(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117769583 A
(43)申请公布日 2024.03.26

(21)申请号 202280053340.3
(22)申请日 2022.07.29
(30)优先权数据
10-2021-0101052 2021.07.30 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2022/011218 2022.07.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/008959 KO 2023.02.02
(71)申请人 CJ第一制糖株式会社
地址 韩国首尔
(72)发明人 沈有京 朴昭娟 朴正一 郑珍守
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟 于高瞻
(51)Int.Cl.
C08L 67/04(2006.01)
C08L 101/16(2006.01)
C08J 3/05(2006.01)
C08J 3/11(2006.01)

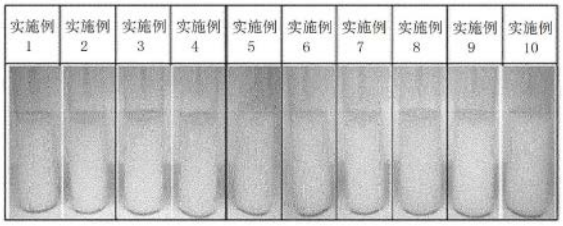
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体及其制备方法。具体地,根据本发明的一个实施方案,用于制备PHA分散体的方法包括通过使用颗粒分散、熔融分散或溶剂提取将PHA分散在溶剂中的步骤,使得可以制备PHA分散体,所述PHA分散体包含PHA颗粒,所述PHA颗粒具有0.5μm至5μm的平均直径和±0.3μm的直径偏差,并因此可以改善分散性、分散体稳定性和加工性。



CN 117769583 A

1.一种聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,所述聚羟基脂肪酸酯分散体包含聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

2.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,聚羟基脂肪酸酯(PHA)具有10000g/mol至1200000g/mol的重均分子量和小于2.5的多分散指数(PDI)。

3.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,聚羟基脂肪酸酯(PHA)具有通过差式扫描量热计(DSC)测量的90%或更小的结晶度和-45℃至80℃的玻璃化转变温度(Tg)。

4.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,聚羟基脂肪酸酯(PHA)为聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物包含至少一种选自3-羟基丁酸酯(3-HB)、4-羟基丁酸酯(4-HB)、3-羟基丙酸酯(3-HP)、3-羟基己酸酯(3-HH)、3-羟基戊酸酯(3-HV)、4-羟基戊酸酯(4-HV)、5-羟基戊酸酯(5-HV)和6-羟基己酸酯(6-HH)的重复单元。

5.根据权利要求4所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,基于聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物的总重量,聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物包含0.1重量%至60重量%的量的4-羟基丁酸酯(4-HB)重复单元。

6.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体还包含可生物降解聚合物,并且

所述可生物降解聚合物包括选自聚乳酸(PLA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、热塑性淀粉(TPS)、聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)以及聚已酸内酯(PCL)的至少一种。

7.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的固体含量为10重量%至60重量%,并且

基于聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体基于固体含量的总重量,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体包含0.01重量%至10重量%的量的表面活性剂。

8.根据权利要求7所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述表面活性剂为选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、磷酸类表面活性剂、脂肪酸类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂、氨基甲酸乙酯类表面活性剂、环氧类表面活性剂以及非离子表面活性剂的至少一种,或者为包含选自羧酸、胺、异氰酸酯及其衍生物的至少一种的聚合物表面活性剂。

9.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体具有100%至400%的雾度和5至20的黄色指数(Y.I.)。

10.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体具有40或更大的L*,小于0.44的a*和6或更小的b*。

11.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的ζ电位为-10mV或更小。

12.根据权利要求1所述的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,其中,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体具有3至11的pH和10%至99%的透光率。

13.一种用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,所述方法包括使用颗粒分散法、熔融分散法或溶剂提取法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,

其中,经分散的聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

14.根据权利要求13所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法使用选自搅拌器、均质机、高压均质机、微射流机以及胶体磨的至少一种装置进行,或者通过选自高剪切、超声发生器以及膜乳化的至少一种方法进行。

15.根据权利要求13所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,所述方法包括(1-1)制备通过使用物理方法或化学方法的细胞破碎获得的聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(1-2)使用颗粒分散法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中。

16.根据权利要求15所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,步骤(1-2)包括加入基于分散体基于固体含量的总重量的0.01重量%至10重量%的量的表面活性剂。

17.根据权利要求15所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,分散步骤通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%的速率下高速分散处理10分钟至60分钟来进行。

18.根据权利要求15所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,分散步骤包括进行第一分散处理和进行第二分散处理,并且

分散步骤通过过滤、洗涤和已经经受第一分散处理的第一水分散体的第二分散处理来进行。

19.根据权利要求13所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,所述方法包括(2-1)制备聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(2-2)使用熔融分散法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,

其中,分散步骤包括熔融聚羟基脂肪酸酯(PHA),混合经熔融的聚羟基脂肪酸酯与表面活性剂,以及在高压下将其分散在溶剂中。

20.根据权利要求19所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,熔融步骤在100℃至220℃下进行。

21.根据权利要求13所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,所述方法包括(3-1)制备聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(3-2)使用溶剂提取法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,

其中,分散步骤包括混合聚羟基脂肪酸酯(PHA)与第一溶剂以制备第一溶液,混合表面活性剂与第二溶剂以制备第二溶液,混合第一溶液与第二溶液,以及对混合物进行超声分散处理。

22.根据权利要求21所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,所述第一溶剂为选自氯仿、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸乙酯、异丁酸异丁酯、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、甲基乙基酮、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯以及丙酮的至少一种,并且所述第二溶剂为水或醇类溶剂。

23.根据权利要求21所述的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法,其中,所述超声分散处理在20Hz或更大的能量水平下进行1小时或更短时间。

聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着对环境问题的日益关注,正在积极地进行处理和回收各种生活垃圾的研究。具体地,尽管广泛地使用廉价且具有优异的加工性的聚合物材料来制造各种产品(例如纸张、薄膜、纤维、包装材料、瓶子和容器),但是当这些产品的寿命结束时,在其焚烧时可能会排放有害物质,并且取决于有害物质的类型,其需要数百年才能完全自然分解。

[0003] 因此,对可生物降解聚合物的研究仍在继续,所述可生物降解聚合物可以在较短时间内分解,以提高环境友好性,同时提高机械性质、耐油性、耐水性和加工性,并且延长产品本身的寿命,从而减少垃圾的量或提高其可回收性。

[0004] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)是可生物降解的聚合物,其由多种类型的由大量微生物产生的羟基羧酸组成,并用作细胞内储存材料。聚羟基脂肪酸酯具有与常规石油衍生的合成聚合物(例如聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)和聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA))类似的物理性质,表现出完全的可生物降解性,并且具有优异的生物相容性。

[0005] 同时,为了提高各种产品(例如纸张、薄膜、纤维、包装材料、瓶子、容器等)的使用寿命和可回收性,重要的是提高机械性质,例如强度、耐水性和耐油性。为了提高物理性质,可以使用在产品的表面上形成涂层的方法,然而,存在由于涂层而使可生物降解性和可回收性变差的问题。因此,需要开发可生物降解分散体及其制备方法,所述可生物降解分散体在分散性、涂布性能和加工性方面是优异的,同时由于具有优异的可生物降解性和生物相容性而对环境友好。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] (专利文献1)韩国特开专利公开号2012-0103158

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 因此,本发明旨在提供聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体及其制备方法,所述聚羟基脂肪酸酯分散体能够提高分散性、涂布性能、生产率和加工性,同时由于具有优异的可生物降解性和生物相容性而对环境友好。

[0011] 技术问题的解决方案

[0012] 根据本发明的实施方案的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体包含聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒,其中所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

[0013] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法包

括使用颗粒分散法、熔融分散法或者溶剂提取法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,其中所分散的聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

[0014] 本发明的有利效果

[0015] 由于根据本发明的实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法包括使用颗粒分散法、熔融分散法或者溶剂提取法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,因此可以有效地制备具有优异的分散性和加工性的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体。

[0016] 具体地,由于可以根据用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法制备包含平均颗粒直径为0.5μm至5μm且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内的聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,因此可以提高分散性、分散体稳定性和加工性。

附图说明

[0017] 图1为在实施例1至10的步骤(1)中制备的PHA的照片。

[0018] 图2为在实施例1至10中制备的PHA分散体的照片。

[0019] 图3为在对比实施例1至3中制备的PHA分散体的照片。

[0020] 图4显示了根据本发明的实施方案的可生物降解制品。

[0021] 图5显示了根据本发明的另一个实施方案的可生物降解制品。

[0022] [附图标记的说明]

[0023] 1:可生物降解颗粒

[0024] 100:基底

[0025] 200:可生物降解涂层。

具体实施方式

[0026] 下文将更详细地描述本发明。本发明不限于下文给出的公开内容,而是可以修改为各种形式,只要不改变本发明的主旨。

[0027] 在本说明书中,除非另有明确说明,否则当部件被称为“包括”元件时,其理解为可以包括其它元件,而不是排除其它元件。

[0028] 除非另有说明,否则本文使用的与组分的量、反应条件等相关的所有数值和表达式应理解为均通过术语“约”进行修饰。

[0029] 在本说明书中,在提及元件形成在另一个元件“上”或“下”时,其不仅意指一个元件直接地形成在另一个元件“上”或“下”,而且还意指一个元件间接地形成在另一个元件上或下,并且在其之间插入有其它元件。

