



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105121523 B

(45) 授权公告日 2021. 06. 08

(21) 申请号 201480020399.8	(73) 专利权人 杜邦工业生物科学美国有限责任公司
(22) 申请日 2014.04.10	地址 美国特拉华州
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 105121523 A	(72) 发明人 F.德恩伯格 A.施维加尔特 G.里伊德 E.雷伊特 G.克罗纳
(43) 申请公布日 2015.12.02	(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
(30) 优先权数据 A279-2013 2013.04.10 AT	代理人 邵长准 石克虎
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2015.10.09	(51) Int.Cl. C08J 5/18 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/AT2014/000076 2014.04.10	(56) 对比文件 WO 2013036968 A1,2013.03.14 CN 101120776 A,2008.02.13 CN 102094258 A,2011.06.15
(87) PCT国际申请的公布数据 W02014/165881 DE 2014.10.16	审查员 叶楠

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

多糖膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及制备由多糖形成的膜的方法以及由此制造的膜及其用途,该多糖作为形成膜的物质含有 α (1 $\rightarrow$ 3) -葡聚糖。

1. 制备多糖膜的方法,其特征在于,用于挤出的成品纺丝溶液含有氧化胺、基于所述纺丝溶液的总量计至少23重量%的水,和作为多糖的 α (1 $\rightarrow$ 3) -葡聚糖。
2. 权利要求1的方法,其中所述氧化胺是N-甲基吗啉-N-氧化物。
3. 权利要求1的方法,其中至少90%的所述 α (1 $\rightarrow$ 3) -葡聚糖由己糖单元构成和至少50%的所述己糖单元通过 α (1 $\rightarrow$ 3) -糖苷键相连。
4. 权利要求1的方法,其中所述挤出借助直式狭缝喷嘴或者环式狭缝喷嘴进行。
5. 权利要求1的方法,其中所述纺丝溶液在挤出之后拉伸。

多糖膜及其制备方法

[0001] 本发明涉及制备由多糖形成的膜的方法以及由此制造的膜及其用途,该多糖作为形成膜的物质含有 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖。在本发明中,术语“膜”和“薄膜”作为相同的意思使用。

背景技术

[0002] 多糖正变得越来越重要,因为它们是可以从可再生原料获得的材料。最常见的多糖之一是纤维素。几乎完全由纤维素构成的棉纤维是多糖的重要性的一个实例。然而,同样从其它纤维素原料获得的材料,例如纤维素合成纤维,也变得越来越重要。除了纤维外,还存在其它的纤维素成型体;其中一个实例是玻璃纸薄膜。目前,纤维素薄膜几乎完全按照玻璃纸方法制造并且是一维拉伸(verstrecken)的。

[0003] 物类名称“莱赛尔(Lyocell)纤维”由BISFA(人造纤维标准化国际局)分配给从在有机溶剂中而没有形成衍生物的溶液而制备的纤维素纤维。

[0004] 然而,迄今为止,只有一种用于大规模生产的莱赛尔类型的纤维的方法已获得广泛认可,即氧化胺方法。在该方法中,氧化叔胺,优选N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO),被用作溶剂。

[0005] 氧化叔胺早就已知作为纤维素替代溶剂。从US 2179181例如已知的,氧化叔胺能溶解纤维素而没有发生衍生化,并且从该溶液中可以制备纤维素成型体,例如纤维。US 3447939描述了环状氧化胺作为纤维素的溶剂。

[0006] 从众多的专利文件和其它出版物中,本领域技术人员长期以来基本上已知如何实施此方法。例如,尤其在EP 356 419 B1中描述了溶液的制备,和EP 584 318 B1描述了这样的纤维素在含水氧化叔胺中的溶液纺丝成纤维。DE10261496 A1描述了由这样的溶液生产纤维素平面薄膜,而WO 00/23250 A1描述了从相当的溶液生产纤维素吹膜。

[0007] 根据氧化胺方法制备的纤维素薄膜具有相对于玻璃纸明显的产品优点:它们在纵向和横向上具有高强度,并且根据它们的制造是各向同性或各向异性的。

[0008] DE 10035798 A1描述了根据氧化胺方法生产纤维素管状薄膜。在其说明书(第5栏第13行)中,提到了可能的NMMO浓度50-95重量%,特别是70-80重量%。在DE 10035798 A1的所有实施例中,就像在此主题的所有其它出版物中,在具体实施例中总是使用NMMO-水合物(87重量%的NMMO)作为溶剂的纤维素溶液。当纤维素用作多糖,其它的溶液组合物,即具有更高水含量的那些,根本无法加工。通常,为了在溶解之前使纤维素成浆,使用具有更高的水含量的水性NMMO溶液,并且在溶解过程中在溶解设备中通过施加负压而蒸发过量的水。该蒸发需要非常多的能量和真空系统的投资。

