



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109071828 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201780019581.5

(22)申请日 2017.02.28

(30)优先权数据

62/301,017 2016.02.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/019914 2017.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/151595 EN 2017.09.08

(71)申请人 米切尔曼公司

地址 美国俄亥俄

(72)发明人 J·老希普斯 H·蔡 E·R·盖伊

T·麦金尼科林斯 J·B·霍莫勒

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.

G08J 3/05(2006.01)

G09D 167/00(2006.01)

G09D 167/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

可生物降解聚合物的水基的水解稳定分散体

(57)摘要

水解不稳定聚合物的水基分散体的实施方案包含在水中的所述水解不稳定聚合物的颗粒和稳定剂。所述分散体基本上不含挥发性有机溶剂。

1. 水解不稳定聚合物的基本上不含挥发性有机化合物的水基分散体,包含在水中的所述水解不稳定聚合物的颗粒和稳定剂。
2. 权利要求1的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物包含可生物降解聚合物。
3. 权利要求2的水基分散体,其中所述可生物降解聚合物包含聚酯。
4. 权利要求3的水基分散体,其中所述聚酯包含选自以下物质的聚合物:聚乳酸(PLA)、聚苹果酸酯(PMA)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)、聚酯酰胺(PEA)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚羟基己酸酯(PHH)、脂族共聚酯(PBSA)、聚乙二醇呋喃酸酯(PEF)、聚丁二醇琥珀酸酯(PBS)、聚(聚癸二酸酯)(PPS)和聚乙醇酸。
5. 权利要求3的水基分散体,其中所述聚酯包含聚乳酸(PLA)。
6. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物按大约5wt%-大约95wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
7. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物按大约50wt%-大约90wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
8. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述稳定剂选自聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素质多糖、生物聚合物多糖、合成烃聚合物、皂化脂肪酸、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。
9. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述稳定剂包含聚乙烯醇。
10. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物包含聚乳酸和所述稳定剂包含聚乙烯醇。
11. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述稳定剂按大约0.1wt%-大约25wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
12. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述稳定剂按大约0.5wt%-大约15wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
13. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述分散体还包含流变改性剂。
14. 权利要求13的水基分散体,其中所述流变改性剂选自无机粘土、纤维素质多糖、合成烃聚合物、聚烯烴磺酸酯和其共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯和马来酸酐的共聚物、聚亚甲基醚和马来酸酐的共聚物、生物聚合物多糖、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物、和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。
15. 权利要求13或权利要求14的水基分散体,其中所述流变改性剂按大约0.01wt%-大约5wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
16. 权利要求13或权利要求14的水基分散体,其中所述流变改性剂按大约0.1wt%-大约3wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
17. 权利要求13-16中任一项的水基分散体,其中所述流变改性剂包含生物聚合物多糖。
18. 权利要求17的水基分散体,其中所述生物聚合物多糖包含黄原胶。
19. 上述任一权利要求的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物的颗粒具有大约25nm-大约600 μ m的平均直径。
20. 上述任一权利要求的水基分散体,还包含pH缓冲剂。
21. 权利要求20的水基分散体,其中所述pH缓冲剂选自弱酸和碱的盐。

22. 权利要求20或权利要求21的水基分散体,其中所述pH缓冲剂按大约0.01wt%-大约1wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

可生物降解聚合物的水基的水解稳定分散体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2016年2月29日提交的标题为“可生物降解聚合物的水基的水解稳定分散体及此种分散体的制造方法”的美国临时专利申请序列号62/301,017的优先权,该文献的全部内容通过参考引入本文。

技术领域

[0003] 实施方案涉及至少一种水解不稳定聚合物的水基分散体,更尤其涉及至少一种水解不稳定聚合物的基本上不含有机溶剂的水基分散体。

背景技术

[0004] 水基聚合物分散体在各种各样的领域中获得应用,例如粘合剂、粘结剂、施胶剂、密封剂、底漆、油墨、油漆、种子或谷物涂层体系和纸张涂层。此类分散体还可应用于药物工业中以给药、应用于医疗试剂盒或应用于化妆品中作为添加剂。此类分散体的重要应用曾经是在纸张、纸板包装、各种塑料膜和容器上形成薄阻隔涂层。然而,典型地用于形成此类分散体和涂层的合成聚合物典型地来源于石油。这有时可能使得所述聚合物难以再循环并变得在其中要求生物降解性的垃圾掩埋中成问题。

[0005] 为了解决这些问题,本领域已经转向可生物降解聚合物,例如,聚乳酸(PLA)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚羟基己酸酯(PHH)、乙醇酸和乳酸的共聚物(PLGA)和聚己内酯。制造此类可生物降解聚合物的涂层的初始工作包括使此类聚合物熔融,然后将它们挤出成薄膜。然而,这要求在高温下加工所述聚合物,这可能引起所述聚合物的过早降解,并采用挤出和牵伸技术,这些技术是设备和能量密集的。

