



F 1 000 105040B



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 105040 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

31.05.2000

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

C08J 5/18, C08L 67/04, C08G 63/08

(21) Patentihakemus - Patentansökning

961022

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

05.03.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag

05.03.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

06.09.1997

(73) Haltija - Innehavare

1 •Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Mäkinen, Elina, Opastinsilta 9 A 4, 00520 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Niemi, Maria, Minna Canthinkatu 24 A 25, 00250 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Selin, Johan-Fredrik, Isonmastontie 15 D, 00980 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Fortum Teknologia, Patenttupalvelu

PL 310

06101 Porvoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Polylaktidikalvot

Polylaktid filmer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 683207 (C08L 67/04), WO A 9407941 (C08J 5/18), WO A 9518169 (C08G 63/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee polylaktidikalvoja, joiden mekaaniset ominaisuudet, erityisesti puhkaisulujuus, venymä ja repäisylujuus on saatu parannettua lisäämällä polymeeriin tiettyjä pehmittimiä. Edullisesti pehmittimet ovat glyseroliestereitä.

Uppfinningen gäller polylaktidfilmer, vars mekaniska egenskaper, i synnerhet töjning och rivstyrka, har förbättrats genom att till polymeren tillsätta vissa mjukgörare. Dessa mjukgörare är företrädesvis glycerolestrar.

- 5 Keksintö kohdistuu polylaktidikalvoihin, joilla on parannetut mekaaniset ominaisuudet. Erityisesti keksintö kohdistuu pehmittimien käyttöön mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi.

10 Polylaktidia eli polymaitohappoa, joka yleensä valmistetaan maitohapon dimeeristä eli laktidista, on jo monien vuosien ajan käytetty lääketieteellisissä tarkoituksissa esimerkiksi kirurgisen ompelulangan valmistuksessa, hajoavina luunauloina ja lääkeaineiden kontrolloidussa annostelussa. Polymeerien käyttöä pakkausmateriaalina ja muissa massatuotteissa on toistaiseksi rajoittanut polymeerien korkea hinta ja niiden alttius hajoamiselle teknisessä työstössä.

15 Massatuotteisiin tarkoitettua polymeeria ei ole ollut taloudellisesti kannattavaa valmistaa ja käsitellä lääketieteellisiin sovellutuksiin tarkoitettulla tavalla.

Viime vuosina kiinnostus luonnossa hajoaviin polymeereihin, tai biopolymeereihin, on voimakkaasti lisääntynyt ja monet yritykset ovat pyrkinet

20 saamaan markkinoille pakkausmateriaaleja, hygienia tuotteita, maataloussäkkejä ja -kalvoja tai jätesäkkejä. Erityisesti erilaiset kalvot ovat nousseet tärkeiksi.

Kalvon valmistus, etenkin kalvon puhallus, ei ole lainkaan yksinkertaista tekniikkaa, eikä kaupallisilla biopolymeereilla ole toistaiseksi ollut menestystä sillä

25 alueella. Kalvon mekaaniset ja optiset ominaisuudet ja esimerkiksi herkkyys kosteudelle vaihtelevat suuresti.

Polylaktidit, tai maitohappoon perustuvat kondensaatiopolymeerit, ovat monestakin syystä hyvin houkutteleva ryhmä biopolymeereja. Niiden

30 pääasiallinen hajoamistuote, maitohappo, on luonnossa yleinen tuote, joka ei ole myrkyllinen ja jota käytetään laajasti elintarvike- ja lääketieteellisyydessä. Polymeeria, jolla on korkea molekyyli paino, voidaan valmistaa renkaanavautumispolymeroinnilla maitohapon dimeeristä, laktidista. Maitohappo on optisesti aktiivinen, joten sen dimeerillä esiintyy neljä erilaista muotoa: L,L-

laktidi, D,D-laktidi, L,D-laktidi (mesolaktidi) ja rasemaatti L,L- ja D,D-laktideista. Polymeroimalla näitä joko puhtaina yhdisteinä tai erilaisissa seossuhteissa, saadaan polymeereja, joilla on erilaisia stereokemiallisia rakenteita, jotka vaikuttavat niiden joustavuuteen ja kiteisyyteen ja sen seurauksena myös mekaanisiin ja termisiin ominaisuuksiin. Saadut polymeerit ovat yleensä kovia ja optisesti kirkkaita, mutta eivät ole sellaisenaan käyttökelpoisia tietyistä ongelmista johtuen.