[0030] 在本说明书中,术语第一、第二等用于描述各个组件。但是组件不应受到这些术语的限制。这些术语仅用于区分一个组件和另一个组件。

[0031] 在本说明书中,基于附图解释每个组件的“一侧”和“另一侧”或“上”和“下”的参考。这些术语仅用于区分组件,并且在实际应用中可以彼此互换。

[0032] 此外,出于描述的目的,所附附图中各个元件的尺寸可以被夸大地描绘,而不表示实际尺寸。此外,在说明书中,相同的附图标记表示相同的元件。

[0033] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体

[0034] 根据本发明的实施方案的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体包含聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒,其中所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

[0035] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的固体含量可以为10重量%至60重量%。例如,PHA分散体的固体含量可以为10重量%至60重量%,15重量%至55重量%,20重量%至55重量%,25重量%至50重量%,30重量%至45重量%或者35重量%至45重量%。

[0036] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的粘度可以为100mPa·s至1000mPa·s。例如,PHA分散体的粘度可以为100mPa·s至1000mPa·s,100mPa·s至900mPa·s,100mPa·s至650mPa·s,105mPa·s至500mPa·s,105mPa·s至400mPa·s,110mPa·s至350mPa·s或者115mPa·s至315mPa·s。

[0037] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的雾度可以为100%至400%。例如,PHA分散体的雾度可以为100%至400%,150%至380%,180%至360%,200%至350%,215%至345%,233%至338%,235%至335%或者236%至331%。

[0038] 此外,聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体可以具有40或更大的L*,小于0.44的a*和6或更小的b*。例如,PHA分散体的L*可以为40或更大,42或更大,45或更大,48或更大,40至60,42至58,45至55或者48至55,其a*可以为小于0.44,0.43或更小,0.42或更小,0.4或更小,0.01至小于0.44,0.05至0.42或者0.08至0.4,并且其b*可以为6或更小,5.8或更小,5.6或更小,3至6,3.3至5.8,3.5至5.6或者3.7至5.6。

[0039] L*、a*和b*为由国际照明委员会(CIE)建立的彩色坐标,其中颜色由L(亮度)、a(绿色至红色互补色)和b(黄色至蓝色互补色)表示。它们可以使用分光光度计CM-5(制造商:Konica Minolta)进行测量。

[0040] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的黄色指数(Y.I.)可以为5至20,其可以根据ASTME313标准进行测量。例如,PHA分散体的黄色指数(Y.I.)可以为5至20,6至18,7至15,9至13,9.1至12.99或者9.1至12.95。

[0041] 由于PHA分散体的雾度、颜色特性(例如L*、a*和b*)和黄色指数满足上述范围,因此其具有优异的颜色特性,并且可以提高防黄变效应。

[0042] 此外,聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的ζ电位可以为-10mV或更小。例如,PHA分散体的ζ电位可以为-10mV或更小,-15mV或更小,-20mV或更小,-25mV或更小或者-30mV或更小,并且可以为-150mV或更大,-125mV或更大,-100mV或更大或者-80mV或更大。由于PHA分散体的ζ电位满足上述范围,因此可以进一步提高PHA分散体内的颗粒间分散体稳定性和高含量PHA分散体的分散性。

[0043] ζ电位(或电动电位)表示围绕颗粒的离子的电荷与分散体的电荷之间的电位差。具体地,颗粒周围存在两种类型的液体层。它们是离子形成强边界的内部区域(斯特恩层:电子层)和离子结合相对较弱的外部区域(扩散层)。外部区域(扩散层)为在理论边界内离子和颗粒稳定存在的区域。例如,当颗粒移动时,内部区域中的离子在预定边界内移动。另一方面,预定边界外存在的离子独立地移动,如同巨大的分散剂,与颗粒无关。这一边界处的电位为ζ电位。

[0044] ζ电位可以通过ZetaPlusζ电位分析仪(制造商:Brookhaven Instruments)、Zeta Sizer(制造商:Melbourne Instrument)等进行测量,但不限于此。

[0045] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的pH可以为3至11或者4至10。

[0046] 此外,聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的透光率可以为10％至99％。例如,PHA分散体的透光率可以为由PHA分散体形成的可生物降解涂层的透光率,其可以为10％至99％,10％至90％,15％至95％,20％至90％或者25％至85％。

[0047] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)

[0048] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)具有与常规石油衍生的合成聚合物(例如聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)以及聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA))类似的物理性质,表现出完全的可生物降解性,并且具有优异的生物相容性。

[0049] 具体地,PHA是一种在微生物细胞中累积的天然热塑性聚酯聚合物。由于其是一种可生物降解的材料,因此其可以进行堆肥,并最终分解为二氧化碳、水和有机废物,而不会产生有毒废物。特别地,由于PHA即使在土壤和海洋中也是可生物降解的,因此包含PHA的分散体和使用所述分散体制备的可生物降解制品可以具有环境友好特性。因此,包含PHA的分散体和使用所述分散体制备的可生物降解制品的显著优势在于其可以用于各种领域中,因为其是可生物降解的并且对环境友好。

[0050] 由于根据本发明的实施方案的聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体包含聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒,因此可以提高可生物降解性,而不会损害机械性质。

[0051] PHA可以通过活细胞中的一个或多个单体重复单元的酶催化聚合而形成。

[0052] PHA可以为聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物(下文称为PHA共聚物),具体地为不同的重复单元随机分布在聚合物链中的共聚物。

[0053] 可以包含在PHA中的重复单元的示例包括2-羟基丁酸酯、乳酸、乙醇酸、3-羟基丁酸酯(下文称为3-HB)、3-羟基丙酸酯(下文称为3-HP)、3-羟基戊酸酯(下文称为3-HV)、3-羟基己酸酯(下文称为3-HH)、3-羟基庚酸酯(下文称为3-HHep)、3-羟基辛酸酯(下文称为3-HO)、3-羟基壬酸酯(下文称为3-HN)、3-羟基癸酸酯(下文称为3-HD)、3-羟基十二酸酯(下文称为3-HDd)、4-羟基丁酸酯(下文称为4-HB)、4-羟基戊酸酯(下文称为4-HV)、5-羟基戊酸酯(下文称为5-HV)以及6-羟基己酸酯(下文称为6-HH)。PHA可以包含一种或多种选自上述重复单元的重复单元。

[0054] 具体地,PHA可以包含一种或多种选自3-HB、4-HB、3-HP、3-HH、3-HV、4-HV、5-HV以及6-HH的重复单元。

[0055] 更具体地,PHA可以包含4-HB重复单元。也就是说,PHA可以为包含4-HB重复单元的PHA共聚物。

[0056] 此外,PHA可以包含同分异构体。例如,PHA可以包含结构异构体、对映异构物或几何异构体。具体地,PHA可以包含结构异构体。

[0057] 此外,PHA可以为PHA共聚物,所述PHA共聚物包含4-HB重复单元,并且还包含一种不同于4-HB重复单元的重复单元,或者包含两种、三种、四种、五种、六种或更多种彼此不同的重复单元。例如,PHA可以为聚-3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯(下文称为3HB-共-4HB)。

[0058] 根据本发明的实施方案,重要的是调节PHA共聚物中包含的4-HB重复单元的含量。

[0059] 具体地,为了实现本发明期望的物理性质,特别地,为了提高土壤和海洋中的可生物降解性并获得优异的分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能、耐水性、加工性和生

产率而不损害机械性质,调节PHA共聚物中包含的4-HB重复单元的含量是非常重要的。

[0060] 更具体地,基于PHA共聚物的总重量,PHA共聚物可以包含0.1重量%至60重量%的量的4-HB重复单元。例如,基于PHA共聚物的总重量,4-HB重复单元的含量可以为0.1重量%至60重量%,0.1重量%至55重量%,0.5重量%至60重量%,0.5重量%至55重量%,1重量%至60重量%,1重量%至55重量%,1重量%至50重量%,2重量%至55重量%,3重量%至55重量%,3重量%至50重量%,5重量%至55重量%,5重量%至50重量%,10重量%至55重量%,10重量%至50重量%,1重量%至40重量%,1重量%至30重量%,1重量%至29重量%,1重量%至25重量%,1重量%至24重量%,2重量%至20重量%,2重量%至23重量%,3重量%至20重量%,3重量%至15重量%,4重量%至18重量%,5重量%至15重量%,8重量%至12重量%,9重量%至12重量%,15重量%至55重量%,15重量%至50重量%,20重量%至55重量%,20重量%至50重量%,25重量%至55重量%,25重量%至50重量%,35重量%至60重量%,40重量%至55重量%或者45重量%至55重量%。