[0006] 后期工作包括将可生物降解聚合物溶解在挥发性有机溶剂中,将溶解的材料涂覆到基材上,然后除去溶剂。这些后期工作在此类挥发性化合物的处理和处置方面产生不同组的问题。这些问题包括毒性、可燃性和环境污染。另外,此类膜还可能在涂层中保留一些残留溶剂,这可能不利地影响感官性质。

[0007] 最近,已经作出努力以提供可生物降解聚合物的不使用挥发性有机溶剂的水性分散体的制造方法。Doi等的US 6,716,911教导通过在挤出机中熔融捏合聚酯和水性乳化剂溶液制造水性可生物降解聚合物分散体。然而,必须将所述分散体的pH值控制在较窄限度内以避免聚酯水解。Tanaka等的US 2015/0005174揭示了据说显示优异水可分散性的新型聚乳酸聚酯树脂以致它可以在无需乳化剂或有机溶剂的情况下配制成水性分散体。然而,所述分散体特定于一类窄的所限定的聚合物结构。Whitehouse,US 9,085,688揭示了使用热双螺杆挤出机制备羟基烷酸酯聚合物或共聚物的水性分散体的方法。将水和表面活性剂添加到热聚合物熔体中以形成分散体。然而,同样,所述分散体限于窄类别的特定聚合物。

[0008] 因此,本领域仍需要有效提供更宽范围水性分散体的方法,所述水性分散体既基本上不含有机溶剂又在宽的pH值范围内水解稳定。

发明内容

[0009] 根据一个实施方案,提供了水解不稳定聚合物的水解稳定水基分散体。所述分散体包括分散在水中的水解不稳定聚合物的颗粒和稳定剂。所述分散体在宽的pH值范围内稳定,可以包括一定范围的粒度,并基本上不含挥发性有机溶剂。典型地,所述分散体将具有大约10-大约1000mPa·s的粘度并将具有大约10-大约60wt%的总固体含量。虽然各种实施方案可以包括大约60wt%-大约90wt%的总固体含量,但是认为固体的总量可以通过稀释分散体而降低。

[0010] 在各种实施方案中,水解不稳定聚合物可以是可生物降解聚合物。所谓的“可生物降解聚合物”是指在履行其预定目的后分解得到天然副产物例如气体(CO₂,N₂)、水、生物质和无机盐的特定类型的聚合物。包括在所述术语范围内的是可生物降解聚合物的共聚物和共混物。

[0011] 所谓的“基本上不含”是指分散体含有少于大约0.2wt%的任何挥发性有机溶剂。所谓的“挥发性有机溶剂”是指在环境温度下具有蒸气压的有机化合物以致所述化合物的至少一部分蒸发或升华并进入周围气氛并可通过USEPA试验方法24测量。所谓的“水解稳定”是指生物聚合物在水中的分散体基本上保持其结构、分子量、胶体稳定性和/或含量而不会降解成其单体或其它分解材料,并且当在环境和高达50°C的温度下储存时在可用的时段,典型地至少8小时,或一周至高达六个月都是这样。相反地,所谓的“水解不稳定”是材料(例如,聚合物)或分散体不会满足上面对于“水解稳定”提供的标准。

[0012] 在一些实施方案中,水解稳定分散体还包括流变改性剂。流变改性剂是用来改变分散体粘度(典型地增加粘度)的一种或多种化合物。

[0013] 因此,各种实施方案的特征是提供水解不稳定聚合物的水基分散体,和此类分散体的制造方法,所述分散体基本上不含有机溶剂并且水解稳定。各种实施方案的其它特征和优点将由以下详细描述和所附权利要求书变的明显。

具体实施方式

[0014] 各种实施方案提供水解不稳定聚合物的基本上不含挥发性有机化合物的水基分散体。所述分散体包含在水中的水解不稳定聚合物的颗粒和稳定剂。所述分散体在大约3.0-大约11.5的宽pH值范围内稳定并可以包括一定范围的粒度。例如,可生物降解聚合物在所述分散体中的颗粒可以具有大约2.5nm-大约600μm的直径。为了清楚说明,稳定性的一个特征将是当在环境条件(大约23°C)下保持分散体一周或更久时固体损失至多10wt%。

[0015] 一般而言,本文描述的水基分散体包括分散在连续水相中的颗粒。在一些实施方案中,分散的颗粒可以称为“非连续相”。本文所使用的术语“分散体”包括悬浮液、胶体和乳液。换言之,非连续相可以包括固体颗粒、液体、油等。

[0016] 在一个实施方案中,分散体包含大约0.5wt%-大约95wt%,大约50wt%-大约90wt%,大约20wt%-大约75wt%,大约20wt%-大约60wt%,大约21wt%-大约50wt%,或大约35wt%-大约47wt%水解不稳定聚合物,基于水性分散体的总重量。所述分散体可以还包括大约0.1wt%-大约25wt%,大约0.5wt%-大约15wt%,或大约1wt%-大约8wt%稳定剂,基于水性分散体的总重量。所述分散体可以还包括大约0.01wt%-大约5.0wt%,大约