Polylaktidi on syntyessään tasapainossa monomeerinsa laktidin kanssa. Tämän on nähty joskus olevan myös edullista, koska monomeerit ja oligomeerit saattavat toimia polymeerin pehmittiminä, mutta se myös johtaa nopeaan hydrolyysiin ja aiheuttaa tarttumisongelmia polymeerin työstössä. Lisäksi monomeerin läsnäolo alentaa termistä stabiilisuutta sulatyöstön aikana. Jäännöslaktidi pitää yleensä poistaa polymeerista. Hyväksyttävissä oleva laktidipitoisuus on alle 2 %, mieluiten alle 1 %. Erilaisia poistotapoja, kuten haihduttaminen, on esitetty.

Polymeerien hajoamista työstön aikana voidaan vähentää jäännöslaktidin poistamisella, vesipitoisuuden pitämällä alhaisena (alle 200 ppm) tai lisäämällä kaupallisia stabilointiaineita (WO 94/07941, Cargill). Tässä julkaisussa (WO 97/07941) puhutaan stabiloidusta polymeerista, mutta polylaktidilla, jolla on esitetyt ominaisuudet ei ole sellaisia sulalujuusominaisuuksia, että siitä voitaisiin valmistaa puhalluskavoja eikä sillä ole keksinnön mukaisia lujuusominaisuuksia (taulukko 6 s. 45). Kalvonpuhalluksen kannalta edullinen tapa on sekoittaa polymeeriin tiettyjä peroksiedeja, jolloin polymeerin sulalujuus saadaan kalvonpuhalluksen kannalta riittävän hyväksi (FI935964, FI945264, Neste).

Polylaktidilla on erinomaiset optiset ominaisuudet ja hyvä vetolujuus, mutta se on jäykkää ja haurasta sekä sen venymät ovat alhaisia, samoin kuin esimerkiksi repimislujuus ja puhkaisulujuus (dart-drop). Kalvoja on yritetty pehmittää erilaisten pehmittimien avulla. Battellen patenttijulkaisuissa, WO 92/04493, on mainittu monomeerien ja oligomeerien jättäminen polymeerin sekaan pehmitystarkoituksessa. Cargill, WO 94/07941, on käyttänyt erilaisia kaupallisia

pehmittimiä, erityisesti Morflexin valmistamia Citroflex-pehmittimiä, jotta lasinsiirtymälämpötila saadaan alenemaan. Tulokset ovat kuitenkin olleet vaatimattomia.

- 5 Kuitenkin monissa kalvotuotteissa, kuten ostoskasseissa ja jätepusseissa, juuri puhkaisukujuus, venymä ja repäisylujuus ovat erityisen tärkeitä ominaisuuksia. Esimerkiksi ostoskassit eivät saa mennä rikki terävienkään kulmien osuessa kalvoon.
- 10 Nyt on yllättäen havaittu, että käyttämällä tietynlaisia kaupallisestikin saatavia pehmittimiä, voidaan vaikuttaa paitsi polymeerin lasinsiirtymälämpötilaan, myös sen venymään ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Erityisesti huomattiin, että tietyillä pehmittimillä, tai pehmitin/täyteaine-yhdistelmillä aikaansaatiin puhkaisulujuus (dart-drop) ja repimislujuus huomattavasti paranemaan. Tavallisesti
- 15 käsittelemättömän polylaktidin murtovenymä on noin 2-5 %, keksinnön mukaisella polylaktidilla se on vähintään 200 %. Puhkaisulujuus suhteutettuna kalvon paksuuteen on tavallisesti 0,5-1,0 g/ μm eli käytännössä alle 20 g, joka on standarditestin alin paino, puhkaisee kalvon. Keksinnön mukaisella kalvolla mukaan puhkaisulujuus on jopa noin 10-30 g/ μm . Näiden parantuneiden
- 20 ominaisuuksien seurauksena polylaktidikalvojen käyttäminen myös vaativiin ja hyviä mekaanisia ominaisuuksia vaativiin kohteisiin helpottuu. Puhkaisulujuusarvot 3-10 g/ μm ovat riittäviä pienemmälle rasitukselle joutuvissa kalvoissa, kuten esimerkiksi elintarvikkeiden pakkaamiseen tarkoitetuissa leipä-
- 25 ym. pusseissa, mutta eivät ole riittäviä esimerkiksi ostoskasseissa.
- Keksinnössä käytettävä polylaktidi voidaan tehdä L-, D- tai D,L-laktidista tai niiden seoksista millä tahansa polymerointimenetelmällä. Myös kopolymeereja tai polymeeriseoksia voidaan käyttää, mutta se ei ole keksinnön toimivuuden kannalta mitenkään välttämätöntä. Erityisen edullista on käyttää poly-L-laktidia.
- 30 Keksinnön mukaisen polymeerin painokeskimääräinen molekyyliaino (M_w) on noin 20 000 - 400 000, edullisesti 40 000 -200 000. Tämä vastaa lukukeskimääräistä molekyyliainoa (M_n) noin 10 000 - 200 000, edullisesti 10 000 - 100 000.