[0009] DE 10029044 A1也描述了根据氧化胺方法生产纤维素成型体,主要是纤维和薄膜。纺丝溶液例如可以在同时蒸发掉水的情况下在膜挤出机或LIST-Discotherm捏合机中来制备。此外,在这种情况下,在挤出之前成品纺丝溶液中的水含量基于纺丝溶液的总量计应为11重量%。另外在此也需要非常大量的蒸发能量。

[0010] 即使是最近的科学出版物也没有带来任何其它的认知。Singha, International Journal of Materials Engineering 2012, 2(3): 10-16通过溶解图表具体描述了纤维

素在水性NMMO中的溶解,在水含量超过约22重量%时在整个体系中不再溶解纤维素。

[0011] 在氧化胺方法中主要使用的纤维素原料是从木材中获得的纤维素。在木材以及在其它植物的纤维素来源(如棉绒、稻草等)中存在的纤维素分子形成非常长的链,即它们具有高的聚合度。为了得到工业上能够很好加工的纤维素纺丝溶液,需要专门调整纤维素分子的聚合度,其中不可避免地会缩短一部分聚合物分子。这发生在通常的纤维素制备方法中以及在单独的预处理步骤,如漂白、酸处理或辐照通过分割原本长的纤维素分子进行。除了具有所需聚合度的较短链,这也造成显著更短的片段,例如低聚物或者甚至单体,其最晚在沉淀浴中的纺丝溶液的沉淀时保留在溶液中,不利于形成纤维和因此流失。原料在这个过程中出现的损失可能是巨大的,并且可以影响整个氧化胺方法的经济性。

[0012] US 7000000描述了通过纺丝基本上由己糖重复单元构成的多糖溶液制得的纤维,其中这些己糖重复单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ -糖苷键相连。这些多糖可以通过使蔗糖的水溶液与GtfJ葡糖基转移酶(从唾液链球菌(*Streptococcus salivarius*)分离出)接触来制备(Simpson等, Microbiology, vol. 41, pp 1451-1460 (1995))。如在此上下文中,“基本上”是指该多糖链内有可能存在发生其它键配置的个别缺陷位置。对于本发明的目的,这些多糖被称为“ $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖”。

[0013] US 7000000首先公开了由单糖酶法制备 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的可能性。以这种方式,相对短链的多糖可以在没有单体单元损失的情况下产生,因为聚合物链从单体单元构成。与短链纤维素分子的制备相反,聚合物链越短, $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的制备越便宜,因为这样在反应器中所需要的停留时间将是短的。

[0014] 根据US 7000000,所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖应该是衍生化的,优选乙酰化的。优选地,溶剂是有机酸、有机卤素化合物、氟化醇或这些组分的混合物。这些溶剂是昂贵和难以再生的。

[0015] 因此,尝试了在氧化胺方法中在商业上应用的大规模工艺条件下使用 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖代替纤维素以生产多糖纤维。然而结果显示,在这些条件下不能令人满意地将 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖加工成纤维。特别是总是经常出现单个纤维的粘合,由此使其无法很好地销售。

[0016] 发明目的

[0017] 相对于现有技术,本发明的目的在于提供多糖膜及其制备方法,其不具有上述的缺点。特别地,该制备方法相比于根据氧化胺方法的纤维素膜的制备可以更经济地实施。

发明内容

[0018] 上述目的的解决方案在于,提供制备多糖膜的方法,其中用于挤出的成品纺丝溶液含有氧化胺;至少23重量%,优选至少26重量%的水,基于所述纺丝溶液的总量计和作为多糖的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖。由此可以不用使用例如膜挤出机或者厚层捏合机(LIST Discotherm等)的蒸发和溶解联合设备。

[0019] 对于本发明的目的,术语“膜”和“薄膜”可以作为相同的意思使用。

[0020] 制备本发明的膜的方法由以下步骤构成:

[0021] 1. 制备含有水性氧化胺和 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的纺丝溶液。为此可以考虑对于制备纤维素-氧化胺溶液基本上已知的上述方法;

[0022] 2. 将所述纺丝溶液通过喷嘴经过空气间隙挤出并拉伸到含有水性氧化胺的纺丝

浴中,冲洗再生膜以除去氧化胺并且干燥。

[0023] 在所述纺丝溶液中 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖物质的浓度可以为5至20重量%,优选8至15重量%。