0.1wt%-大约3wt%，或大约1wt%-大约3wt%流变改性剂，基于水性分散体的总重量。水性分散体重量的其余部分可以是水。在其它实施方案中，分散体可以还包括pH缓冲剂，所述pH缓冲剂含有大约0.01wt%-大约1wt%或大约0.1wt%-大约0.5wt%的弱酸和弱碱盐对，其中所述重量百分率基于所述水基分散体中被所述缓冲剂递送的盐的总浓度。虽然已经公开了分散体中各组分各种用量范围，但是认为可以根据特定的应用通过浓缩或稀释分散体获得其它用量和范围。

[0017] 在各种实施方案中，水解不稳定聚合物是可生物降解聚合物。所述可生物降解聚合物可以包含任何已知类别的可生物降解聚合物，并且可以是，例如，聚氨酯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯聚合物（例如，脂族聚酯和/或芳族聚酯）、木质素基塑料、淀粉基塑料、纤维素基塑料、蛋白质基塑料、生物衍生的聚乙烯。例如，可生物降解聚合物可以选自聚乳酸（PLA）、聚苹果酸酯（PMA）、聚羟基烷酸酯（PHA）、聚羟基丁酸酯（PHB）、聚己内酯（PCL）、聚酯酰胺（PEA）、聚羟基戊酸酯（PHV）、聚羟基己酸酯（PHH）、脂族共聚酯（PBSA）、聚乙二醇呋喃酸酯（polyethylene furanoate, PEF）、聚丁二醇琥珀酸酯（PBS）、聚乙醇酸、脂族聚天冬氨酸、聚脲、大豆基聚合物、聚（聚癸二酸酯）聚丙烯酸和它们的混合物和共聚-聚合物，包括但不限于聚乳酸-乙醇酸共聚物。在一些实施方案中，可生物降解聚合物是聚酯聚合物，例如并不限于，PLA、PMA、PHB、PHA、PCL、PEA、PHV、PHH、PBSA、PEF、PPS、聚乙醇酸或PBS。在一个特定实例中，可生物降解聚合物是PLA。水解不稳定聚合物可以呈结晶、半结晶或无定形形式。

[0018] 不希望受到理论的束缚，据认为分散体的稳定剂作用是至少部分地包封水解不稳定聚合物的颗粒以降低水解和提高这些颗粒在所述分散体中的稳定性，以防止颗粒附聚和从所述分散体中沉积或浮动。在有些情况下，稳定剂可以用来在水解不稳定聚合物颗粒的表面上形成涂层。在有些情况下，稳定剂可以称为“胶体稳定剂”。

[0019] 在一个实施方案中，稳定剂选自聚乙烯醇，聚乙二醇，纤维素质多糖，包括羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和甲基纤维素；生物聚合物多糖，包括洁冷胶（gellan gum）、糖胶（rhamsan gum）、文莱胶（whelan gum）、黄原胶、瓜尔胶（guar gum）、羟丙基瓜尔胶和藻酸钠；合成烃聚合物，包括聚丙烯酰胺和其共聚物，聚氧化乙烯，聚（甲基）丙烯酸羟乙基酯，聚（甲基）丙烯酸和其共聚物，聚烯烃磺酸酯共聚物（polyolefinic sulfonate copolymers），聚乙烯基吡咯烷酮，聚苯乙烯和马来酸酐的共聚物，聚亚甲基醚和马来酸酐的共聚物；和皂化脂肪酸，包括硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、月桂酸、山萘酸、芥酸、木蜡酸、神经酸、巴西烯酸、鳕油酸、异油酸、癸烯酸、月桂烯酸、肉豆蔻烯酸、反油酸、棕榈油酸、二十碳烷酸、肉豆蔻酸、辛酸、己酸、丁酸和它们的共混物。在一些实施方案中，稳定剂可以包括一种或多种丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐（polyacrylate ammonium salts）、聚醚羧酸酯聚合物、非缔合增稠剂和缔合增稠剂和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。在一个特定的实施方案中，稳定剂可以包括乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）。

[0020] 在各种实施方案中，稳定剂可以另外充当分散体的流变改性剂。例如，分散体可以包括胶、纤维素质、藻酸钠、PVOH、EAA等，它们可以同时充当水性分散体的稳定剂和流变改性剂。然而，在其它实施方案中，第一组分可以包括在分散体中作为稳定剂并且第二不同的组分可以包括在分散体中作为流变改性剂。

[0021] 不希望受到理论的束缚，分散体的流变改性剂据认为作用是至少部分地包封水解

不稳定聚合物的颗粒以降低水解和提高这些颗粒在所述分散体中的稳定性。在有些情况下,流变改性剂可以用来在稳定剂和/或水解不稳定聚合物颗粒的表面上形成涂层。据信,流变改性剂还用来通过增加分散体的连续相的粘度而防止水解不稳定聚合物颗粒从分散体中分离出。

