



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105814110 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201480063401.X

(22)申请日 2014.10.24

(30)优先权数据

13193671.8 2013.11.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/072832 2014.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/074827 DE 2015.05.28

(71)申请人 伍德依文达菲瑟有限责任公司

地址 德国,柏林

申请人 蒂森克虏伯股份公司

(72)发明人 R·哈根 U·米尔鲍尔 C·佩茨

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 唐瑞庭

(51)Int.Cl.

C08G 63/08(2006.01)

C08G 63/78(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

权利要求书5页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

用于制备可结晶聚乳酸混合物的方法和装置以及聚乳酸混合物

(57)摘要

本发明涉及从乳酸出发制备可结晶聚乳酸混合物的可连续或分批进行的方法。该方法包括使乳酸缩聚从而提供低聚物,使低聚物解聚从而提供粗丙交酯,纯化粗丙交酯从而提供纯丙交酯,其中纯化包括分馏成富含左旋丙交酯和富含右旋丙交酯的部分和富含内消旋丙交酯的部分,然后对获得的丙交酯部分进行分别的开环聚合。然后混合通过开环聚合产生的单独的聚乳酸批料或流。基于所使用的乳酸,根据本发明的方法实现出色的产率。本发明同样涉及进行上述方法的装置和聚乳酸混合物。

1. 一种用于制备可结晶聚乳酸混合物(PLA)的方法,其中

a)使乳酸缩聚从而提供低聚物,

b)使低聚物解聚从而提供粗丙交酯,

c)纯化粗丙交酯从而提供纯丙交酯,其中同时进行分离从而形成具有至多6重量%的右旋乳酸单元含量的富含左旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯含量的富含内消旋丙交酯的部分,或者形成具有至多6重量%的左旋乳酸单元含量的富含右旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯含量的富含内消旋丙交酯的部分,

d)进行富含内消旋丙交酯的部分的分别的开环聚合从而提供富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),并且进行富含左旋丙交酯的部分或富含右旋丙交酯的部分的分别的开环聚合从而分别提供富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或提供富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),和

e)通过混合至少一部分富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或至少一部分富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)从而产生聚乳酸混合物(PLA)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,进行混合使得在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)的情况下,所得聚乳酸混合物(PLA)中的右旋乳酸单元的平均含量在6重量%和30重量%之间,优选在6重量%和20重量%之间,并且在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的情况下,所得聚乳酸混合物(PLA)中的左旋乳酸单元的平均含量在6重量%和30重量%之间,优选在6重量%和20重量%之间。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,富含左旋丙交酯的部分被纯化至0重量%至6重量%的右旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含左旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)具有0重量%至6重量%的右旋乳酸单元含量,

或富含右旋丙交酯的部分被纯化至0重量%至6重量%的左旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含右旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PDLA)具有0至6重量%的左旋乳酸单元含量,

和/或富含内消旋丙交酯的部分被纯化至15重量%至100重量%,优选50重量%至100重量%的内消旋丙交酯含量和/或由其产生的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)具有15重量%至100重量%,优选50重量%至100重量%的源自内消旋丙交酯的含量。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,富含左旋丙交酯的部分被纯化至94重量%至100重量%的左旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含左旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)具有94重量%至100重量%的左旋乳酸单元含量,

或富含右旋丙交酯的部分被纯化至94重量%至100重量%的右旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含右旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)具有94重量%至100重量%的右旋乳酸单元含量。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,为了产生聚乳酸混合物(PLA),混合1至50重量份,优选1至30重量份的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和99至50重量份,优选99至70重量份的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物

(PLLA),或99至50重量份,优选99至70重量份的富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在纯化步骤c)中a)富含内消旋丙交酯的部分被纯化至至多20mmol/kg,优选至多10mmol/kg,优选至多5mmol/kg,特别优选至多3mmol/kg的羧基含量,和/或

b)富含左旋丙交酯的部分或富含右旋丙交酯的部分被纯化至至多10mmol/kg,优选至多5mmol/kg的羧基含量。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,

a)在富含内消旋丙交酯的部分的开环聚合中,产生具有0.80至1.80的固有粘度的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),和/或

b)在富含左旋丙交酯的部分或富含右旋丙交酯的部分的开环聚合中,产生具有1.0至2.0的固有粘度的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)之前、过程中和/或之后

a)加入稳定剂和/或添加剂,

b)脱单体,

c)冷却和/或造粒,和/或

d)在具有搅拌结晶区域、干燥区域和管束冷凝器的塔式干燥器中进行结晶、干燥和冷却。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所使用的乳酸具有至少95%,优选至少99%的异构纯度。

10.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,紧接着通过开环聚合分别制备之后,至少一部分富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)至少:

a)稳定化并且以熔融状态混合在一起,或

b)分别地稳定化并且脱单体,然后以熔融状态混合,和/或

c)分别地造粒并且混合从而提供颗粒混合物。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,将以熔融形式产生的混合物进一步直接加工或将颗粒混合物进一步直接或分别地加工,从而特别提供模制品,例如纤维、薄膜或成型制品。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,基于所使用的乳酸,聚乳酸混合物(PLA)的摩尔产率为至少95%。

13.一种用于制备聚乳酸混合物(PLA)的装置,包括:

a)至少一个用于通过缩聚产生乳酸低聚物的缩聚反应器(105a、105b),

b)位于至少一个缩聚反应器(105a、105b)下游的至少一个用于通过乳酸低聚物的解聚产生粗丙交酯的装置(106),

c)位于至少一个用于产生粗丙交酯的装置(106)下游的至少一个用于纯化粗丙交酯从

而提供纯丙交酯的装置(108),所述装置(108)能够将粗丙交酯分离成具有至多6重量%的右旋乳酸单元含量的富含左旋丙交酯的部分(120)和具有至少15重量%的内消旋丙交酯的富含内消旋丙交酯的部分(119),或分离成具有至多6重量%的左旋乳酸单元的富含右旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯的富含内消旋丙交酯的部分,

d)位于至少一个用于纯化粗丙交酯的装置(108)下游的至少两个分别的聚合反应器(109、109a、110、110a),其中在至少一个第一聚合反应器(109、109a)中,进行富含左旋丙交酯或富含右旋丙交酯的部分(119)的开环聚合,从而提供富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或提供富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),并且在至少一个第二聚合反应器(110、110a)中,进行富含内消旋丙交酯的部分(120)的开环聚合,从而提供富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),和

e)位于聚合反应器(109、109a、110、110a)下游的至少一个用于混合至少一部分富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或至少一部分富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的装置(112、112a、112b、124)。

14. 根据前一权利要求所述的装置,其特征在于,用于纯化粗丙交酯的装置(108)包括用于富含内消旋丙交酯的部分(119)的额外纯化装置(121),优选精馏塔或隔壁塔。

15. 根据权利要求12或13任一项所述的装置,其特征在于,用于纯化粗丙交酯的装置(108)为具有至少两个侧馏分(119、120)的隔壁塔和/或用于从熔体或溶液中再结晶丙交酯的装置。

16. 根据权利要求12至14中任一项所述的装置,其特征在于,用于混合的装置(112、112a、112b、124)为用于熔体流的静态混合器和/或颗粒混合器(124)。

17. 根据权利要求12至15中任一项所述的装置,其特征在于,在聚合反应器下游,下游连接至少一个用于稳定剂和/或添加剂的进料装置(122)、至少一个脱单体装置(111、111a、111b)、至少一个造粒装置(113、113a、113b)、至少一个结晶装置(114、114a)和/或至少一个干燥装置(115、115a、115b)。

18. 根据权利要求12至16中任一项所述的装置,其特征在于,在至少一个第一聚合反应器(109、109a)和至少一个第二聚合反应器(110、110a)的下游是:

a)使用静态混合器元件(112、112a、112b)产生的至少部分的各个聚丙交酯流的组合以及在静态混合器元件(112、112a、112b)上游加入稳定剂和/或添加剂的任选的可能性(122),或

b)在每种情况下分别的加入稳定剂和/或添加剂的可能性(122),之后是在每种情况下的分别的脱单体装置(111、111a、111b),和/或

c)在每种情况下的分别的造粒装置(113、113a、113b)以及颗粒混合器(124)。

19. 根据权利要求12至17中任一项所述的装置,其特征在于,将用于由颗粒产生熔体的装置(126)连接至颗粒混合器(124)优选挤出机,以及用于加工熔体的装置(113d、114d、115d、128),特别是造粒装置(113d)、结晶装置(114d)、干燥装置(115d)和/或用于制备模制品的装置(128)。

20. 聚乳酸混合物(PLA),所述聚乳酸混合物(PLA)具有:

a)在70重量%和94重量%之间,优选在80重量%和94重量%之间的左旋乳酸单元平均

含量和在6重量%和30重量%之间,优选6重量%至20重量%的右旋乳酸单元平均含量,或
b)在70重量%和94重量%之间,优选在80重量%和94重量%之间的右旋乳酸单元平均含量和在6重量%和30重量%之间,优选6重量%至20重量%的左旋乳酸单元平均含量,
其特征就在于,至少60MPa的抗张强度和至少5.0%的断裂伸长,其中即使在90%相对湿度的潮湿空气中,这些值在40℃的温度下维持至少30天。

21. 根据前一权利要求所述的聚乳酸混合物(PLA),其特征就在于如下含量:

a) 1至50重量份,优选1至30重量份的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),所述富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)具有15重量%至100重量%,优选50重量%至100重量%的源自内消旋丙交酯单元的含量,

和

b) 99至50重量份,优选99至70重量份的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),所述富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)具有0重量%至6重量%的右旋乳酸单元含量,所述富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)具有0重量%至6重量%的左旋乳酸单元含量,

其中在不加入成核剂和结晶促进剂的情况下,混合物的结晶度最多比纯的经聚合和经结晶的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的结晶度低10%,所述富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)具有0重量%至6重量%的右旋乳酸单元含量,所述富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)具有0重量%至6重量%的左旋乳酸单元含量。

22. 根据前两个权利要求中任一项所述的聚乳酸混合物(PLA),所述聚乳酸混合物(PLA)为富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的均匀混合物或该混合物的颗粒的形式。

23. 聚乳酸混合物(PLA),所述聚乳酸混合物(PLA)具有:

a) 在70重量%和94重量%之间,优选在80重量%和94重量%之间的左旋乳酸单元平均含量和在6重量%和30重量%之间,优选6重量%至20重量%的右旋乳酸单元平均含量,或

b) 在70重量%和94重量%之间,优选在80重量%和94重量%之间的右旋乳酸单元平均含量和在6重量%和30重量%之间,优选6重量%至20重量%的左旋乳酸单元平均含量,

具有如下优选含量:

c) 1至50重量份,优选1至30重量份的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),所述富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)具有15重量%至100重量%,优选50重量%至100重量%的源自内消旋丙交酯单元的含量,

