, але які можуть бути заявлені в майбутньому.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25

1. Фільтруючий елемент курильного виробу, що містить волокна, виготовлені з композиції, що містить суміш полілактиду (PLA) і розчинного у воді полімеру, де суміш додатково містить реакційноздатну речовину, що забезпечує сумісність, у кількості, достатній для забезпечення сумісності суміші.

30

2. Фільтруючий елемент за п. 1, у якому розчинний у воді полімер вибраний із групи, що включає: полівініловий спирт (PVOH), карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), гідроксietилцелюлозу (ГЕЦ), гідроксипропілцелюлозу (ГПЦ), метилцелюлозу (МЦ) і етилцелюлозу (ЕЦ), ксантан і пуллан або їхні суміші.

35

3. Фільтруючий елемент за п. 2, у якому розчинним у воді полімером є PVOH або ГЕЦ.
4. Фільтруючий елемент за будь-яким із попередніх пунктів, у якому розчинний у воді полімер включений у кількості, що знаходиться в діапазоні від 30 до 70 мас. %, переважно від 40 до 60 мас. % і більш переважно від 45 до 55 мас. % у перерахуванні на суміш полілактиду й розчинного у воді полімеру.

40

5. Фільтруючий елемент за будь-яким із попередніх пунктів, у якому реакційноздатною речовиною, що забезпечує сумісність, є привитий співполімер.

45

6. Фільтруючий елемент за п. 5, у якому привитим співполімером є співполімер PLA і сполука є реакційноздатною відносно гідроксигруп.

7. Фільтруючий елемент за п. 6, у якому привитим співполімером є привитий малеїнованим ангідридом полілактид (МА-привитий-PLA).

8. Фільтруючий елемент за п. 1, у якому композиція додатково містить інші реакційноздатні інгредієнти, включаючи ініціатори, такі як Lupersol® 101, ацилпероксида, арилалкілпероксида, складні пероксидефіри, діалкілпероксимонокарбонати, пероксидикарбонати, гідропероксида, пероксида кетонів і азосполуки, такі як азобіс(ізобутиронітрил).

9. Фільтруючий елемент за п. 1, у якому композиція додатково містить один або більшу кількість додаткових компонентів, вибраних із групи, що включає: агенти, що поліпшують в'язкість розплаву композиції, антистатичні агенти, органомодифіковані глини, пігменти й барвники, речовини, що змащують, або агенти, які знижують тертя.

5 10. Фільтруючий елемент за п. 9, у якому додаткові компоненти включені в кількості, рівній менше 3 мас. % у перерахуванні на кінцеву композицію.

11. Спосіб виготовлення фільтруючого елемента за будь-яким із попередніх пунктів, який включає формування волокон з композиції, що містить суміш полілактиду й розчинного у воді полімеру, реакційну екструзію суміші полілактиду, розчинного у воді полімеру й реакційноздатної речовини, що забезпечує сумісність.

10 12. Спосіб за п. 11, у якому полілактид, розчинний у воді полімер і реакційноздатна речовина, що забезпечує сумісність, змішують у розплаві.

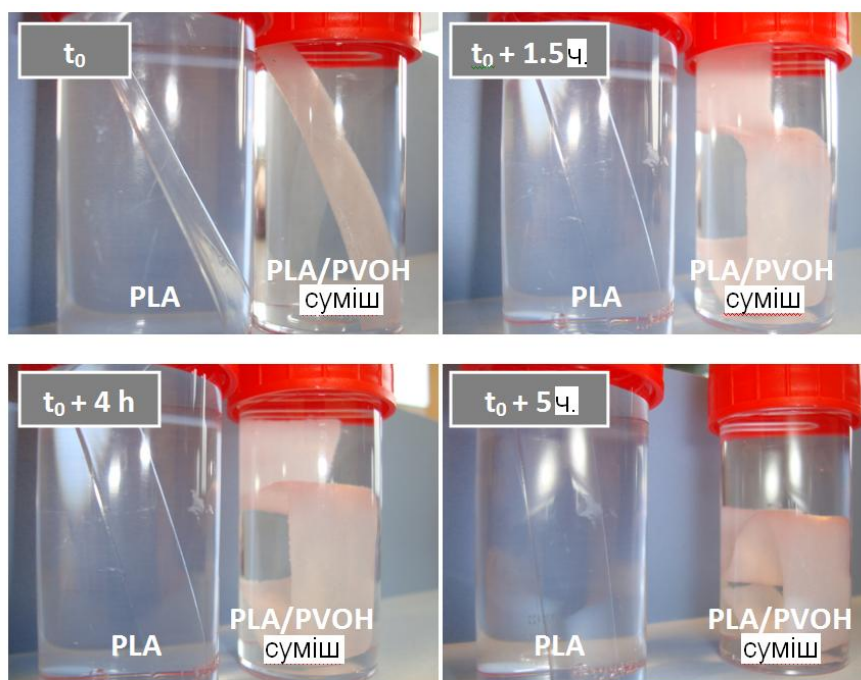
13. Спосіб за п. 11 або 12, у якому реакційноздатною речовиною, що забезпечує сумісність, є привитий малеїнованим ангідридом полілактид, одержаний за допомогою реакційної екструзії PLA і малеїнованого ангідриду.