[0022] 在一个实施方案中,流变改性剂选自无机粘土,包括膨润土、碳酸钙和热解法二氧化硅;纤维素质多糖,包括羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素和纳米结晶纤维素;合成烃聚合物,包括聚丙烯酰胺和其共聚物,聚氧化乙烯,聚(甲基)丙烯酸羟乙基酯,聚(甲基)丙烯酸和其共聚物,聚烯烴磺酸酯和其共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,聚苯乙烯和马来酸酐的共聚物,聚亚甲基醚和马来酸酐的共聚物;生物聚合物多糖,包括洁冷胶、糖胶、文莱胶、黄原胶、瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶和藻酸钠。在一些实施方案中,流变改性剂可以包括一种或多种丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物、非缔合增稠剂和缔合增稠剂和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。

[0023] 在一些实施方案中,分散体还包括pH缓冲剂。所述非必要的pH缓冲剂可用于螯合水解不稳定聚合物组合物中存在的任何残留酸单体。它还可用于帮助维持pH值稳定性接近7.0的中性pH值,从而使此前所限定的任何水解不稳定性最小化。不希望受到理论的束缚,所述非必要的pH缓冲剂还可以用来产生盐效应,使水溶性稳定剂和/或流变改性剂沉淀到水解不稳定聚合物颗粒的表面上,从而为水解不稳定聚合物颗粒提供额外的保护以防止其水解。在一个实施方案中,pH缓冲剂选自弱酸或碱的盐或其它已知的缓冲剂,它们具有6-8的pKa值。所述盐可以是有机盐、无机盐或它们的组合。

[0024] 分散体的一个示例性实施方案包括聚乳酸的颗粒作为水解不稳定聚合物,聚乙烯醇作为稳定剂和黄原胶作为流变改性剂。

[0025] 实施方案还提供稳定的水基分散体的制造方法。在一个实施方案中,方法包括通过将所述水解不稳定聚合物、水和稳定剂共混在一起而在大约25°C-大约170°C的温度下将所述水解不稳定聚合物乳化,以形成所述水解不稳定聚合物颗粒的水解稳定水基分散体。在一些实施方案中,方法可以在压力下进行,但是认为所述方法可以在大气压下进行,这取决于特定的实施方案。可以将水解不稳定聚合物在与水共混形成水性分散体之前加热到其熔点以上的温度。然后将稳定剂的水溶液共混到所述分散体中。

[0026] 备选地,所述水解不稳定聚合物可以作为微米化粉末提供,并且所述方法在小于所述水解不稳定聚合物的熔点的温度下进行。微米化粉末可以具有小于大约600 μm ,小于大约100 μm ,小于大约50 μm ,小于大约25 μm ,小于大约10 μm 或甚至小于大约50nm的平均粒度。在一些实施方案中,微米化粉末包括具有小于100 μm 的直径和小于大约5 μm 的平均粒度的颗粒。例如,微米化粉末可以包括具有大约25nm-大约600 μm ,大约50nm-大约500 μm ,大约100nm-大约400 μm 等的平均直径的颗粒。

[0027] 可以使用任何合适的混合设备。例如,如果待将聚合物加热到其熔点以上,则反应器或挤出机可以用来将分散体的组分结合。备选地,可以使用其它混合设备和方法,包括例如,湿磨装置、转子定子、使用空化混合器(a cavitation mixer)的高压均化反应器、固体剪切状态粉碎装置、高压混合反应器、锥形高压反应器、闪蒸纳米沉淀容器、超临界流体沉淀系统(例如,超临界CO₂沉淀)或超声波混合容器。

[0028] 在其中流变改性剂包括在分散体中的一个实施方案中,将水解不稳定聚合物、水和稳定剂共混在一起以形成分散体,然后将含流变改性剂的水溶液共混到所述分散体中。这可以在反应器或热挤出机中进行,但是其它方法也被考虑。在一个实施方案中,形成聚合物熔体、水和稳定剂的分散体,并允许所述分散体冷却。将流变改性剂的水溶液共混到所述冷却分散体中。也可以将非必要的pH缓冲剂添加到所述分散体中以使它稳定。

[0029] 在一些实施方案中,进行方法并操作混合设备以提供水解不稳定聚合物的具有大约2.5nm-大约600 μ m的直径的颗粒。

[0030] 在另一个实施方案中,其中水解不稳定聚合物是聚乳酸的水基水解稳定分散体的制造方法包括在反应器或热挤出机中在大约25 $^{\circ}$ C-大约170 $^{\circ}$ C的温度下在压力下将所述聚乳酸、水、聚乙烯醇和黄原胶(例如,得自CP Kelcol的**Kelcol[®]**)乳化足够时间(大约5秒-大约1分钟)以形成聚乳酸颗粒的水基分散体。可以如下进行所述方法:首先将聚乳酸聚合物与第一部分的水和聚乙烯醇共混在一起以形成第一混合物。然后将所述第一混合物与第二部分的水和黄原胶共混以形成分散体。

[0031] 水基聚合物分散体的本发明实施方案认为在各种各样的应用、领域和用途方面具有应用性,例如粘合剂、粘结剂、施胶剂、复合材料、纤维、密封剂、底漆、油墨、罩印清漆、润滑剂、油漆、种子或谷物涂层体系、农业涂层、织物涂层、地板保养涂层、玻璃涂层、个人护理品和纸张涂层。此类分散体也可以用于药物工业以便给药、油气工业用于钻探剂、用于医疗试剂盒或用作化妆品中的添加剂。此类分散体的重要应用曾经是在纸张、纸板包装、各种塑料膜和容器上形成薄阻隔涂层。

