



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101668798 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200880012657. 2

(22) 申请日 2008. 04. 21

(30) 优先权数据

1033719 2007. 04. 19 NL

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/NL2008/000109 2008. 04. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/130226 EN 2008. 10. 30

(73) 专利权人 辛伯拉技术有限公司

地址 荷兰埃滕 - 勒尔

(72) 发明人 J · 诺德格拉夫 R · N · 布里顿

F · A · H · C · 范多尔玛伦

K · 摩伦维尔德 G · G · J · 申因克

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C08J 9/18 (2006. 01)

C08J 9/224 (2006. 01)

C08J 9/236 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-68306 A, 2005. 03. 17, 说明书第 [0012]-[0031] 段.

US 4020133, 1977. 04. 26, 说明书第 1 栏第 31-37 行.

JP 特开 2001-98104 A, 2001. 04. 10, 说明书第 [0011], [0029] 段, 制造例 1-5.

JP 特开 2001-98104 A, 2001. 04. 10, 说明书第 [0011], [0029] 段, 制造例 1-5.

审查员 李胤

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

涂覆的可膨胀微粒聚乳酸

(57) 摘要

本发明涉及用作产生发泡模制产品的原料的可膨胀微粒聚乳酸。该可膨胀微粒聚乳酸具有涂层, 从而改善其融合性质。本发明也涉及一种产生可膨胀微粒聚乳酸的方法, 以及一种产生发泡模制产品的方法, 还涉及由此获得的发泡模制产品。

1. 可膨胀微粒聚乳酸,特征在于所述微粒聚乳酸具有涂层,所述涂层选自聚醋酸乙烯酯、基于聚醋酸乙烯酯的聚合物、酪蛋白、乙基纤维素、聚己内酯、无定形聚乳酸及它们的一种或多种组合。

2. 如权利要求 1 所述的微粒聚乳酸,特征在于,基于微粒聚乳酸的重量,所述涂层以 0.5 重量% -15 重量%的量存在。

3. 如权利要求 1 所述的微粒聚乳酸,特征在于,基于微粒聚乳酸的重量,所述涂层以 2 重量% -10 重量%的量存在。

4. 如上述权利要求任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述涂层是可生物降解的。

5. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述涂层进一步包含增塑剂。

6. 如权利要求 5 所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述增塑剂选自甘油、山梨醇和尿素及它们的一种或多种组合。

7. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,用于制备待涂覆所述涂层的所述微粒聚乳酸的所述聚乳酸选自半结晶聚乳酸、无定形聚乳酸及其混合物,以及选自聚乳酸与一种或多种其它可生物降解的聚合物的混合物。

8. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,用于制备待涂覆所述涂层的所述微粒聚乳酸的所述聚乳酸包含链增长剂。

9. 如权利要求 8 所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述链增长剂选自聚环氧化物和双环氧化物、二异氰酸酯、噁嗪和噁唑啉、环状二酐、有机过氧化物及它们的一种或多种组合。

10. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,用于制备待涂覆所述涂层的所述微粒聚乳酸的所述聚乳酸还包含成核剂。

11. 如权利要求 10 所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述成核剂选自聚烯烃蜡、聚乳酸的立体异构体、滑石粉、纳米粘土或它们的一种或多种组合。

12. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,用于制备待涂覆所述涂层的所述微粒聚乳酸的所述聚乳酸还包含润滑剂。

13. 如权利要求 12 所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述润滑剂为硬脂酸金属盐。

14. 如权利要求 13 所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述硬脂酸金属盐为硬脂酸锌。

15. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,粒径为 0.5 毫米 -5 毫米。

16. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,粒径为 0.5 毫米 -1.5 毫米。

17. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述微粒聚乳酸的振实的体积密度为 700g/l-1000g/l。

18. 如权利要求 1-3 的任一项所述的微粒聚乳酸,特征在于,所述微粒聚乳酸具有 10g/l-100g/l 的密度。

19. 一种产生如权利要求 1-18 任一项所述的可膨胀微粒聚乳酸的方法,包括以下步骤:

- a) 提供聚乳酸;
- b) 将步骤 a) 获得的聚乳酸形成微粒;
- c) 涂覆步骤 b) 获得的微粒聚乳酸;

d) 用发泡剂浸渍步骤 c) 获得的涂覆的微粒聚乳酸以获得可膨胀微粒聚乳酸。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其中, 所述步骤 b) 包括两个子步骤, 即:

b1) 将步骤 a) 获得的聚乳酸形成可膨胀的微粒;

b2) 使步骤 b1) 获得的可膨胀微粒聚乳酸预发泡至 10-100g/l 的密度, 从而获得预发泡的微粒聚乳酸;

且其中, 步骤 c) 包括涂覆步骤 b2) 获得的预发泡的微粒聚乳酸。

21. 一种产生发泡模制产品的方法, 特征在于, 该方法包括以下步骤:

i) 提供如权利要求 1-18 中的任一项所述的或通过如权利要求 19-20 中的任一项所述的方法产生的可膨胀微粒聚乳酸;

ii) 使步骤 i) 的可膨胀微粒聚乳酸在 0.1-2.0 巴的压力条件下与具有 60-160°C 的温度的空气或蒸汽接触, 从而获得发泡模制产品。

22. 通过使用如权利要求 21 所述的方法获得的发泡模制产品。

23. 如权利要求 22 所述的发泡模制产品, 特征在于, 所述产品具有 10g/l-100g/l 的密度。

涂覆的可膨胀微粒聚乳酸

技术领域

[0001] 本发明涉及可膨胀微粒聚乳酸。本发明还涉及产生可膨胀微粒聚乳酸的方法以及产生发泡模制产品的方法,还涉及由此获得的发泡模制产品。

[0002] 发明背景

[0003] 从 US 2006/0167122 已知可膨胀微粒聚乳酸由包含聚乳酸的基础树脂、聚烯烃树脂和发泡剂组成。所述可膨胀微粒聚乳酸的缺点是在形成基于所述可膨胀的聚乳酸的发泡模制产品的过程中发生聚乳酸的单个微粒之间的不充分融合。为了仍然获得良好的融合,需要高压和高温。但是,因为聚乳酸具有有限的热稳定性,使用这样的高温 and 高压必定会导致聚乳酸的降解或泡沫的破裂。因此,这导致发泡模制产品不能具有需要的机械性能,这在使用发泡模制产品于建设目的的情况下是不合需要的。

[0004] JP 2001-098104 涉及可生物降解的基于聚乳酸的泡沫微粒,该微粒与高级脂肪酸或其金属盐、酯或酰胺混合。

[0005] JP 2005-068306 涉及用于食品包装的聚乳酸基树脂组合物的微粒。

[0006] US 4,020,133 涉及用于聚苯乙烯珠的防结块剂。

[0007] 因此,需要改善可膨胀微粒聚乳酸融合成发泡模制产品的性能。

发明内容

[0008] 因此,本发明的目的是提供微粒聚乳酸,当其用于形成发泡模制产品时,会提高融合。

[0009] 除此之外,本发明的目的是提供形成发泡模制产品的方法,该方法将产生显示单个微粒之间的良好融合的发泡模制产品。

[0010] 提供一种产生具有良好的机械性能的发泡模制产品的方法也是本发明的目的。

[0011] 提供具有良好的机械性能的发泡模制产品也是本发明的目的。

[0012] 除此之外,提供很大程度上或者甚至完全可生物降解的发泡模制产品是本发明的目标。上下文使用的术语“可生物降解的”理解为该产品的降解符合当前的可堆肥性 (compostability) 欧洲标准,即 EN-13432 :2000。

[0013] 通过本发明实现这些目的中的一个或多个,因为它提供了一种根据前序部分所述的方法,其特征在于该微粒聚乳酸具有涂层。

[0014] 目前,发泡模制产品特别地从石化产品来源获得的聚合物(如聚苯乙烯)制成。

[0015] 但是,过去几年中,人们越来越认识到所述石化产品来源不是用之不竭的,因此需要找到替代产品,例如可再生原材料。

[0016] 此外,还有废物量增加的日益严重的问题。因此,许多研究致力于发现可生物降解的产品,以减少堆积成山的废弃物。

[0017] 因此,需要基于可再生原材料的可生物降解的发泡模制产品。

[0018] 最近几年来,这导致对于聚乳酸 (PLA) 作为广泛应用中的可再生可生物降解材料的兴趣大增。聚乳酸是用于基于乳酸单体的聚合物的通称,其中,聚乳酸的结构可能会根据

