

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201992387 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.04.24

(51) Int. Cl. C08G 63/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.04.24

(54) СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ, И СТРУКТУРЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ УКАЗАННЫХ СМОЛ

(31) 17020184

(32) 2017.04.26

(33) EP

(86) PCT/EP2018/025127

(87) WO 2018/197050 2018.11.01

(71) Заявитель:
БИО БОНД АПС (DK)

(72) Изобретатель:

Йенсен Мартин, Брорсен Педерсен
Томас (DK)

(74) Представитель:

Забегаяева У.Г. (RU)

(57) В настоящем изобретении раскрыто семейство смол на основе преимущественно веществ биологического происхождения. Смолы проявляют широкий диапазон применимости с точки зрения подходящих технологий обработки. Смолы сконструированы таким образом, чтобы обеспечить введение функциональных компонентов в основную цепь смолы, способную обеспечить адгезию к усиливающим элементам. Изобретение также относится к образцу, изготовленному из указанной смолы.

A1

201992387

201992387

A1

Смолы, полученные из возобновляемых источников, и структуры, изготовленные из указанных смол

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к группе смол, которые предпочтительно получены из биологического сырья, способны к биологическому разложению в природе и применимы с широким спектром технологий и применений. Изобретение также относится к структурам, содержащим указанные смолы.

Уровень техники

Использование полимеров неуклонно росло на протяжении десятилетий, и, по прогнозам, этот рост будет продолжаться в ближайшие годы. Подавляющее большинство производимых сегодня полимеров происходят из веществ, полученных из компонентов сырой нефти. В результате этого эти полимеры создают две основные экологические проблемы: во-первых, после конечного использования при сжигании полимеров выделяется CO_2 , что способствует повышению уровня CO_2 в атмосфере. Во-вторых, большинство из этих полимеров на основе сырой нефти лишены способности к разложению в природе, и поэтому, если эти полимеры не собираются для сжигания, они оказываются в природе как отходы, загрязняющие океаны, леса и зоны отдыха. Также некоторые из полимеров на основе сырой нефти содержат вещества или химические составляющие, такие как эндокринные разрушители в виде бисфенолов и фталатов, которые могут оказывать вредное воздействие на здоровье человека. Желательно избегать этого или уменьшать это воздействие на окружающую среду и здоровье человека.

Полимеры используются в самых разных областях, включая электронику, упаковывание, конструирование, основы (матрицы) композитных материалов, клеящие вещества для соединения компонентов и внутренние связующие вещества, например, в древесно-волоконистых плитах, в частности, в древесно-стружечных плитах. Вследствие широкого диапазона применения полимеры должны обладать различиями в своих химических, физических и механических свойствах, которые могут быть получены путем изменения химического состава полимера или, альтернативно, путем смешивания двух или более полимеров. Следовательно, возможность изменять химический состав полимера и способность смешивать его с другими полимерами является преимущественной, поскольку она позволяет использовать полимер или производные полимера для использования в более широкой области применения и обеспечивает возможность адаптировать свойства полимера к желаемому применению.

В некоторых применениях полимеров, упомянутых выше, таких как основы композитных материалов и внутреннее связующее, полимерная структура находится вместе с другой частью или частями, образующими общую структуру. Например, древесную щепу смачивают раствором, содержащим мономерные и олигомерные молекулы, которые реагируют с образованием полимера и одновременно образуют соединение с древесной щепой. Поэтому еще более предпочтительно, если полимер может быть основан на мономерах и / или олигомерах, которые могут реагировать с внутренними и с внешними частями, такими как древесина, волокна и металлы.

Общим понятием для описания обоих видов полимеров, т.е. полимеров, которые можно использовать без дальнейших превращений, и полимеров типа мономера, олигомера, полимера или их смесей, которые требуют дальнейших превращений, является смола. В последующем смола должна представлять собой как композиции, которые требуют дальнейшей полимеризации, так и

композиции, которые можно использовать без дальнейшей полимеризации. Смола может находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии.

Полимолочная кислота (poly lactic acid, сокращенно PLA, ПЛА) представляет собой полимер, полученный из биологических источников, и, как известно, не влияет на здоровье человека. В патенте US8076406 приведен пример композитного материала с PLA в качестве основы, который также содержит полиамид и функционализированный полиолефин, которые оба являются производными сырой нефти, что ограничивает преимущество композита в отношении CO₂ и делает композиционную структуру неразлагаемой по природе. В US8993705 и WO2013/017895 описано использование PLA с лигнином и сахарами, соответственно, для получения структуры, которая может иметь высокое содержание молекул биологического происхождения и которая может разлагаться в природе. PLA, однако, имеет два недостатка.

Во-первых, она имеет высокую вязкость, что невыгодно с точки зрения скорости обработки и сильно затрудняет ее использование в более крупных структурах и конструкциях с высоким содержанием волокон. Во-вторых, молекулярная цепь PLA не содержит никаких реакционноспособных групп в своей основной цепи, и поэтому единственными реакционноспособными группами являются концевые цепи. Отсутствие реакционноспособных групп в основной цепи полимера снижает ее адгезию к другим материалам и ограничивает возможности присоединения других молекул к основной цепи PLA для изменения ее свойств. Чтобы преодолеть высокую вязкость, лигнин может реагировать с мономером PLA, лактидом, как описано в US2014/0080992. Этот подход требует отверждения лактида до PLA, что дает длительное время обработки, а лигнин сам по себе является вязким.

В WO2006053936 описано создание полимера из оксикислот, содержащих, по меньшей мере, 60 мольных % полимера и двухатомные спирты (диолы). Молочная кислота является предпочтительной оксикислотой

для полимера. Поскольку лактид считается нежелательным в изобретении, полимер образуется в результате реакции конденсации, что является недостатком в композитах, поскольку конденсация выделяет воду, которая может привести к низкой молекулярной массе полимера и пустотам внутри композитной структуры. Как низкая молекулярная масса, так и наличие пустот снижают механические характеристики. Кроме того, группы гидроксильных и карбоновых кислот в структуре полимера считаются нежелательными, так как полимер имеет ограниченную адгезию к другим частям.

Для PLA хрупкость является распространенной проблемой. В US 2009/0275706 описано повышение прочности PLA путем смешивания ее с другим полимером, который может быть частично или полностью получен из биологического сырья. Поскольку два полимера смешиваются, полимер будет иметь высокую вязкость, вызывающую нежелательные эффекты, описанные выше, и из-за отсутствия реакционноспособных групп в основной цепи PLA количество ковалентных связей между двумя полимерами ограничено.

Также известно о других примерах полимеров из биологического сырья, содержащих молекулы, отличные от PLA. В WO2012/041521 пластина из биологического сырья с 2 листами бумаги изготовлена с использованием биополимера на основе фурана. В US2010/075878 раскрыт полимер на основе лигнина. Полимер имеет большую молекулярную массу и, следовательно, обладает высокой вязкостью.

В US7897168 раскрыт сополимер, изготовленный из лактида и γ -бутиролактона и содержащий лекарственное средство для медицинских целей. Введение реакционноспособных групп в полимер не описано.

В WO9310169 описан способ получения PLA с реакционноспособными группами в основной цепи. Он описывает взаимодействие, по меньшей мере, 90 мольных % молочной кислоты с другой карбоновой кислотой в реакции

конденсации. Недостатком этого подхода является то, что в результате реакции конденсации выделяется вода, которая может гидролизовать сложноэфирную связь в полимеризованной структуре, что приводит к низкомолекулярным полимерам и сопутствующим более низким механическим свойствам по сравнению с указанным полимером с более высокой молекулярной массой.

В Valerio et al. 2016 «Synthesis of glycerol-based polyesters as toughness enhancers for polylactic acid bioplastic through reactive extrusion» (Синтез полиэфиров на основе глицерина в качестве усилителей ударной вязкости для биопластика полимолочной кислоты посредством реактивной экструзии) описан метод получения ударопрочного полимера PLA путем прививки другого полимера на основную цепь PLA в процессе экструзии. Поскольку два полимера смешаны, то как отдельные полимеры, так и продукт, полученный после прививки, имеют высокую вязкость. Высокая вязкость делает полимеры, синтезированные с использованием этого подхода, непригодными для таких технологических процессов, как литьевое формование полимера и распыление смолы. Кроме того, степень прививки очень низкая, поскольку сообщается, что только 1,5% другого полимера было привито к основной цепи PLA. Авторы сообщают, что эффект упрочнения другого полимера сильно зависит от распределения другого полимера в PLA, и это распределение сильно усиливается за счет прививки. Следовательно, желательно найти способ обработки, который приводит к более высокой степени прививки.