[0024] 优选地,所述氧化胺是N-甲基吗啉-N-氧化物。

[0025] 本发明使用的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖可以通过将蔗糖的水溶液与从唾液链球菌分离出的GtfJ葡糖基转移酶接触而制备(Simpson等, Microbiology, vol. 41, pp 1451-1460 (1995))。

[0026] 在本发明方法的一个优选的实施方案中,至少90%的所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖由己糖单元构成和至少50%的所述己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ -糖苷键相连。

[0027] 在本发明方法中使用的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的聚合度(表示为重量平均值 DP_w)可以为200至2000;优选500至1000的值。

[0028] 另外令人惊奇地发现,本发明的方法不仅可以用于干燥的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖,也可以使用在其制备中没有干燥的含水的、特别是起始湿润的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖。在该方法变型方案中,仅仅必须相应地匹配待添加的氧化胺的水含量。这进一步减小了待用于蒸发水的总能量。如果用于制备 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的设备与本发明的膜的制造设备直接相邻,该变型方案特别在经济上是有利的。

[0029] 本发明纺丝物料的挤出或者成型可以借助基本上已知的方法进行:或者在平面薄膜方法中借助直式狭缝喷嘴或者在管式薄膜方法中借助环式狭缝喷嘴,例如在WO 98/42492 A2中已知,或者在吹塑薄膜方法中,例如在WO 95/35340 A1或WO 00/23250 A1中已知。

[0030] 通常,所述纺丝溶液在挤出之后拉伸。这可以仅在一个方向(即轴向)上或者在机器方向及其横向(即双轴向)上进行。相应的拉伸优选在进入纺丝浴中之前在空气间隙中实施。

[0031] 本发明的主题还是一种多糖膜,其特征在于,所述形成膜的物质基本上由 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖构成。

[0032] 在一个优选的实施方案中,至少90%的所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖由己糖单元构成和至少50%的所述己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ -糖苷键相连。

[0033] 在本发明方法中使用的 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖的聚合度(表示为重量平均值 DP_w)可以为200至2000;优选500至1000的值。

[0034] 在一个优选的实施方案中,本发明的多糖膜至少在一个维度上定向。在另一个优选的实施方案中,本发明的多糖膜在两个相互垂直的维度上定向。所述定向在进入纺丝浴中之前通过相应的拉伸,优选在空气间隙中实施。

[0035] 下面借助实施例描述本发明。然而,本发明明确地不限于这些实施例,而是也包括所有其它的也基于相同的本发明概念的实施方案。

实施例

[0036] 除非另外说明,下文的百分比数值分别为重量%。

[0037] 实施例1

[0038] 首先将 $\alpha(1\rightarrow3)$ -葡聚糖悬浮在50%的水性NMMO,然后用78%的NMMO转换成具有10%

α (1 $\rightarrow$ 3) - 葡聚糖、29.9% 水、60% NMMO和作为稳定剂的0.1%没食子酸丙酯的纺丝溶液。将没食子酸丙酯搅拌到2155 g的50%的水性NMMO中,然后缓慢地混入567 g的 α (1 $\rightarrow$ 3) - 葡聚糖并且与Ultraturrax® T50搅拌15分钟,向该悬浮液中加入2559 g的78%的水性NMMO并且除去106 g的水。

[0039] 将所述纺丝溶液在100℃下通过60 mm长的膜喷嘴以每分钟26.9 g纺丝物料的输出量挤出,其中膜喷嘴具有350 μ m宽的裂缝;施加1:2的压缩率(Verzug);凝结在沉淀池中;用水清洗至不含NMMO;干燥并且卷起。

[0040] 所制备的膜具有下列性质:薄膜厚度:11 μ m;纵向强度:87 Mpa;横向强度:41 Mpa;纵向断裂伸长率:5.2 %。

[0041] 实施例2 (对比例):

[0042] 用78%的水性NMMO将纤维素转换成具有10% 纤维素、11.9% 水、78% NMMO和作为稳定剂的0.1%没食子酸丙酯的纺丝溶液。

[0043] 将GPE搅拌到5000 g的78%的水性NMMO中,然后混入532 g的纤维素并且然后在真空下从该悬浮液中除去532 g的水。

[0044] 将所述纺丝溶液在100℃下通过60 mm长的膜喷嘴挤出,其中膜喷嘴具有350 μ m宽的裂缝;施加1:2的压缩率;将成型体凝结在沉淀池中;用水清洗至不含NMMO;干燥并且卷起。

[0045] 所制备的膜具有下列性质:薄膜厚度:11 μ m;纵向强度:173 Mpa;横向强度:84 Mpa;纵向断裂伸长率:7.1 %。