[0032] 此外,可以将这些水性分散体转化回超细粉用于各种预期的应用。例如,这些转化的超细粉可以用于可再分散粉末体系、粉末注射模塑应用或3D印刷应用。此外,这些超细粉可以作为干燥添加剂包括在油气钻探剂中。

[0033] 实施例

[0034] 提供以下实施例以举例说明各种实施方案,但是不希望限制权利要求的范围。除非另有说明,所有的份数和百分率按重量计算。

[0035] 在实施例中,使用以下方法测定样品的总固体。将Sartorius MA150湿度分析器(Sartorius AG,Germany)设置到40 $^{\circ}$ C-42 $^{\circ}$ C的起始温度。将铝盘置于在所述湿度分析器的防护罩下的保持器上。使用镊子将玻璃纤维过滤器置于所述铝盘上,图案化那侧向上。修正标尺。然后,将1.8g-2.2g样品在环境温度下置于所述过滤器上。它尽可能快速、薄且均匀地在所述过滤器上铺展。降低所述防护罩并所述湿度分析器等待2秒以校准重量并开始试验样品。使用标准干燥程序在3分钟期间内将样品加热到110 $^{\circ}$ C,并将40 $^{\circ}$ C的温度设置为终端且待用的温度。所述湿度分析器报道干重,其记录为%总固体。

[0036] 实施例1

[0037] 使用去离子水、聚乙烯醇、黄原胶、表面活性剂和消泡剂制备连续水溶液相。组成提供在下表1中。具体来说,添加的聚乙烯醇为4.77%SELVOL[™] PVOH 203,可以从Sekisui Specialty Chemicals America,LLC(Dallas,TX)获得的聚乙烯醇;添加的黄原胶为1%**KELTROL[®]**,可以从CP Kelco(Atlanta,GA)获得的黄原胶多糖;和可以从Croda International PLC(United Kingdom)获得的**TWEEN[®]** 20,聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯作为表面活性剂添加。

[0038] 表1

表 1: 连续水溶液相组成		
组分	功能	量
去离子水	去离子水	57.1 wt %
4.77 % SELVOL™ PVOH 203 (聚乙烯醇)	稳定剂	28.6 wt %
1 % KELTROL® (黄原胶多糖)	流变改性剂	14.3 wt %
TWEEN® 20	表面活性剂	0.011 wt %

[0040] 为了形成分散体,将呈微米化粉末形式的PLA缓慢地添加到表1中详述的连续相溶液中,并在共混器中混合直到形成均匀悬浮液。然后,添加缓冲剂以调节pH值至7.0。组成提供在下表2中。

[0041] 表2

表 2: PLA 分散体组成		
组分	功能	量
连续水相	水相	60.1 wt %
PLA 5 μm 微米化粉末	可生物降解聚合物	37.5 wt %
pH 7.0 磷酸盐缓冲剂 (13.3 % 固体)	缓冲剂	2.4 wt %

[0043] 不希望受到理论束缚,据信用缓冲剂中和所述悬浮液在水-固体相间形成PVOH/多糖凝聚相。进一步相信,所述凝聚相包封PLA颗粒,从而形成可以帮助降低催化水解进行速率的壳或壁,如在50℃下的熟化研究中看出那样,这将在下面实施例2中得到证实。

[0044] 通过测量总固体的损失测量水解稳定性。不希望受到理论束缚,据信总固体的损失归因于聚合物由于水解引起的断链。将样品分别置于在环境温度(23℃)下的工作台上和在50℃下的烘箱中,保持29天。结果报道在下表3中。

[0045] 表3

表 3: 在环境 (23℃) 和升高 (50℃) 温度下的熟化数据		
环境温度 (23 °C)		
时间 (天)	% 总固体	% Δ 总固体
0	38.0	n/a
29	38.6	1.6 %
升高的温度 (50 °C)		
0	38.1	n/a
29	38.0	-0.3 %

[0047] 如表3所示,在环境温度或在50℃下%总固体没有显著变化。具体来说,分散体中的固体的百分率变化保持小于大约10%。不希望受到理论束缚,分散体中固体的百分率变化大约10%或更大在工业中可能通常接受为固体含量的显著变化。

[0048] 因为分散体在大约30天的期间内保持水解稳定,所以进行较长的研究以确定所述分散体是否在更长时段内保持水解稳定。因此,根据上面提供的配方和方法制备三个批料,并置于在环境温度(23℃)下的工作台上保持一年。结果报道在下表4中。

[0049] 表4

表 4: 在环境 (23℃) 温度下的熟化数据			
批料	初始 % 总固体	1 年时的 % 总固体	% Δ 总固体
A	37.9	38.3	1.1 %
B	45.1	45.4	0.7 %
C	37.3	38.5	3.2 %

[0051] 如表4所示,在环境温度下在一年时期内所述三个批料的%总固体没有显著变化。具体来说,分散体中固体的百分率变化保持小于大约10%,更具体地说,小于3.5%。