[0061] 由于4-HB重复单元的含量满足上述范围,因此可以提高土壤和海洋中的可生物降解性,并进一步提高诸如分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能、加工性和生产率的特性,而不损害机械性质。

[0062] 根据本发明的实施方案,PHA可以为结晶度能够调节的PHA共聚物。具体地,PHA包含一种或多种4-HB重复单元,并且可以控制4-HB重复单元的含量以调节PHA的结晶度。

[0063] 此外,PHA可以为聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物,所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)共聚物包含至少一种选自3-羟基丁酸酯(3-HB)、4-羟基丁酸酯(4-HB)、3-羟基丙酸酯(3-HP)、3-羟基己酸酯(3-HH)、3-羟基戊酸酯(3-HV)、4-羟基戊酸酯(4-HV)、5-羟基戊酸酯(5-HV)和6-羟基己酸酯(6-HH)的重复单元。

[0064] 具体地,PHA共聚物可以包含4-HB重复单元,并且还包含一种或多种选自3-HB重复单元、3-HP重复单元、3-HH重复单元、3-HV重复单元、4-HV重复单元、5-HV重复单元以及6-HH重复单元的重复单元。更具体地,PHA共聚物可以包含4-HB重复单元和3-HB重复单元。

[0065] 例如,基于PHA共聚物的总重量,PHA共聚物可以包含20重量%或更多,35重量%或更多,40重量%或更多,50重量%或更多,60重量%或更多,70重量%或更多或者75重量%或更多且99重量%或更少,98重量%或更少,97重量%或更少,96重量%或更少,95重量%或更少,93重量%或更少,91重量%或更少,90重量%或更少,80重量%或更少,70重量%或更少,60重量%或更少或者55重量%或更少的量的3-HB重复单元。

[0066] 能够调节结晶度的PHA可以为结晶度和无定形态随着其分子结构中的不规则性的增加而受到调节的PHA。具体地,可以调节单体的类型或比例或者同分异构体的类型或含量。

[0067] 根据本发明的实施方案,PHA可以包含具有不同结晶度的两种或更多种类型的PHA。具体地,PHA可以通过混合具有不同结晶度的两种或更多种类型的PHA来制备,以使4-HB重复单元的含量在特定范围内。

[0068] 具体地,PHA可以包含第一PHA,所述第一PHA为半结晶PHA。

[0069] 作为具有受控结晶度的半结晶PHA(下文称为scPHA),第一PHA可以包含0.1重量%至30重量%的量的4-HB重复单元。例如,第一PHA可以包含0.1重量%至30重量%,0.5重量%至30重量%,1重量%至30重量%,3重量%至30重量%,1重量%至28重量%,1重量%

至25重量%,1重量%至24重量%,1重量%至15重量%,2重量%至25重量%,3重量%至25重量%,3重量%至24重量%,5重量%至24重量%,7重量%至20重量%,10重量%至20重量%,15重量%至25重量%或者15重量%至24重量%的量的4-HB重复单元。

[0070] 第一PHA的玻璃化转变温度(Tg)可以为-30℃至80℃,-30℃至10℃,-25℃至5℃,-25℃至0℃,-20℃至0℃或者-15℃至0℃。第一PHA的结晶温度(Tc)可以为70℃至120℃,75℃至120℃或者75℃至115℃。第一PHA的熔融温度(Tm)可以为105℃至165℃,110℃至160℃,115℃至155℃或者120℃至150℃。

[0071] 第一PHA的重均分子量可以为10000g/mol至1200000g/mol,50000g/mol至1100000g/mol,100000g/mol至1000000g/mol,100000g/mol至900000g/mol,200000g/mol至800000g/mol,200000g/mol至600000g/mol或者200000g/mol至400000g/mol。

[0072] 此外,PHA可以包含第二PHA,所述第二PHA为具有受控结晶度的无定形PHA树脂。

[0073] 作为具有受控结晶度的无定形PHA(下文称为aPHA),第二PHA可以包含15重量%至60重量%,15重量%至55重量%,20重量%至55重量%,25重量%至55重量%,30重量%至55重量%,35重量%至55重量%,20重量%至50重量%,25重量%至50重量%,30重量%至50重量%,35重量%至50重量%或者20重量%至40重量%的量的4-HB重复单元。

[0074] 第二PHA的玻璃化转变温度(Tg)可以为-45℃至-10℃,-35℃至-15℃,-35℃至-20℃或者-30℃至-20℃。

[0075] 此外,第二PHA的结晶温度(Tc)不可测量,或者可以为60℃至120℃,60℃至110℃,70℃至120℃或者75℃至115℃。第二PHA的熔融温度(Tm)不可测量,或者可以为100℃至170℃,100℃至160℃,110℃至160℃或者120℃至150℃。

[0076] 第二PHA树脂的重均分子量可以为10000g/mol至1200000g/mol,10000g/mol至1000000g/mol,50000g/mol至1000000g/mol,200000g/mol至1200000g/mol,300000g/mol至1000000g/mol,100000g/mol至900000g/mol,500000g/mol至900000g/mol,200000g/mol至800000g/mol或者200000g/mol至400000g/mol。

[0077] 第一PHA和第二PHA可以根据4-HB重复单元的含量来区分,并且可以具有至少一种选自上述玻璃化转变温度(Tg)、结晶温度(Tc)和熔融温度(Tm)的特性。具体地,第一PHA和第二PHA可以根据4-HB重复单元的含量、玻璃化转变温度(Tg)、结晶温度(Tg)、熔融温度(Tm)等来区分。

[0078] 根据本发明的实施方案,PHA可以包含第一PHA,或者其可以包含第一PHA和第二PHA。

[0079] 具体地,由于PHA包含第一PHA(其为半结晶PHA)或者包含第一PHA(其为半结晶PHA)和第二PHA(其为无定形PHA),更具体地,由于第一PHA和第二PHA的含量能够调节,因此可以进一步提高分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能和加工性。

[0080] 此外,PHA的玻璃化转变温度(Tg)可以为-45℃至80℃,-35℃至80℃,-30℃至80℃,-25℃至75℃,-20℃至70℃,-35℃至5℃,-25℃至5℃,-35℃至0℃,-25℃至0℃,-30℃至-10℃,-35℃至-15℃,-35℃至-20℃,-20℃至0℃,-15℃至0℃或者-15℃至-5℃。

[0081] PHA的结晶温度(Tc)不可测量,或者可以为60℃至120℃,60℃至110℃,70℃至120℃,75℃至120℃,75℃至115℃,75℃至110℃或者90℃至110℃。

[0082] PHA的熔融温度(Tm)不可测量,或者可以为100℃至170℃,105℃至170℃,105℃至

165℃,110℃至160℃,115℃至155℃,110℃至150℃,120℃至150℃或者120℃至140℃。

[0083] 此外,PHA的重均分子量可以为10000g/mol至1200000g/mol。例如,PHA树脂的重均分子量可以为50000g/mol至1200000g/mol,100000g/mol至1200000g/mol,50000g/mol至1000000g/mol,100000g/mol至1000000g/mol,200000g/mol至1200000g/mol,250000g/mol至1150000g/mol,300000g/mol至1100000g/mol,350000g/mol至1000000g/mol,350000g/mol至950000g/mol,100000g/mol至900000g/mol,200000g/mol至800000g/mol,200000g/mol至700000g/mol,250000g/mol至650000g/mol,200000g/mol至400000g/mol,300000g/mol至800000g/mol,300000g/mol至600000g/mol,500000g/mol至1200000g/mol,500000g/mol至1000000g/mol,550000g/mol至1050000g/mol,550000g/mol至900000g/mol,600000g/mol至900000g/mol或者500000g/mol至900000g/mol。

[0084] PHA通过差式扫描量热计(DSC)测量的结晶度可以为90％或更小。例如,PHA的结晶度可以通过差式扫描量热计测量,并且可以为90％或更小,85％或更小,80％或更小,75％或更小或者70％或更小。

[0085] 根据本发明的实施方案,PHA分散体包含PHA颗粒。具体地,PHA分散体可以包含由PHA获得的PHA颗粒。

[0086] PHA颗粒的平均颗粒直径可以为0.5μm至5μm。例如,PHA颗粒的平均颗粒直径可以为0.5μm至5μm,0.5μm至4.5μm,0.7μm至4μm,1μm至3.5μm或者1.2μm至3.5μm。

[0087] 此外,PHA颗粒的颗粒尺寸偏差可以在±0.3μm内。例如,PHA颗粒的颗粒尺寸偏差可以在±0.2μm内,在±0.15μm内,在±0.1μm内或者在±0.05μm内。

[0088] 可以使用纳米粒度分析仪(例如Zetasizer Nano ZS)测量PHA颗粒的平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差。具体地,使用Zetasizer Nano ZS(制造商:Marven)在25℃的温度和175°的测量角度下通过动态光散射(DLS)对PHA颗粒进行平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差的测量。此处,将通过置信区间为0.5的多分散指数(PDI)得到的峰值作为颗粒尺寸。

