



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101970547 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 09

(21) 申请号 200880125622. X

008J 5/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 25

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/ES2008/000038 2008. 01. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/092825 ES 2009. 07. 30

(71) 申请人 马尔科·保罗·阿拉

地址 西班牙巴塞罗那

申请人 帕特里齐亚·玛丽娜·阿拉

(72) 发明人 P·阿拉 S·菲奥里

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红 周承泽

(51) Int. Cl.

008J 3/18 (2006. 01)

008G 63/06 (2006. 01)

008L 67/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

乳酸聚合物的塑化方法

(57) 摘要

一种乳酸聚合物塑化方法, 其特征在于包括研磨乳酸聚合物、将该磨细的固态乳酸聚合物与乳酸低聚物混合物相混合、使该混合物承受 150℃到 200℃的温度和 1. 4 巴到 4 巴之间的压力、在从乳酸低聚物与乳酸聚合物进入接触状态的时刻起不足 30 分钟的时间内形成该混合物。

1. 一种乳酸聚合物塑化方法,其特征在于包括:
 - a) 磨细乳酸聚合物,
 - b) 将磨细的固态乳酸聚合物与乳酸低聚物混合物相混合,
 - c) 使该混合物接受 150-200℃的温度和 1.4-4 巴的压力,
 - d) 在乳酸低聚物与乳酸聚合物接触之后不足 30 分钟的时间内,组合成混合物。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,对聚合的固态乳酸聚合物进行研磨,直至粒径小于 5 毫米。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法包括在 b) 混合阶段使用乳酸低聚物,该低聚物具有游离羟基和羧基官能团端基。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法包括在 b) 混合阶段使用乳酸低聚物,该低聚物具有其游离羟基和羧基官能团端基中的至少一个。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述方法包括在进行阶段 b) 的混合之前,用单醇或多醇对将用于所述混合物的乳酸的羧基官能团端基进行酯化。
6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,在乳酸羧基端基酯化中使用的单醇或多醇具有 2-18 个碳原子。
7. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述方法包括在进行阶段 b) 的混合之前,用酸对将用于所述混合物的乳酸的羟基端基进行酯化。
8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,在乳酸羟基端基酯化中使用的酸具有 2-18 个碳原子。
9. 如以上权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,用于塑化的乳酸低聚物的平均分子量为 200-2000。
10. 如以上权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述乳酸低聚物占混合物总重量的重量比例小于或等于 45%。
11. 如以上权利要求 1 所述的方法,其特征在于,通过注射、挤出、压延、模塑或本领域提供的任何其他方法的机械方法,进行混合物的组合。

乳酸聚合物的塑化方法

[0001] 发明目的

[0002] 一种用乳酸低聚物的混合物生产塑化乳酸聚合物的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 从再生来源取得的所谓的生物高分子材料构成了新一代的高分子材料,其两个主要特性必然是:a) 石油衍生物并非其组成部分,和 b) 其并无像用所述石油衍生物所制造的塑料那样造成的环境影响。理想的生物高分子材料在自然界中容易降解,之后其成份将重新进入我们这个星球的食物链。

[0005] 本领域的现状是能够生产出某些可以投入商业应用的生物高分子材料,但是,由于这类材料的必然特征,仍然有其它的商业应用必须使用石油衍生物。

[0006] 生物高分子的一个示例是通过 2- 羟基 - 丙酸 (乳酸) 单体的聚合反应所获得的生物高分子,其中的单体在工业上是从诸如残留在糖厂的糖蜜废物中的葡萄糖等某些工业废弃产物通过热嗜淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus thermoamylovorans*) 的发酵来获得的。乳酸是最经济的生物单体,例如在工业上可以在作为催化剂的硫酸存在情况下进行聚合作用。

[0007] 乳酸聚合物 (下称聚乳酸,简称 PLA) 的自然分解速度与普通的植物材料等量齐观,在有些情况下是非常迅速的。在这个过程中,诸如湿度或者自然界中业已存在的某些细菌等因素在发挥作用。另一方面,PLA 的机械特征与用石油生产的一些热塑性材料具有可比性,比如聚乙烯或聚氯乙烯。