Polylaktidikalvoja voidaan tehokkaasti räätälöidä käyttötarkoituksen mukaan sopivan pehmittimen ja tarvittaessa täyteaineen valinnalla.

5 Sopivia pehmittimiä ovat monet yleisesti saatavat kaupalliset pehmittimet, kuten mono- ja polykarboksyylihappojen esterit, polymeeriset polyesterit, polyalkyylietterit sekä glyseroli- ja glykoliesterit. Myös eri pehmittimien seoksia voidaan käyttää. Sopivat pehmittinmäärät ovat 10-30 paino-%, edullisesti 15-20 paino-%.

10

Erityisen sopivia pehmittimiä ovat glyseroliesterit, kuten glyserolitriasettaatti ja glyserolitripropionaatti. Myös erilaiset polymeeriset pehmittimet, kuten adipaattijohdannaiset ovat sopivia.

15 Täyteaineina voidaan käyttää kaikkia tavanomaisia epäorgaanisia tai orgaanisia täyteaineita, kuten esimerkiksi kalsium karbonaatti, kaoliini, kiille, talkki, piidioksidi tai zeoliitti. Sopiva täyteaineen määrä voi olla 0,1-10 paino-% tuotteesta riippuen. Täyteaineen käytön tarkoituksena on toimia tarttumisen estäjänä ja siter. helpottaa esimerkiksi putkimaisen kalvon halkaisua.

20

Tarvittaessa voidaan käyttää muita tavanomaisia lisäaineita, kuten väriaineita. Esimerkiksi ostokassit ovat useimmiten valkoisia ja silloin voidaan käyttää titaanidioksidia valkoisen kalvon saamiseksi.

25 Pehmittimet ja haluttaessa täyteaineet ja muut lisäaineet sekoitetaan polylaktidiin ennen kalvonpuhallusta tavanomaisella sulasekoitusmenetelmällä, esimerkiksi kaksi- tai yksiruuviekstruuderissa, tai panossekoittimella.

30 Kuten patenttihakemuksissa FI935964 ja FI945264 on todettu, polymeerin stabiloinnissa voidaan käyttää monia kaupallisestikin saatavilla olevia orgaanisia peroksidiyhdisteitä, erityisesti sellaisia, joista syntyy happoja hajoamistuotteena. Stabilointiaineina toimiville peroksiedeille on tyypillistä lyhyt puoliintumisaika,

edullisesti alle 10 s, mutta edullisimmin alle 5 s. Esimerkkeinä sopivista peroksiedeista voidaan mainita dilauroyyliperoksidi (puoliintumisaika 200°C:ssa 0,057 s), tert-butyyliperoksi-dietyyliasettaatti (0,452 s), t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti (0,278 s), tert-butyyliperoksiisobutyraatti (0,463 s) ja tert-
5 butyyliperoksiasettaatti (3,9 s), tert-butyyliperoksibentsoaatti (4,47 s) ja dibentsoyyliperoksidi (0,742 s). Käytettävän peroksidin määrä on noin 0,05-3 paino-%. Tarvittava määrä on riippuvainen peroksidiyhdisteestä ja ennen muuta halutusta lopputuotteesta.