В EP15020214 описана смола, содержащая, по меньшей мере, 50% олигомеров лактида или PLA. В документе раскрыто использование сшивающих агентов и модификаторов, которые могут быть применены. Включение реакционноспособных групп в структуру поперечных связей смолы не описано.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к группе смол, где химические молекулы могут быть включены в основную цепь и на нее, и к смолам с реакционноспособными группами в их основной цепи и структурам, изготовленным с использованием указанной группы смол. Изобретение охватывает смолы с различной степенью полимеризации, охватывая диапазон от смол, содержащих только мономеры, до полностью полимеризованной смолы, где дополнительное отверждение не требуется.

Используемый здесь термин «молочная кислота» относится к L-молочной кислоте, D-молочной кислоте и их смесям. Это относится как к чистой молочной кислоте, так и к растворам, эмульсиям и дисперсиям, содержащим молочную кислоту.

Используемый здесь термин «лактид» относится к любому из изомерных состояний: L-лактиду, D-лактиду и мезо-лактиду (также называемого D, L-лактидом) или их смесям. Также это относится к любым кристаллическим состояниям.

Используемый здесь термин полимолочная кислота, сокращенно PLA, относится к любому из изомерных состояний поли-L-молочной кислоты, поли-D-молочной кислоты и поли-L, D-молочной кислоты или их смесям. Термин смеси также включает в себя как случайное смешивание любого из изомерных состояний, так и сценарии, когда одно изомерное состояние или их смесь покрыты другим изомерным состоянием или смесью изомерных состояний. Также это относится к PLA с любой степенью кристалличности, молекулярной массой и любой геометрической формы, такой как гранулы, пленки и волокна, но без ограничения этим.

Используемый здесь термин мономер относится к молекуле, которая может подвергаться полимеризации. Мономер может реагировать с такой же молекулой мономера с образованием другой молекулы, которую также можно назвать мономером. Примером этого является молочная кислота, которая

посредством конденсации может превращаться в лактид. Как молочная кислота, так и лактид могут быть использованы в качестве строительных блоков для синтеза полимолочной кислоты и, таким образом, оба вещества называются мономером.

Для молекул с одной или несколькими ненасыщенными углеродными двойными связями название молекул относится к цис- и транс-энантиомерам и их комбинациям, если не указано иное.

Для молекул, содержащих один или несколько хиральных атомов углерода, название молекулы относится как к L, так и к D энантиомерам и их комбинациям, если не указано иное.

В общем, одним объектом изобретения является смола, которая содержит первую композицию в количестве от 2 до 99,99 весовых %, содержащую мономеры, способные образовывать циклические мономеры, и/или циклические мономеры, и/или олигомеры и полимеры из указанных мономеров, при этом мономеры способны образовывать один компонент или несколько из следующих компонентов: лактоны, лактамы, лактимы, дициклические сложные эфиры, циклические сложные эфиры, циклические амиды, циклические ароматические сульфиды, циклические карбонаты, 1,5-диоксепан-2-он или циклические ароматические дисульфиды, причем олигомеры получают из одного или нескольких из указанных компонентов, полимеры получают из одного или нескольких из указанных компонентов или лактонов, лактамов, лактимов, дициклических сложных эфиров циклических сложных эфиров, циклических ароматических сульфидов, циклических карбонатов, 1, 5-диоксепан-2-он, циклических ароматических дисульфидов или других молекул, которые способны подвергаться полимеризации с раскрытием кольца. Примеры мономеров, которые могут образовывать лактоны и сложные эфиры дициклических кислот, включают молочную кислоту, модифицированную молочную кислоту, гликолевую кислоту и циклогексанон с перексусной кислотой. Подходящие лактоны и сложные

эфир дициклических кислот могут включать, но не ограничиваются ими, лактид, модифицированный лактид, гликолид, γ -бутиролактон, β -бутирональтон, γ -валеролактон и ϵ -капролактон. Подходящими циклическими карбонатами и лактамами являются триметиленкарбонат, этиленкарбонат, пропиленкарбонат и ϵ -капролактон соответственно. Чтобы ограничить степень реакций конденсации, которые могут привести к низкому молекулярному весу и образованию пустот, вызванных водой, и сопутствующим плохим механическим свойствам в структурах, содержащих смолу, содержание гидроксикислот не должно превышать 50 мольных %, предпочтительно должно быть ниже 40 мольных %. Олигомеры предпочтительно состоят из 2 - 100 мономеров, так как структуры более 100 мономеров в данном изобретении рассматриваются как полимеры. Подходящими полимерами могут быть PLA, модифицированная PLA, полигликолевая кислота, поликапролактон, поли-(молочно-со-гликолевая кислота) и поли-(молочно-со-капролактон), и содержащие вторую композицию в количестве от 0,01 до 98 весовых %, содержащую молекулы, способные к сополимеризации или прививке с одним или несколькими из указанных компонентов первой композиции и одновременно предпочтительно имеющие, по меньшей мере, одну другую реакционноспособную химическую группу, или олигомеры или полимеры, содержащие указанные молекулы. Примерами являются молекулы, которые могут подвергаться полимеризации с раскрытием кольца, молекулы, которые имеют ненасыщенную углеродную связь, молекулы, содержащие одну или несколько изоцианатных групп, молекулы, содержащие одну или несколько групп карбоновой кислоты, молекулы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, молекулы, содержащие одну или несколько ангидридных групп, молекулы, содержащие одну или несколько аминогрупп, и молекулы, содержащие одну или несколько эпоксидных групп.

Предпочтительно в смоле первая композиция составляет от 10 до 99,99 весовых %, а вторая композиция составляет от 0,01 до 80 весовых %, более

предпочтительно, первая композиция составляет от 25 до 99,99 весовых %, а вторая композиция составляет от 0,01 до 50 весовых %, наиболее предпочтительно первая композиция составляет от 60 до 99,99 весовых %, а вторая композиция составляет от 0,01 до 30 весовых %.

Предпочтительно, по меньшей мере, 40 весовых % от общего веса первой композиции и второй композиции происходят из возобновляемого источника, более предпочтительно, по меньшей мере, 60 весовых %, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 75 весовых %. Под возобновляемым происхождением понимается природный возобновляемый ресурс, который пополняется, чтобы преодолеть истощение ресурсов посредством либо биологического воспроизводства, либо других природных повторяющихся процессов в масштабе времени человека. Примерами этого являются растения, животные и минералы и неорганические вещества, высвобождаемые в результате извержений вулканов или других природных явлений, таких, как образование известняка через атмосферный углекислый газ.

Изобретение охватывает смолу в любом состоянии, что подразумевает твердое, жидкое, дисперсионное, суспензионное, растворное, эмульсионное и газообразное состояние. Для твердого состояния форма может иметь любую геометрию, такую как гранула, гранула, хлопья, волокно, пряжа, пленка, порошок и пена.

Предпочтительно первая и вторая композиции или их части подвергаются взаимодействию друг с другом с образованием получающейся в результате смолы или взаимодействуют вместе, а затем смешиваются вместе или дополнительно вступают в реакцию с дополнительными частями первой или второй композиции. Благодаря тому, что первая и вторая композиции сначала реагируют частично или полностью, достигается более высокая степень реакции между двумя композициями по сравнению с предшествующим уровнем техники. Поскольку химические связи между

двумя композициями обеспечивают лучшую совместимость между фазами и, таким образом, лучшие конечные характеристики смолы, чем при физическом смешивании, подход является предпочтительным в различных примерах осуществления изобретения.

Изобретение также относится к химическим композициям, которые содержат момеры, олигомеры и полимеры, не способные сополимеризоваться с одним или несколькими компонентами первой композиции и второй композиции, поскольку такие компоненты можно использовать для модификации свойств указанной композиции. Примеры включают полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, полипропилен, модифицированный полипропилен, такой как метакрилированный полипропилен, полиэтилентерефталат, BASF Ecoflex, Biomax Strong от Dupont, ABS, латекс, стирол-фенол, крахмал, модифицированный крахмал, поли-гидроксиалканоаты, полибутилен сукцинат, сахараиды, фуранозы, циклодекстрины и лигнин.