[0089] PHA的多分散指数(PDI)可以小于3。例如,PHA的多分散指数可以为小于3,2.8或更小,2.5或更小,小于2.5,2.1或更小或者2或更小。

[0090] 由于PHA的平均颗粒直径、颗粒尺寸偏差和多分散指数满足上述范围,因此可以进一步提高分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能和加工性。

[0091] 此外,PHA可以通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎而获得,或者可以通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎而获得。具体地,由于PHA为在微生物细胞中累积的天然热塑性聚酯聚合物,并且具有相对较大的平均颗粒直径,因此其可以通过破碎方法获得,从而提高分散性、涂布性能和加工性。

[0092] 根据本发明的另一个实施方案,PHA分散体还可以包含可生物降解聚合物。

[0093] 具体地,可生物降解聚合物可以包括选自聚乳酸(PLA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、热塑性淀粉(TPS)、聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)以及聚已酸内酯(PCL)的至少一种。由于PHA分散体还包含可生物降解聚合物,因此其可能更有利于控制诸如机械性质的特性。

[0094] 根据本发明的另一个实施方案,PHA分散体可以包含表面活性剂。由于PHA分散体包含表面活性剂,因此可以进一步提高分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能和加

工性。

[0095] 具体地,表面活性剂可以为选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、磷酸类表面活性剂、脂肪酸类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂、氨基甲酸乙酯类表面活性剂、环氧类表面活性剂以及非离子表面活性剂的至少一种,或者为包含选自羧酸、胺、异氰酸酯及其衍生物的至少一种的聚合物表面活性剂。

[0096] 例如,表面活性剂可以为选自聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、甲基聚乙烯烷基醚、烷基苯磺酸盐、壬基酚醚硫酸盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸锂、磷酸烷基酯、甘油酯以及聚丙二醇酯的至少一种。

[0097] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,PHA分散体可以包含0.01重量%至10重量%的量的表面活性剂。例如,基于PHA分散体基于固体含量的总重量,表面活性剂的含量可以为0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.05重量%至5重量%,0.07重量%至3.5重量%,0.1重量%至5重量%,1重量%至5重量%,1.5重量%至5重量%,0.1重量%至2.5重量%或者0.01重量%至3重量%。

[0098] 尽管PHA分散体包含的表面活性剂的量少于常规PHA分散体,但是其具有优异的分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能和加工性。

[0099] PHA分散体还可以包含至少一种添加剂,所述添加剂选自流变改性剂、抗氧化剂、稳定剂、抗菌剂、消泡剂、防腐剂以及和pH调节剂。

[0100] 流变改性剂可以为选自树胶、粘土矿物、纤维素衍生物、纤维素类改性剂、丙烯酸类改性剂以及氨基甲酸乙酯类改性剂的至少一种。例如,流变改性剂可以为树胶、粘土矿物或纤维素类改性剂中的一种,或者可以为两种类型的混合物(例如树胶和粘土矿物或者树胶和纤维素类改性剂)。

[0101] 树胶可以为选自黄原胶、瓜尔胶、结冷胶、槐豆胶、阿拉伯胶、卡拉胶、卡拉亚胶、茄替胶、他拉胶、罗望子胶以及黄芪胶的至少一种。粘土矿物可以为选自膨润土、蒙脱石、醚土、蒙脱土、高岭石、绢云母以及伊利石的至少一种。

[0102] 纤维素衍生物可以为选自酪蛋白、酪蛋白酸钠以及海藻酸钠的至少一种。纤维素类改性剂可以为选自甲基纤维素、羟丙基纤维素以及甲基羟丙基纤维素的至少一种。

[0103] 此外,流变改性剂可以具有分支形状、线型形状、板状形状、不规则形状、球形形状或棒状形状。由于流变改性剂具有上述形状,因此可以进一步提高涂布性能、加工性和生产率。

[0104] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,流变改性剂可以以0.01重量%至20重量%,0.01重量%至15重量%,0.01重量%至12重量%,0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.01重量%至5重量%,0.01重量%至4重量%,0.01重量%至3重量%,0.02重量%至2重量%,0.02重量%至1.5重量%或者0.03重量%至1重量%的量使用。

[0105] 抗氧化剂是一种用于防止通过臭氧或氧气分解,防止在储存的过程中氧化和防止物理性质变差的添加剂。可以使用任何通常使用的抗氧化剂,只要不损害本发明的效果。

[0106] 具体地,抗氧化剂可以包括选自受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类(磷类)抗氧化剂的至少一种。

[0107] 例如,受阻酚类抗氧化剂可以包括例如选自4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基酚)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊

四醇酯以及3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的至少一种。

[0108] 此外,亚磷酸酯类(磷类)抗氧化剂可以包括例如选自三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸二硬脂基酯、[双(2,4-二叔丁基-5-甲基苯氧基)膦基]联苯以及N,N-双[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷-6-基]氧]乙基]乙胺的至少一种。

[0109] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,抗氧化剂可以以0.01重量%至20重量%,0.01重量%至15重量%,0.01重量%至12重量%,0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.01重量%至5重量%,0.2重量%至4.5重量%,0.2重量%至4重量%或者0.5重量%至3重量%的量使用。

[0110] 稳定剂是一种用于保护不受氧化和加热的影响并防止颜色变化的添加剂。可以使用任何通常使用的稳定剂作为稳定剂,只要不损害本发明的效果。

[0111] 具体地,稳定剂可以为选自磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、三甲基膦、磷酸以及亚磷酸的至少一种。

[0112] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,稳定剂可以以0.01重量%至20重量%,0.01重量%至15重量%,0.01重量%至12重量%,0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.01重量%至5重量%,0.2重量%至4.5重量%,0.2重量%至4重量%或者0.5重量%至3重量%的量使用。

[0113] 抗菌剂可以为选自有机酸、细菌素以及钙剂或胶体或者包含诸如银的元素的化合物的至少一种天然抗菌剂。抗菌剂可以为选自聚赖氨酸、苯并异噻唑啉酮、醋粉、壳寡糖、过氧化氢、乙二胺四乙酸、山梨酸钾、山梨酸、丙酸、丙酸钾、苯甲酸钠、1,2-己二醇以及1,2-辛二醇的至少一种。

[0114] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,抗菌剂可以以0.01重量%至5重量%,0.01重量%至3重量%,0.01重量%至1重量%,0.1重量%至1重量%,0.2重量%至1重量%或者0.3重量%至1重量%的量使用。

[0115] 此外,消泡剂是一种用于防止或减少起泡的添加剂。可以使用任何通常使用的消泡剂作为消泡剂,只要不损害本发明的效果。

[0116] 例如,消泡剂可以为选自醇类消泡剂、极性化合物类消泡剂、无机颗粒类消泡剂以及硅酮类消泡剂的至少一种,或者可以为选自乙醇、2-乙基己醇、聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷、硅酮糊状物、硅酮乳剂、硅酮处理粉末、氟硅酮、二硬脂酸、乙二醇以及天然蜡的至少一种。

[0117] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,消泡剂可以以0.0001重量%至5重量%,0.0001重量%至3重量%,0.0001重量%至1重量%,0.001重量%至1重量%或者0.001重量%至0.5重量%的量使用。

[0118] 此外,防腐剂可以为选自对羟基苯乙酮、积雪草提取物、1,2-己二醇以及1,3-丁二醇的至少一种天然防腐剂,或者可以为选自1,2-苯并异噻唑啉-3-酮和苯甲酸钾的至少一种防腐剂,但不限于此。

[0119] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,防腐剂可以以0.01重量%至20重量%,

0.01重量％至15重量％,0.01重量％至12重量％,0.01重量％至10重量％,0.01重量％至8重量％,0.01重量％至5重量％,0.2重量％至4.5重量％,0.2重量％至4重量％或者0.5重量％至3重量％的量使用。

[0120] 此外,pH调节剂表示添加至溶液中以调节pH的材料。其可以包括用于降低pH的pH降低剂和用于增加pH的pH增加剂。具体地,pH降低剂可以为强酸物质(例如硫酸和盐酸)或铵盐水溶液,并且pH增加剂可以为碱性物质(例如氨水、氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾)或乙酸盐水溶液,但不限于此。

[0121] 例如,pH增加剂可以为选自乙酸、乳酸、盐酸、磷酸、氢氧化钠、柠檬酸、苹果酸、富马酸、磷酸钾、碳酸氢钠以及磷酸钠的至少一种。

[0122] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,pH调节剂可以以0.01重量％至20重量％,0.01重量％至15重量％,0.01重量％至12重量％,0.01重量％至10重量％,0.01重量％至8重量％,0.01重量％至5重量％,0.2重量％至4.5重量％,0.2重量％至4重量％或者0.5重量％至3重量％的量使用。

[0123] 用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法

[0124] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法包括使用颗粒分散法、熔融分散法或者溶剂提取法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中,其中所分散的聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

[0125] 聚羟基脂肪酸酯(PHA)可以通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎而获得。供替选地,PHA可以通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎而获得。