组成而变化,从完全无定形到半结晶或结晶。聚乳酸可以从奶制品或例如玉米产生。

[0019] 乳酸是构成聚乳酸的单体,且这种单体以两种立体异构体存在,即 L-乳酸和 D-乳酸。因此,聚乳酸包含一定比例的 L-乳酸单体和一定比例的 D-乳酸单体。聚乳酸中的 L-乳酸单体和 D-乳酸单体之间的比例决定其性质。这也称为 D 值或 D-含量,其代表聚乳酸中的 D-乳酸单体的百分比。目前可商购的聚乳酸具有 100 : 0-75 : 25 的 L : D 比例;换言之,D-含量为 0-25%或 0-0.25。当聚乳酸包含超过大约 12%的 D-乳酸时,它不再结晶,因此是完全无定形的。当 D-含量最大为 5%时,它被称为半结晶聚乳酸。可以通过差示扫描量热法 (DSC) 测定聚乳酸的结晶度。术语“半结晶”理解为聚合物能够晶化,也能熔化。因此可以表述为,D 含量越低,聚乳酸的结晶度越高。通常通过使用已知方法测定 D-含量,如在聚合物完全水解后使用气-液色谱法 (GLC) 的所谓的 R-乳酸盐测定法。另一种标准方法是通过旋光度进行测定(使用 Jasco DIP-140 旋光计在 589nm 波长、在氯仿中进行测量)。

[0020] 根据本发明,聚乳酸的 D-含量优选为 0-15%,尤其是 0.1-10%,更尤其是 0.5-5%,特别是 1-4.7%。D-含量尤其是低于 5 重量%。根据本发明,无定形和半结晶聚乳酸的比例优选为 0-90%的无定形,优选 10-75%,尤其是 30-60%。

[0021] 在生产基于可膨胀微粒聚乳酸的发泡模制产品时,最重要的是单个微粒之间的融合足以获得不会在轻微负荷下溃散为单个微粒的产品。工艺条件也非常重要。考虑到聚乳酸与石化聚合物相比的有限的热稳定性,在甚至温和的工艺条件实现良好融合是非常重要的。

[0022] 本发明人已经发现,当涂覆可膨胀微粒聚乳酸时,在温和的工艺条件下实现良好融合确实是可能的。

[0023] 在此应当指出,可以以两种不同的方法获得发泡模制产品。在一个步骤中涂覆可膨胀微粒聚乳酸并随后发泡和形成发泡模制产品;或首先使可膨胀微粒聚乳酸预发泡,然后涂覆并随后形成发泡模制产品。因此,涂层可以直接应用于聚乳酸微粒或应用于已经预发泡的聚乳酸微粒。在施用涂层之后,必须向微粒添加发泡剂以(再次)使其可膨胀。

[0024] 在涂层应用到已经预发泡的聚乳酸微粒的情况中获得了另外的优势,即,发泡剂从预发泡微粒的扩散减少,从而获得更可靠和更稳固的工艺。

[0025] 涂层的使用使得产生显示单个微粒之间的融合改善的发泡模制产品成为可能。这使得形成具有较低的密度及相当的或更高的强度和优良的热稳定性的模制产品成为可能。

[0026] 参考许多优选的实施方式,本发明及其优势将得到进一步阐明。

[0027] 基于微粒聚乳酸的重量,优选涂层以 0.5 重量%-15 重量%的量存在。本发明人已发现,这种量使得在一方面微粒之间的良好融合和另一方面良好的发泡性能之间实现良好的平衡成为可能。如果使用少于 0.5 重量%的涂层,则融合不够充分。如果使用多于 15 重量%的涂层,则发泡性能会较差。

[0028] 特别有利的涂层的量是 2 重量%-10 重量%,因为这导致最佳的平衡。

[0029] 如上所讨论的,聚乳酸是可生物降解的。因此,优选涂层也是可生物降解的,从而获得完全可生物降解的发泡模制产品。

[0030] 优选涂层选自聚醋酸乙烯酯、基于聚醋酸乙烯酯的聚合物、聚乙烯醇、聚己内酯、聚酯、聚酯酰胺、蛋白质基材料、多糖、天然蜡或油脂和丙烯酸酯或它们的一种或多种组合。涂层也可以是无定形的聚乳酸或其与其它涂料的组合。