10 Stabiloidusta polymeerimateriaalista voidaan valmistaa kalvoja puhallusmenetelmällä, tai polymeerista voidaan tietysti tehdä myös tasokalvoja tai levyjä, mikä ei yleensä aseta niin suuria vaatimuksia polymeerille.

Kalvojen käyttökohteita ovat tavanomaiset kalvojen käyttökohteet, erityisesti
15 sellaiset, joissa pyritään jätemäärien minimointiin ja jätteiden käsittelyyn esimerkiksi kompostoimalla. Tällöin tulevat kysymykseen erilaiset pakkausmateriaalit, kuten pussit, kalvot, kassit ja hygienia tuotteet, kuten vaipat sekä erilaiset maatalouskalvot.

20 Polylaktidista tehtyjä levyjä voidaan käyttää erilaisina pakkausalustoina tai -kansina tai esimerkiksi maatalouskäytössä kasvualustoina tai -purkkeina.

Keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavien esimerkkien avulla.

25 Kokeissa käytetty polylaktidi oli tehty renkaanavautumispolymeroinnilla L-laktidista tinaoktoaattikatalyytin avulla, molekyylipaino M_w oli noin 100000-160000. Polylaktidi oli Neste Oy:n valmistama.

Ennen pehmittimien lisäystä polylaktidista poistettiin jäännöslaktidi alle 1 %
30 pitoisuuteen ja polylaktidi stabiloitiin 0,1 %:lla t-butyyliperoksibentsoaatilla (Triganox C, valmistaja Akzo Chemie) patenttihakemuksen FI935964 mukaisesti. Polymeeri ekstrudoitiin nauhaksi ja leikattiin pelleteiksi. Pelletit prosessoitiin

ilman lisämodifiointia tai esimerkeissä esitettyjen modifiointien jälkeen Collin-kalvonpuhalluslaitteistolla kalvoiksi. Kalvot testattiin käyttäen seuraavia standardimenetelmiä.

- 5 Sulaindeksi: ASTM D 1238
Vetomurtolujuus (50 ja 500 mm/min): ASTM D 882 (ISO 1184)
Murtovenymä (50 ja 500 mm/min): ASTM D 882 (ISO 1184)
Repimislujuus (Trouser): ASTM D 1938 (ISO 6383/1)
Repimislujuus (Elmendorf): ASTM D 1938 (ISO 6383/2)
- 10 Puhkaisulujuus (Dart drop): ISO 7765-1A

Lasiirtymälämpötilat määritettiin DSC (Differential Scanning Calorimetry)-laitteistolla. Vetomurtolujuus- ja murtovenymätesteissä alhaisempaa nopeutta käytettiin hauraammille polymeereille.

15

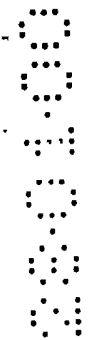
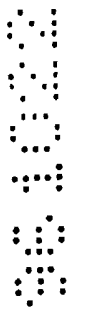
Esimerkki 1

- Polymeeriin lisättiin 15 paino-% asetyyli-n-butyylisitraatti-pehmitintä (Citroflex A-4, valmistaja Morflex). Sekoitus tehtiin kaksiruuviekstruuderissa ja käytetty
- 20 lämpötilaprofiili oli 25-190-200-190-190-190-195-200 °C. Saaduista pelleteistä valmistettiin kalvoa puhallus-menetelmällä. Puhalletun kalvon käsittelyn helpottamiseksi lisättiin myös 1 paino-% talkkia. Polymeeri pehmeni, lasinsiirtymälämpötila T_g oli 32,2 °C, venymä oli 290/270 % (MD/TD) ja vetomurtolujuus säilyi hyvänä, 45/43 MPa. Mutta puhkaisulujuus oli vain 52 g 46
- 25 μm paksulla kalvolla ja repäisylujuus oli 0,65/0,84 N 33/38 μm paksulla kalvolla (MD/TD).