[0126] 使用机械方法或物理方法的细胞破碎中破碎的PHA的平均颗粒直径大于使用非机械方法或化学方法的细胞破碎中破碎的PHA的平均颗粒直径;因此,分散性较差。然而,根据本发明的用于制备PHA分散体的方法可以具有优异的分散性,即使当使用机械方法或物理方法使细胞破碎时。

[0127] 此外,用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法可以使用选自搅拌器、均质机、高压均质机、微射流机以及胶体磨的至少一种装置进行,或者通过选自高剪切、超声发生器以及膜乳化的至少一种方法进行。

[0128] 颗粒分散法

[0129] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法可以包括(1-1)制备通过使用物理方法或化学方法的细胞破碎获得的聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(1-2)使用颗粒分散法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中。

[0130] 首先,可以制备通过使用物理方法或化学方法的细胞破碎获得的聚羟基脂肪酸酯(PHA)(步骤(1-1))。

[0131] 关于细胞破碎和PHA的细节如上所述。

[0132] 此外,在步骤(1-1)中制备的PHA可以为细颗粒形式。具体地,在步骤(1-1)中通过使用机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA可以为细颗粒形式的粉末。

[0133] 然后,可以使用颗粒分散法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中(步骤(1-2))。

[0134] 具体地,步骤(1-2)可以包括将表面活性剂添加到步骤(1-1)中制备的PHA中。例如,基于PHA分散体基于固体含量的总重量,步骤(1-2)可以包括添加0.01重量％至10重

量%,0.01重量%至8重量%,0.05重量%至5重量%,0.07重量%至3.5重量%,0.1重量%至5重量%,1重量%至5重量%,1.5重量%至5重量%,0.1重量%至2.5重量%或者0.01重量%至3重量%的量的表面活性剂。

[0135] 表面活性剂可以为选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、磷酸类表面活性剂、脂肪酸类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂、氨基甲酸乙酯类表面活性剂、环氧类表面活性剂以及非离子表面活性剂的至少一种,或者为包含选自羧酸、胺、异氰酸酯及其衍生物的至少一种的聚合物表面活性剂。

[0136] 例如,表面活性剂可以为选自聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、甲基聚乙烯烷基醚、烷基苯磺酸盐、壬基酚醚硫酸盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸锂、磷酸烷基酯、甘油酯以及聚丙二醇酯的至少一种。在颗粒分散法中,聚乙烯醇表面活性剂可以是优选的,因为其具有高溶解性,具有快反应速率,可以减少危害性,并且可以提高生产率和加工性,但不限于此。

[0137] 此外,分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%的速率下高速分散处理20分钟至60分钟来进行。例如,分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下高速分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0138] 供替选地,分散步骤可以通过在20Hz或更大的能量水平下超声处理1小时或更短时间来进行。例如,分散步骤可以通过在20Hz或更大,25Hz或更大,30Hz或更大,40Hz或更大或者50Hz或更大的能量水平下超声处理1小时或更短时间,55分钟或更短时间,50分钟更短时间或45分钟或更短时间或者5分钟或更长时间,10分钟或更长时间,15分钟或更长时间或者20分钟或更长时间来进行。

[0139] 由于分散步骤在上述条件下进行,因此可以进一步提高分散性、分散体稳定性、储存稳定性、涂布性能和加工性。

[0140] 根据本发明的另一个实施方案,分散步骤可以包括进行第一分散处理和进行第二分散处理。

[0141] 具体地,分散步骤可以通过过滤、洗涤以及已经经受第一分散处理的第一水分散体的第二分散处理来进行。

[0142] 更具体地,在分散步骤中,在步骤(1-1)中通过使用物理方法的细胞破碎获得的PHA、PHA与表面活性剂的混合物或者PHA、表面活性剂与溶剂的混合物可以经受第一分散处理,以产生第一水分散体,并且可以对第一水分散体进行过滤和洗涤,并向其另外添加溶剂,并且进行第二分散处理,以制备PHA分散体。

[0143] 过滤步骤可以使用过滤介质(例如纸张、编织物、非纺织物、筛网、聚合物膜或者楔形丝线)进行,并且可以使用吸滤器、压滤器、膜分离器、真空过滤器、减压真空过滤器、工业压滤机、管压机、平板压力机、表式压力机、压带机、螺旋压力机、盘式压力机、加压功能压力机或者离心机进行。

[0144] 洗涤步骤可以使用溶剂进行。具体地,洗涤步骤中使用的溶剂可以为水、蒸馏水或亲水性溶剂,或者为水、蒸馏水和亲水性溶剂的混合物。例如,亲水性溶剂可以为选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、1-乙基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、正己醇以及环己醇的至少一种。

[0145] 此外,添加到已过滤和洗涤的第一水分散体中的溶剂可以为水、蒸馏水或者亲水性溶剂。例如,添加到第一水分散体中的溶剂可以与洗涤步骤中使用的溶剂相同。

[0146] 第一分散步骤和第二分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%的速率下分散处理20分钟至60分钟来进行。例如,第一分散步骤和第二分散步骤可以各自通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0147] 此外,分散步骤可以通过分散通过使用化学方法的细胞破碎获得的PHA来进行。具体地,在分散步骤中,在步骤(1-1)中通过使用化学方法的细胞破碎获得的PHA、PHA与表面活性剂的混合物或者PHA、表面活性剂与溶剂的混合物可以经受分散处理,以制备PHA分散体。

[0148] 更具体地,由于使用机械方法或物理方法的细胞破碎中破碎的PHA的平均颗粒直径大于使用非机械方法或化学方法的细胞破碎中破碎的PHA的平均颗粒直径,从而导致分散性较差,因此可以优选进一步进行过滤、洗涤和第二分散处理。然而,由于在步骤(1-1)中通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA的平均颗粒直径相对较小,从而导致分散性较好,因此可以任选地进行过滤、洗涤和第二分散步骤。

[0149] 熔融分散法

[0150] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法可以包括(2-1)制备聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(2-2)使用熔融分散法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中。

[0151] 首先,可以制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)(步骤(2-1))。

[0152] 关于PHA的细节如上文所述。

[0153] 在熔融分散法中,不同于颗粒分散法,在步骤(2-1)中制备的PHA可以不是通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA。具体地,由于熔融分散法包含熔融PHA,因此即使使用通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎获得的PHA以使平均颗粒直径相对大于通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA的平均颗粒直径,也可以进一步提高分散性。

[0154] 例如,即使在步骤(2-1)中通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎获得的PHA为具有较大平均颗粒直径的形式(例如颗粒或丸粒),也可以进一步提高分散性。

[0155] 然后,可以使用熔融分散法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中(步骤(2-2))。

[0156] 具体地,分散步骤包括熔融聚羟基脂肪酸酯(PHA),混合经熔融的聚羟基脂肪酸酯与表面活性剂,以及在高压下将其分散在溶剂中。

[0157] 更具体地,可以熔融在步骤(2-1)中制备的PHA,熔体或熔体与表面活性剂的混合物可以经受第一分散处理,以制备第一水分散体,并且第一水分散体可以在高压下在溶剂中经受第二分散处理,以制备PHA分散体。

[0158] 熔融步骤可以在100℃至220℃下进行。例如,熔融步骤可以在100℃至220℃,110℃至200℃,120℃至170℃或者130℃至160℃下进行。

[0159] 此外,基于PHA分散体基于固体含量的总重量,与熔体混合的表面活性剂的含量可以为0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.05重量%至5重量%,0.07重量%至

3.5重量%,0.1重量%至5重量%,1重量%至5重量%,1.5重量%至5重量%,0.1重量%至2.5重量%或者0.01重量%至3重量%。

[0160] 具体地,表面活性剂可以为选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、磷酸类表面活性剂、脂肪酸类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂、氨基甲酸乙酯类表面活性剂、环氧类表面活性剂以及非离子表面活性剂的至少一种,或者为包含选自羧酸、胺、异氰酸酯及其衍生物的至少一种的聚合物表面活性剂。

[0161] 例如,表面活性剂可以为选自聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、甲基聚乙烯烷基醚、烷基苯磺酸盐、壬基酚醚硫酸盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸锂、磷酸烷基酯、甘油酯以及聚丙二醇酯的至少一种。在熔融分散法中,十二烷基苯磺酸钠表面活性剂可以是优选的,因为其可以形成有效的核-壳并将ζ电位控制在期望的范围内,但不限于此。

[0162] 第一分散处理可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%的速率下分散处理20分钟至60分钟来进行。例如,第一分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0163] 此外,高压下的第二分散处理可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%的速率下高压分散处理20分钟至60分钟来进行。例如,高压下的第二分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下高压分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0164] 在高压下的第二分散处理中使用的溶剂可以为水、蒸馏水或者亲水性溶剂。具体地,溶剂可以为水、蒸馏水或亲水性溶剂,或者为水、蒸馏水和亲水性溶剂的混合物。例如,亲水性溶剂可以为选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、1-乙基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、正己醇以及环己醇的至少一种。