[0031] 基于聚醋酸乙烯酯的涂料和聚醋酸乙烯酯基聚合物的涂料的例子是 Wacker Chemie 提供的 Vinnex 聚合物和 Vinnapas 聚合物。

[0032] 优选基于蛋白质基材料的涂层选自明胶、胶原、酪蛋白和大豆蛋白及它们的一种或多种组合。

[0033] 优选基于多糖的涂层选自纤维素、纤维素衍生物、淀粉、淀粉衍生物、壳聚糖、藻酸盐、果胶、卡拉胶、阿拉伯胶和结冷胶 (gellan gum)。

[0034] 优选基于天然蜡或油脂的涂层选自蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、石蜡、聚乙烯蜡、脂肪酸、单酸甘油酯和虫胶。

[0035] 涂层也可以任选地包含增塑剂, 优选选自甘油和尿素。增塑剂也可以是山梨醇。

[0036] 作为可生物降解的涂层的替代品, 使用非生物降解的涂层, 如丙烯酸酯涂层的 (例如 DSM 提供的 Neocryl), 也是可能的。

[0037] 优选地, 涂层选自聚醋酸乙烯酯、酪蛋白、乙基纤维素、聚己内酯、无定形聚乳酸及它们的一种或多种组合。

[0038] 融合性能在很大程度上由这些涂层的熔点决定。涂层的熔点可以通过材料的选择和可能添加的增塑剂来调整, 且可以由本领域的技术人员根据需要的应用来进行选择。

[0039] 根据本发明, 优选聚乳酸可以选自半结晶聚乳酸、无定形聚乳酸及其混合物。也可以混合聚乳酸与其它 (可生物降解的) 聚合物。这种聚合物的例子是丁二醇、己二酸和对苯二甲酸的共聚多酯 (商品名 Ecoflex, 由 BASF 提供)、淀粉和水的混合物及淀粉。

[0040] 也可以将聚乳酸与聚苯乙烯 (可能以可膨胀的形式) 混合, 优选为 0.1-35 重量%, 优选 1-10 重量%的聚苯乙烯。

[0041] 优选地, 聚乳酸以占总聚合物组成的至少 50 重量%、尤其是至少 75 重量%、特别是至少 90 重量%或甚至至少 99 重量%的量而存在。毕竟, 由于这一点, 聚乳酸的有利性质在最终获得的模制品中最优地表现出来。因此, 所用的较大部分的聚合物始终是聚乳酸, 因而即使可能存在另一种聚合物, 在本说明书和权利要求书中仍使用术语“微粒聚乳酸”。

[0042] 无定形聚乳酸具有大约 55°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。这样低的玻璃化转变温度导致材料具有高度受限的热稳定性。半结晶聚乳酸的热稳定性较好, 因为它具有较高的玻璃化转变温度, 即 90°C (温度的高度是结晶度的函数)。因此, 优选使用无定形和半结晶聚乳酸的混合物。

[0043] 选择的聚乳酸的类型决定最终获得的发泡模制品的硬度和热稳定性。

[0044] 在本发明的一种优选的实施方式中, 聚乳酸包含链增长剂, 优选选自聚环氧化物和双环氧化物 (由 BASF 提供的 Joncryl 4368C)、二异氰酸酯 (diisocyanates)、噁嗪 (oxazines) 和噁唑啉 (oxazolines)、环状二酐 (cyclic dianhydrides) (例如 PMDA)、过氧化物 (例如, 由 Akzo Nobel 提供的 Trigonox 类型) 等。

[0045] 为了提高聚乳酸的熔体强度, 可以添加这样的链增长剂。这样的链增长剂的例子是 BASF 提供的 Joncryl 4368C。可以任选地加入硬脂酸锌作为催化剂。