Esimerkki 2

- 30 Polyeteeniglygoli (PEG) on vesiliukoinen ja sitä pidetään yleisesti biohajoavana. Se on myös hyväksytty elintarvikekontaktiin (FDA). Moolimassaltaan erilaisia kaupallisia PEG-laatuja sekoitettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1

polylaktidiin ja polymeerista valmistettiin puhalluskalvoja. Tulokset on esitetty taulukossa 1.



Taulukko 1. PLLA:n pehmitys moolimassaltaan erilaisilla polyeteeniglykolilaaduilla

| PEG | p-% | T _g °C | MFR ₂ g/10 min | murto- venymä 50 mm/min MD/TD, % | vetomurtolujuus MD/TD, MPa |
|------|-----|----------------------|------------------------------|--|-------------------------------|
| 600 | 10 | 31 | 6,5-9,5 | 275/310 | 46/39 |
| 1350 | 20 | 38 | 20-30 | 215/270 | 48/23 |
| 2000 | 20 | 41 | 25-35 | 330/360 | 33/28 |
| 4000 | 20 | 38 | 75-80 | 220/340 | 65/25 |
| 8000 | 10 | 37 | 3,5-5,0 | 230/300 | 44/40 |

5

Polyeteeniglykoli pehmittää hyvin polylaktidin. Myös pehmeitä kalvoja saatiin aikaan ja vetolujuudet paranivat huomattavasti. Kuitenkin, muutamien päivien tai viikkojen kuluttua PEG alkoi migroitua kalvoista, joten pehmittimen käyttökelpoisuus ei osoittautunut hyväksi.

10

Esimerkki 3

15

Bayerin valmistama Triacetin on glyserolitriasetaatia ja sitä käytettiin tässä esimerkissä polylaktidin pehmittimenä. Triacetin on hyväksytty myös elintarvikekontaktiin. Valmistettiin ja testattiin Triacetin-pehmittimen avulla modifioituja polylaktidin seoksia. Seokset ja kalvot tehtiin, kuten edellä on kuvattu. Pehmittimen määrät ja käytetyt mineraalit sekä testitulokset näkyvät taulukosta 2.

Taulukko 2

| Triacetin p-% | Täyteaine | Täyteainei- den määrä, p-% | Murto- venymä 50 mm/min MD/TD, % | Vetomurto- lujuus 50 mm/min MD/TD, MPa | Repimislujuus (Trousers tear) MD, N/mm |
|------------------|---|----------------------------------|--|--|--|
| 10 | - | - | 246/250 | 47/47 | 5,7 |
| 14 | TiO ₂ /SiO ₂ /Talkki | 2/3,5/3 | 110/140 | 30/15 | 1,9 |
| 15 | SiO ₂ | 5 | 196/250 | 39/50 | 3,9 |
| 16 | TiO ₂ /Talkk i | 1,5/2 | 240/270 | 42/36 | 1,3 |
| 20 | TiO ₂ /SiO ₂ | 3/5 | - | 49/18 | 100 |

Optimiominaisuudet ovat riippuvaisia pehmittimen ja täyteaineen oikeasta suhteesta.

5

Esimerkki 4

10 Valmistettiin ja testattiin lisää Triacetin-pehmittimen avulla modifioituja polylaktidin seoksia. Seokset tehtiin, kuten edellä on kuvattu, mutta erityisesti optimoitiin erilaisten mineraalien käyttöä tarttumisenestoaineina, jotta letkumaiset puhalluskalvot saataisiin avattua helpommin. Käytetty Triacetin-määrä oli 15 paino-%. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. PLLA:n pehmittäminen Triacetin-pehmittimellä käyttäen lisäksi mineraalitäyteaineita