15 14. Спосіб за п. 13, у якому привитий малеїнованим ангідридом полілактид містить від 0,1 до 5 мол. % привитого малеїнованого ангідриду, переважно від 0,2 до 1 мол. % і більш переважно від 0,3 до 0,6 мол. % привитого малеїнованого ангідриду.

15. Спосіб за п. 11, у якому забезпечення сумісності включає утворення ковалентних хімічних зв'язків.

20 16. Застосування реакційноздатної речовини, що забезпечує сумісність, для формування волокон, призначених для виготовлення фільтруючого елемента для курильного виробу за допомогою реакційного забезпечення сумісності PLA і розчинного у воді полімеру, де PLA і розчинний у воді полімер стають ковалентно зв'язаними.

25 17. Застосування за п. 16, у якому речовиною, що забезпечує сумісність, є привитий малеїнованим ангідридом полілактид.



Фіг. 1

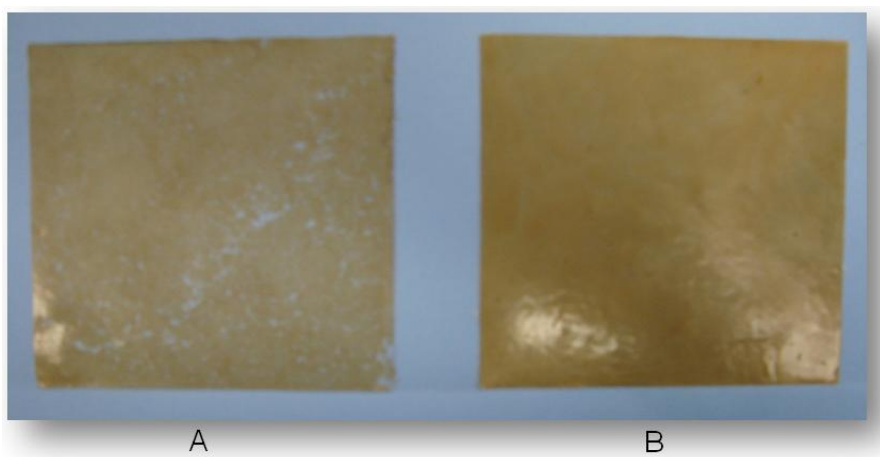


Fig. 2

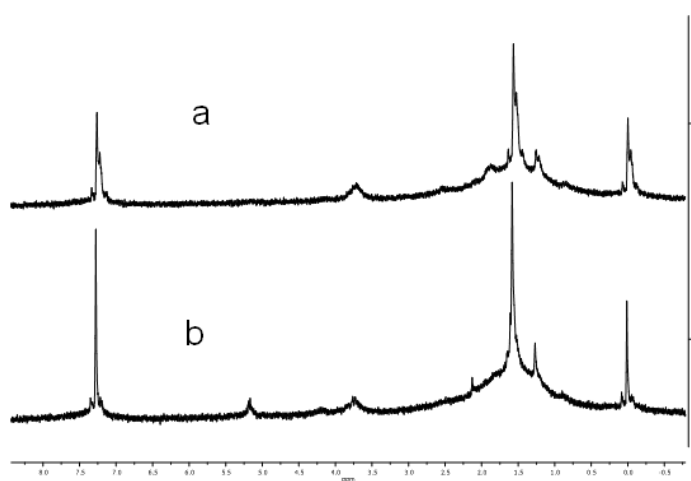
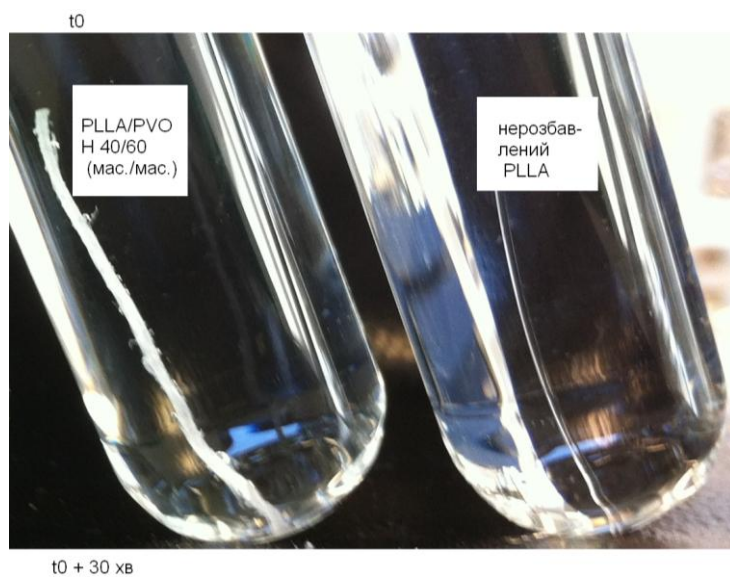
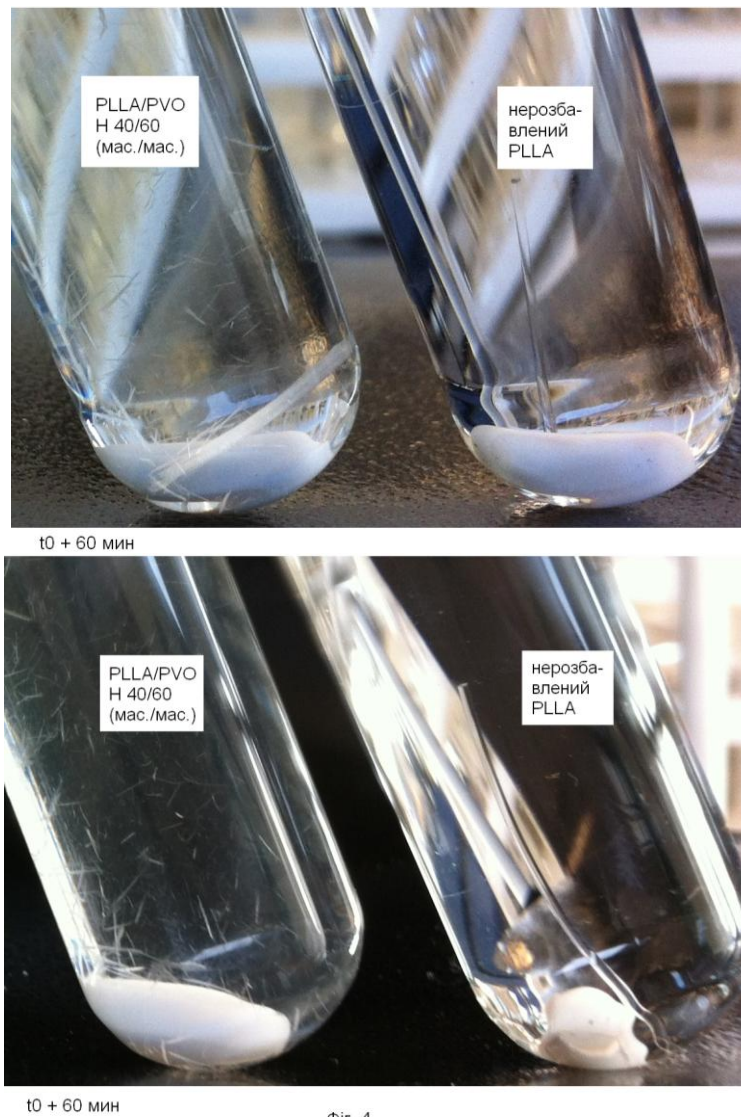


Fig. 3





Фіг. 4

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601