В других аспектах изобретения смола содержит волокна или волокнистый материал с длиной волокна от 0,001 до 500 мм, более предпочтительно от 0,01 до 50 мм, наиболее предпочтительно от 0,05 до 10 мм. Под «волоконном» и «волокнутиым материалом» подразумевается форма или материал такой формы, где одно измерение значительно длиннее другого, или, другими словами, материал с большим соотношением длин сторон. Для материалов цилиндрической формы это означает, что длина объекта значительно больше диаметра, а для прямоугольных объектов длина в одном или двух измерениях значительно больше, чем в другом измерении(ях).

Композиция смолы может содержать один или несколько типов волокон, и они могут включать следующие волокна: лен, джут, пеньку, кенаф, соломую, просо, сено, бамбук, кокос, пальмовые листья, мякоть бананового стебля, хлопок, шерсть, водоросли, морская трава, трава угря, водоросли, куриные перья, измельченная древесина, стекло, углерод, арамид, керамика,

полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиамид, такой как нейлон, полимолочная кислота, сополимерные и двухкомпонентные волокна, но не ограничиваются этим перечнем. Количество волокна относительно компонента смолы составляет от 0 до 95 объемных %, предпочтительно от 10 до 85 объемных %. Использование волокон в некоторых аспектах изобретения является выгодным, поскольку они могут изменять механические свойства чистой смолы, действуя как элемент, несущий нагрузку.

В другом множестве аспектов изобретения смола содержит один или несколько наполнителей. Эти наполнители имеют размер частиц от 0,001 до 100 мкм, предпочтительно от 0,001 до 5 мкм, и могут принимать любую геометрическую форму. Примеры подходящих наполнителей включают диоксид кремния (кремнезем), микрокремнезем, сульфат кальция, гидратированные формы сульфата кальция, карбонат кальция, гидроксиапатит, тальк, стекло, песок, гравий, гранит, камень, оксиды алюминия, гидроксиды алюминия, керамику и семена, например, льна, ржи, виноград и подсолнух.

В других аспектах изобретения смола содержит микро- или нано-размерный наполнитель, который включает наполнители размером от 1 до 50000 нанометров, более предпочтительно, от 10 до 10000 нанометров. Примеры таких наполнителей включают наноглину, такую, как монтмориллонит, нанокремнезем, графен, оксид графена, углеродные нанотрубки и наноцеллюлозу. Нанонаполнители могут быть добавлены для повышения ударной вязкости смеси смол.

Предпочтительно вторая композиция смолы содержит молекулу, по меньшей мере, с одной двойной углеродной связью и, по меньшей мере, еще одной реакционноспособной группой. Предпочтительно указанная реакционноспособная группа расположена в положении альфа, бета или гамма согласно двойной связи и является электроноакцепторной, такой, как карбоновая кислота, сложный эфир, карбонил и ангидрид. Примеры таких

молекул включают малеиновую кислоту, итаконовую кислоту, аконитовую кислоту, аконитовый ангидрид, муконовую кислоту, глютиновую кислоту, травматическую кислоту, фумаровую кислоту, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, сорбиновую кислоту, цитраконовую кислоту, мезаконовую кислоту, 2-пентеновую кислоту, фенилакриловую кислоту, винилциннамат, циннамилциннамат, кофеиновую кислоту, феруловую кислоту, кумаровую кислоту, синапиновую кислоту, бутилметакрилат, бутилакрилат, ангидриды, сложные эфиры, амиды и имиды указанных кислот, но не ограничиваются указанными веществами. В других примерах осуществления указанная молекула содержит углеродную двойную связь и, по меньшей мере, одну спиртовую группу, такую, как этенол, пропенол, 1,3-дигидроксипропенол, 2-бутенол, кумариловый спирт, конифериловый спирт, синапиловый спирт и сложные и простые эфиры упомянутых спиртов. В других примерах осуществления указанная молекула содержит двойную углеродную связь и одну или несколько аминогрупп или, по меньшей мере, одну аминогруппу и еще одну реакционноспособную группу.

В других предпочтительных примерах осуществления изобретения вторая композиция содержит одну или несколько циклических молекул с одной или несколькими реакционноспособными группами. Примерами подходящих молекул являются глюконо-дельта-лактон, модифицированный глюконо-лактон, такой как частично эстерифицированный глюконо-лактон, метакрилированный глюконо-лактон, частично ацетилированный глюконо-лактон, глюкуронолактон, γ -метил-метилен- γ -бутиролактон, -метилен- γ -бутил 2,5-морфолиндион и 3-гидроксibuтиро-лактон.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления изобретения, особенно в примерах, где смола присутствует в мономерном или низкополимеризованном состоянии, первая композиция и/или вторая композиция содержат одну или несколько молекул с температурой плавления

ниже 70°C, предпочтительно ниже 60°C, наиболее предпочтительно, ниже 30°C, чтобы снизить температуру плавления смеси смол. Подходящими молекулами являются эвгенол, изоэвгенол, (гидроксиэтил) метакрилат, сафрол, γ -бутиролактон, ϵ -са-пролактон, триметиленкарбонат, эстрагол, анетол, этилциннамат и метилметакрилат, хотя другие молекулы также применимы, как известно специалисту в данной области.

Гидрофильность смолы может быть подобрана путем изменения соотношения между первой композицией и второй композицией, путем выбора различных молекул в первой композиции и второй композиции и путем изменения соотношения между химическими компонентами в первой композиции и второй композиции. Например, более гидрофильная смола получается, если первая композиция содержит лактид, а не ϵ -капролактон, и если вторая композиция содержит итаконовую кислоту, а не метакриловую кислоту. Также смола, состоящая из 85% лактида и 15% итаконовой кислоты, является более гидрофильной, чем смола, состоящая из 95% лактида и 5% итаконовой кислоты. Гидрофильность смолы может быть отрегулирована для улучшения совместимости между смолой и определенными типами волокон и подложками, на которых смола должна использоваться в качестве покрытия, и материалами, для которых смола будет действовать как связующее вещество. Следовательно, в некоторых применениях высокая гидрофильность является преимущественной, а в других применениях низкая гидрофильность является преимущественной, и, таким образом, контроль гидрофильности смолы является желательной особенностью изобретения.

В некоторых аспектах изобретения смола содержит один или несколько сшивающих агентов (веществ, образующих поперечные связи). Благодаря использованию сшивающих агентов можно повысить жесткость сетки из полимеризованной смолы, что может быть использовано для повышения температуры стеклования, прочности и жесткости полимеризованной смолы. Под термином сшивающий агент понимают молекулу, способную вступать в

химическую реакцию с одной или несколькими химическими группами либо в первой композиции, либо во второй композиции, либо путем сополимеризации с одним или несколькими компонентами в первой композиции и/или во второй композиции, образуя поперечные связи и тем самым сшивать полимерную сеть. Сшивающий агент должен содержать, по меньшей мере, две реакционноспособные химические группы, способные вступать в реакцию с любым из компонентов в первой композиции или второй композиции или посредством сополимеризации или прививки, чтобы иметь возможность образовывать связанную полимерную сеть, такую, как молекулы с, по меньшей мере, двумя ненасыщенными углеродными двойными связями или молекулы, способные подвергаться полимеризации с раскрытием кольца, в то же время имеющие, по меньшей мере, одну ненасыщенную углеродную двойную связь. Предпочтительно, сшивающий агент может подвергаться химической реакции с одним или несколькими компонентами, присутствующими во второй композиции. Примеры реакционноспособных химических групп, способных реагировать с компонентами во второй композиции и являющихся частью сшивающей молекулы, включают, но не ограничиваются ими, амины, карбоновые кислоты, ненасыщенные углеродные связи, гидроксилы, изоцианаты, оксираны, ангидриды и карбонилы. Выбор подходящей реакционноспособной группы в сшивающем агенте зависит от реакционноспособных групп, присутствующих в первой композиции и второй композиции, как известно специалистам в данной области. Подходящие сшивающие агенты включают, среди прочего, аминокислоты, пептиды, амины, полученные из жирных кислот, такие, как кокоамин, олеамин, талловый амин, соевый амин и лауриламмин, 1,4-бис (2,3-эпоксипропокс) бутан, глицидиловый эфир бисфенола А, метиленидифенилдиизоцианат, толуолдиизоцианат, 1,4-бутандиол, итаконовая кислота, малеиновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, малоновая кислота, щавелевая кислота, адипиновая кислота, смола смолистая, меллиновая кислота, миндальная кислота, молочная кислота, яблочная кислота, галловая кислота, ванилиновая кислота, терефталевая

кислота, аконитовый ангидрид, малеиновый ангидрид, итаконовый ангидрид, фталевый ангидрид, тримеллитовый ангидрид, пиромеллитовый ангидрид, глицерин, ксилитол, этиленгликоль, бисфенол А, бисфенол F, бисфенол S, изофторондиамин, джеффамины, диамино дифенилметан, диэтилтолуолдиамин, диамино дифенилсульфон, метилдиаминоциклогексан, диаминоциклогексан. Примерами молекул, способных сшивать полимерную сеть посредством стадии сополимеризации и/или прививки, являются циннамилциннамат, винилциннамат, α -метилтен- γ -бутиролактон и изопрен. В предпочтительных примерах осуществления, по меньшей мере, часть сшивающих молекул или некоторые из сшивающих молекул происходят из возобновляемого источника.