和

d) 99至50重量份,优选99至70重量份的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),所述富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)具有0重量%至6重量%的右旋乳酸单元含量,所述富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)具有0重量%至6重量%的左旋乳酸单元含量,

所述聚乳酸混合物(PLA)为富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)的颗粒和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物

(PDLA)的颗粒的混合物的形式。

用于制备可结晶聚乳酸混合物的方法和装置以及聚乳酸混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及从乳酸出发制备可结晶聚乳酸混合物的可行的连续或分批方法。在此,使乳酸缩聚从而提供低聚物,使低聚物解聚从而提供粗丙交酯,纯化粗丙交酯从而提供纯丙交酯,其中在纯化中进行分馏从而形成富含左旋丙交酯或富含右旋丙交酯的部分以及富含内消旋丙交酯的部分,然后进行所得丙交酯部分的分别的开环聚合。之后,混合通过开环聚合产生的单独的聚乳酸批料或流。基于所使用的乳酸,根据本发明的方法获得出色的产率。本发明还涉及进行上述方法的装置和聚乳酸混合物。

背景技术

[0002] 在用于制备聚乳酸(PLA)的大规模生产方法中,包含内消旋丙交酯的副产物通常通过用水水解反向转化成乳酸并且用于除了制备PLA之外的其它目的。这些用途的示例为制备用于溶剂的乳酸酯和制备用于饲料和防腐剂的乳酸的碱金属和碱土金属的盐。

[0003] 对于PLA方法,这些用途代表了产率的损失。在大多数情况下,上述用途具有比PLA更低的价值。这些产物也可以通过品质更低的乳酸获得,所述品质更低的乳酸相比于用于制备PLA的乳酸在纯度方面具有明显更低的要求。此外,该程序需要处理、包装和运输方面的额外工作。

[0004] 从技术和经济角度考虑,因此希望将包含内消旋丙交酯的副产物也转化成技术上可用的PLA并且因此避免损失。

[0005] 已知使内消旋丙交酯聚合成聚-右旋左旋-乳酸(PDLLA)的方法。在该情况下形成无定形(即不可结晶类型)的PLA,所述PLA在玻璃化转变点下已经转化成熔体。该点在某种程度上取决于用于聚合的内消旋丙交酯的右旋丙交酯含量,但是低于60°C并且因此明显低于半结晶类型的PLA的熔点(135至180°C)。无定形类型的PDLLA对于水解的稳定性较低,并且其机械性质例如强度、弹性模量和抗冲击性明显低于在聚合物链中具有0-6%的右旋乳酸单元比例的可结晶类型的聚左旋乳酸(PLLA)。它们大多为用于非常有限的应用领域的特级产品,因此需求量较低,例如医学。

[0006] 造成的结果是内消旋丙交酯或具有相对高的内消旋丙交酯比例的丙交酯混合物必须经受比左旋丙交酯更昂贵的纯化。此外聚合中仅获得较低的摩尔质量,因此以不希望的方式出现黄化至褐化。因此使内消旋丙交酯或富含内消旋丙交酯的混合物聚合的方法尚未被描述成改进用于制备PLA的大规模生产方法中的总产率的手段。

[0007] 通过W0 88/10260(Böhringer Ingelheim)已知聚内消旋丙交酯以及包含内消旋丙交酯单元的共聚物。聚合使用通过内消旋丙交酯和右旋,左旋-丙交酯的混合物的精馏制得的熔点高于48°C的特别纯的内消旋丙交酯。在该情况下,右旋,左旋-丙交酯是指右旋丙交酯和左旋丙交酯以1:1比例的混合物。该文献不包括混合该聚合物与PLLA或聚右旋乳酸的信息,也不包括所述混合物的性质的信息。

[0008] EP 1 577 346A1(Mitsubishi Plastics Inc.)描述了基本无定形PLA和结晶PLA

的混合物,其中混合比例为10至200质量份的结晶PLA/100质量份的无定形PLA(对应于无定形PLA的33.3%至90.9%的比例)。在该情况下,无定形PLA中的左旋乳酸单元与右旋乳酸单元的比例在92:8和8:92之间(右旋比例在8和92%之间),结晶PLA中的左旋乳酸单元与右旋乳酸单元的比例不小于94:6(94%左旋)并且不大于6:94(6%左旋)。

发明内容

[0009] 在该基础上,本发明的目的是提供PLA混合物,所述PLA混合物在热成型过程中显示良好的可模制性并且因此保持足够的抗冲击性和热稳定性。混合物显示出结晶PLA的高的抗冲击性和热稳定性。无定形PLA赋予混合物柔性并且因此改进热成型过程中的可模制性。

[0010] 此外,本发明的目的是提供将原材料乳酸几乎完全转化成可市售PLA的方法。

[0011] 本发明的另一个目的是提供PLA,所述PLA可以合并并在制备过程中由左旋乳酸产生的内消旋丙交酯和右旋丙交酯的副产物,保持可结晶并且保持对于技术应用来说重要的性质。

[0012] 通过根据权利要求1的方法并且通过具有专利权利要求12的特征的装置实现该目的。专利权利要求19涉及可通过根据本发明的方法制得的聚乳酸混合物。各个从属权利要求是有利的实施方案。

[0013] 本发明因此涉及一种用于制备可结晶聚乳酸混合物(PLA)的方法,其中

[0014] a)使乳酸缩聚从而提供低聚物,

[0015] b)使低聚物解聚从而提供粗丙交酯,

[0016] c)纯化粗丙交酯从而提供纯丙交酯,其中同时进行分离从而提供具有至多6重量%的右旋乳酸单元含量的富含左旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯含量的富含内消旋丙交酯的部分,或者形成具有至多6重量%的左旋乳酸单元含量的富含右旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯含量的富含内消旋丙交酯的部分,

[0017] d)进行富含内消旋丙交酯的部分的分别的开环聚合从而提供富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),并且进行富含左旋丙交酯或富含右旋丙交酯的部分的分别的开环聚合从而分别形成富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),和

[0018] e)通过混合至少一部分富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或至少一部分富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)从而产生聚乳酸混合物(PLA)。

[0019] 根据本发明的方法的特别的优点在于,基于所使用的乳酸,可结晶聚乳酸混合物的摩尔产率极高并且特别是至少95%。通过上述完整的方法模式,其中从乳酸出发获得最终聚乳酸混合物,因此可以保证特别经济的方法模式。

[0020] 根据本发明的方法模式包括两个变体形式。根据上文步骤c)中描述的第一个变体形式,进行分离从而提供富含左旋丙交酯的部分和富含内消旋丙交酯的部分。作为一个替代形式,同样有可能分离成富含右旋丙交酯的部分和富含内消旋丙交酯的部分。对于第一个变体形式,有利地使用具有高的左旋乳酸单元比例的乳酸,而对于第二个变体形式,有利地使用具有高的右旋乳酸单元比例的乳酸。

[0021] 所述方法中使用的单独的方法步骤通过现有技术分别已知。关于单独反应阶段的技术细节,就此而言参见两篇专利申请WO 2009/030395A1和WO 2009/039397A1,所述专利申请的公开内容也构成本专利申请的主题。

[0022] 在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)的情况下,有利的是所得聚乳酸混合物(PLA)中的右旋乳酸单元的平均含量在6和30重量%之间,优选在6和20重量%之间。

[0023] 在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的情况下,有利的是所得聚乳酸混合物(PLA)中的左旋乳酸单元的平均含量在6和30重量%之间,优选在6和20重量%之间。

[0024] 可以通过特定PDLLA与PLLA或PDLA各自的左旋乳酸单元或右旋乳酸单元的含量以及两种模制组合物的比例,特别地调节左旋乳酸单元或右旋乳酸单元的平均含量。

[0025] 还有利的是,富含丙交酯的部分纯化至0至6重量%的乳酸单元含量。在该情况下,优选从基本异构的纯左旋乳酸出发。这允许制备具有0至6重量%的右旋乳酸单元含量的富含左旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)。

[0026] 在上述步骤c)中进行分离从而提供富含右旋丙交酯的部分和富含内消旋丙交酯的部分的情况下,同样有利的是富含右旋丙交酯的部分具有0至6重量%的左旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含右旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PDLA)具有0-6重量%的左旋乳酸单元含量。

[0027] 在每种情况下,有利的是所得的富含内消旋丙交酯的部分纯化至15至100重量%,优选50至100重量%的内消旋丙交酯和/或由其产生的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)具有15至100重量%,优选50至100重量%的内消旋丙交酯单元含量。

[0028] 除了上述实施方案之外或代替上述实施方案,进一步有利的是在产生富含左旋丙交酯的部分的情况下,富含左旋丙交酯的部分被纯化至94至100重量%的左旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含左旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)具有94至100重量%的左旋乳酸单元含量。

[0029] 在纯化步骤或分离步骤中产生富含右旋丙交酯的部分的情况下,优选的是富含右旋丙交酯的部分被纯化至94至100重量%的右旋乳酸单元含量和/或由其产生的富含右旋丙交酯的聚丙交酯模制组合物(PLLA)具有94至100重量%的右旋乳酸单元含量。

[0030] 为了在步骤e)中产生聚乳酸混合物(PLA),有利的是混合1至50重量份,优选1至30重量份的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和99至50重量份,优选99至70重量份的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA),或99至50重量份,优选99至70重量份的富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)。

[0031] 有利地,在纯化步骤c)中,

[0032] a)富含内消旋丙交酯的部分被纯化至至多20mmol/kg,优选至多10mmol/kg,优选至多5mmol/kg,特别优选至多3mmol/kg的羧基含量,和/或

[0033] b)富含左旋丙交酯的部分或富含右旋丙交酯的部分被纯化至至多10mmol/kg,优选至多5mmol/kg的羧基含量。

[0034] 在另一个优选的实施方案中,

[0035] a)在富含内消旋丙交酯的部分的开环聚合中,产生具有0.80至1.80的固有粘度的

富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),和/或

[0036] b)在富含左旋丙交酯的部分或富含右旋丙交酯的部分的开环聚合中,产生具有1.0至2.0的固有粘度的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)。

[0037] 在混合富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)之前、过程中和/或之后

[0038] a)可以加入稳定剂和/或添加剂,和/或

[0039] b)脱单体,

[0040] c)冷却和/或造粒,和/或

[0041] d)在具有搅拌结晶区域、干燥区域和管束冷凝器的塔式干燥器中进行结晶、干燥和冷却。

[0042] 步骤a)中使用的乳酸优选具有至少95%,更优选至少99%的异构纯度。异构纯度在此被理解为意指基于乳酸所有可能的光学异构体(即左旋乳酸或右旋乳酸),列出的百分比为各个异构体基于异构体总量的重量比例。因此根据该优选的实施方案,使用具有上述异构纯度的左旋乳酸或具有上述异构纯度的右旋乳酸。