[0008] 纯的 PLA 通常结晶度相对较高,这使其具有高脆性。因此,生产挠性 PLA 薄膜就需要增塑剂。但是,目前在制造聚乙烯或聚氯乙烯薄膜中使用的某些类型的丙烯酸聚己二酸酯或特定类型的聚乙二醇的二酯类的增塑剂与 PLA 的兼容性受到限制,而且当聚合物是 PLA 时增塑剂的生态降解缓慢即成为一个缺点。这些情况的组合意味着塑料业现在无法向食品业提供薄的、挠性聚乙酸酯薄膜。

[0009] 发明详述

[0010] 本发明的目的是通过以下步骤或阶段解决当前在生产容易生态降解的 PLA 挠性薄膜时的问题:

[0011] a) 磨细乳酸聚合物材料,

[0012] b) 将磨细的固态乳酸聚合物与乳酸低聚物混合物相混合。

[0013] c) 使该混合物接受 150-200℃ 的温度和 1.4-4 巴的压力。

[0014] d) 在乳酸低聚物与乳酸聚合物接触之后不足 30 分钟的时间内,

[0015] 组合成混合物。

[0016] 低聚物混合物 (下称 OLA) 可以具有羧基或者同样地具有最终的游离羟基,或者其中任意一个可以通过酯化封端,或者两者均可以酯化。

[0017] 增塑剂的功能包括提供低分子量链,其与最终聚合物的链混合时将阻止大分子链交联导致最终产品刚性升高。在本发明中,PLA 的机械性能,譬如最终产品的挠性,取决于添加的低聚物的量以及低聚物的物理化学特性,例如分子量的分布或者 OLA 最终官能团的可能的酯化剂。

[0018] 带有游离官能团的 OLA 不会明显地进入 OLA 链中形成其一个组成部分,因为在混合物阶段或者在之后的固态阶段低聚物与聚合物之间的反应可能性很小,以致于在用 OLA 塑化的 PLA 的有效寿命期间这种反应都并无显现。

[0019] 对于用不同 OLA 塑化的不同 PLA,扭力曲线(表示产品增塑力的曲线)与用诸如聚己二酸酯或己二酸二-2-乙基己醇酯等其它增塑剂的 PLA 所获得的曲线非常相似。

[0020] 对这些 PLA+OLA 薄膜进行的量热差示扫描研究表明:

[0021] 1. 薄膜的透明度和高度均匀性意味着 PLA 与 OLA 之间恰当的相互作用。

[0022] 2. 玻璃化转变温度 T_g ,在非晶态或半晶态聚合物中表示从“固体”向“粘性流体”变化,在 OLA 量增加时该温度降低,这符合常规,因此,塑化的提高始终意味着所述 T_g 的下降。该项实验证实,OLA 未结合进 PLA 中。

[0023] 3. 含 20% 的 OLA 的薄膜其 T_g 值仍然适合其商业应用。

[0024] 曾将用 OLA 塑化的 PLA 薄膜的挠性与用市场上品名为 Glyplast 206/3(下称 G206/3)的聚己二酸酯塑化的 PLA 薄膜进行比较。通过测定抗牵引性以及断裂前伸长百分率进行这次比较。为此,遵循的是 UNE-53100-85(ISO 1628-2:1999)标准,使用了一台 Instron 实验机。在这些比较分析中,使用的是平均分子量为 997 的 OLA。

[0025] 用 OLA 塑化的 PLA 薄膜的抗拉性值的变化方式与 PLA 薄膜中同样 G206/3 浓度间隔所获得的相似;

[0026]

薄膜	抗牵引性(单位:Mpa)
PLA+OLA 10%	34,9±1,3
PLA+OLA 20%	12,6±1,2
PLA+G206/310%	18,9±2,5
PLA+G206/320%	16,5±1,9

[0027] 在用 OLA 塑化时,PLA 的断裂前伸长能力具有优势地大于用相同百分数的 G206/3 塑化的 PLA 的断裂前伸长能力;

[0028]

薄膜	断裂前伸长%
PLA+OLA 20%	329,1±47
PLA+G206/320%	254,9±29,9

[0029] 使用共聚焦激光显微镜和扫描电子显微,对有不同比例 OLA 的样品均匀性及其透明性进行评价。所考察的薄膜中无一出现均匀性问题,而同时观察到极高的透明性。这两种特性用肉眼能简便观察。