Для дальнейшего увеличения диапазона применения смолы указанная смола в некоторых примерах осуществления содержит антипирен, поскольку антипирен является нормативным требованием для некоторых содержащих смолу продуктов. Антипирен может реагировать с одним или несколькими компонентами в первой композиции или второй композиции или, альтернативно, с любым сшивающим агентом, наполнителем, волокном, другим компонентом в смоле. Предпочтительно антипирен не содержит галогенов. Примером класса таких молекул являются фосфорсодержащие молекулы, такие, как функционализированные амином фосфорные амиды, функционализированные гидроксидом фосфорные амиды, арилфосфаты, полифосфаты аммония и функционализированные амином сложные эфиры фосфорной кислоты. Предпочтительно антипирен представляет собой кремнийсодержащую молекулу, такую, как силаны, например, тетраэтилортосиликат, тетраметилортосиликат и аминопропилтриэтоксисилан. Спироциклический пентаэритритбисфосфорилдифосфорилмеламин, органо-модифицированные силикаты, этилфосфордихлоридат, арилполифенилфосфонаты, спироциклический пентаэритритбисфосфатфосфорилмеламин также являются подходящими антипиренами. В других аспектах изобретения

антипирен представляет собой неорганическую молекулу в виде гидроксидов алюминия, боратов цинка и тетрабората натрия и гидратированных форм указанных двух молекул.

Полимеры, разлагающиеся в природе, являются желательными, но для полимеров, применяемых в наружных условиях, способность к разложению может быть нежелательной при использовании полимерсодержащего продукта. Чтобы преодолеть этот барьер для применения, смола в некоторых примерах осуществления содержит одну или несколько молекул, способных препятствовать разложению микроорганизмами, встречающимися в природе, таких, как фунгициды, пестициды, антибактериальные средства и антибиотики. Имеется большой выбор коммерчески доступных вариантов для указанных молекул, и специалисты в данной области могут оценить совместимость между смолой и уже доступными молекулами и синтезируемыми молекулами с эффектом полного разложения. Предпочтительно сопротивление деградации организма получают с использованием экологически чистых продуктов, таких как масло чайного дерева, масло цитронеллы, коричный альдегид, масло орегано, масло розмарина, водоросли, сенная палочка и бикарбонат натрия. Выбор молекулы или вещества в смоле для улучшения ее устойчивости в естественных средах может быть адаптирован к бактериальным и грибковым штаммам, присутствующим вокруг места нанесения продукта, содержащего полимер, изготовленный из смолы по настоящему изобретению.

Другим свойством, важным для определенных применений полимеров, является устойчивость к ультрафиолетовому излучению. Для композиций смолы с собственной УФ-стабильностью ниже требуемого уровня, УФ-стабильность может быть увеличена путем добавления к композиции смолы одного или нескольких антиоксидантов или поглотителей ультрафиолетовых лучей. Для улучшения УФ-стабильности продуктов, содержащих смолы по данному изобретению, могут быть использованы такие молекулы, как

светостабилизаторы из стерически затрудненных аминов, оксанилиды, бензофеноны, бензотриазолы, щавелевая кислота и коммерчески доступные смеси, такие как УФ-стабилизатор OnCap™ и CESA®-light.

В некоторых аспектах изобретения смола содержит один или несколько антиоксидантов для стабилизации смолы и продукты, содержащие смолу, в окислительных условиях. Предпочтительные антиоксиданты получают из возобновляемых источников, таких как аскорбил пальмитат, астаксантин, витамин С и токоферолы. Подходящие антиоксиданты также включают бутилированный гидрокситолуол, трет-бутилгидрохинон и гидрохинон.

Чтобы адаптировать внешний вид продуктов, изготовленных из смолы по данному изобретению, один или несколько красителей могут быть добавлены в композицию смолы в качестве красителя. Выбор красителей зависит от характеристик визуального впечатления от конечного продукта, а эффект каждого красителя известен специалистам в данной области, и примеры включают коммерческие серии Dispersol® и Palanil®. Предпочтительно, краситель происходит из возобновляемого источника, такого как серия красителей, коммерчески доступных под следующими названиями красители Renol®, OnColor™ BIO и Macrolex.

В различных примерах осуществления изобретения смола содержит один или несколько компонентов, способных высвободить газообразный компонент при нагревании или в результате химической реакции с другой молекулой. Выделение газа может создать пористую структуру из полимеров, изготовленных из смолы, что может оказать желаемое влияние, например, в применениях, связанных с изоляцией или защитой при транспортировке, или для снижения плотности смолы. Диапазон подходящих компонентов является широким, поскольку молекулы, способные выделяться в виде газа, включают молекулы, которые не являются газообразными при температуре и давлении окружающей среды, такие как вода. Таким образом, как следует понимать из настоящего изобретения, освобожденные молекулы могут включать, но не

ограничиваются ими, H_2O , CO_2 , CO , SO_2 и NO_2 . Примерами подходящих компонентов являются лимонная кислота, яблочная кислота, разрыхлитель, изоцианаты и бикарбонат натрия.

В различных аспектах изобретения смола содержит один или несколько зародышеобразователей. Полимеры, изготовленные из смолы, могут присутствовать в аморфном, полукристаллическом или полностью кристаллическом состоянии. Полностью аморфный полимер потеряет механическую прочность при температурах выше температуры стеклования T_g , что нежелательно для применений, требующих высокой температурной стабильности. Для полукристаллического полимера указанные полимеры аморфной фазы будут размягчаться вокруг T_g , тогда как его кристаллическая фаза сохраняет свою прочность вплоть до температуры плавления, которая обычно выше, чем T_g . Следовательно, для фиксированного химического состава полимера полимер, содержащий кристаллы, сохраняет, по меньшей мере, часть его прочности при более высоких температурах, чем указанный полимер в полностью аморфном состоянии. Во время охлаждения от температуры отверждения или обработки смолы степень кристалличности получающегося в результате полимера зависит от графика охлаждения полимера, для которого более низкая скорость охлаждения дает большую вероятность возникновения кристаллов, чем более высокая скорость охлаждения. Как известно специалистам в данной области техники, влияние скорости охлаждения от температуры отверждения или обработки на кристаллизацию связано с определенными температурными областями, а не с полным температурным интервалом от температуры отверждения или обработки до температуры окружающей среды. Под зародышеобразователем понимается вещество, которое позволяет кристаллическим структурам образовываться при более высоких скоростях охлаждения, чем при отсутствии зародышеобразователя. Не требуется, чтобы зародышеобразование приводило к более высокой достижимой степени кристаллизации, хотя такое воздействие зародышеобразователя является

преимущественным в некоторых примерах осуществления. Поскольку зародышеобразователи часто выступают в качестве зародышей для кристаллизации полимера, частицы, не подвергающиеся каким-либо внутренним реакциям или образующие ковалентные связи со смолой или компонентами полимера, могут применяться в качестве зародышеобразователей, что дает множество возможностей для подходящих зародышеобразователей, таких как тальк, карбонат кальция и сульфат бария. Другим примером зародышеобразователей являются вещества, которые могут быть смешаны со смолой и в некоторых случаях химически или физически взаимодействовать с ней или некоторыми ее составляющими, такими как гидразидные соединения и циклодекстрины.