[0046] 在本发明的另一种实施方式中, 聚乳酸还包含成核剂或发泡-成核剂, 优选选自聚烯烃蜡 (如聚乙烯蜡或聚丙烯蜡) 或滑石粉或纳米粘土。通过加入这样的成核剂改善发泡质量。这种成核剂的例子是 BakerHughes Corp 提供的 Polywax P3000。

[0047] 在本发明的再另一种优选的实施方式中, 聚乳酸还包含例如选自硬脂酸锌或其它

硬脂酸金属盐的润滑剂。所述润滑剂作为外部润滑剂发挥功能。如果选择硬脂酸锌,它也可以用作链增长剂的催化剂。

[0048] 微粒挤压产品的粒径优选为 0.5 毫米-5 毫米。在不损失需要的性能的情况下,获得小于 0.5 毫米的粒径是非常困难的,而超过 5 毫米的粒径由于微粒的面积和体积比例的降低而导致较不利的发泡性质。

[0049] 为了获得最佳的泡沫性质,粒径尤其在 0.5 毫米-1.5 毫米之间。

[0050] 根据本发明,非预发泡的聚乳酸微粒的体积密度 (bulk density) (振实的) 优选为 700g/l-1000g/l。

[0051] 预发泡的聚乳酸微粒的密度优选为 10g/l-100g/l,特别是 15g/L-60g/l。本发明人已发现,特别是在形成最终获得的发泡模制品中,这导致良好的结果。本发明人还发现,这导致使用涂层的最佳结果和为了此目改善的融合性能。

[0052] 本发明也涉及到一种产生前述的可膨胀微粒聚乳酸的方法,该方法包括以下步骤:

[0053] a) 提供聚乳酸;

[0054] b) 将步骤 a) 获得的聚乳酸形成微粒;

[0055] c) 涂覆步骤 b) 获得的微粒聚乳酸;

[0056] d) 用发泡剂浸渍步骤 c) 获得的涂覆的微粒聚乳酸,以获得可膨胀微粒聚乳酸。

[0057] 通过使用这种方法,以最佳方式获得本发明的微粒聚乳酸。

[0058] 例如,可通过浸渍或雾化(可能在流化床反应器中)应用该涂层。

[0059] 可以通过使用挤压机(例如双螺杆挤压机)进行步骤 b)。可以处理包含链增长剂、成核剂和润滑剂中的一种或多种的聚乳酸或聚乳酸与一种或多种其它生物可降解聚合物的混合物以形成微粒。挤压机可以在其末端装备具有所谓的水下成粒器的模头(die)。

[0060] 可以使用的发泡剂的例子是 CO₂、MTBE、氮、空气、异戊烷、丙烷、丁烷等,或它们的一种或多种组合。如果进行预发泡,可以在步骤 b) 之前或步骤 b) 过程中,为了预发泡的目的将发泡剂注入聚乳酸熔体中,或之后用发泡剂浸渍微粒。

[0061] 应用涂层之后,微粒总是必须用发泡剂再浸渍。

[0062] 如上讨论,也可以在应用涂层之前,首先使微粒预发泡。这可以通过使用上述方法的优选的实施方式来完成,其中步骤 b) 包括两个子步骤,即:

[0063] b1) 将步骤 a) 获得的聚乳酸形成可膨胀的微粒;

[0064] b2) 预发泡步骤 b1) 获得的可膨胀微粒聚乳酸至 10-100g/l 的密度,以获得预发泡的微粒聚乳酸;

[0065] 且其中,步骤 c) 包括对在步骤 b2) 中获得的预发泡的微粒聚乳酸进行涂覆。

[0066] 可以以各种方法进行步骤 b1)。两种所述方法阐述如下。

[0067] 根据第一种方法,聚乳酸形成微粒,例如,通过挤压工艺,随后通过用发泡剂浸渍该微粒使得它们可膨胀。

[0068] 根据第二种方法,将聚乳酸与发泡剂混合,该混合物随后直接形成可膨胀的微粒,例如通过挤压工艺。

[0069] 本发明还涉及到一种产生发泡模制品的方法,该方法包括以下步骤:

[0070] i) 提供本发明的可膨胀微粒聚乳酸;