[0052] 实施例2

[0053] 可以改变组分的添加顺序以确定对形成PVOH/多糖凝聚层的影响。如上使用表1和2中提供的组成制备样品1。为了形成分散体,将呈微米化粉末形式的PLA缓慢地添加到表1中详述的连续相溶液中并在共混器中混合直到形成均匀悬浮液。然后,添加缓冲剂以调节pH值至7.0。

[0054] 为了制备对比样品A,将表1中详述的连续相溶液添加到共混器中并将磷酸盐缓冲剂溶液添加到所述连续相溶液中并混合。然后,将呈微米化粉末形式的PLA缓慢地导入所述经缓冲连续相溶液中并充分地混合直到形成均匀悬浮液。对比样品A的组分的量与上表2中报道的量相同。

[0055] 不希望受到理论束缚,据信用缓冲剂中和所述连续相溶液在水-固体相间形成PVOH/多糖凝聚相。进一步相信所述凝聚相颗粒被所述缓冲剂盐的离子浓度稳定化并从溶液沉淀析出。因此,据信在将PLA颗粒导入体系之前缓冲剂的加入和凝聚相颗粒从溶液中沉

淀导致PLA颗粒没有被包封,这又导致更高的水解速率。

[0056] 通过测量样品1和对比样品A的总固体的损失测量水解稳定性。将样品分别置于在环境温度(23℃)下的工作台上和在50℃下的烘箱中,保持30天。结果报道在下表5中。

[0057] 表5

表 5: 在环境(23℃)和升高(50℃)温度下的熟化数据			
环境温度 (23 °C)			
	时间(天)	%总固体	%Δ总固体
样品 1	0	38.0	n/a
	30	38.6	1.6 %
对比样品 A	0	45.1	n/a
	30	46.1	2.2 %
升高的温度 (50 °C)			
样品 1	0	38.1	n/a
	30	38.0	-0.3 %
对比样品 A	0	45.1	n/a
	30	38.1	-15.5 %

[0059] 虽然对比样品A在环境温度下的总固体量的变化与样品1中观察到的变化相似,但是在50℃下放置30天后,对比样品A的总固体量的较大降低(15.5%总固体的损失)表明其更高的水解速率。因此,据断定,向连续相溶液添加缓冲剂没有保护PLA颗粒防止其水解。

[0060] 实施例3

[0061] 样品2是使用呈PLA树脂形式的PLA制得的PLA分散体。具体来说,将PVOH(得自Sekisui Specialty Chemicals的SELVOL™ PVOH 203)和PLA树脂加热到所述PLA树脂的熔点以上的温度并在挤出机中混合并共挤出。添加水以形成包括40wt%PLA树脂、55wt%水和5wt%PVOH的浓缩乳液。接下来,在“后添加方法”中,将流变改性剂(可作为KELTROL®获得的黄原胶多糖)添加到所述冷却乳液中,接着添加pH值7.00磷酸盐缓冲剂溶液(7.15%缓冲剂盐)。添加少许0.001%-0.2%消泡剂,和0.1%-0.3%杀生物剂到制剂中是常规但是非必要的。所述分散体的最终组成提供在下表6中。

[0062] 表6

[0063]

组分	功能	量
水	分散剂	63.9 wt %
PLA 树脂	可生物降解聚合物	33.2 wt %
35 % SELVOL™ PVOH 203 (聚乙烯醇)	稳定剂	1.7 wt %
2.18 % KELTROL® (黄原胶多糖)	流变改性剂	0.2 wt %
pH 7.0 磷酸盐缓冲剂 (7.15 % 固体)	缓冲剂	1.1 wt %

[0064] 通过使用呈PLA树脂形式的PLA制备对比样品B。具体来说,将PVOH(得自Sekisui Specialty Chemicals的SELVOL™ PVOH 203)和PLA树脂加热到所述PLA树脂的熔点以上的温度并在挤出机中混合并共挤出。添加水以形成包括40wt%PLA树脂、55wt%水和5wt%PVOH的浓缩乳液。接下来,在“后添加方法”中,将流变改性剂(可作为KELTROL®获得的黄原胶多糖)添加到所述冷却乳液中。添加少许0.001%-0.2%消泡剂,和0.1%-0.3%杀生物剂到制剂中是常规但是非必要的。对比样品B的分散体的最终组成提供在下表7中。

[0065] 表7

[0066]

组分	功能	量
水	分散剂	65.0wt %
PLA 树脂	可生物降解聚合物	33.2 wt %
4.77 % SELVOL™ PVOH 203 (聚乙烯醇)	稳定剂	1.7 wt %
2.18 % KELTROL® (黄原胶多糖)	流变改性剂	0.2 wt %

[0067] 通过测量样品2和对比样品B的总固体的损失测量水解稳定性。将样品分别置于在环境温度(23℃)下的工作台上和置于50℃下的烘箱中,保持30天。结果报道在下表8中。