Смолы используются в очень широкой области применения, что отражается в различной природе коммерчески доступных смол, так как некоторые смолы содержат мономеры и олигомеры, которые требуют дальнейшего отверждения у конечного пользователя смолы, тогда как другие смолы содержат полностью полимеризованные соединения, что позволяет использовать их непосредственно при нагревании с использованием таких технологий, как литье под давлением, укладка пленки и экструзионное формование. Смолы, раскрытые в настоящем изобретении, охватывают смолы, требующие дополнительного отверждения, по сравнению с частично полимеризованными смолами до полностью полимеризованных смол для достижения более широкого спектра применения.

В различных аспектах изобретения смола содержит мономеры первой композиции и второй композиции и любые дополнительные компоненты, как упомянуто выше. В предпочтительных примерах осуществления указанная смола представляет собой однокомпонентную систему, что подразумевает, что смола содержит множество химических компонентов и один или несколько катализаторов, инициаторов или отвердителей для инициирования и завершения отверждения мономеров для полимеризации смолы.

Однокомпонентная система смолы может быть получена путем смешивания различных химических компонентов смолы в жидком состоянии и последующего смешивания при добавлении катализаторов, инициаторов и/или отвердителей к смешанным химическим компонентам посредством перемешивания. Вскоре после добавления катализаторов, инициаторов и/или отвердителей жидкую смесь охлаждают до температуры, при которой смола, инициаторы, катализаторы или отвердители не вступают в реакцию, что подразумевает, что химические структуры в смоле не подвергаются воздействию или только в очень ограниченной степени подвергаются полимеризации или другим химическим реакциям. В других примерах осуществления указанная смола поставляется в виде двухкомпонентной системы, в которой один компонент содержит химические составляющие, которые являются реакционноспособными по отношению к катализаторам, инициаторам или отвердителям, а другой компонент содержит катализаторы, инициаторы и отвердители и, возможно, любые компоненты изобретения, не реагирующие на катализаторы, инициаторы и отвердители. Подходящие катализаторы и инициаторы зависят от химических составляющих смолы и известны специалистам в данной области.

В различных аспектах изобретения смола содержит мономеры, олигомеры и/или полимеры первой композиции и второй композиции, но не только мономеры, так что смола частично полимеризуется и необходима дополнительная полимеризация компонентов смолы. Однокомпонентная система смолы может быть получена путем смешивания различных химических компонентов смолы в жидком состоянии с катализаторами, инициаторами или отвердителями. Химические компоненты смолы могут быть добавлены немедленно или ступенчато в контейнер для полимеризации. Смола может после смешения компонентов подвергаться дальнейшей полимеризации, но невозможно получить степени полимеризации, превышающие 95%, поскольку смолы с более высокими степенями полимеризации считаются полностью полимеризованными в этом

изобретении. По достижении желаемой степени полимеризации жидкую смесь охлаждают до температуры, при которой компоненты смолы или катализаторы, инициаторы или отвердители являются нереакционноспособными, что означает, что химические структуры в смоле не подвергаются или только очень ограничено подвергаются полимеризации или другим химическим реакциям. В альтернативных примерах указанная смола поставляется в виде двухкомпонентной системы. Такая система может быть приготовлена путем смешивания различных химических компонентов смолы в жидком состоянии с катализаторами, инициаторами или отвердителями. Смола может после смешения компонентов полимеризоваться дальше, но продолжительность должна быть короче, чем продолжительность для достижения степени полимеризации, превышающей 95%.

Когда достигается желаемая степень полимеризации, ингибитор может быть добавлен и смешан со смолой, где ингибитор представляет собой одну или несколько молекул, которые сильно замедляют скорость полимеризации или прекращают полимеризацию. Количество ингибитора должно соответствовать количеству катализаторов, инициаторов и отвердителей, присутствующих в смоле в точке добавления ингибитора. После смешивания ингибитора со смолой указанная смола охлаждается и является одной частью двухкомпонентной системы. Другая часть двухкомпонентной системы содержит катализатор, инициатор или отвердитель и любые потенциально другие компоненты, раскрытые в изобретении.

В различных примерах осуществления изобретения смола содержит полностью полимеризованные составляющие первой композиции и второй композиции, что подразумевает степень полимеризации, по меньшей мере, 95% и, необязательно, любой другой компонент, способный входить в состав смолы, как описано в данном изобретении. Однокомпонентная система смолы может быть получена путем одновременного смешивания различных химических компонентов смолы в жидком состоянии с катализаторами,

инициаторами или отвердителями или поэтапного добавления компонентов в реакционную смесь. Смола образуется в результате смешивания компонентов, позволяющих полимеризоваться, при этом затем смола превращается в pellets, гранулы, волокна, пену, пленки или другие геометрические формы. Для волокон и других структур, которые позволяют изготавливать указанные структуры, состоящие из двух или более химически различных фаз, настоящее изобретение также относится к примерам осуществления, где смола, охватываемая настоящим изобретением, не полностью составляет полное содержание смолы в указанной структуре.

Настоящее изобретение также относится к самим полимерным деталям и композитным деталям, изготовленным с использованием смолы по настоящему изобретению. Согласно данному изобретению композит определяется как материал, состоящий по меньшей мере из двух макроскопически различных фаз. Ниже приведены только некоторые примеры конструкций, которые могут быть изготовлены с использованием смолы по данному изобретению, и могут быть выполнены варианты и комбинации примеров, как известно специалистам в данной области техники.

В различных примерах осуществления изобретения смолу или смоляные смеси, содержащие смолу по данному изобретению, используют в качестве распыляемого связующего вещества. Смолу можно использовать для склеивания различных субстратов, таких как натуральные волокна, такие как древесина, измельченная древесина, конопля, лен, джут, кенаф, кокос, бамбук, сфагнум, хлопок, морские водоросли, взморник морской, морская трава, альга (морские водоросли), шерсть, сизаль, солома и сено, другие волокна, такие как стекло, каменная вата, арамид углерода, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полимолочная кислота, сополимерные волокна, неволокнистые материалы, такие как дерево, металл, стекло, гранит, камень, песок и полимеры. После пропитки подложки структуру, содержащую пропитанную подложку и любую избыточную смолу, формуют до желаемого

размера с помощью таких способов, как компрессионное формование. В примерах осуществления, где смола не полностью полимеризована, может иметь место стадия полимеризации до и/или после стадии формования.

В различных примерах осуществления смола используется в качестве связующего вещества при производстве картона, древесно-стружечной плиты и древесно-волокнутой плиты. В определенных примерах осуществления смолу смешивают с одним или несколькими растворителями, чтобы создать раствор, дисперсию или эмульсию, чтобы понизить ее вязкость, поскольку это может облегчить обработку. Применимыми растворителями могут быть, но не ограничиваются ими, вода, этанол, формальдегид, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, лактид и сложные эфиры молочной кислоты, такие как метиллактат и этиллактат. Смолу либо распыляют, наливают или дают ей течь на измельченную древесину или в измельченную древесину, либо смешивают с измельченной древесиной, составляющей древесно-стружечную плиту или древесно-волокнутую плиту, или смолу в форме гранул, гранулята, порошка или волокон смешивают с измельченной древесиной. После пропитки древесины жидкой смолой или смешивания древесины и твердой смолы структура древесная смола подвергается горячему прессованию, как это происходит при изготовлении стружки, частиц и древесноволокнистых плит с использованием обычных смол.

В различных примерах осуществления смола используется в качестве связующего вещества при изготовлении картонов. Смолу либо распыляют, наливают или дают возможность течь на нарезанную целлюлозу или в нее и/или нарезанную целлюлозу, составляющую плиту, или смолу в форме гранул, гранулята, порошка или волокон, смешивают с целлюлозой. После пропитки древесины жидкой смолой или смешивания целлюлозы с твердой смолой структура подвергается горячему прессованию, как при изготовлении плит с использованием обычных смол.

Армированные волокном композитные материалы часто изготавливаются с использованием процессов литьевого прессования смолы (RTM) или вакуумного литьевого прессования смолы (VARTM). Оба процесса включают в себя два основных этапа: первый этап изготовления волокнистой заготовки внутри формы с формой готового композиционного материала, при этом заготовка состоит из множества волокон, в большинстве случаев присутствующих в виде слоев ткани, и второй этап пропитки заготовки смолой. Настоящее изобретение охватывает композитную структуру, изготовленную RTM и VARTM с использованием смолы, раскрытой в этом изобретении.