[0071] ii) 使步骤 i) 的可膨胀微粒聚乳酸处于在特定的温度和压力条件下,从而获得发泡模制产品。

[0072] 最终的模制产品的性质,如密度、弹性和热稳定性等,特别取决于聚乳酸的类型、发泡剂的类型和用量及工艺条件。

[0073] 在本方法的一种优选的实施方式中,微粒聚乳酸在步骤 ii) 中与具有 60-160℃ 温度的空气或蒸汽接触。本发明人已发现,在这些温度下,特别是在 60℃ -100℃,在聚乳酸的良好融合与良好的机械性能之间具有良好的平衡,其中,融合随着温度的升高变得更好,而机械性能由于热不稳定性而随着温度的升高退化。

[0074] 在另一种优选实施方式中,在步骤 ii) 中使用 0.1-2.0 巴的压力。

[0075] 本发明还涉及通过使用本方法获得的发泡模制产品。

[0076] 最终的发泡模制产品的密度优选在 10g/l-100g/l 的范围内。因此,当使用预发泡的微粒聚乳酸时,在形成最终模制产品的步骤中几乎不发生任何发泡,如果不是完全不发生的话。在这样的情况下,在微粒之间仅发生融合。

[0077] 即使使用预发泡的聚乳酸,形成发泡模制产品的步骤过程中同时发生融合和发泡当然是可能的。

具体实施方式

[0078] 将参考以下非限制的实施例进一步阐明本发明。

[0079] 实施例

[0080] 实施例 1 (包括预发泡步骤和涂覆步骤)

[0081] 制备两种类型的聚乳酸各一份的混合物,即,第一种是半结晶聚乳酸(商品名:HM1010,由 Tate & Lyle 提供),第二种是无定形聚乳酸(商品名:Natureworks 4060,由 Cargill Dow 提供)。另外,0.6 重量%的链增长剂(商品名:Joncryl 4368C,由 BASF 提供)、0.4 重量%的基于聚乙烯蜡的成核剂(商品名:Polywax P3000,由 Baker Hughes Corp 提供)和 0.2 重量%的润滑剂(其为硬脂酸锌,且其也作为链增长剂的催化剂发挥功能)加到所述 1:1 混合物中。

[0082] 将混合物加到双螺杆复合挤压机(型号:Berstorff ZE75 36xD UTX)中。均一的熔体经所谓的熔体泵从挤压机输送到挤压机模头(型号:GalaA6 水下成粒器)。所述模头具有 192 个孔,每个具有 0.7 毫米的直径,且所产生的微粒聚乳酸具有 1.1-1.5 毫米的粒径。

[0083] 随后在 20 巴压力下,在压力容器中用发泡剂,即 CO₂,浸渍微粒聚乳酸 5 小时。浸渍后,微粒聚乳酸包含大约 5 重量%的 CO₂。

[0084] 随后使用热空气(处于大约 90℃ 的温度下)使微粒聚乳酸预发泡或预膨胀 1 分钟。预发泡的微粒聚乳酸具有大约 60g/l 的密度。

[0085] 然后在流化床反应器(商品名:Glatt)涂覆预发泡的微粒聚乳酸,该涂层在涂覆后占微粒聚乳酸总量的 4.9 重量%。利用 50 重量%的聚醋酸乙烯酯(商品名:Vinnex 2501,由 Wacker Chemie 提供)水溶液应用该涂层。涂覆后,通过在 20 巴的压力的压力容器中进行处理 20 分钟,预发泡的涂覆的微粒聚乳酸再用发泡剂,即 CO₂,浸渍。再浸渍的微粒聚乳酸包含大约 7 重量%的 CO₂。

[0086] 然后,将再浸渍的微粒聚乳酸供应给发泡模制产品的工业生产单元,在其中预发

泡的微粒聚乳酸使用蒸汽进行进一步的膨胀和融合,以获得具有 60g/1 的密度的发泡模制品。

[0087] 评价微粒聚乳酸的融合以及获得的模制品的机械强度,且结果如表 1 所示。

[0088] 实施例 2(没有预发泡步骤,但包括涂覆步骤)

[0089] 如实施例 1 所述制备微粒聚乳酸。但是,在挤压步骤之后,微粒聚乳酸既不用发泡剂浸渍,也不预发泡。

[0090] 然后在流化床反应器(商品名:Glatt)中涂覆微粒聚乳酸,该涂层在涂覆后占微粒聚乳酸总量的 4.9 重量%。利用 50 重量%的聚醋酸乙烯酯(商品名:Vinnex 2501,由 Wacker Chemie 提供)水溶液应用该涂层。