[0043] 进一步优选的是紧接着通过开环聚合分别制备之后,至少一部分富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)至少:

[0044] a)稳定化并且以熔融状态混合在一起,或

[0045] b)分别地稳定化并且脱单体,然后以熔融状态混合,和/或

[0046] c)分别地造粒并且混合从而提供颗粒混合物。

[0047] 产生的混合物可以进一步直接加工或颗粒混合物进一步直接或分别地加工,从而特别形成模制品,例如纤维、薄膜或成型制品。

[0048] 本发明还涉及用于制备聚乳酸混合物的装置。根据本发明的装置包括:

[0049] a)至少一个用于通过缩聚产生乳酸低聚物的缩聚反应器,

[0050] b)位于至少一个缩聚反应器下游的至少一个用于通过乳酸低聚物的解聚产生粗丙交酯的装置,

[0051] c)位于至少一个用于产生粗丙交酯的装置下游的至少一个用于纯化粗丙交酯从而提供纯丙交酯的装置,所述装置能够将粗丙交酯分离成具有至多6重量%的右旋乳酸单元含量的富含左旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯的富含内消旋丙交酯的部分,或分离成具有至多6重量%的左旋乳酸单元的富含右旋丙交酯的部分和具有至少15重量%的内消旋丙交酯的富含内消旋丙交酯的部分,

[0052] d)位于至少一个用于纯化粗丙交酯的装置下游的至少两个分别的聚合反应器,其中在至少一个第一聚合反应器中,进行富含左旋丙交酯或富含右旋丙交酯的部分的开环聚合从而提供富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或提供富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),并且在至少一个第二聚合反应器中,进行富含内消旋丙交酯的部分的开环聚合从而提供富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),和

[0053] e)位于聚合反应器下游的至少一个用于混合至少一部分富含内消旋丙交酯的聚

乳酸模制组合物(PDLLA)和至少一部分富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或至少一部分富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的装置。

[0054] 特别地,用于纯化粗丙交酯的装置(108)包括用于富含内消旋丙交酯的部分(119)的额外纯化装置(121),优选精馏塔或隔壁塔。隔壁塔和精馏塔例如通过WO 2009/030395A1已知。关于所述纯化装置的构造原理,参考该德国公开文献的公开内容。其中描述的纯化装置,特别是隔壁塔或精馏塔,也适用于本发明的目的。

[0055] 用于纯化粗丙交酯的优选装置为具有至少两个侧馏分的隔壁塔和/或用于从熔体或溶液中再结晶丙交酯的装置。

[0056] 用于混合的装置有利地为用于熔体流的静态混合器和/或颗粒混合器。在用于熔体流的混合器(例如静态混合器)中,因此可以直接混合产生的聚乳酸熔体。然而,还有可能首先进行单独聚乳酸熔体的分别地造粒并且提供颗粒混合物。组合也是可行的,例如首先混合熔体流从而提供均匀混合物,然后将其造粒。

[0057] 在聚合反应器下游,优选地下游连接至少一个用于稳定剂和/或添加剂的进料装置、至少一个脱单体装置、至少一个造粒装置、至少一个结晶装置和/或至少一个干燥装置。

[0058] 根据另一个有利的实施方案,在至少一个第一聚合反应器和至少一个第二聚合反应器的下游是:

[0059] a)使用静态混合器元件产生的至少部分的各个聚丙交酯流的组合以及在静态混合器元件上游加入稳定剂和/或添加剂的任选的可能性,或

[0060] b)在每种情况下分别加入稳定剂和/或添加剂的可能性,之后是在每种情况下的分别的脱单体装置,和/或

[0061] c)在每种情况下的分别的造粒装置以及颗粒混合器。

[0062] 进一步优选地,将用于由颗粒产生熔体的装置连接至颗粒混合器优选挤出机,以及用于加工熔体的装置,特别是造粒装置、结晶装置、干燥装置和/或用于制备模制品的装置。

[0063] 本发明还涉及聚乳酸混合物。聚乳酸混合物(PLA)的特征在于:

[0064] a)在70和94重量%之间,优选在80和94重量%之间的左旋乳酸单元平均含量和在6和30重量%之间,优选6至20重量%的右旋乳酸单元平均含量,或

[0065] b)在70和94重量%之间,优选在80和94重量%之间的右旋乳酸单元平均含量和在6和30重量%之间,优选6至20重量%的左旋乳酸单元平均含量。

[0066] 根据本发明的聚乳酸混合物(PLA)的抗张强度为至少60MPa,同时断裂伸长为至少5.0%,根据DIN EN ISO 527测得。在此,聚乳酸混合物的特征特别在于高稳定性,因为即使在90%相对湿度的潮湿空气中,这些值(即抗张强度和断裂伸长)在40°C的温度下维持至少30天。

[0067] 聚乳酸混合物的优选的实施方案的特征在于如下含量:

[0068] a)1至50重量份,优选1至30重量份的富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA),所述富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)具有15重量%至100重量%,优选50重量%至100重量%的源自内消旋丙交酯单元的含量,

[0069] 和

[0070] d)99至50重量份,优选99至70重量份的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物

(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA),所述富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)具有0至6重量%的右旋乳酸单元含量,所述富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)具有0至6重量%的左旋乳酸单元含量。

[0071] 在该情况下有利的是,在不加入成核剂和结晶促进剂的情况下,混合物的结晶度最多比纯的经聚合和经结晶的富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的结晶度低10%,所述富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)具有0至6重量%的右旋乳酸单元含量,所述富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)具有0至6重量%的左旋乳酸单元含量。

[0072] 根据本发明的聚乳酸混合物可以以富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的均匀混合物或该混合物的颗粒的形式存在。本发明还包括如下可能性:聚乳酸混合物具有上述含量的左旋乳酸单元、右旋乳酸单元和/或PDLLA或PLLA,并且以富含内消旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLLA)的颗粒和富含左旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PLLA)或富含右旋丙交酯的聚乳酸模制组合物(PDLA)的颗粒的混合物的形式存在。如果熔融和均质化该颗粒混合物,由其产生的模制组合物具有上述有利性质(抗张强度,断裂伸长等)。

[0073] 因此在该情况下,根据本发明的上述聚合酸混合物可以特别根据之前描述的方法制得。

附图说明

[0074] 通过如下工作实施例以及附图和附带实施例详细解释本发明,而不将本发明限制于本文呈现的特定工作实施例。

[0075] 其中:

[0076] 图1显示了根据本发明的方法模式的第一个变体形式。

[0077] 图1a显示了根据本发明的方法模式的第二个变体形式。

[0078] 图2显示了根据本发明的方法模式的第三个变体形式。

[0079] 图3显示了根据本发明的方法模式的第四个变体形式。

[0080] 图4显示了根据本发明的方法模式的第五个变体形式。

[0081] 图4a显示了根据本发明的方法模式的第六个变体形式。

具体实施方式

[0082] 初步备注:

[0083] 所有百分比数据为质量百分比。

[0084] 术语乳酸单元用于丙交酯和聚乳酸中存在的具有72Da的摩尔质量的乳酸酯基团。

[0085] 针对主要用于实践的左旋乳酸原材料描述根据本发明的方法。然而,本发明逻辑上也适用于右旋乳酸原材料。

[0086] 在下文中名称PLLA被理解为意指具有大于94%的左旋乳酸单元含量的PLA。同样的情况也适用于名称PDLA和右旋乳酸单元含量。

[0087] 名称PDLLA用于具有大于6%的右旋乳酸单元的无定形PLA。

[0088] 在通过丙交酯的开环聚合制备PLA时,乳酸原材料通常通过缩聚转化成具有162至约5000Da的摩尔质量的低聚物。通过低聚物的环化解聚,然后获得丙交酯混合物(粗丙交酯),所述丙交酯混合物(在左旋乳酸作为原材料的情况下)主要包含左旋丙交酯但是还包含内消旋丙交酯和右旋丙交酯以及乳酸和一系列线性和环状的乳酸低聚物。为了从粗丙交酯制备工业上可用的PLA,不仅需要除去乳酸和线性低聚物,而且需要除去内消旋丙交酯和(如果可以的话)右旋丙交酯。

[0089] PLA的工业实用性大大取决于其熔点和可结晶性,可结晶性又取决于其光学对映体的含量。在主要包含左旋乳酸单元的PLA的情况下(“PLLA”),存在内消旋丙交酯和右旋丙交酯。在主要包含右旋乳酸单元的PLA的情况下(“PDLA”),存在内消旋丙交酯和左旋丙交酯。PLA中的这些光学异构体的含量主要由聚合使用的丙交酯的组成决定。例如由于左旋乳酸原材料被右旋乳酸污染,在左旋丙交酯中形成内消旋丙交酯和右旋丙交酯。同样地,由于右旋乳酸中的左旋乳酸杂质,在右旋丙交酯中形成内消旋丙交酯和左旋丙交酯。

[0090] 此外,特别是在低聚物的解聚中,发生主要存在的丙交酯对映体的部分外消旋作用。用于解聚的催化剂和高温有利于外消旋作用。外消旋作用使左旋丙交酯中的左旋乳酸单元转化成右旋乳酸单元。在左旋丙交酯中的仅一个乳酸单元转化时,因此形成内消旋丙交酯,而两个乳酸单元的转化造成右旋丙交酯的形成。右旋丙交酯因此为内消旋丙交酯的部分外消旋作用的转化产物,内消旋丙交酯又源自左旋丙交酯。在PLA的工业制备方法中,寻求使部分外消旋作用保持尽可能低的方法条件,特别是停留时间和温度。因此,来自这些方法的粗丙交酯中的右旋丙交酯的浓度始终远低于内消旋丙交酯的浓度。

[0091] 这类似地适用于右旋丙交酯至内消旋丙交酯和左旋丙交酯的外消旋作用。尽管PLLA中可能存在内消旋丙交酯或右旋丙交酯形式的右旋单元,下文仅讨论右旋乳酸单元含量,因为右旋乳酸单元含量更容易分析获得。

[0092] 工业上可用的PLLA包含在0%和约6%之间的右旋乳酸单元。不同的应用需要不同的对映体含量。例如,对于织物应用使用具有0%至2%的右旋单元的PLLA,对于薄膜和瓶子使用具有3至4%的右旋单元的PLLA,对于特殊应用至多6%。

[0093] 具有大于6%的右旋单元的PLA通常不可结晶,因此不具有熔点而具有软化点,所述软化点与玻璃化转变温度一致。所述PLA不可用于大多技术目的,因为不同于半结晶PLA,其不具有热稳定性和耐水解性,并且机械性质和热性质非常不利。