[0030] 用于本发明的低聚物最佳平均分子量是大于 200 而不超过 2000。在这个总的区间内,为薄膜所需的特征是那些将能确定在塑化中使用的 OLA 的物理化学性质的特征。

[0031] 所获得的挠性 PLA 薄膜,除了提供在食品业的显著优势之外,还显示出类似于聚氯乙烯挠性薄膜或聚乙烯挠性薄膜的机械特征,但在同等条件下,具有可以与软的植物组织相同的或者更高的速度降解的生态优势。

[0032] 结合实施例就更容易理解包括权利要求在内的本发明的这些季其它特性。

[0033] 本发明的优选实施方式

[0034] 所获得的乳酸低聚物混合物具有封端的羧基,具有良好的塑化性质,实现本发明的目的效果,方法是在催化剂如甲磺酸(methasulphonic acid)或硫酸和有 2-18 个碳原子的醇的存在下在加热乳酸的高浓度水溶液获得,所述醇例如丁醇、1- 壬醇、或乙二醇或聚乙二醇。

[0035] 由乳酸低聚物制备挠性聚乳酸薄膜可以采用任何制备这类挠性薄膜的常规生产工艺进行,一如聚合物是另一种高分子,比如聚氯乙烯或聚乙烯的情况。此类工艺包括使 PLA 和 OLA 的混合物承受适当的压力、温度和机械加工,例如在挤出机和层叠机中。

[0036] 实施例 1- 生产封端乳酸低聚物。

[0037] 将下列物质装入氮气氛下的 2 千克容量的反应器中:

[0038] • 500 克 85% 的乳酸水溶液

[0039] • 200 克比例约为 1 : 1 的市售 1- 辛醇和 1- 癸醇的混合物。

[0040] • 2.0 克硫酸

[0041] 混合物在搅拌下加热到 150°C。

[0042] 1. 在开始的 2 小时中,将初始存在的水以及在酯化反应中形成的水通过常压蒸馏进行分离。

[0043] 2. 在接下来的 7 小时反应中,通过逐步提高真空度,即从 600 毫巴开始,于 80 毫巴结束,进行水的蒸馏。

[0044] 3. 在接下来的 6 小时的蒸馏中,真空度达到能使水喷射的最大值。

[0045] 反应时间共计 15 小时。获得 480 克低聚物混合物,密度 1.1 克 / 厘米³,酸度指数是 1.48 毫克 KOH/ 克产物,25°C 的影式粘度(cinematicviscosity)为 279 厘沱,动态粘度为 307 厘泊。平均分子量 = 400。

[0046] 实施例 2. - 生产封端乳酸低聚物。

[0047] 将下列成份装入氮气氛下的 2 千克容量的反应器中:

[0048] • 650 克 85% 的乳酸水溶液

[0049] • 260 克比例约为 1 : 1 的市售 1- 庚醇和 1- 壬醇的混合物。

[0050] • 2.7 克硫酸

[0051] 混合物在搅拌下加热到 150°C。

[0052] 1. 在开始的 1.5 小时中,将初始存在的水以及在酯化反应中形成的水通过常压蒸馏进行分离。收集到 160 克水。

[0053] 2. 在接下来的 9 小时反应中,通过逐步提高真空度,即从 600 毫巴开始,于 40 毫巴结束,进行水的蒸馏。

[0054] 3. 在接下来的 1 小时的蒸馏中,真空度达到能使水泵出的最大值。

[0055] 反应时间共计 11.5 小时。获得 594 克低聚物混合物,密度 1.05 克 / 厘米³,酸度指数是 1.9 毫克 KOH/ 克产物,25℃的影式粘度 (cinematic viscosity) 为 279 厘沱,动态粘度为 170 厘泊。平均分子量 = 293。

[0056] 实施例 3 :- 生产封端乳酸低聚物。

[0057] 将下列物质装入氮气氛下的 2 千克容量的反应器中 :