В процессах RTM смола впрыскивается в пресс-форму под давлением. В процессе VARTM смолу вытягивают в форму путем приложения давления внутри формы, которое ниже, чем давление снаружи формы. Если используется частично полностью полимеризованная смола, смола впрыскивается или вытягивается в форму при температуре, превышающей ее температуру плавления, и при пропитке заготовки снижение температуры вызовет затвердевание смолы и станет основой композитного материала. Для термореактивных смол или смол, которые не являются полностью полимеризованными, смолу впрыскивают или вытягивают в форму при температуре, когда она находится в жидком состоянии, и после пропитки заготовки смоле разрешают отверждаться посредством полимеризации, при которой получают окончательный композитный материал.

В различных аспектах изобретения смола по изобретению или смеси, содержащие смолу по изобретению, используются в производстве композитной структуры, изготовленной методами RTM или VARTM. В предпочтительных примерах осуществления изобретения заготовка состоит из волокон, происходящих из возобновляемых источников, таких как лен, древесина, джут, конопля, кенаф, сизаль, бамбук, кокос, ананас, морские водоросли, водоросли, трава угря, водоросли, PLA и полигликоль. кислота. В

других примерах осуществления изобретения заготовка может самостоятельно или вместе с волокнами из возобновляемого источника содержать искусственные волокна, такие как стекло, углерод, керамика, сталь, арамид, полипропилен, полиэтилентерефталат и нейлон. В других примерах осуществления заготовка может содержать, в дополнение к любому из упомянутых волокон, наполнители, такие как песок, камень, гранит и гравий. Настройки температуры, давления и продолжительности во время обработки зависят от размера композитной структуры, типа волокна в заготовке, состава смолы и степени полимеризации смолы и могут быть отрегулированы специалистами в данной области техники так, чтобы: получить полностью пропитанную и отвержденную композитную структуру.

Образец, содержащий смолу по настоящему изобретению или полимерные смеси, содержащие смолу по настоящему изобретению, может быть изготовлен путем использования смолы в ее полимеризованном состоянии с такими технологиями обработки, как литье под давлением и экструзия. Смола по изобретению, используемая в этих технологиях, в некоторых примерах осуществления содержит короткие волокна и, возможно, наполнители. Смолу по настоящему изобретению, смолу вместе с другими жидкими или твердыми смолами или смолу, предварительно смешанную с другими смолами, добавляют в оборудование для литья под давлением или экструзионного формования при температуре, при которой добавленная смола перерабатывается в оборудовании, где осуществляются нормальные процедуры обработки, известные специалисту в данной области техники, с последующим приданием им необходимой геометрии.

Во множестве аспектов изобретения волокнистые структуры, содержащие смолу в не полностью полимеризованном виде, изготавливаются в виде, который часто называют препрегом (материалом, предварительно пропитанным связующим веществом). Структура волокон часто аналогична волокнистым заготовкам, используемым при обработке RTM и VARTM, но не

ограничивается этим, поскольку применимы другие геометрии, а также могут использоваться смеси различных типов волокон в одной и той же волокнистой структуре. Волокнистая структура смачивается смолой, раскрытой в настоящем изобретении, или смесями, содержащими указанную смолу, путем погружения волокнистой структуры в смолу в жидком состоянии, путем заливки смолы на волокнистые структуры, распыления смолы на волокнистую структуру или используется любой другой метод, который обеспечивает полное смачивание волокнистой структуры смолой.

В некоторых примерах осуществления изобретения смола находится в неполимеризованном состоянии при смачивании волокнистой структуры. В этих примерах осуществления смола или волокна содержат инициатор и, возможно, один или несколько катализаторов полимеризации смолы. При смачивании волокнистой структуры смачиваемую структуру можно воздействовать до температуры и продолжительности, что приводит к частичному отверждению смолы.

В других примерах осуществления изобретения смола частично полимеризуется при смачивании волокнистой структуры.

Настоящее изобретение также включает образец, изготовленный из описанного выше материала препрег или содержащий его. В предпочтительных примерах осуществления изобретения волокнистая структура содержит натуральные волокна и/или стеклянные волокна, так как сильная адгезия между натуральными волокнами и смолой легко получается по сравнению с обычными смолами.

Другим примером осуществления изобретения являются конструкции, изготовленные с использованием смолы по изобретению или смесей, содержащих смолу по изобретению в форме волокон, с использованием технологии суховоздушного формования. В технологии суховоздушного формования связующее вещество в форме волокон смешивают с

использованием воздушных потоков с одним или несколькими другими компонентами, которые предпочтительно являются волокнистыми. Особенно предпочтительные примеры осуществления изобретения включают в себя другие компоненты, которые представляют собой гидрофильные волокна, такие как натуральные волокна и стекловолокна, поскольку смола проявляет к ним сильную связь. После смешивания смесь связующего вещества и других компонентов собирают и формируют и нагревают до температуры, при которой связующее вещество достигает достаточной текучести, чтобы смачивать другие компоненты смеси. При нагревании может иметь место дальнейшее формирование смеси для получения окончательной структуры. Нагревание может быть в некоторых примерах осуществления до смешивания связующего вещества с другими компонентами или до формирования смеси. Впоследствии уложенная с использованием воздушных потоков структура может быть подвергнута горячему прессованию.

В других примерах осуществления изобретения структуры с укладкой с использованием воздушных потоков изготавливают с использованием волокон связующего вещества, изготовленных из смолы по настоящему изобретению, или смесей, содержащих смолы по настоящему изобретению, и волокон связующего вещества, содержащих другие химические композиции, способные находиться как внутри, так и снаружи границ смолы по настоящему изобретению. В предпочтительных примерах осуществления любое волокно, не входящее в границы настоящего изобретения, имеет возобновляемое содержание, по меньшей мере, 30 весовых %, более предпочтительно, 50 весовых % и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 80 весовых %. Любая комбинация волокон связующего вещества, упомянутая выше, может присутствовать в виде двухкомпонентных и/или сополимерных волокон.

Другим примером осуществления изобретения являются конструкции, изготовленные с использованием смолы по изобретению или смесей,

содержащих смолу по изобретению в форме волокон, с использованием метода пробивания иглой. В процессе пробивания иглой связующее вещество в форме волокон превращается в структуру из волокон или матов. Особенно предпочтительные примеры осуществления изобретения включают в себя другие компоненты, которые представляют собой гидрофильные волокна, такие как натуральные волокна и стекловолокна, поскольку смола проявляет к ним сильную связь. После смешивания смесь связующего вещества и других компонентов может быть нагрета до температуры, при которой связующее вещество достигает достаточного потока, чтобы смачивать другие компоненты смеси, чтобы создать предварительную форму или конечный продукт.

В различных примерах осуществления изобретения смола используется в качестве связующего вещества для волокон при пултрузии. При пултрузии волокна пропускаются через смолу в жидком состоянии, где смола смачивает волокна. После смачивания волокна обычно уплотняются, и смола, если требуется, отверждается. В предпочтительных примерах осуществления изобретения смола имеет вязкость ниже 2000 МПа·с, более предпочтительно ниже 1000 МПа·с и наиболее предпочтительно ниже 500 МПа·с при температуре обработки для обеспечения полного и быстрого смачивания волокон.

В других примерах осуществления изобретения полимеризованная смола используется в качестве связующего вещества для волокон при пултрузии. Смола может быть в форме волокон, но не ограничена этим.

В другом примере осуществления изобретения смола используется в качестве связующего вещества при производстве емкостей для прорастания семян и роста растений. Емкость для растений, иногда называемая таблеткой (торфяной или т.п.), хотя она может иметь множество геометрий и размеров, содержит питательную среду для выращивания, в которой семена могут прорасти и растения могут расти, и эта питательная среда должна

удерживаться вместе одним или несколькими связующими для того, чтобы сделать емкость самоудерживающейся (нерассыпающейся). Смола по настоящему изобретению является подходящим связующим веществом для питательной среды, поскольку она может обладать способностью к разложению в природе и проявляет сильную адгезию к широкому ряду натуральных волокон и веществ и, таким образом, является предпочтительной в качестве связующего вещества для экологически безопасных емкостей для растений. Емкости, содержащие смолу по данному изобретению, могут быть изготовлены путем смешивания смолы в ее твердом состоянии с питательной средой, способной присутствовать либо в сухом, влажном, либо в суспензионном состоянии. После смешивания и, возможно, стадии предварительной сушки, смесь нагревают до температуры, при которой смола становится жидкой и тем самым устанавливает точки контакта с питательной средой. При необходимости смесь может подвергаться дальнейшей термической обработке для отверждения смолы. В других примерах осуществления емкость, содержащую смолу, изготавливают путем выливания или напыления смолы на среду для выращивания или путем подачи или выталкивания смолы в питательную среду. После смачивания питательной среды, если требуется, смесь может подвергаться последующей термической обработке для отверждения смолы. В других вариантах осуществления изобретения газообразный компонент добавляют к смеси смолы и питательной среды, когда смола находится в жидком, формуемом или гибком состоянии, чтобы увеличить пористость емкости.