[0068] 表8

表 8: 在环境 (23℃) 和升高 (50℃) 温度下的熟化数据			
环境温度 (23 °C)			
	时间(天)	%总固体	% Δ总固体
样品 2	0	35.8	n/a
	30	35.6	-0.4 %
对比样品 B	0	41.2	n/a
	30	41.1	-0.4 %
升高的温度 (50 °C)			
样品 2	0	35.8	n/a
	30	34.2	-4.4 %
对比样品 B	0	41.9	n/a
	30	26.7	-36.4 %

[0070] 虽然对比样品B在环境温度下的总固体量的变化与样品2中观察到的变化相似,但是在50℃下放置30天后,对比样品B的总固体量的较大降低(大约36%总固体的损失)表明其更高的水解速率。因此,PLA树脂的分散体按类似于微米化PLA粉末的分散体的方式作用。

[0071] 实施例4

[0072] 样品3是使用呈PBS树脂形式的PBS制得的PBS分散体。具体来说,将PVOH(得自Sekisui Specialty Chemicals的SELVOL™ PVOH 203)和PBS树脂加热到所述PBS树脂的熔点以上的温度并在挤出机中混合并共挤出。添加水以形成包括40wt%PBS树脂、55wt%水和5wt%PVOH的浓缩乳液。

[0073] 将所述PBS分散体稀释至大约15%固体并进行熟化研究。通过测量样品3的总固体的损失测量水解稳定性。将样品分别置于在环境温度(23℃)下的工作台上和在50℃下的烘箱中,保持30天。结果报道在下表9中。

[0074] 表9

表 9: 在环境 (23℃) 和升高 (50℃) 温度下的熟化数据			
环境温度 (23 °C)			
	时间 (天)	% 总固体	% Δ 总固体
[0075] 样品 3	0	15.0	n/a
	30	15.0	0.0%
升高的温度 (50 °C)			
样品 3	0	15.0	n/a
	30	15.1	0.7%

[0076] 如表9所示,在环境温度或在50℃下在30天时期内%总固体没有显著变化。具体来说,分散体中固体的百分率变化保持小于大约10%,更具体地说,小于1%。因此,所述PBS树脂的分散体在水解稳定性方面按类似于PLA的分散体的方式作用。

[0077] 可以参照以下编号条款描述实施方案,其中优选的特征编排在从属条款中:

[0078] 1. 水解不稳定聚合物的基本上不含挥发性有机化合物的水基分散体,包含在水中的所述水解不稳定聚合物的颗粒和稳定剂。

[0079] 2. 条款1的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物包含可生物降解聚合物。

[0080] 3. 条款1或条款2的水基分散体,其中所述可生物降解聚合物包含聚酯。

[0081] 4. 条款3的水基分散体,其中所述聚酯包含选自以下物质的聚合物:聚乳酸(PLA)、聚苹果酸酯(PMA)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)、聚酯酰胺(PEA)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚羟基己酸酯(PHH)、脂族共聚酯(PBSA)、聚乙二醇呋喃酸酯(PEF)、聚丁二醇琥珀酸酯(PBS)、聚(聚癸二酸酯)(PPS)和聚乙醇酸。

[0082] 5. 条款3或条款4的水基分散体,其中所述聚酯包含聚乳酸(PLA)。

[0083] 6. 上述任一条款的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物按大约5wt%-大约95wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0084] 7. 上述任一条款的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物按大约50wt%-大约90wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0085] 8. 上述任一条款的水基分散体,其中所述稳定剂选自聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素多糖、生物聚合物多糖、合成烃聚合物、皂化脂肪酸、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。

[0086] 9. 上述任一条款的水基分散体,其中所述稳定剂包含聚乙烯醇。

[0087] 10. 上述任一条款的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物包含聚乳酸和所述稳定剂包含聚乙烯醇。

[0088] 11. 上述任一条款的水基分散体,其中所述稳定剂按大约0.1wt%-大约25wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0089] 12. 上述任一条款的水基分散体,其中所述稳定剂按大约0.5wt%-大约15wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