[0094] 6%的极限被理解为意指下限。在一些情况下仍然有可能制备具有略高右旋含量的可结晶PLA。这取决于聚合之前丙交酯中存在的右旋单元的形式:右旋丙交酯分子中包含的右旋乳酸单元的量是内消旋丙交酯的两倍。然而在相同的右旋含量下,内消旋丙交酯造成比右旋丙交酯更强的PLA熔点下降,甚至在6%的右旋含量下造成无定形PLA。如果聚合原材料中除了内消旋丙交酯之外还存在右旋丙交酯,获得无定形PLA的右旋含量的极限随着增加的右旋丙交酯含量而增加。由于左旋丙交酯的部分外消旋作用中形成的内消旋丙交酯明显多于右旋丙交酯,对于例如形成本发明的基础的PLA方法,在约8%的右旋含量下达到无定形PLA的极限。

[0095] 来自左旋乳酸低聚物的解聚的粗丙交酯包含在约8%和15%之间的右旋单元。所述比例根据用作原材料的乳酸的纯度、解聚催化剂的类型和量、解聚反应器的设计原理和数目、解聚中的温度、压力和停留时间而变化。为了实现至PLA的可聚合性,仅除去乳酸和线

性低聚物可能是足够的。在最佳情况下,该PLA可能具有与粗丙交酯相同的右旋单元浓度。实验表明该PLA甚至包含略多的右旋单元,因为在聚合的过程中还出现小程度的外消旋作用。

[0096] 因此,从具有8-15%右旋单元的左旋丙交酯单元的PLA无法制备工业上可用的PLA。出于该目的,在纯化中,必须除去内消旋丙交酯和任选右旋丙交酯或者必须将其浓度调节至希望程度。在工业方法中,这造成一种或多种副产物,所述副产物相比于左旋丙交酯主要产物包含浓缩形式的内消旋丙交酯和右旋丙交酯。由于内消旋丙交酯和右旋丙交酯不能与左旋丙交酯主要产物明显分离,副产物仍然还包含左旋丙交酯,其增加了副产物的比例。

[0097] 根据本发明的方法通过使包含内消旋丙交酯和右旋丙交酯的副产物可用于PLA制备从而增加了开环聚合方法中的工业上可用的PLLA的产率。

[0098] 已经发现当将经聚合的内消旋丙交酯或经聚合的富含内消旋丙交酯的部分(PDLLA)以熔体形式加入主要包含左旋丙交酯的PLA(PLLA)中时,形成可结晶PLA。出人意料地已经发现,包含6至30%的右旋乳酸单元的混合物具有与用作混合物组分的PLLA大部分相同的技术性质。在该情况下,应当维持混合比例和PDLLA的摩尔质量(可以通过固有粘度IV确定)方面的一些限制。在测量精度的范围内,混合物具有相同的熔点、甚至更高的结晶速度、相同的强度、伸长、弹性模量、抗冲击性和耐水解性。甚至不影响例如至纤维、薄膜、热成形制品或注塑部件的可加工性。

[0099] 同样的情况适用于混合物中的经聚合的内消旋丙交酯或包含内消旋丙交酯的部分(PDLLA)的1%至50%,优选1%至30%的比例。当以根据本发明的方式在同一个设备中加工仅包含右旋的副产物时,通常不超过30%的比例。然而也有可能在一个系统中组合两个或多个优选相邻的PLA设备的包含右旋的副产物,并且使用根据本发明的方法对其进行加工。在该情况下,混合物中的至多50%的PDLLA比例是可能的。

[0100] 在该情况下,主要包含左旋丙交酯单元的PLLA具有0%至6%的右旋丙交酯单元含量。富含内消旋丙交酯的部分具有在15和100%之间,优选在50和100%之间的内消旋丙交酯比例。

[0101] 本发明能够明显增加包括如下步骤的方法中的PLA产率

[0102] 1. 使乳酸缩聚从而提供低聚物

[0103] 2. 使低聚物环化解聚从而提供丙交酯

[0104] 3. 纯化丙交酯

[0105] 4. 开环聚合从而提供PLA

[0106] 5. 使PLA稳定化和脱单体。

[0107] 同样的情况也适用于在步骤1中通过乳酸酯(例如乳酸甲酯或乳酸乙酯)的聚合酯交换产生低聚物并且使用步骤2至5的方法。

[0108] 根据本发明的PLA产率的增加也适用于与丙交酯的聚合空间分离的用于制备和销售可聚合丙交酯的方法。在该情况下,两个经纯化的丙交酯部分以合适形式暂时储存,运输至聚合位置,在聚合位置各自分别地聚合成PLLA和PDLLA,并且以熔体形式彼此混合两种聚合物。

[0109] 在该情况下通过精馏或通过从熔体或溶液中再结晶从而纯化丙交酯。精馏和再结

晶的组合也适用于该目的,例如参见WO 2009/030395A1。

[0110] 操作所提到的纯化方法从而形成主要包含左旋丙交酯的第一部分和包含15至100%内消旋丙交酯的第二部分。在一些情况下可以将纯化中产生的其它部分加入该第二部分,所述其它部分相比于第一部分以富含形式包含右旋丙交酯和/或内消旋丙交酯。

[0111] 精馏和再结晶两者均提供影响两个部分的量和组成并且调节至希望值的若干可能性。可调节性具有质量平衡(特别是丙交酯的对映体)方面的自然限制。例如,第一部分关于左旋丙交酯的相对高的纯度不可避免地造成该部分更低的产率并且造成内消旋丙交酯转移至第二部分,因此第二部分的量增加。

[0112] 例如,取决于由其制备的PLLA的目标应用,第一部分被调节至0和6%之间的右旋含量,其中右旋比例包含内消旋丙交酯和/或右旋丙交酯并且通过右旋丙交酯部分和内消旋丙交酯部分的一半的相加计算得到。第二部分的组成因此不再可以如第一部分那样自由选择。其受到粗丙交酯的组成、丙交酯对映体的质量平衡和所使用的纯化方法的选择性的限制。在所提到的限制内,其还可能受到精馏和/或再结晶的设计和操作的影响。第二部分因此可以呈现15%和100%之间的内消旋丙交酯含量,50和100%之间的范围是优选的。残余物包含左旋丙交酯和右旋丙交酯。

[0113] 在纯化时,包含内消旋丙交酯的第二部分的羧基含量有利地调节值低于10mmol/kg,优选低于5mmol/kg,特别优选低于3mmol/kg的值。在该纯度下,所述部分可以通过使用合适催化剂的开环聚合实现0.8至1.80的IV。合适催化剂与左旋丙交酯的熔体聚合相同。

[0114] 主要包含左旋丙交酯的第一部分以已知的方式通过开环聚合直至1.0和2.0之间的IV(例如参见WO 2009/030397A1)。

[0115] 图1显示了从乳酸出发制备聚丙交酯混合物(PLA)的连续整体方法的方案。所述方法分为如下子步骤,所述子步骤在下文中单独描述。

[0116] 1. 乳酸浓度

[0117] 所述方法的起始材料为乳酸或乳酸水溶液。在该情况下,乳酸含量应当高于80重量%。乳酸浓度在此优选大于90%,因为在聚合之前应当除去水。在该情况下,水和乳酸的分离优选在精馏塔101中进行。通过抽吸套管130施加真空,获得的蒸汽形式的水冷凝并且通过另一个套管103从顶部除去。通过另一个套管102连续进行乳酸进料。馏出物为纯水,底部获得的产物为具有大于99重量%的浓度的乳酸。

[0118] 除了从原始材料(乳酸)中除去水之外,精馏塔101还用于分离来自预冷凝反应器105a和105b的蒸汽。蒸汽流在此包含乳酸、乳酰乳酸、二聚丙交酯和水。在顶部排出水,乳酸及其衍生物进入精馏塔101的底部并且连同浓缩的乳酸从精馏塔101进入第一缩聚反应器105a。

[0119] 2. 缩聚

[0120] 浓缩乳酸在一系列两个反应器105a和105b中通过缩聚转化成预聚物或低聚物。缩聚在两个不同的压力和温度下进行从而优化反应转化率。选择第一个反应器105a中的条件使得乳酸的蒸发最小化同时促进水的除去。在缩聚的第二步骤中,反应速度由于更高的温度而增加,同时压力降低,从而进一步降低熔体中的水浓度。预聚物的平均摩尔质量(数均)在此在500和2000g/mol之间。

[0121] 3. 环化解聚

[0122] 预聚物以与乳酸的环状二聚物(二聚丙交酯)化学平衡的方式存在。通过调节解聚反应器106中的压力和温度,保证了预聚物的丙交酯连续形成并且蒸发。在该情况下维持更低比例的未反应残余物100并且丢弃。解聚反应器106的蒸汽流主要包含丙交酯。水、乳酸及其线性低聚物仅以微量存在。冷凝器104连接至解聚反应器106,使反应蒸汽部分冷凝。水和大部分乳酸在此保持蒸汽状态并且以未冷凝形式离开冷凝装置104。来自解聚反应器106的冷凝物主要包含丙交酯、乳酰乳酸(乳酸的线性二聚物)和更高级的线性和环状低聚物。冷凝物也被称为粗丙交酯。丙交酯以三种立体异构形式存在:任选活性的左旋丙交酯和右旋丙交酯和由左旋乳酸单元和右旋乳酸单元的组合组成的任选非活性的内消旋丙交酯。例如在从左旋乳酸出发的情况下,右旋单元可能部分源自反应物(因为反应物例如具有低百分比的右旋乳酸),并且在预聚和解聚的过程中通过左旋单元的外消旋作用部分形成。

[0123] 4. 丙交酯纯化

[0124] 在开环聚合的过程中,聚丙交酯的可实现的分子量以及重要机械性质取决于丙交酯的纯度。乳酸和乳酰乳酸的羟基以杂质形式存在,在此充当聚合的出发点。丙交酯中的羟基浓度越高,可实现的聚合物的分子量越低。在环化解聚之后,粗丙交酯中的羟基浓度可能过高。冷凝装置104中冷凝的粗丙交酯通过合适管线107进料至纯化装置108。合适的纯化装置例如通过W0 2009/030395A1已知的隔壁塔。使用该装置能够例如将粗丙交酯分离成富含内消旋丙交酯的部分和富含左旋丙交酯的部分。在顶部排出富含内消旋丙交酯的部分119,同时从底部排出富含左旋丙交酯的部分120。优选另一个精馏塔121(也描述于W0 2005/030395A1)进一步纯化富含内消旋丙交酯的部分。可能仍然包含乳酸和水等的顶部的流在该情况下进料至冷凝器104,并且从底部获得的部分进料至预冷凝反应器105或再次返回至隔壁塔108。

[0125] 5. 开环聚合

[0126] 根据本发明的方法提出,获得的两个丙交酯部分各自进料至分别的开环聚合。富含左旋丙交酯的部分在聚合反应器109、109A中经受开环聚合,富含内消旋丙交酯的部分在分别的聚合反应器110、110a中经受开环聚合。