| Mineraali | p-% | Murto- venymä 500 mm/min MD/TD, % | Vetomurto- lujuus 500 mm/min MD/TD, MPa | Kalvon paksuus μm | Puhkaisu- lujuus W (50 %) g | puhkaisu- lujuus/kalvo n paksuus g/ μm | Repimis- lujuus (Elmendorf) MD/TD, N |
|--------------------------------------|-------|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Talkki | 2 | 241/224 | 48/46 | 48 | 600 | 12,5 | 1,8/3,3 |
| Talkki | 5 | 234/231 | 42/43 | 50 | 644 | 12,9 | 4,4/5,3 |
| Talkki + TiO ₂ | 7 + 2 | 221/227 | 44/45 | 54 | 725 | 13,4 | 5,1/6,2 |
| CaCO ₃ | 2 | 227/236 | 40/46 | 55 | 181 | 3,3 | 1,1/1,4 |
| CaCO ₃ | 5 | 221/229 | 38/39 | 48 | 715 | 14,9 | 1,4/2,0 |
| CaCO ₃ + TiO ₂ | 7 + 2 | 228/225 | 39/40 | 51 | 296 | 5,8 | 2,9/3,9 |

Saavutetut puhkaisulujuudet olivat erittäin hyviä, jopa parempia kuin tyypillisillä kalvomateriaaleilla polyeteenillä ja polypropeenilla. Vertailukokeiden mukaan puhkaisulujuudet kaupallisilla kalvomateriaaleilla olivat:

Polyeteeni (HDPE): 150 g (kalvon paksuus 15 μm), eli 10 g/ μm

LDPE: 60 g (25 μm) eli 2,4 g/ μm ja

10 PP: 128 g (40 μm) eli 3,2 g/ μm .

Esimerkki 5

15 Tutkittiin esimerkin 3 kalvoja, jotka oli tehty polylaktidista, johon oli sekoitettu 16 % Triacetin-pehmitintä, 2 % talkkia ja 1,5 % titaanidioksidia (valkoinen väri). Kalvoja testattiin lasinsiirtymäpisteen yläpuolella ja alapuolella sekä huoneenlämpötilassa. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

20 Taulukko 4. Pehmitettyjen PLLA-kalvojen testaus eri lämpötiloissa

| Lämpötila °C | Murtovenymä 50 mm/min MD/TD, % | Vetomurtolujuus 50 mm/min MD/TD, MPa |
|-----------------|--------------------------------------|--|
| 0 | 60/90 | 40/38 |
| 23 | 240/270 | 42/36 |
| 40 | 200/170 | 26/18 |

Esimerkki 6

5 Triacetin-pehmittimen lisäksi myös muita estereitä voidaan käyttää. Tutkituista glyseroliestereistä seuraava oli glyserolitripropionaatti. Käytetty tuote oli Chemoxy Internationalin valmistama, kaupanimeltään Tripropionin. Sekoitus polyaktidiin tehtiin samalla tavalla kuin aikaisemmissa esimerkeissäkin. Käytetyt pehmittimen määrät olivat 10 ja 15 paino-%, talkkia lisättiin vastaavasti 1 ja 2 paino-%. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

10

Taulukko 5

| Tripropionin p-% | Talkki p-% | MFR ₂ g/10 min | T _g °C | Murto- venymä 500 mm/min MD/TD % | Vetomurto- lujuus 500 mm/min MD/TD, MPa | Paksuus s µm | Puhkaisu- lujuus W (50%) g | Puhkaisu- lujuus/ kalvon paksuus g/µm |
|---------------------|---------------|------------------------------|----------------------|---|--|--------------------|-------------------------------------|---|
| 10 | 1 | 2,8-3,7 | 42,4 | 9/8 | 36/6 | 50 | <50 | <1 |
| 15 | 2 | 5,6-7,2 | 28,8 | 237/234 | 48/45 | 50 | 600 | 12 |

Esimerkki 7

Kokeiltiin polymeerisiä pehmittimiä, joiden hyvä puoli on niiden FDA-hyväksyntä pakkaus ja adheesiosovellutuksiin. Kokeissa käytettiin Monsanto valmistamia Santicizer tuotteita, jotka perustuvat polymeerisiin adipaatteihin, paitsi Santicizer 160, joka on bentsyylibutyylifalaatti. Sekoitus ja kalvon valmistus tehtiin kuten aikaisemminkin. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6