[0165] 溶剂提取法

[0166] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体的方法可以包括(3-1)制备聚羟基脂肪酸酯(PHA),和(3-2)使用溶剂提取法将所述聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中。

[0167] 首先,可以制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)(步骤(3-1))。

[0168] 关于PHA的细节如上文所述。

[0169] 在溶剂提取法中,不同于颗粒分散法,在步骤(3-1)中制备的PHA可以不是通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA。具体地,由于溶剂提取法包括混合PHA与特定第一溶剂以制备第一溶液,因此即使使用通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎获得的PHA以使平均颗粒直径相对大于通过使用非机械方法或化学方法的细胞破碎获得的PHA的平均颗粒直径,也可以进一步提高分散性。

[0170] 例如,即使在步骤(3-1)中通过使用机械方法或物理方法的细胞破碎获得的PHA为具有较大平均颗粒直径的形式(例如颗粒或丸粒),也可以进一步提高分散性。

[0171] 然后,可以使用溶剂提取法将聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散在溶剂中(步骤(3-2))。

[0172] 具体地,分散步骤可以包括混合聚羟基脂肪酸酯(PHA)与第一溶剂以制备第一溶液,混合表面活性剂与第二溶剂以制备第二溶液,混合第一溶液与第二溶液,以及对混合物进行超声分散处理。

[0173] 第一溶剂可以为选自氯仿、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸乙酯、异丁酸异丁酯、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、甲基乙基酮、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯以及丙酮的至少一种。

[0174] 由于使用具有高PHA溶解性的溶剂作为第一溶剂,因此可以提高分散性。氯仿可以是优选的,因为其具有高PHA溶解性,但不限于此。

[0175] 在第一溶液的制备步骤中,第一溶剂与PHA的重量比可以为1:9,1.5:8.5,2:8或者3:7。

[0176] 第二溶剂可以为水、蒸馏水或者亲水性溶剂。具体地,溶剂可以为水、蒸馏水或亲水性溶剂,或者为水、蒸馏水和亲水性溶剂的混合物。例如,亲水性溶剂可以为选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、1-乙基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、正己醇以及环己醇的至少一种。

[0177] 基于PHA分散体基于固体含量的总重量,在第二溶液的制备步骤中混合的表面活性剂的含量可以为0.01重量%至10重量%,0.01重量%至8重量%,0.05重量%至5重量%,0.07重量%至3.5重量%,0.1重量%至5重量%,1重量%至5重量%,1.5重量%至5重量%,0.1重量%至2.5重量%或者0.01重量%至3重量%。

[0178] 具体地,表面活性剂可以为选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、磷酸类表面活性剂、脂肪酸类表面活性剂、丙烯酸类表面活性剂、氨基甲酸乙酯类表面活性剂、环氧类表面活性剂以及非离子表面活性剂的至少一种,或者为包含选自羧酸、胺、异氰酸酯及其衍生物的至少一种的聚合物表面活性剂。

[0179] 例如,表面活性剂可以为选自聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、甲基聚乙烯烷基醚、烷基苯磺酸盐、壬基酚醚硫酸盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸锂、磷酸烷基酯、甘油酯以及聚丙二醇酯的至少一种。在溶剂提取法中,聚乙烯醇表面活性剂可以是优选的,因为其与第二溶剂(特别是水或蒸馏水)具有快速且高的溶解性,以提高可混性,但不限于此。

[0180] 此外,制备第二溶液的步骤可以进一步包括分散处理步骤。例如,分散步骤可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0181] 然后,第一溶液和第二溶液的混合溶液可以在20Hz或更大的能量水平下进行超声分散处理1小时或更短时间。例如,超声分散处理可以通过在20Hz或更大,25Hz或更大,30Hz或更大,40Hz或更大或者50Hz或更大的能量水平下超声处理1小时或更短时间,55分钟或更短时间,50分钟更短时间或45分钟或更短时间或者5分钟或更长时间,10分钟或更长时间,15分钟或更长时间或者20分钟或更长时间来进行。

[0182] 此外,在超声分散处理步骤之后,可以另外进行在减压下蒸馏第一溶液和第二溶液的混合溶液的步骤。例如,可以在60℃或更低温度,50℃或更低温度或者40℃或更低温度

下使用减压蒸馏从混合溶液中除去残留溶剂。

[0183] 此外,在超声分散处理步骤之后,可以另外进行过滤、洗涤和再分散第一溶液和第二溶液的混合溶液的步骤。具体地,在过滤和洗涤已通过减压蒸馏除去残留溶剂的混合物之后,可以另外进行对其再分散的步骤。

[0184] 过滤步骤可以使用过滤介质(例如纸张、编织物、非纺织物、筛网、聚合物膜或者楔形丝线)进行,并且可以使用吸滤器、压滤器、膜分离器、真空过滤器、减压真空过滤器、工业压滤机、管压机、平板压力机、表式压力机、压带机、螺旋压力机、盘式压力机、加压功能压力机或者离心机进行。

[0185] 洗涤步骤和分散步骤可以使用第二溶剂进行。具体地,洗涤步骤中使用的溶剂可以为水、蒸馏水或亲水性溶剂,或者为水、蒸馏水和亲水性溶剂的混合物。

[0186] 此外,再分散可以通过使用均质机在最大每分钟转数(rpm)的60%至80%,65%至75%或者60%至70%的速率下分散处理20分钟至60分钟,25分钟至55分钟,25分钟至45分钟或者25分钟至40分钟来进行。

[0187] 用于制备可生物降解制品的方法

[0188] 根据本发明的另一个实施方案的用于制备可生物降解制品的方法包括制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体,和由聚羟基脂肪酸酯(PHA)分散体形成可生物降解涂层。

[0189] 关于PHA分散体的制备的细节如上文所述。

[0190] 然后,使用PHA分散体在基底的一侧上形成可生物降解涂层。

[0191] 根据本发明的实施方案,形成可生物降解涂层的步骤可以通过将PHA分散体施加到基底上并干燥来进行。

[0192] 基底没有限制,只要其可以在基底的表面上形成可生物降解涂层。例如,基底可以为选自纸张、牛皮纸、织物、非纺织物、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚酯薄膜(例如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己二酸丁二醇酯(PBA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)和聚丁二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBST))以及聚酰亚胺(PI)薄膜的至少一种。

[0193] 具体地,从提高基底的涂布性能的角度来看,基底可以优选地为单一材料的基底。基底可以为纸张、牛皮纸、织物或非纺织物,但不限于此。此外,当基底包括纸张或牛皮纸时,其可能更有利于提供环境友好型包装材料,因为纸张比其它塑料材料具有更好的可生物降解性。

[0194] 基底的厚度可以为20μm或更大。例如,基底的厚度可以为20μm或更大,50μm或更大,70μm或更大,100μm或更大,130μm或更大,150μm或更大,200μm或更大,300μm或更大或者500μm或更大。

[0195] 此外,基底的基重可以为30g/m^2至500g/m^2。例如,当基底为纸张、牛皮纸、机织物、针织物或非纺织物时,基底的基重可以为30g/m^2至500g/m^2,30g/m^2至350g/m^2,30g/m^2至200g/m^2,50g/m^2至200g/m^2,80g/m^2至200g/m^2,100g/m^2至200g/m^2,130g/m^2至190g/m^2,150g/m^2至185g/m^2或者120g/m^2至320g/m^2。

[0196] 同时,阻隔层可以布置在基底的至少一侧上。环境友好型阻隔薄膜可以涂覆在基底的表面上,以具有水分和/或氧气阻隔性质,或者可以进一步形成具有抗静电性质或粘合性质的功能性涂层。功能性涂层可以包括底漆涂层和粘合涂层,所述底漆涂层和粘合涂层可以具有通常使用的材料和物理性质,只要其不损害本发明期望的效果。

[0197] 此外,PHA分散体可以以5g/m^2至100g/m^2的涂布量施加在基底上。例如,涂布量可以为5g/m^2至100g/m^2,5g/m^2至85g/m^2,5g/m^2至70g/m^2,8g/m^2至60g/m^2,9g/m^2至50g/m^2或者10g/m^2至40g/m^2。由于涂布量满足上述范围,因此可以进一步提高涂布性能、生产率和加工性。

[0198] 此外,涂布可以进行一次,以形成单个涂层,或者可以进行两次或更多次,以形成多个涂层。根据涂层的期望数量,涂布量可以在上述范围内进行调整。具体地,涂布量可以为施加至多个涂层的总量。

[0199] 在将PHA分散体施加到基底上之后,其可以在100℃至200℃下干燥5秒至30分钟。例如,干燥可以在100℃至200℃,110℃至185℃,120℃至180℃或者130℃至175℃下进行5秒至30分钟,10秒至25分钟,20秒至20分钟,30秒至15分钟或者40秒至10分钟。

[0200] 可以进行可生物降解涂层的形成而没有特别限制,只要其是本领域中通常使用的涂布方法。例如,可生物降解涂层的形成可以通过凹面涂布、条缝涂布、刮刀涂布、喷涂、棒式涂布、旋涂或者在线涂布进行,但不限于此。