[0127] 在每种情况下,开环聚合在由搅拌槽109或110和管式反应器109a或110a组成的反应器中进行。在搅拌槽109或110中,低粘度丙交酯以约50%的转化率聚合成PLA。催化剂和添加剂均匀混合至熔体。

[0128] 管式反应器109a或110a中的聚合反应连续进行直至达到聚合物和单体之间的化学平衡。单体的最大转化率为约95%。在聚合的过程中,粘度增加至约10 000Pa·s。

[0129] 根据图1中显示的实施方案,现在旨在从各个管式反应器109a和110a中直接除去两个聚丙交酯熔体,并且直接(即以熔融状态)彼此混合。出于该目的,从反应器110a中取出的流123例如与从反应器109a中取出的聚合物熔体流组合。

[0130] 可以在组合的熔体中加入合适的去活化剂122,例如合适浓度下的磷酸。优选在混合两个流之前或过程中,还加入稳定剂,特别是聚合催化剂的去活化剂。如果在该点处需要的话,加入其它添加剂,例如端基稳定剂,成核剂,结晶促进剂,染料,针对热、氧化和水解降解的稳定剂。然而在混合两个聚合物流之后也可以加入稳定剂和添加剂。

[0131] 通过设置在下流的静态混合器112实现聚合物熔体的完全均质化。熔体在混合器中的停留时间可以在1和20分钟之间,优选3至10分钟。

[0132] 然后在真空下对熔体进行脱单体和造粒,其中为此使用已知的装置和机器,例如脱气挤出机。

[0133] 6. 脱单体

[0134] 为了获得稳定的聚丙交酯,熔体中的约5重量%的单体浓度过高。出于该原因,应当进行脱单体。通过例如在双螺杆挤出机111中使熔体脱气实现脱单体。

[0135] 双螺杆挤出机111连接至抽真空装置130,在其之间可以设置另外的冷凝装置104a从而回收单体。

[0136] 由于开环聚合为平衡反应的事实,优选在脱单体之前加入稳定剂从而避免在脱气的过程中和之后重新形成单体。

[0137] 7. 造粒和结晶

[0138] 在脱单体之后,从挤出机111中移出熔体并且运输至造粒装置113。在该情况下,可以进行成串造粒或水下造粒。在两种情况下,PLA颗粒必须在干燥和包装之前结晶。结晶114在高温下进行同时搅拌直至颗粒不再彼此附着。

[0139] 最后,可以在合适的干燥装置115中干燥颗粒并且可以从干燥器115中移出最终产物116。丸粒干燥器,例如根据USP 5,558,678的具有搅拌结晶区域的塔式干燥器,使颗粒结晶和干燥然后可用于进一步加工。所得产物116为半结晶的并且包含6-30%的右旋乳酸。

[0140] 根据本发明的该优选的实施方案,两个部分例如在两个彼此分离的聚合设备平行线中彼此分别地聚合。在聚合之后包含尚未反应的丙交酯的两个聚物流组合并且例如在静态混合器中混合在一起。

[0141] 在之后的图中,相同的附图标记表示与图1相同的组件。为了避免方法顺序的重复,参考图1的评论。

[0142] 在缩聚之前,图1a中显示的替代性实施方案原则上以与图1中显示的方法模式相同的方式进行。然而不同于根据图1的方法模式,对源自反应器109a和110a的单独聚物流进行分别的减活化122。同样地,在112和112a处进行减活化剂的分别混合以及分别的脱单体111和111a。只有在此之后才在123处组合两个聚物流,并且如果需要的话在122处加入其它添加剂。在聚物流进入造粒装置113之前,优选通过另一个静态混合元件112b再次进行均质化。

[0143] 在此也形成具有6-30%的右旋乳酸单元含量的半结晶产物116。

[0144] 在本发明的另一个优选的实施方案中(图2),在聚合之后主要包含左旋丙交酯的第一部分109a的仅一部分123与经聚合的富含内消旋丙交酯的第二部分110a混合。混合物和未混合的分流分别地脱单体、造粒、结晶、干燥和包装。根据该实施方案操作的设备可以同时产生两种不同的产物类型:具有0-6%右旋含量的PLLA 117和根据本发明的具有6-30%右旋含量的半结晶PLA 116。在转向从而与PDLLA流混合的分流接近零的情况下,除了PLLA之外,使用根据实施方案2的设备也可以制备无定形PDLLA 118代替根据本发明的半结晶PLA 116。在该情况下,结晶114a效率较低。

[0145] 在本发明的另一个实施方案中(图3),一部分富含内消旋丙交酯的第二部分在聚合110a之后与一部分主要包含左旋丙交酯的经聚合的第一部分109a混合、脱单体、结晶、干燥和包装。经聚合的第一和第二部分的两个未混合的分流与其分离并且彼此分别地脱单体。可结晶分流(图3中的中间产物线)以与根据图1的实施方案中所述的相同方式进一步加

工。经聚合的富含内消旋丙交酯的部分的不可结晶的分流在造粒之后形成无定形颗粒,所述无定形颗粒在其软化点(玻璃化转变点)以下干燥和包装。这对于需要低熔点的特殊应用(例如热密封薄膜)来说是合适的。根据该实施方案操作的设备可以同时产生三种不同的产物类型:根据现有技术的PLLA 117,软化点低于60°C的具有6-60%右旋部分的无定形PDLLA 118,和具有6-30%右旋部分的半结晶PLA 116。

[0146] 在图1、1a、2和3的所有实施方案中,PLA熔体可以直接进料至进一步加工(例如形成纤维、薄膜或注塑制品)而无需造粒等。是否选择该直接加工主要取决于聚合设备的容量是否匹配加工设备的容量。然而在多数情况下,聚合容量明显大于加工容量,因此通过造粒的途径是优选的。然而有可能直接从熔体仅加工聚合设备的一部分容量并且将剩余容量供应至造粒。

[0147] 在另一个实施方案中,根据图4两个聚物流彼此分别地聚合、稳定化、脱单体、造粒和干燥。之后,颗粒在颗粒混合器124中彼此混合。任选在临时储存之后,可以将颗粒混合物125运输至加工器并且在加工器中熔融和均质化。然后将熔体进一步加工成例如纤维、薄膜和注塑制品。

[0148] 替代性地或同时地,两种经造粒PLA类型117和118可以被分别地运输至进一步加工设备的位置并且在该处混合,在挤出机中熔融和均质化并且加工成薄膜、纤维或注塑制品。

[0149] 因此可以任选在聚合物制备的位置处或者在进一步加工的位置处进行两个经造粒部分的混合。然而只有在以熔体形式熔融、混合和均质化之后才能实现根据本发明的混合物的性质。

[0150] 还可以在根据图4a的PLA制备设备中制备根据本发明的两种PLA类型的混合物。在该情况下,颗粒117和118以希望的比例彼此混合124(通过调节或重新调节流123和123a),熔融在一起126并且均质化。然后熔体再次进行造粒113d、结晶114d、干燥115d并且将根据本发明的颗粒116运输至进一步加工的位置。然而,也有可能将熔体127直接加工128成例如纤维、薄膜和注塑制品129。

[0151] 如果两个分流的混合比例应当可以自由选择,该实施方案是有利的。较小的分流(经聚合的富含内消旋丙交酯的部分)可以以颗粒的形式常规储存而无品质损失。通过这种方式,可以在复杂性低于根据图3的实施方案的装置中产生三种不同的PLA类型:根据现有技术的具有0-6%右旋部分的PLLA 117,根据本发明的具有6-30%右旋部分的半结晶PLA 116和用于特殊低熔点应用的具有6-60%右旋部分的无定形PLA 118。

[0152] 当设备中仅可获得一个聚合线路时,该实施方案也可能是有利的。所述聚合线路交替地用于第一和第二丙交酯部分的聚合,其中当前未聚合的部分简单地临时储存。丙交酯部分可以以液体形式临时储存(例如描述于EP 2 161 263A1)或者在造粒之后以固体形式临时存储。

[0153] 图1至4中显示的方法被理解为实施例,其特别涉及纯化装置和混合器的类型和设置亦即加入稳定剂和添加剂的位置。满足本发明目的的纯化装置的所有其它类型和设置以及加入稳定剂和添加剂的所有合适的位置都包括在本文中。

[0154] 根据本发明的具有6.0至约30%右旋含量的PLA混合物可以以与具有0%和6%之间的右旋含量的PLLA相同的方式使用,即用于制备透明或不透明的包装制品,例如未拉伸

和单轴或双轴拉伸的薄膜、热成形薄膜、瓶子和注塑部件、纤维和长丝。

[0155] 如下实施例使用特定的分析方法。

[0156] 分析方法

[0157] 1. 使用DSC方法确定PLA的熔点

[0158] 在来自Perkin Elmer的DSC 7DSC仪器中,以5K/min的加热速度将经称重样品从0℃加热至250℃,冷却至0℃并且第二次加热至250℃。通过温度记录出现的吸热或放热效果并且使用仪器内软件评估特征变量,例如熔点、玻璃化转变点、熔化焓。在第二次加热过程中记录熔点和玻璃化转变温度。

[0159] 2. 通过DSC方法确定结晶度

[0160] 如1中所述处理样品。为了计算结晶度,第一次加热过程中测量的样品的熔化焓除以纯结晶相(100%结晶PLA)的熔化热。根据M. Pyda等人的J. Chem. Thermodynamics 36 (2004)731,为91+/-3J/g。结晶度为样品和100%结晶PLA的熔化焓的商。

[0161] 3. 确定丙交酯混合物中的左旋丙交酯、右旋丙交酯和内消旋丙交酯的浓度

[0162] 将丙交酯样品溶解在正己烷/乙醇的90/10ml/ml的混合物中。通过在手性柱上分离的HPLC并且使用紫外检测器在223nm下分析溶解的组分。

[0163] 4. 确定PLA和丙交酯中的左旋乳酸单元和右旋乳酸单元的含量

[0164] 在回流条件下用沸腾的1-n氢氧化钠水溶液水解PLA或PLA低聚物的样品并且在冷却之后中和。经中和样品与3毫摩尔硫酸铜溶液以1/9ml/ml的比例混合并且在立体定向柱上通过HPLC分离成组分,然后使用紫外检测器以238nm的波长分析所述组分。

[0165] 5. 使用凝胶色谱法确定摩尔质量和多分散性

[0166] 使用来自WEG Dr. Bures的GPC装置以及柱PLgel 5μm 100 000、PLgel 5μm 10 000、PLgel 5μm 100和折光率检测器。溶剂为二氯甲烷。使用ParSEC色谱软件评估数均和重均摩尔质量和多分散性。

[0167] 6. 确定PLA的固有粘度(I.V.)