- [0090] 13. 上述任一条款的水基分散体,其中所述分散体还包含流变改性剂。
- [0091] 14. 条款13的水基分散体,其中所述流变改性剂选自无机粘土、纤维素质多糖、合成烃聚合物、聚烯烃磺酸酯和其共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯和马来酸酐的共聚物、聚亚甲基醚和马来酸酐的共聚物、生物聚合物多糖、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。
- [0092] 15. 条款13或条款14的水基分散体,其中所述流变改性剂按大约0.01wt%-大约5wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
- [0093] 16. 条款13-15中任一项的水基分散体,其中所述流变改性剂按大约0.1wt%-大约3wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
- [0094] 17. 条款13-16中任一项的水基分散体,其中所述流变改性剂包含生物聚合物多糖。
- [0095] 18. 条款17中任一项的水基分散体,其中所述生物聚合物多糖包含黄原胶。
- [0096] 19. 上述任一条款的水基分散体,其中所述水解不稳定聚合物的颗粒具有大约25nm-大约600 μ m的平均直径。
- [0097] 20. 上述任一条款的水基分散体,还包含pH缓冲剂。
- [0098] 21. 条款20的水基分散体,其中所述pH缓冲剂选自弱酸和碱的盐。
- [0099] 22. 条款20或条款21的水基分散体,其中所述pH缓冲剂按大约0.01wt%-大约1wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
- [0100] 23. 水解不稳定聚合物的水解稳定水基分散体的制造方法,包括通过将所述水解不稳定聚合物、水和稳定剂共混在一起而在大约25 $^{\circ}$ C-大约170 $^{\circ}$ C的温度下将所述水解不稳定聚合物乳化,以形成所述水解不稳定聚合物的水解稳定水基分散体。
- [0101] 24. 条款23的方法,还包括在将所述水解不稳定聚合物与水 and 所述稳定剂共混之前将其加热到其熔点以上的温度。
- [0102] 25. 条款23或条款24的方法,其中所述水解不稳定聚合物作为微米化粉末提供。
- [0103] 26. 条款23-25中任一项的方法,还包括将流变改性剂共混到所述水解稳定水基分散体中。
- [0104] 27. 条款26的方法,其中所述流变改性剂选自无机粘土、纤维素质多糖、合成烃聚合物、聚烯烃磺酸酯和其共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯和马来酸酐的共聚物、聚亚甲基醚和马来酸酐的共聚物、生物聚合物多糖、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。
- [0105] 28. 条款26或条款27的方法,其中所述流变改性剂按大约0.01wt%-大约5wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
- [0106] 29. 条款26-28中任一项的方法,其中所述流变改性剂按大约0.1wt%-大约3wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。
- [0107] 30. 条款26-29中任一项的方法,其中所述流变改性剂包含生物聚合物多糖。
- [0108] 31. 条款30的方法,其中所述生物聚合物多糖包含黄原胶。
- [0109] 32. 条款23-31中任一项的方法,还包括将pH缓冲剂共混到所述水解稳定水基分散体中。
- [0110] 33. 条款32的方法,其中所述pH缓冲剂选自弱酸和碱的盐,其具有大约6-大约8的

pKa。

[0111] 34. 条款23-33中任一项的方法,其中所述水解稳定水基分散体中的水解不稳定聚合物的颗粒具有大约25nm-大约600 μ m的平均直径。

[0112] 35. 条款23-34中任一项的方法,其中所述水解不稳定聚合物包含可生物降解聚合物。

[0113] 36. 条款35的方法,其中所述可生物降解聚合物包含聚酯。

[0114] 37. 条款36的方法,其中所述聚酯包含选自以下物质的聚合物:聚乳酸(PLA)、聚苹果酸酯(PMA)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)、聚酯酰胺(PEA)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚羟基己酸酯(PHH)、脂族共聚酯(PBSA)、聚乙二醇呋喃酸酯(PEF)、聚丁二醇琥珀酸酯(PBS)、聚(聚癸二酸酯)(PPS)和聚乙醇酸。

[0115] 38. 条款36或条款37的方法,其中所述聚酯包含聚乳酸(PLA)。

[0116] 39. 条款23-38中任一项的方法,其中所述水解不稳定聚合物按大约5wt%-大约95wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0117] 40. 条款23-39中任一项的方法,其中所述水解不稳定聚合物按大约50wt%-大约90wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0118] 41. 条款23-40中任一项的方法,其中所述稳定剂选自聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素质多糖、生物聚合物多糖、合成烃聚合物、皂化脂肪酸、丙烯酸类共聚物、聚丙烯酸酯铵盐、聚醚羧酸酯聚合物和碱中和的乙烯-丙烯酸共聚物。

[0119] 42. 条款23-41中任一项的方法,其中所述稳定剂包含聚乙烯醇。

[0120] 43. 条款23-42中任一项的方法,其中所述水解不稳定聚合物包含聚乳酸和所述稳定剂包含聚乙烯醇。

[0121] 44. 条款23-43中任一项的方法,其中所述稳定剂按大约0.1wt%-大约25wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0122] 45. 条款23-44中任一项的方法,其中所述稳定剂按大约0.5wt%-大约15wt%的量存在,基于所述水基分散体的总重量。

[0123] 应该指出,术语如“优选地”,“一般地”和“典型地”在此不用来限制本发明的范围或暗示某些特征是对本发明的结构或功能是关键、必要乃至重要的。相反地,这些术语仅仅旨在使可以用于或不用于本发明的一个具体实施方案中的可选或附加特征突出。

[0124] 为了描述和限定本发明,应该指出术语“器件”在本文用来代表组分和各组分的组合,无论是将组分与其它组分结合。为了描述和限定本发明,应该指出,术语“基本上”在此用来代表可以归因于任何定量比较、值、测量或其它代表的固有的不确定性程度。除非意义明确相反,否则本文给出的所有范围应被认为涵盖在所列举范围内的所有值以及端点。

[0125] 已经详细地并参考本发明的特定实施方案描述了本发明,显而易见的是,在不脱离所附权利要求书中限定的本发明的范围的情况下,改进和改变是可能的。更具体地说,虽然本发明的一些方面在此确定为优选或尤其有利的方面,但是认为本发明不一定限于本发明的这些优选方面。