В других примерах осуществления изобретения смолу в форме волокон смешивают с питательной средой. Смешивание питательной среды и смолы в форме волокон может быть выполнено различными процедурами. Один из примеров процедуры смешивания сухих волокон и питательной среды с использованием суховоздушного формования. Другим примером процедуры смешивания является смешивание питательной среды во влажном, влажном или суспензионном состоянии со смолой в форме волокон. После смешивания

смесь может быть высушена с использованием таких методов, как центрифугирование и нагревание. Преимущество использования смолы в форме волокон состоит в том, что нагревание до высоких температур, которые могли бы стерилизовать питательную среду, может быть исключено.

В следующих примерах композиции смолы приведены для иллюстрации некоторых примеров осуществления изобретения. Примеры не охватывают все варианты осуществления изобретения, поскольку охватываются только некоторые из подходящих веществ в смоле, и диапазон концентраций приведенных в качестве примера молекул может варьироваться за пределами показанных примеров. Также форма смолы может отличаться от показанной в примерах.

Пример 1:

Колбу с круглым дном, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 110°C и добавляют 20 г лактида и 5 г PLA. Через 10 минут температуру повышают до 165°C и при перемешивании PLA растворяют в лактиде. После растворения температуру снижают до 130°C и добавляют 5 г гликолида и 1 г аконитовой кислоты, после чего смесь перемешивают, после чего содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, и это составляет одну часть двухкомпонентной системы смолы.

В другой колбе 50 мкл октоата олова смешивают с 0,4 г глицерина при комнатной температуре. Это составляет другую часть двухкомпонентной системы смолы.

Пример 2:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 105°C и при перемешивании добавляют 17 г L-лактида, 5 г мезолактида, 3 г гликолида, 1 г диэтилаконитата и 1,5 г ангидрида аконитовой кислоты.

Содержимое колбы оставляют охлаждаться до комнатной температуры, и это составляет одну часть двухкомпонентной системы смолы.

В другой колбе 20 мкл октоата цинка и 40 мкл октоата олова смешивают с 0,6 г глицерина и 0,5 г пропиленгликоля с молекулярной массой 1000 Да при температуре окружающей среды. Это составляет другую часть двухкомпонентной системы смолы.

Пример 3:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 105°C и добавляют при перемешивании 20 г лактида, 3 г гликолида, 1 г гамма-бутиролактонового тона, 1 г этилциннамата, 1,5 г ангидрида аконита, 0,2 г глицерина и 0,8 мл пропиленгликоля с молекулярной массой 2000 Да. После получения гомогенной смеси при перемешивании добавляют 30 мкл октоата олова и 7 мкл этанола и смесь немедленно охлаждают, чтобы получить однокомпонентную систему смолы.

Пример 4:

Колбу с круглым дном, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 110°C и добавляют 20 г лактида, 1 г 3-гидроксibuтиролактона, 2 г диметилитаконата, 0,5 г циннамилциннамата, 5 г PLA, 1 г PLA и 1 г полибутиленсукцината. Через 20 минут температуру повышают до 165°C и при перемешивании PLA и полибутиленсукцинат растворяют в лактиде. После растворения температуру снижают до 130°C и добавляют 5 г ε-капролактона и 1 г муконовой кислоты, после чего смесь перемешивают, после чего содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, и это составляет одну часть двухкомпонентной системы смолы.

В другой колбе 60 мкл 4-(диметиламино)пиридина смешивают с 0,4 г изофорондиаминa при комнатной температуре. Это составляет другую часть двухкомпонентной системы смолы.

Пример 5:

В алюминиевый контейнер добавляют 50 г лактида, 20 г поли (молочно-со-гликолевой кислоты), 0,7 г талька и 60 мкл хлорида олова, контейнер герметично закрывают и помещают в печь, предварительно нагретую до 160°C, и оставляют там на 1,5 ч, после чего поли (молочно-со-гликолевая кислота) растворяется в лактиде при перемешивании. Температуру в печи снижают до 140°C и к смеси добавляют 1 г итаконовой кислоты и 0,5 г фумаровой кислоты при перемешивании. Через 2 ч при 140°C 2 г тирозина постепенно добавляют при перемешивании. Затем смесь охлаждается и представляет собой частично полимеризованную однокомпонентную систему.

Пример 6:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 105°C и смешивают при перемешивании 15 г лактида, 2 г итаконовой кислоты, 0,3 г лизина, 50 мг 4-пирролидинопиридина и 2 г джутового волокна длиной от 100 до 500 мкм. После перемешивания температуру повышают до 150°C и ее выдерживают в течение 3 часов. К смеси добавляют при перемешивании 0,5 г Dupont Biomax Strong 120, 0,6 г полиэтиленгликоля и 0,4 г метионина. Смеси дают остыть до температуры окружающей среды, и она представляет собой частично полимеризованную однокомпонентную систему.

Пример 7:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 120°C и при перемешивании смешивают 15 г лактида, 5 г молочной кислоты, 2 г коричной кислоты, 0,5 г синапилового спирта и 30 мкл октоата олова, и эту температуру поддерживают в течение 3 ч, после чего температуру повышают до 160°C в течение 2 ч. 1 г триптофана добавляют при перемешивании и после прекращения образования пузырьков добавляют 15 мг мехинола в качестве

ингибитора и реакционную смесь охлаждают. Эта часть составляет одну часть частично полимеризованной двухкомпонентной системы смолы.

В другой колбе 40 мкл октоата цинка смешивают с 0,1 г глицерина, 0,4 г изофорондиамин и 0,5 г пропиленгликоля с молекулярной массой 3000 Да при комнатной температуре. Это составляет другую часть двухкомпонентной системы частично полимеризованной смолы.

Пример 8:

Тefлоновый контейнер, оборудованный мешалкой, помещают в печь при 120°C и смешивают при перемешивании 15 г лактида, 5 г PLA, 2 г аконитовой кислоты, 1 г ангидрида малеиновой кислоты, 0,5 г метиликатоната, 0,5 г диэтилитаконата, 50 мг гидрохинона и 0,7 г соломенной целлюлозы размером 250-500 мкм и 30 мл октоата олова. Через 15 минут температуру повышают до 160°C, при этом PLA растворяется в смеси при перемешивании, и температуру поддерживают в течение 5 часов. При перемешивании добавляют 3,3 г триптофана и 2 мг Macrolex® Red EG, и смеси дают дополнительно полимеризоваться при 160°C в течение 2 часов. Смесь охлаждается и является примером полностью полимеризованной однокомпонентной системы.

Пример 9:

Следуют процедуре, аналогичной примеру 8, за исключением того, что 15 мг мехинола добавляют при перемешивании перед охлаждением образца.

Пример 10:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 120°C и при перемешивании смешивают 5 г лактида, 2 г фумаровой кислоты, 1 г итаконовой кислоты, 0,8 г галловой кислоты и 0,2 мл глицерина. Через 20 минут добавляют 10 г инициатора, содержащего полимолочные олигомеры с

молекулярной массой 1000-3000 Да, и температуру повышают до 170°C, затем ее выдерживают в течение 4 ч, после чего добавляют 3 г PLA. Когда PLA растворяется с помощью перемешивания, смесь охлаждают.

Пример 11:

Колбу с потоком азота, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 120°C и смешивают при перемешивании 10 г лактида, 2 г гликолида, 2 г фумаровой кислоты, 5 г аконитовой кислоты и 20 мл 4-(диметиламино)пиридина. Смеси дают возможность прореагировать в течение 3 ч при 120°C, после чего температуру повышают до 160°C, затем при перемешивании добавляют 1 г Nylon 6, так что Nylon 6 растворяется в смеси. Через 5 ч выдержки при 160°C температуру снижают до 150°C и постепенно при перемешивании добавляют 2 г бис (аминофенил)метилфосфиноксида, 0,8 г Jeffamine D230 и 0,5 г волокон PLA размером 3 мм. Температуру поддерживают на уровне 150°C в течение 1 ч, затем смолу охлаждают. После охлаждения смолу измельчают в грануляты размером менее 1 см и помещают в вакуумную печь при 70°C на 1 час.