[0168] 将称重量的聚合物溶解在限定体积的氯仿中。在设置在恒温调节至20℃+/-0.1℃的水浴中的乌氏毛细管粘度计中,测量溶液和纯溶剂的通过时间。两个通过时间的商为相对溶液粘度。使用根据J. Dorgan等人的J. Polym. Sci.:B部分:Polym. Physics,第43卷,3100-3111(2005)的单点方法将其转换成固有粘度(I.V.)。

[0169] 7. 确定丙交酯的羧基浓度

[0170] 将丙交酯样品溶解在甲醇中。然后在20℃下用0.1N苯甲醇KOH溶液滴定溶液。以电势测定的方式检测端点。

[0171] 8. PLA颗粒的热引发的结晶

[0172] 10g无定形状态的PLA颗粒(具有30mg的最大单个晶粒重量)在真空干燥箱中在120℃和低于1mbar的压力下结晶24小时。样品冷却之后,通过DSC测量结晶度(参见2.)。

[0173] 实施例

[0174] 实施例1:制备根据本发明的混合物

[0175] 用于根据图1构造从乳酸制备PLA颗粒的连续中试设备:

[0176] 具有10%比例的水的乳酸(102)在精馏塔中脱水。约100%强度的酸进入两级级联反应器(105a、105b),其中通过缩聚形成具有800Da的摩尔质量的低聚物。化学形成的水连

同一部分未反应的乳酸在真空中蒸发。为了回收乳酸,蒸汽返回至精馏塔101。在该点处从过程中除去顶部(103)处获得的水。105b的低聚物进入另一个反应器106,其中在温度和催化剂的影响下通过环化解聚形成丙交酯,所述丙交酯在真空中蒸发并且在冷凝器104中液化。此处除去乳酸和水的残余物(103)。在解聚中形成的残余物除了乳酸低聚物之外还包含热降解产物。通过任选排出100除去和丢弃残余物。

[0177] 通过环化解聚产生的粗丙交酯107包含82.4%的左旋丙交酯、3.4%的右旋丙交酯和14.2%的内消旋丙交酯。通过羧基浓度(在此为140mmol/kg)检测乳酸和线性低聚物的含量。在精馏塔108中进行产生的粗丙交酯的纯化,所述精馏塔108更详细地描述于W0 2009/030395A1。塔顶部的压力为22mbar。粗丙交酯在中间高度处进料。在塔顶部,获得粗丙交酯的低沸点成分,特别是水和乳酸的残余物。在塔底部,累积乳酸的线性和更高级的环状低聚物。它们返回至缩聚105a。主要包含左旋丙交酯的部分作为侧馏分120除去。其包含93.4%的左旋丙交酯,剩余部分包含3.1%的右旋丙交酯和3.5%的内消旋丙交酯。羧基浓度为11mmol/kg,由于所述羧基浓度,所述部分聚合而无需进一步纯化。这通过在包括两个连续操作的反应器109和110的级联反应器中加入辛酸锡(II)催化剂而实现。在185°C的最终温度下进行聚合直至1.85的I.V.和97.5%的转化率。

[0178] 富含内消旋丙交酯的部分119同样作为侧馏分从柱108中除去,其中对应于内消旋丙交酯相比于左旋丙交酯更低的沸点,取出点设置在左旋丙交酯部分117的取出点的上方。该第二部分包含50.6%的内消旋丙交酯和47.6%的左旋丙交酯。此外,由于其更接近塔顶部,其还包含20mmol/kg的羧基。

[0179] 该部分在第二精馏塔121中进一步分离。塔在15mbar的顶部压力下操作。可聚合部分作为侧流取出。除了42.0%的左旋丙交酯和1.3%的右旋丙交酯之外,其还包含56.7%的内消旋丙交酯。羧基浓度为6mmol/kg。该部分在两个连续流动反应器的级联反应器中在150°C的最终温度下聚合直至4%的残余单体含量和0.95g/dl的I.V.。辛酸锡(II)充当聚合催化剂。

[0180] 该熔体流与来自主要包含左旋丙交酯的部分的聚合的熔体流组合并且通过静态混合器112加压。混合物中的由主要内消旋丙交酯产生的熔体流的比例为12%。在静态混合器之前,在熔体中加入磷酸作为催化剂的减活化剂。熔体然后在真空中脱单体(111)并且在造粒机中加工并且用水淬灭从而提供颗粒。颗粒在具有结晶区域(114)的连续塔式干燥器中在120°C下结晶并且干燥(115)并且在冷却至低于50°C之后包装。在脱单体中在真空中分离的丙交酯在冷凝(103)之后返回至塔108。

[0181] 颗粒具有161.2°C的熔点,8.4%的右旋含量和36.7%的结晶度(DSC,方法参见附录)。

[0182] 在该实施例中,基于所使用的乳酸,半结晶PLA颗粒的摩尔产率为理论值的95.0%(PLA中的乳酸单元的摩尔数/摩尔所使用的乳酸)。不具有本发明方法的相同的方法(丢弃内消旋丙交酯部分并且记为损失)仅具有83.6%的产率。根据本发明的实施例因此造成半结晶PLA的11.4%的产率增加。

[0183] 实施例2:制备根据本发明的混合物

[0184] 采用具有与实施例1相同布置的根据实施例1的中试设备。仅改变第二精馏塔的设置从而提供比实施例1更大量的作为侧流的可聚合内消旋丙交酯部分。除了58.4%的左旋

丙交酯和1.4%的右旋丙交酯之外,所述部分还包含40.2%的内消旋丙交酯。羧基浓度为3mmol/kg。

[0185] 该部分在两个连续流动反应器的级联反应器中在150℃的最终温度下聚合直至3.5%的残余单体含量和1.45g/dl的I.V.。辛酸锡(II)充当聚合催化剂。该PDLLA与平行聚合的PLLA混合,PDLLA在混合物中的比例为16.7%。

[0186] 由PLLA与PDLLA的混合物制备的颗粒具有160.1℃的熔点,9.5%的右旋含量和36.8%的结晶度(DSC)。

[0187] 在该实施例中,基于所使用的乳酸,半结晶PLA颗粒的摩尔产率为理论值的96.0%(PLA中的乳酸单元的摩尔数/摩尔所使用的乳酸)。不具有本发明方法的相同的方法(丢弃内消旋丙交酯部分并且记为损失)仅具有80.0%的产率。根据本发明的实施例因此造成半结晶PLA的16%的产率增加。

[0188] 对比实施例3:分别制备PLLA和PDLLA

[0189] 实施例1的中试设备以与实施例1中所述的相同方式操作。根据图2的主要由左旋丙交酯制备的聚合物(PLLA)不与主要由内消旋丙交酯制备的聚合物(PDLLA)混合,而是两个熔体流分别与磷酸稳定剂混合、脱单体并且造粒。

[0190] PLLA颗粒具有157.6℃的熔点,5.4%的右旋含量和42.2%的结晶度(DSC)。PDLLA颗粒显示出52.4℃的玻璃化转变点而不具有熔点。产物为无定形的。

[0191] 实施例4:注塑、热性质和摩尔质量

[0192] 来自对比实施例3的PLLA、PDLLA和来自实施例1的具有12%PDLLA的混合物仔细干燥成颗粒并且在BOY 22A型注塑机上加工成肩状杆。对于3个样品,机器的设置(例如挤出机上的温度方案、注射压力、夹紧力等)保持相同。使用凝胶渗透色谱法(GPC),测量起始材料和注塑杆的数均(Mn)和重均(Mw)摩尔质量和多分散性(PD)。所述方法在附录中更详细地描述。

	样本	Mn	Mw	PD
	PLLA, 颗粒	80 000	220 000	2.7
	PLLA, 杆	74 000	170 000	2.3
[0193]	PDLLA, 颗粒	130 000	270 000	2.1
	PDLLA, 杆	85 000	200 000	2.3
	混合物, 颗粒	100 000	230 000	2.3
	混合物, 杆	100 000	190 000	1.9

[0194] 通过差热分析(DSC),测量颗粒和杆的熔点和熔化热。使用样品第一次加热中测量的值。

	样品	熔点[°C]	熔化热[J/g]	结晶度[%]
	PLLA, 颗粒	157.6	38.4	42.2
	PLLA, 杆	157.6	33.9	37.3
[0195]	PDLLA, 颗粒	(52.4)	0	0
	PDLLA, 杆	(52.4)	0	0
	混合物, 颗粒	161.2	33.4	36.7
	混合物, 杆	161.2	33.5	36.8

[0196] 正如预期的,PDLLA仅显示出玻璃化转变温度(括号中)而无熔融过程。PLLA和混合物作为颗粒以及在经加工状态下(杆)的熔点和熔化热非常相似。

[0197] 使用三点挠曲试验通过外纤维应力确定肩状杆的热稳定性。基于用于测量HDT-B值的标准,施加0.45N/mm²的弯曲应力并且从室温出发以2K/min增加温度。实现0.2%的外纤维应力的温度为所谓的HDT-B值。

	样品	HDT-B [°C]
[0198]	PLLA, 杆	49
	PDLLA, 杆	40
	混合物, 杆	48

[0199] 混合物的热稳定性因此略低于PLLA,而PDLLA的热稳定性明显更低。

[0200] 实施例5:机械性质

[0201] 在来自Zwick的通用测试机1445上在拉伸测试中测试杆。使用10kN的负载传感器。夹紧长度为100mm,测试速度为50mm/min。设定0.1MPa的预张力。表1显示了强度、伸长和弹性模量的结果。其2至5为单独实验的平均值。

[0202] 表1

	样品	时间[天]	强度[MPa]	伸长[%]	模量[GPa]
[0203]	PLLA	0	69.9	5.4	2.9
	PDLLA	0	48.4	3.9	2.9
	混合物	0	70.9	5.5	2.9

[0204] 而在PDLLA中,强度和伸长明显降低,PLLA和混合物之间不存在明显差别。因此在PLLA中混入12%PDLLA对PLLA的强度和伸长不产生影响。

[0205] 除了拉伸测试之外,在室温和-18°C下进行弯曲冲击测试。使用来自W. Ohst的摆锤式冲击试验机,具有工作容量为4J的摆锤。在-18°C下测试的样品在冷冻器中在该温度下调节过夜。结果列在表2中。

[0206] 表2

	样品	温度	夏氏无缺口 [kJ/m ²]	标准偏差
	PLLA	室温	31.1	8.0
	PDLLA	室温	18.0	7.0
[0207]	混合物	室温	28.1	4.0
	PLLA	-18°C	27.1	5.0
	PDLLA	-18°C	15.0	2.8
	混合物	-18°C	26.1	4.8

[0208] 实施例6:对耐水解性的影响

[0209] PLLA、PDLLA和如实施例2中的PLLA和12%PDLLA的混合物的注塑肩状杆在40°C和90%相对湿度下储存在来自Feutron的气候室KPK 400中。每10天取出每个PLA类型的样品并且在来自Zwick的通用测试机1445上在拉伸测试中研究。结果列在表3中。