[0201] 可生物降解制品

[0202] 根据本发明的另一个实施方案的可生物降解制品包括基底和可生物降解涂层,其中所述可生物降解涂层包含聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒,经分散的聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒的平均颗粒直径为0.5μm至5μm,并且颗粒尺寸偏差在±0.3μm内。

[0203] 图4显示了根据本发明的实施方案的可生物降解制品。图5显示了根据本发明的另一个实施方案的可生物降解制品。

[0204] 具体地,图4示出了可生物降解制品(1),其中可生物降解涂层(200)形成在基底(100)的一侧上。图5示出了可生物降解制品(1),其中可生物降解涂层(200)形成在基底(100)的两侧上。

[0205] 由于可生物降解制品在基底的一侧或两侧上包括可生物降解涂层,并且可生物降解涂层包含具有0.5μm至5μm的平均颗粒直径和在±0.3μm内的颗粒尺寸偏差的PHA颗粒,因此其由于具有优异的可生物降解性和生物相容性而对环境友好,并且具有优异的分散性、涂布性能、生产率和加工性。

[0206] 关于基底的细节如上文所述。

[0207] 此外,可生物降解涂层的厚度可以为5μm至50μm,5μm至40μm或者6μm至30μm,但不限于此。

[0208] 包括可生物降解涂层的可生物降解制品可以为包装材料、纸板盒、购物袋、一次性餐具、包装容器或者纸吸管,但不限于此。

[0209] 进行本发明的实施方案

[0210] 下文将参考以下实施例更详细地描述本发明。然而,以下实施例旨在说明本发明,并且实施例的范围不仅限于此。

[0211] [实施例]

[0212] PHA分散体的制备

[0213] <颗粒分散法>

[0214] 实施例1

[0215] (1)PHA的制备

[0216] 制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)粉末(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量%,重均分

子量(Mw):800000g/mol,多分散指数(PDI):2.0,制造商:CJ)。PHA粉末通过使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)进行物理粉碎而获得。

[0217] (2)PHA分散体的制备

[0218] 向1升的玻璃烧杯中加入30重量份的PHA粉末、20重量份的作为表面活性剂的浓度为10%的聚乙烯醇(PVA,制造商:Kuraray,水解速率:80%)和50重量份的蒸馏水(DI水),使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的70%的速度下对其进行第一分散处理30分钟,以制备第一水分散体。

[0219] 然后,使用压滤机过滤第一水分散体,用水洗涤,另外加入蒸馏水,并使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)在水性体系中进行第二分散处理,以制备固体含量为40重量%的PHA分散体。

[0220] 实施例2

[0221] 以与实施例1相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于,在步骤(1)中,制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)粉末(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量%,重均分子量(Mw):380000g/mol,多分散指数(PDI):1.9,制造商:CJ)。

[0222] 实施例3

[0223] (1)PHA的制备

[0224] 制备固体含量为5重量%的聚羟基脂肪酸酯(PHA)(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量%,重均分子量(Mw):800000g/mol,多分散指数(PDI):1.9,制造商:CJ)。PHA通过使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)进行物理粉碎而获得。

[0225] (2)PHA分散体的制备

[0226] 向1升的玻璃烧杯中加入600重量份的PHA和20重量份的作为表面活性剂的浓度为10%的聚乙烯醇(PVA,制造商:Kuraray,水解速率:80%),使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的70%的速度下对其进行第一分散处理30分钟,以制备第一水分散体。

[0227] 然后,使用压滤机过滤第一水分散体,用水洗涤,另外加入蒸馏水,并使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)在水性体系中进行第二分散处理,以制备固体含量为40重量%的PHA分散体。

[0228] 实施例4

[0229] 以与实施例3相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于,在步骤(1)中,制备固体含量为10重量%的聚羟基脂肪酸酯(PHA)(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量%,重均分子量(Mw):900000g/mol,多分散指数(PDI):1.6,制造商:CJ),并且在步骤(2)中,使用400重量份的PHA。

[0230] 实施例5

[0231] (1)PHA的制备

[0232] 制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)粉末(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量%,重均分子量(Mw):600000g/mol,多分散指数(PDI):1.92,制造商:CJ)。PHA粉末通过使用十二烷基苯磺酸钠进行化学破碎而获得。

[0233] (2)PHA分散体的制备

[0234] 向1升的玻璃烧杯中加入40重量份的PHA粉末、1重量份的作为表面活性剂的浓度为10％的聚乙烯醇(PVA,制造商:Kuraray,水解速率:80％)和60重量份的蒸馏水(DI水),使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的70％的速度下对其进行第一分散处理30分钟,以制备第一水分散体。

[0235] 然后,使用压滤机过滤第一水分散体,用水洗涤,另外加入蒸馏水,并使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)在水性体系中进行第二分散处理,以制备固体含量为40.1重量％的PHA分散体。

[0236] 实施例6

[0237] 使用在实施例5的步骤(1)中制备的PHA粉末以与实施例1相同的方式制备PHA分散体。

[0238] 实施例7

[0239] 以与实施例3相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于,在步骤(1)中,制备固体含量为10重量％的聚羟基脂肪酸酯(PHA)(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量％,重均分子量(Mw):600000g/mol,多分散指数(PDI):1.92,制造商:CJ)。

[0240] <熔融分散法>

[0241] 实施例8

[0242] (1)PHA的制备

[0243] 制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)颗粒(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量％,重均分子量(Mw):800000g/mol,多分散指数(PDI):1.9,制造商:CJ)。PHA颗粒通过使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)进行物理粉碎而获得。

[0244] (2)PHA分散体的制备

[0245] 在170℃下熔融30重量份的PHA颗粒,然后与2重量份的十二烷基苯磺酸钠(SDS)混合,并使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的70％的速度下对其进行第一分散处理30分钟,以制备第一水分散体。

[0246] 然后,使用高压均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Premix,最大每分钟转数:8000rpm)在溶剂中对第一水分散体进行第二高压分散处理30分钟,以制备固体含量为40重量％的PHA分散体。

[0247] <溶剂提取法>

[0248] 实施例9

[0249] (1)PHA和第一溶液的制备

[0250] 制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)丸粒(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:10重量％,重均分子量(Mw):800000g/mol,多分散指数(PDI):2.0,制造商:CJ)。PHA丸粒通过使用均质机(产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix)进行物理粉碎而获得。

[0251] 此外,将10重量份的PHA丸粒与90重量份的氯仿混合,以制备第一溶液。

[0252] (2)第二溶液的制备

[0253] 向1升的玻璃烧杯中加入20重量份的作为表面活性剂的浓度为2％的聚乙烯醇(PVA,制造商:Kuraray,水解速率:80％),随后加入作为第二溶剂的蒸馏水,并使用均质机

(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的10％的速度下对其进行分散处理5分钟,以制备第二溶液。

[0254] (3)PHA分散体的制备

[0255] 在35Hz或更大的能量水平下对第一溶液和第二溶液的混合溶液进行超声分散处理30分钟。

[0256] 在40℃下使用真空蒸馏器(产品名称:N-21000,制造商:Eyela)从经受超声分散处理的混合溶液中除去残留溶剂,然后使用压滤机过滤,用水洗涤,然后再分散在水体系中,以制备固体含量为40重量％的PHA分散体。

[0257] 实施例10

[0258] 以与实施例9相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于,在步骤(1)中,制备聚羟基脂肪酸酯(PHA)丸粒(4-羟基丁酸酯(4-HB)的含量:50重量％,重均分子量(Mw):900000g/mol,多分散指数(PDI):1.6,制造商:CJ)。

[0259] 对比实施例1

[0260] (1)PHA的制备

[0261] 制备与实施例1的步骤(1)中相同的PHA粉末。

[0262] (2)PHA分散体的制备

[0263] 向1升的玻璃烧杯中加入30重量份的PHA粉末和70重量份的蒸馏水(DI水),并使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的70％的速度下对其进行第一分散处理30分钟,以制备固体含量为30重量％的PHA分散体。

[0264] 对比实施例2

[0265] 以与实施例5相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于在步骤(2)中不加入表面活性剂。

[0266] 对比实施例3

[0267] 使用与实施例10的步骤(1)中相同的PHA丸粒以与对比实施例1的步骤(2)相同的方式制备PHA分散体。

[0268] 对比实施例4

[0269] 以与实施例1相同的方式制备PHA分散体,不同之处在于,在步骤(2)中,使用均质机(线速度:1250cm/sec,产品名称:Homomixer Mark II,制造商:Primix,最大每分钟转数:12000rpm)在最大每分钟转数的40％的速度下进行分散处理30分钟。

[0270] [测试实施例]

[0271] 测试实施例1:雾度

[0272] 使用雾度计(CM-5,由Konica Minolta制造)测量实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体各自的雾度。

[0273] 测试实施例2:颜色

[0274] 使用分光光度计CM-5(制造商:Konica Minolta)测量实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体各自的颜色特性L*、a*和b*。

[0275] 测试实施例3:黄色指数(Y.I.)