Пример 12:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в водяную баню при 70°C и в колбу добавляют 10 г лактида, 1 г гликолида, 0,6 г Novozym 435, 200 мг не содержащей ингибиторов метакриловой кислоты и 150 мл толуола в качестве растворителя. Содержимое колбы реагирует в течение 48 часов, после чего при перемешивании добавляют 0,15 г триптофана. Содержимое контейнера отливают на стеклянную пластину, которую помещают в вакуумную печь при давлении 50 мбар и температуре 60°C, чтобы дать толуолу испариться. После испарения толуола полимер восстанавливают.

Пример 13:

2 г смолы из примера 9 при 180°C смешивают с 8 г смолы PLA с помощью механического перемешивания. После перемешивания смолу охлаждают.

Пример 14:

In an extruder, 10 g of the resin of example 9, 10 g of poly butylene succinate and 80 g PLA are mixed and extruded into pellets .

Example 15:

В экструдере 10 г смолы из примера 9, 10 г полибутиленисукцината и 80 г PLA смешивают и прессуют в пеллеты.

Пример 16:

Колбу с потоком азота, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 120°C и перемешивают 10 г лактида, 2 г гликолида, 2 г аконитовой кислоты, 0,5 г коричной кислоты, 0,1 г сорбита и 1 г ангидрида малеиновой кислоты до получения однородной жидкости. Затем добавляют 30 мкл октоата олова и 10 мг трет-бутилпероксида, после чего температуру повышают до 155°C и эту температуру поддерживают в течение 3 часов.

Пример 17:

Колбу, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 140°C и смешивают 20 г лактида и 0,1 г глюконо дельта-лактона до получения однородной смеси. После этого добавляют 10 мкл октоата олова при перемешивании. Смесь реагирует в течение 3,5 часов.

Пример 18:

Колбу с потоком азота, снабженную мешалкой, помещают в масляную баню при 100°C и добавляют 20 г L-лактида и 4 мл ε-капролактона. Когда эти компоненты расплавлены и смешаны, добавляют 30 мкл 1-додеканола и 45 мкл октоата олова, после чего температуру повышают до 140°C. Через 1 час при 140°C добавляют 0,85 г коричной кислоты и 0,08 г дикумилпероксида, после чего температуру повышают до 165°C. Через 4 часа после повышения температуры до 165°C смолу отливают из колбы. С использованием ядерного магнитного резонанса установлено, что 60% двойных связей в коричной кислоте вступили в реакцию.

Пример 19:

В колбу в потоке азота, снабженную мешалкой в масле, при 165°C добавляют 20 г лактида, 3 г аконитовой кислоты, 30 мкл додеканола, 45 мкл октоата олова и 0,31 г пероксида бензила. Смеси дают возможность реагировать в течение 12 ч, а затем ее отливают из колбы. Отлитую смолу в этом примере называют преполимером.

В новой колбе в потоке азота 2 г форполимера смешивают с 20 г лактида и 0,2 г итаконовой кислоты при 155°C до получения гомогенных смесей.

Пример 20:

10 г форполимера, приготовленного в примере 19, поместили в экструдер, смешали с 40 г PLA и экструдировали в новые пеллеты.

Формула изобретения

1. Смола, содержащая первую композицию в количестве от 2 до 99,99 весовых %, которая содержит мономеры, способные образовывать циклические мономеры и/или циклические мономеры и/или олигомеры и полимеры из указанных мономеров, при этом мономеры способны образовывать один компонент или несколько из следующих компонентов: лактоны, лактамы, лактимы, дициклические сложные эфиры, циклические сложные эфиры, циклические амиды, циклические ароматические сульфиды, циклические карбонаты, 1,5-диоксепан-2-он или циклические ароматические дисульфиды, причем олигомеры получают из одного или нескольких из указанных компонентов, полимеры получают из одного или нескольких из указанных компонентов или лактонов, лактамов, лактимов, дициклических сложных эфиров, циклических сложных эфиров, циклических ароматических сульфидов, циклических карбонатов, 1,5-диоксепан-2-он, циклических ароматических дисульфидов или других молекул, которые способны подвергаться полимеризации с раскрытием кольца, и при этом содержание гидроксикислот не превышает 50 мольных % первой композиции, и содержащая вторую композицию в количестве от 0,01 до 98 весовых %, которая содержит молекулы, способные к сополимеризации с одним или несколькими из указанных компонентов первой композиции и одновременно предпочтительно имеющие, по меньшей мере, одну другую реакционноспособную химическую группу, или олигомеры или полимеры, содержащие указанные молекулы.

2. Смола по п. 1, в которой первая композиция составляет от 10 до 99,99 весовых %, а вторая композиция от 0,01 до 80 весовых %, более предпочтительно первая композиция составляет от 25 до 99,99 весовых %, а вторая композиция составляет от 0,01 до 50 весовых %, наиболее предпочтительно, что первая композиция составляет от 60 до 99,99 весовых %, а вторая композиция составляет от 0,01 до 30 весовых %.

3. Смола по п.1 или 2, в которой, по меньшей мере, 40 весовых % от общего веса первой композиции и второй композиции происходят из возобновляемого источника, являющегося природным возобновляемым ресурсом, который пополняется для преодоления истощения ресурсов посредством либо биологического воспроизводства, либо других природных повторяющихся процессов в масштабе времени человека, более предпочтительно, по меньшей мере, 60 весовых % происходят из возобновляемого источника, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 75 весовых %.

4. Смола по любому из пп. 1 - 3, в которой первая композиция или вторая композиция содержат одну или несколько молекул с температурой плавления ниже 70°C.

5. Смола по любому из пп. 1 - 4, в которой вторая композиция содержит, по меньшей мере, одну молекулу с, по меньшей мере, одной двойной углеродной связью и, по меньшей мере, еще одной реакционноспособной группой или, по меньшей мере, одну молекулу, способную подвергаться полимеризации с раскрытием кольца и содержащую, по меньшей мере, еще одну реакционноспособную группу.

6. Смола по любому из пп. 1 - 5, которая находится в мономерном состоянии или в частично полимеризованном состоянии или в полностью полимеризованном состоянии.

7. Смола по любому из пп. 1 - 6, содержащая мономеры, олигомеры и полимеры, которые не способны сополимеризоваться с одним или несколькими компонентами первой композиции и второй композиции.

8. Смола по любому из пп.1 - 7, содержащая волокна или волокнистый материал с длиной волокна от 0,001 до 500 мм, более предпочтительно от 0,01

до 50 мм, наиболее предпочтительно от 0,05 до 10 мм и/или наполнители с размером от 0,001 до 100 мм, предпочтительно от 0,001 до 5 мм и/или нанонаполнители с размером от 1 до 50000 нм, предпочтительно от 1 до 10000 нм.

9. Смола по любому из пп. 1 - 8, содержащая один или несколько сшивающих агентов, способных вступать в химическую реакцию с одной или несколькими химическими группами либо в первой композиции, либо во второй композиции, либо сшивать полимерную сеть путем сополимеризации.

10. Смола по любому из пп. 1 - 9, включающая один или несколько антиоксидантов, поглотителей ультрафиолетовых лучей, красителей, фунгицидов, пестицидов, антибактериальных средств, антибиотиков, наполнителей и/или антипиренов.

11. Структура, содержащая смолу по любому из пп. 1 - 10, при этом смола структуры представляет собой распыляемое связующее вещество.

12. Структура, содержащая смолу по любому из пп. 1 - 10, в которой смола может быть использована в качестве связующего вещества при производстве древесно-волоконистых плит, древесностружечных плит, макулатурного картона или тарного картона.

13. Структура, содержащая смолу по любому из пп. 1 - 10 и изготовленная на одном этапе производства посредством литьевого прессования смолы, или вакуумного литьевого прессования смолы, или литья под давлением, или экструзионного формования, или пултрузии, или пробивки иглой, или обработкой с использованием воздушных потоков или технологического процесса, который включает обработку с использованием воздушных потоков в качестве одного из этапов.

14. Структура, называемая препрег, содержащая волокнистую структуру, смоченную неполимеризованной или частично полимеризованной смолой в соответствии со смолой по пп.1 и 6.

15. Самоудерживающаяся емкость для растений, содержащая смолу по любому из пп.1-10 и содержащая питательную среду, и при этом смола представляет собой связующее вещество для питательной среды.