[0210] 表3

	样品	时间[天]	强度[MPa]	伸长[%]	模量[GPa]
	PLLA	0	69.9	5.4	2.9
	PDLA	0	48.4	3.9	2.9
	混合物	0	70.9	5.5	2.9
	PLLA	10	61.1	4.1	2.7
	PDLA	10	6.4	3.0	1.0
	混合物	10	62.5	4.8	2.6
[0211]	PLLA	21	61.5	3.9	2.8
	PDLA	21	---	---	---
	混合物	21	61.3	5.6	2.7
	PLLA	31	58.9	3.3	2.8
	PDLA	31	---	---	---
	混合物	31	61.3	5.1	2.8
	PLLA	42	59.8	3.1	2.6
	PDLA	42	---	---	---
	混合物	42	62.9	4.0	2.6

[0212] 备注:---不可测量

[0213] 在测量精度内,PLLA和混合物的强度和伸长无差别。这种情况适用于测量方案中的所有时间点。因此,混合物被证明与PLLA同样耐水解。相反,PDLLA甚至在10天储存之后显示出剧烈的性质损失,在甚至更长的储存之后,杆潮解因此不再能够评估性质。

[0214] 附图标记列表

	101	精馏塔
	102	乳酸, 约 90%
	103	水
	104、104a	冷凝器
	105、105a	用于缩聚的级联反应器
	106	用于环化解聚的反应器
	107	粗丙交酯
	108	用于粗丙交酯的纯化装置
	109、109a	聚合 1
	110、110a	聚合 2
	111、111a、111b	脱单体
	112、112a、112b	静态混合器
	113、113a、113b、113d	造粒
	114、114a、114d	结晶
[0215]	115、115a、115b、115d	干燥
	116	结晶 PLA 颗粒, 6-30%右旋
	117	结晶 PLLA 颗粒, 0-6%右旋
	118	无定形 PDLLA 颗粒, 6-60%右旋
	119	第二(内消旋丙交酯)部分
	120	第一(主要包含左旋丙交酯)部分
	121	用于内消旋丙交酯部分的纯化装置
	122	稳定剂、添加剂
	123、123a	分流、分支用于混合
	124	颗粒混合器
	125	颗粒混合
	126	挤出机
	127	熔融混合物
	128	加工
	129	最终 PLA 制品
[0216]	130	真空
	100	任选排出解聚残余物