[0276] 根据ASTM E313使用分光光度计CM-5(制造商:Konica Minolta)测量实施例1至10

和对比实施例1至4的PHA分散体各自的黄色指数。

[0277] 测试实施例4:ζ电位

[0278] 使用ZetaPlusζ电位分析仪(制造商:Brookhaven Instruments)测量实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体各自的ζ电位。

[0279] 测试实施例5:平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差

[0280] 使用Zetasizer Nano ZS(制造商:Marven)在25℃的温度和175°的测量角度下通过动态光散射(DLS)测量实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体各自包含的PHA颗粒的平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差。此处,将通过置信区间为0.5的多分散指数(PDI)得到的峰值作为颗粒尺寸。

[0281] 测试实施例6:分散体稳定性

[0282] 将实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体分别放置在试管中,并在50℃下放置2周。然后,根据以下评价标准对其分散体稳定性进行视觉评价。

[0283] ◎:未发生相分离,也未发生沉淀

[0284] ○:发生轻度相分离,而未发生沉淀

[0285] Δ:发生部分相分离和沉淀

[0286] ×:发生显著相分离和沉淀

[0287] 测试实施例7:粘度

[0288] 使用粘度计(制造商:Brookfield)测量实施例1至10和对比实施例1至4的PHA分散体各自的粘度,所述粘度计在约23℃下在12rpm的剪切速率下使用剪切应力测量粘度。

[0289] [表1]

[0290]

	雾度(%)	L*	a*	b*	Y.I.	ζ电位(mV)	平均颗粒直径(μm)	颗粒尺寸偏差(μm)
实施例1	305	48.86	0.34	4.53	11.57	-56.1	2.75	±0.3
实施例2	236	51.97	0.33	3.72	9.10	-62.4	2.83	±0.3

[0291]

实施例 3	313	48.17	0.33	4.60	11.83	-56.6	2.73	±0.3
实施例 4	331	54.41	0.12	5.52	12.92	-52.9	1.21	±0.3
实施例 5	304	50.78	0.09	4.89	11.94	-98.7	2.32	±0.3
实施例 6	298	48.32	0.09	4.49	11.54	-88.1	2.38	±0.3
实施例 7	275	49.70	0.14	4.25	10.70	-93.1	2.52	±0.3
实施例 8	325	54.69	0.11	5.46	12.72	-63.5	2.13	±0.3
实施例 9	305	48.13	0.38	4.44	11.45	-58.5	3.17	±0.3
实施例 10	288	49.84	0.40	4.34	10.91	-64.2	3.42	±0.3
对比实施例 1	232	47.30	0.44	5.43	10.22	-24.6	80.22	±0.3
对比实施例 2	256	48.20	0.11	4.12	9.90	-35.3	3.21	±30
对比实施例 3	-	-	-	-	-	-	-	-
对比实施例 4	282	49.2	0.12	4.52	10.02	-53.2	5.12	±2

[0292] [表2]

[0293]

	分散体稳定性	粘度(mPa·s)
实施例1	◎	260
实施例2	◎	280
实施例3	◎	190
实施例4	◎	250
实施例5	◎	310
实施例6	◎	270
实施例7	◎	150
实施例8	○	120
实施例9	○	180
实施例10	○	200
对比实施例1	Δ	310
对比实施例2	×	不可测量
对比实施例3	×	不可测量
对比实施例4	Δ	320

[0294] 从上表1和表2可以看出,与对比实施例1至4的分散体相比,实施例1至10的PHA分散体具有非常优异的分散性和加工性。

[0295] 具体地,由于实施例1至10的PHA分散体通过根据本发明的实施方案的颗粒分散法、熔融分散法或溶剂提取法制备,因此PHA分散体中包含的PHA颗粒的平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差满足特定范围,并且其ζ电位、分散体稳定性和粘度满足期望范围,从而导致优

异的分散性和加工性。

[0296] 相反地,在对比实施例1至4的PHA分散体中,其中包含的PHA颗粒的平均颗粒直径和颗粒尺寸偏差不满足特定范围,并且其ζ电位、分散体稳定性和粘度不满足期望范围,从而导致较差的分散性、分散体稳定性和加工性。特别地,在对比实施例3中,PHA完全不溶解也不分散。

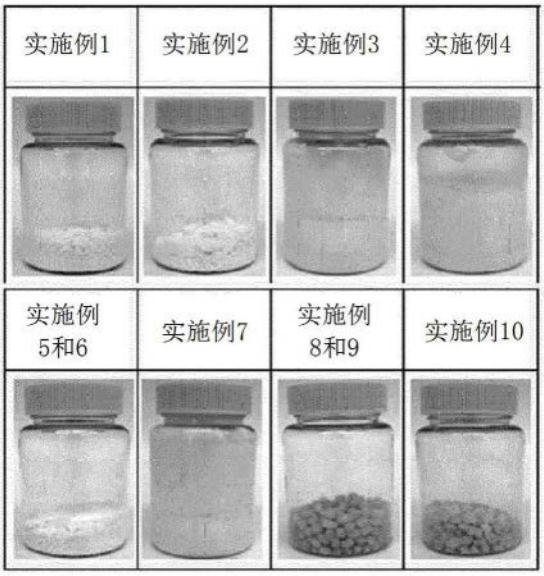

实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
实施例5和6
实施例7
实施例8和9
实施例10

图1

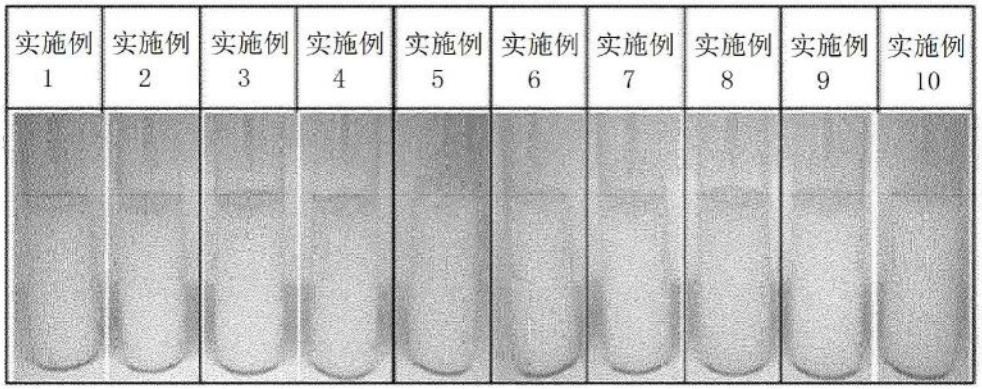

实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
实施例5
实施例6
实施例7
实施例8
实施例9
实施例10

图2

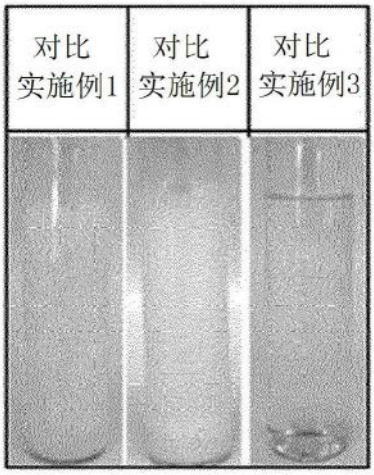


图3

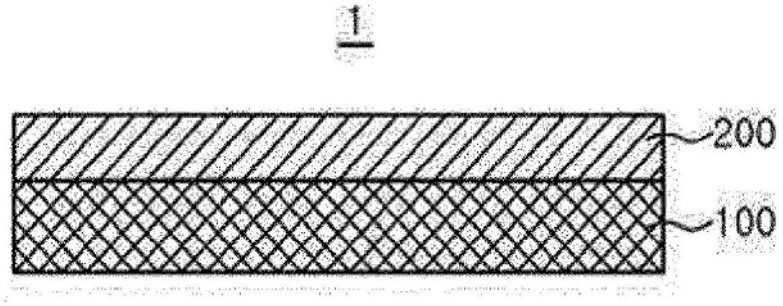


图4

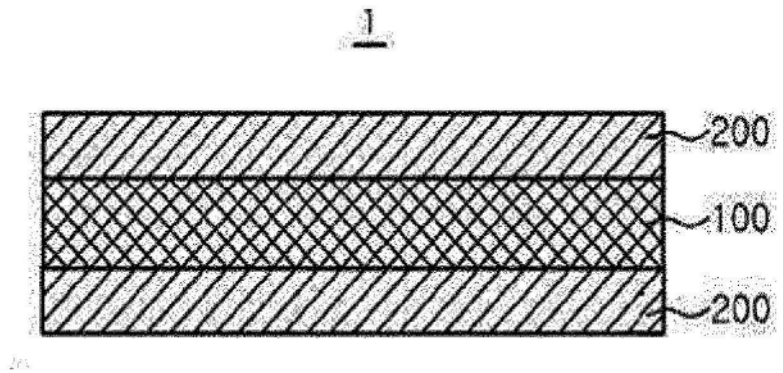


图5