10

| Santicizer | Määrä p-% | Täyteaine | Määrä p-% | Murto-venymä MD/TD, % | Vetomurtolujuus MD/TD MPa | Paksuus μm | Puhkaisu-lujuus W (50%) g | Repäisy-lujuus N |
|------------|-----------|--------------------------|-----------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------|
| 160 | 15 | Talkki | 1 | 281/278 | 42/42 | 40 | 33 | 0,39 (E) |
| 160 | 20 | Talkki | 2 | 217/252 | 48/42 | 60 | >1000 | |
| 430 | 15 | Talkki | 2,5 | 233/240 | 44/48 | 30 | <20 | |
| 431 | 18 | Talkki /TiO ₂ | 2/2 | 246/249 | 47/52 | 30 | 246 | |
| 438 | 15 | - | - | 260/280 | 48/48 | | | 2,7 (T) |
| 438 | 20 | SiO ₂ | 3 | 250/260 | 44/35 | | | |

(T) Trousers tear, (E) Elmendorf



Patenttivaatimukset:

1. Plastisoidut polylaktidikalvot, jotka on valmistettu kalvonpuhallusmenetelmällä tai tasokalvonvalmistusmenetelmällä reaktiivisesti peroksidiyhdisteillä tai tasokalvonvalmistusmenetelmällä reaktiivisesti peroksidiyhdisteillä stabiloidusta polylaktidista, jonka monomeeripitoisuus on alle 2 paino-% ja johon polylaktidiin on sekoitettu 10-30 % pehmitintä **tunnettu siitä, että** niiden puhkaisulujuudet kalvon paksuuteen verrattuna ovat yli 5 g/ μm mitattuna standardin ISO 7765-1A mukaan ja murtovenymä yli 200 % mitattuna standardin ISO 1184 mukaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** polylaktidi on stabiloitu L-polylaktidi (PLLA).
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** polylaktidiin on sekoitettu 10-30 paino-%, edullisesti 15-20 paino-% pehmitintä, joka on valittu ryhmästä mono- ja polykarboksyylihappojen esterit, polymeeriset polyesterit, polyalkyylietterit sekä glyseroli- ja glykoliesterit.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** pehmitin on glyseroliesteri.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** glyseroliesteri on glyserolitriasettaatti tai glyserolitripropionaatti.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** pehmitin on polymeerinen adipaatti.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** pehmitin on kahden tai useamman pehmittimen seos.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kalvot, **tunnettu siitä, että** polylaktidiin sekoitetaan lisäksi yhtä tai useampaa mineraalista täyteainetta.

Patentkrav

5

1. Plastiserade polylaktidfilmer, som är tillverkade med en filmblåsningmetod eller planfilmtillverkningsmetod av polylaktid, som är reaktivt stabiliserad med peroxidföreningar, och med ett monomerinnehåll under 2 vikt-%, och till vilken polylaktid är blandat 10-30 % mjukgörare, kännetecknade av att filmernas punkteringsstyrka i relation till filmernas tjocklek är över 5 g/ μm mätt enligt standard ISO 7765-1A och brottöjning är över 200 % enligt standard ISO 1184.

10

2. Filmer enligt patentkrav 1 kännetecknade av att polylaktiden är stabiliserad L-polylaktid (PLLA).

15

3. Filmer enligt patentkrav 1 eller 2 kännetecknade av att till polylaktiden är blandat 10-30 vikt-% , fördelaktigt 15-20 vikt-% mjukgörare, som är valda ur grupperna mono- och polykarboxylsyroras estrar, polymera polyestrar, polyalkylestrar samt glycerol- och glykolestrar.

20

4. Filmer enligt något av de föregående patentkraven kännetecknade av att mjukgöraren är en glycerolester.

5. Filmer enligt patentkrav 4 kännetecknade av att glycerolestern är glyceroltriacetat eller glyceroltripropionat.

25

6. Filmer enligt något av patentkraven 1 - 4 kännetecknade av att mjukgöraren är en polymerisk adipat.

30

7. Filmer enligt något av de föregående patentkraven kännetecknade av att mjukgöraren är en blandning av två eller flera mjukgörare.

8. Filmer enligt något av de föregående patentkraven kännetecknade av att ett eller flera mineraliska fyllnadsmaterial är blandat till polylaktiden.