[0058] • 650 克 85% 的乳酸水溶液

[0059] • 200 克比例约为 1 : 1 的市售 1- 庚醇和 1- 壬醇的混合物。

[0060] • 2.6 克硫酸

[0061] 混合物在搅拌下加热到 150℃。

[0062] 1. 在开始的 3.5 小时中,将初始存在的水以及在酯化反应中形成的水通过常压蒸馏进行分离。

[0063] 2. 在接下来的 8 小时的反应中,通过逐步提高真空度,即从 600 毫巴开始,于 40 毫巴结束,进行水的蒸馏。

[0064] 3. 在接下来的 4 个小时的蒸馏中,真空度达到能使水泵出的最大值。

[0065] 反应时间共计 15.5 小时。获得 585 克低聚物混合物,密度 1.1 克 / 厘米³,酸度指数是 2.5 毫克 KOH/ 克产物,25℃的影式粘度 (cinematic viscosity) 为 1104 厘沱,动态粘度为 1214 厘泊。平均分子量 = 400。

[0066] 实施例 4 :- 生产封端乳酸均低聚物。

[0067] 将下列物质装入氮气氛下的 2 千克容量的反应器中 :

[0068] • 1800 克 85% 的乳酸水溶液

[0069] • 2.8 克硫酸

[0070] 混合物初始在搅拌下加热到 120℃。

[0071] 1. 在 2 个小时中,将初始存在的水以及在酯化反应中形成的水通过常压蒸馏进行分离。

[0072] 2. 在接下来的 4 小时反应中,温度逐渐升高到 130℃,同时在初始 600 毫巴真空度下蒸馏水,然后逐步提高到 30 毫巴下蒸馏水。至此,反应混合物的组成是分子量分布极窄的低聚物的混合物,这从实用性目的出发是一种“均 - 低聚物”。该混合物粘度太难以处理。4 个小时后,添加 377 克 1- 丁醇。1- 丁醇将对均低聚物 (homo-oligomer) 的羧基端基封端,将使反应混合物的粘度急剧下降。反应温度降至 115℃。

[0073] 3. 在接下来的 2 小时反应中,将蒸馏的 1- 丁醇置换。一旦时间段结束,1- 丁醇即不再循环使用。

[0074] 4. 再过 1 个小时之后 (反应时间总计 9 小时),另添加 40 克 1- 丁醇。

[0075] 5. 反应在相同条件下继续再进行 4 个小时 (反应时间总计 13 小时),之后释放真空,反应温度升高到 130℃。

[0076] 6. 半个小时之后,向反应介质中另添加 40 克 1- 丁醇,在 130℃ 的相同的反应条件下继续反应,并常压蒸馏 3.5 个小时。反应时间共计 17 小时。获得 1500 克均低聚物,密度 1.06 克 / 厘米³,酸度指数是 5 毫克 KOH/ 克产物,25℃的影式粘度 (cinematic viscosity) 为 28 厘沱,动态粘度为 29 厘泊。平均分子量 = 450。

[0077] 注 :

[0078] 如果不是向反应介质中添加醇,而是添加有机酸或有机酸的衍生物,譬如乙醇,将对低聚物的羟基端基封端。

[0079] 如果向具有酯化了的羧基端基的低聚物的反应介质中添加适当的酸,比如乙醇,而介质保持在合适的条件下,例如大气压和 130℃ 的温度,同时将形成的游离乙酸蒸馏出去,就将获得有两种酯化基团末端的 OLA。依据此项选择,连接在 OLA 上的羧基基团可以有 2-18 个碳原子。

[0080] 如果不像在实施例 4 中那样向反应介质中添加一点醇,获得的 OLA 具有游离端基。

[0081] 实施例 5. - 利用乳酸低聚物生产塑化聚乙酸酯挠性薄膜。

[0082] 研磨 PLA 直至其粒径小于 0.25 毫米。将磨细的材料在 5℃ 保存在 50% 湿度的气氛中。

[0083] 在工业用“混合”设备中,通过双螺杆挤出压机按照上一段落制备 85 千克磨细 PLA 和 15 千克 OLA 的均质混合物,呈糊状,初始温度是 170℃,转速 50rpm,加工时间 8 分钟。

[0084] 接下来,将 80 千克依据上一段落制备的混合物引入工业型挤出和层叠机,使材料承受 180℃ 的温度和 2.5 巴的辊压。获得 726 米² 厚度为 0.1 毫米的均匀挠性薄膜。