[0091] 涂覆后,通过在 20 巴的压力的压力容器中处理 20 分钟,涂覆的微粒聚乳酸用发泡剂,即 CO₂,浸渍。浸渍的微粒聚乳酸包含大约 7 重量%的 CO₂。

[0092] 然后,将浸渍的微粒聚乳酸供应给发泡模制品的工业生产单元,在其中预发泡的微粒聚乳酸使用蒸汽进行膨胀和融合,以获得具有 60g/1 的密度的发泡模制品。

[0093] 评价微粒聚乳酸的融合以及获得的模制品的机械强度,且结果如表 1 所示。

[0094] 实施例 3(没有预发泡步骤,但包括涂覆步骤)

[0095] 重复实施例 2 的方法,且浸渍的微粒聚乳酸使用蒸汽在小模具(滤茶球(tea ball))中发泡,使得发生膨胀和融合以形成发泡模制品。人工测定所述发泡模制品的融合-通过挤压该模制品-并赋予 1-10 的评分,10 表示极好的融合,1 表示没有融合。所用的涂层如表 2 所示进行变化,该表也显示对于融合的评分。涂层是:Wacker Chemie 提供的 Vinnex 2501、Vinnex 2504、Vinnex 2510 和 Vinnex 2502,包含 25%山梨醇的羧甲基纤维素,明胶(包含山梨醇增塑剂),酪蛋白(包含甘油增塑剂),3-98 型和 3-88 型聚乙烯醇(包含甘油增塑剂),乙基纤维素(包含甘油增塑剂),CAPA(来自 Solvay 的聚己内酯),无定形聚乳酸(不包含涂层但包含甘油单硬脂酸酯和甘油三硬脂酸酯)。

[0096] 实施例 4(包括预发泡步骤和涂覆步骤)

[0097] 将具有 4.5 % 的 D- 含量的半结晶聚乳酸(NatureWorks 4042 型)称量到 Berstorff ZE40*38D 双螺杆复合挤压机中。将均一的熔体从挤压机输送到配备有具有 0.7 毫米直径的 64 个孔的 Gala 水下成粒器,如此产生的微粒(微球)具有 1.1-1.5 毫米的直径。在 20 巴压力的压力容器中,微粒用 CO₂ 浸渍 16 小时,浸渍之后微粒包含大约 8%的 CO₂。然后微粒使用热空气(110°C)预发泡 1 分钟。预发泡的微粒具有大约 45g/1 的密度。用来自 Wacker Chemie 的 4.9%的 Vinnex 2501 涂覆预发泡的微粒,随后在 10 巴的压力的压力容器中用 CO₂ 再浸渍 10 分钟。再浸渍的微粒包含大约 3.5%的 CO₂。再浸渍的微粒计量输送给发泡模制品的工业生产单元,在其中预发泡的微粒使用蒸汽进行融合。

[0098] 实施例 5(包括预发泡步骤和涂覆步骤)

[0099] 将具有 4.7 % 的 D- 含量的包含 50 % 的 3051 型和 50 % 的 4046 型(二者都是 NatureWorks)的混合物计量输送到 Berstorff ZE40*38D 双螺杆复合挤压机中。将均一的熔体从挤压机输送到配备有具有 0.7 毫米的直径的 64 个孔的 Gala 水下成粒器,且如此产生的微粒(微球)具有 1.1-1.5 毫米的直径。在 20 巴压力的压力容器中,产生的微粒用 CO₂ 浸渍 16 小时,浸渍之后微粒包含大约 8%的 CO₂。然后微粒使用热空气(110°C)预发泡 1 分钟。预发泡的微粒具有大约 45g/1 的密度。用来自 WackerChemie 的 5.0%的 Vinnex

2501 涂覆预发泡的微粒,随后在 10 巴的压力的压力容器中,用 CO₂ 再浸渍 10 分钟。再浸渍的微粒包含大约 3.5% 的 CO₂。再浸渍的微粒计量输送给发泡模制产品的工业生产单元,在其中预发泡的微粒使用蒸汽进行融合。结果非常好。

[0100] 比较实施例 1 (包括预发泡步骤,没有涂覆步骤)

[0101] 如实施例 1 所述制备微粒聚乳酸。随后如实施例 1 所示使微粒聚乳酸预发泡。但是,没有应用涂层。

[0102] 然后通过 20 巴的压力的压力容器中处理 20 分钟,用发泡剂,即 CO₂ 再浸渍预发泡的微粒聚乳酸。再浸渍的微粒聚乳酸包含大约 7 重量%的 CO₂。

[0103] 随后,再浸渍的微粒聚乳酸供应给发泡模制产品的工业生产单元,在其中,预发泡的微粒聚乳酸进一步发生膨胀和融合,从而获得具有 60g/l 的密度的发泡模制产品。

[0104] 评价微粒聚乳酸的融合以及获得的模制产品的机械强度,且结果如表 1 所示。

[0105] 比较实施例 2 (没有预发泡步骤,没有涂覆步骤)

[0106] 如实施例 2 所述制备微粒聚乳酸。但是,没有应用涂层。

[0107] 然后通过 20 巴的压力的压力容器中处理 20 分钟,预发泡的微粒聚乳酸用发泡剂,即 CO₂ 再浸渍。微粒聚乳酸包含大约 7 重量%的 CO₂。

[0108] 随后,再浸渍的微粒聚乳酸供应给发泡模制产品的工业生产单元,在其中预发泡的微粒聚乳酸发生进一步的膨胀和融合,从而获得具有 60g/l 的密度的发泡模制产品。

[0109] 评价微粒聚乳酸的融合以及获得的模制产品的机械强度,且结果如表 1 所示。

[0110] 如下确定聚乳酸的单个微粒之间的融合。手工将发泡模制产品折断成两半,并定性确定所述折断过程中的抵抗程度。

[0111] 机械性能确定为压缩强度和断裂强度。

[0112] 根据欧洲标准 (EN) 826 (1969) 确定最终模制产品的压缩强度。

[0113] 根据欧洲标准 (EN) 12089 (1998) 确定最终模制产品的断裂强度。

[0114] 确定模具的标称尺寸的形状稳定性,并将最终获得的模制产品与其比较以评估是否已发生任何收缩。

[0115] 表 1

[0116]

实施例	融合	压缩强度	断裂强度	形状稳定性
实施例 1	++	++	++	没有收缩
实施例 2	+	+	+	轻微收缩
实施例 4	+	+	+	轻微收缩
实施例 5	+	+	+	轻微收缩
比较实施例 1	-	-	-	溃散
比较实施例 2	--	--	--	溃散

[0117] 评价标准:

[0118] ++ :评为好

[0119] + :评为好 / 足够

[0120] - :评为足够 / 不足

[0121] -- :评为不足

[0122] 表 1 的结果表明,在融合和机械性能方面与现有技术的聚乳酸相比,本发明的微粒聚乳酸通过使用涂层显示出更好的结果。因此,本发明的一个或多个目的由本发明实现。

[0123] 此外,很明显优选使用预发泡步骤。

[0124] 表 2

[0125]

涂层类型	融合评分
聚醋酸乙烯酯 (Vinnex 2501)	10
聚醋酸乙烯酯 (Vinnex 2504)	9
聚醋酸乙烯酯 (Vinnex 2510)	9
聚醋酸乙烯酯 (Vinnex 2502)	9
包含山梨醇的羧甲基纤维素	4
明胶	6
包含山梨醇的明胶	6
酪蛋白	8
包含甘油的酪蛋白	9
聚乙烯醇 3-98 型	7
聚乙烯醇 3-88 型	7
聚乙烯醇 3-98 型 + 甘油	7
乙基纤维素	9
乙基纤维素 + 甘油	9
聚己内酯	9
无定形聚乳酸	9
没有涂层	3

[0126] 上表表明,加入山梨醇或甘油作为增塑剂不影响融合。此外,它表明优选以下涂

层：聚醋酸乙烯酯、酪蛋白、乙基纤维素、聚己内酯和无定形聚乳酸。

[0127] 进一步优选的实施方式在权利要求书中定义。