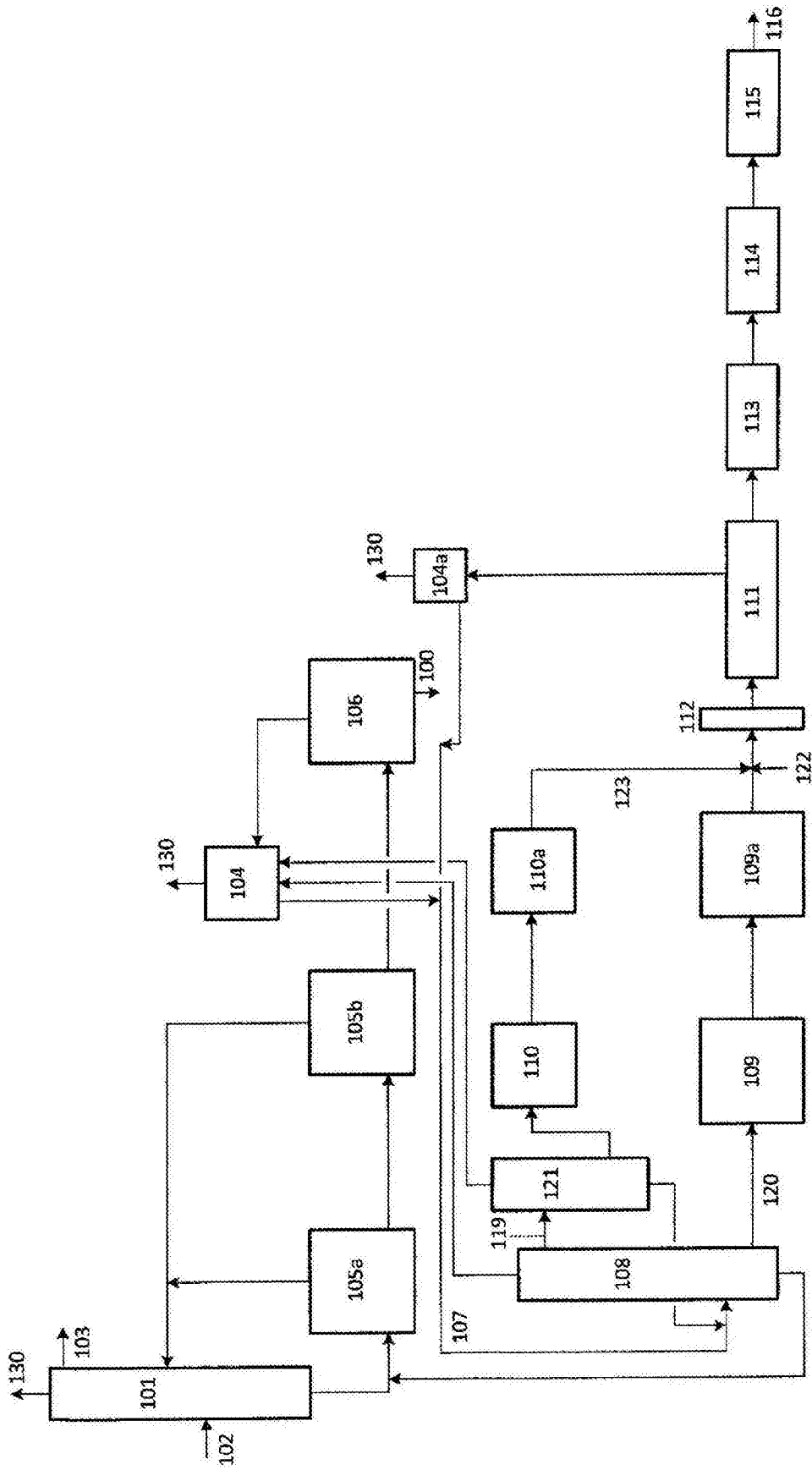


图1

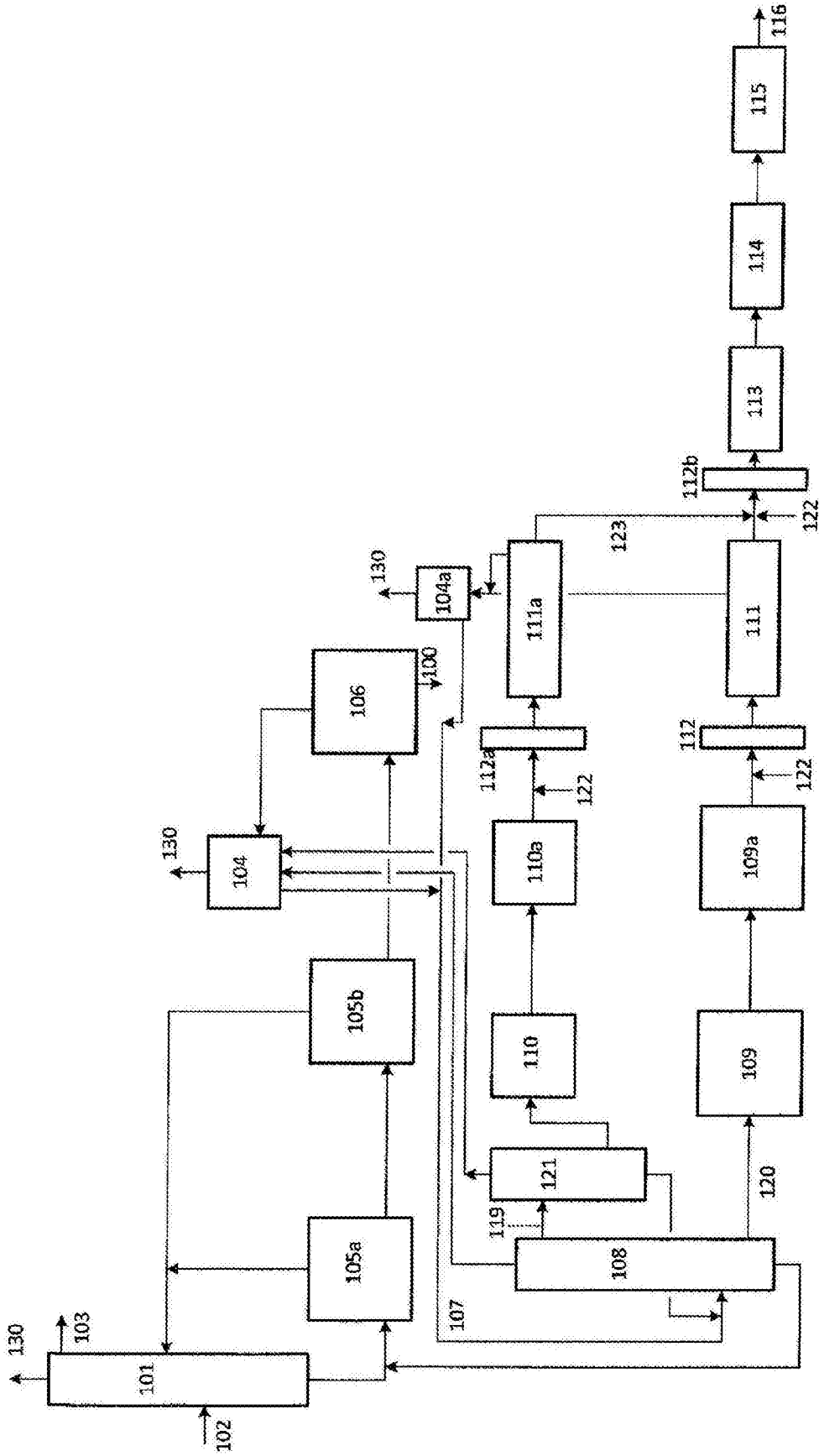


图1a

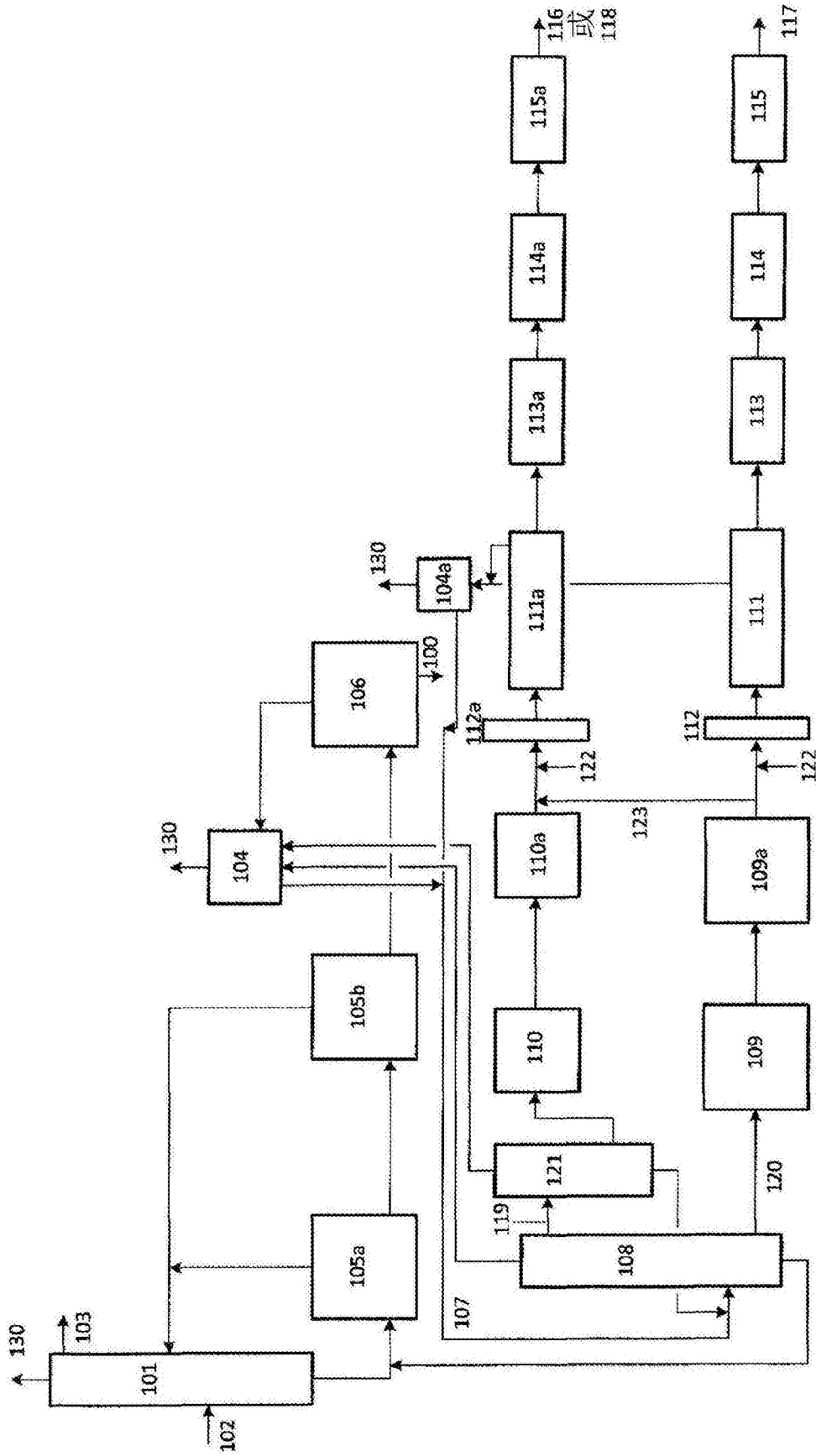


图2

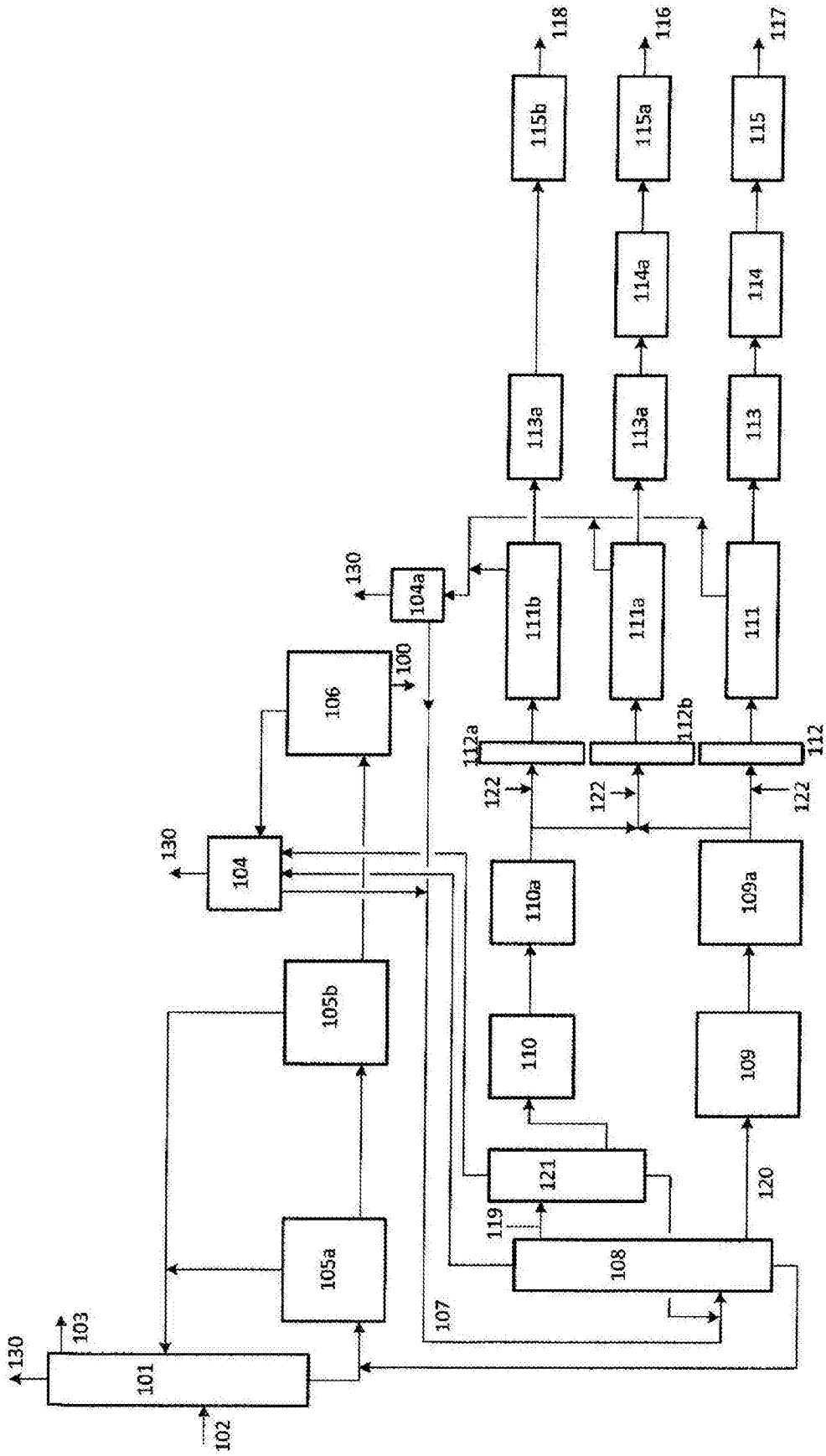


图3

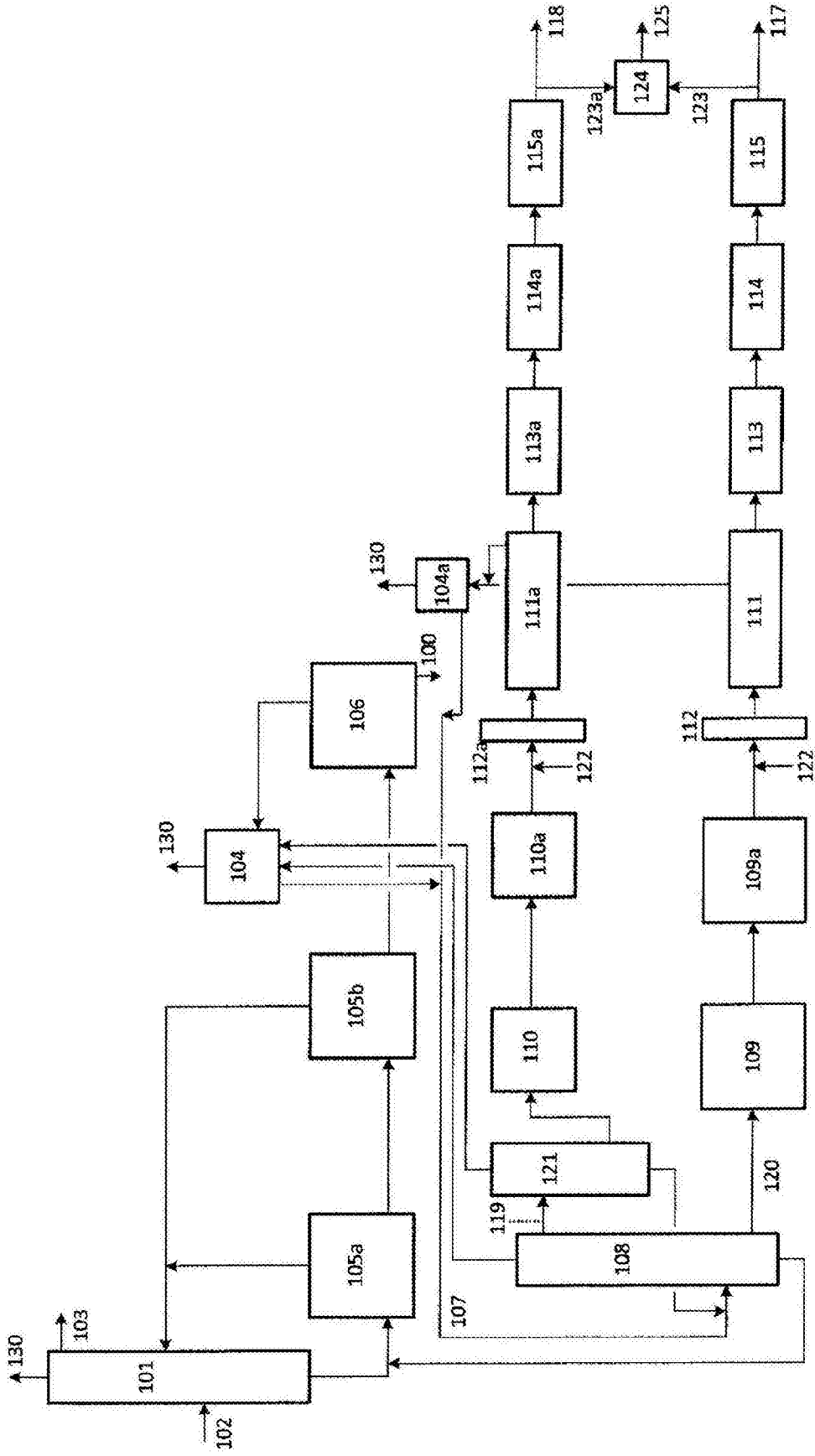


图4

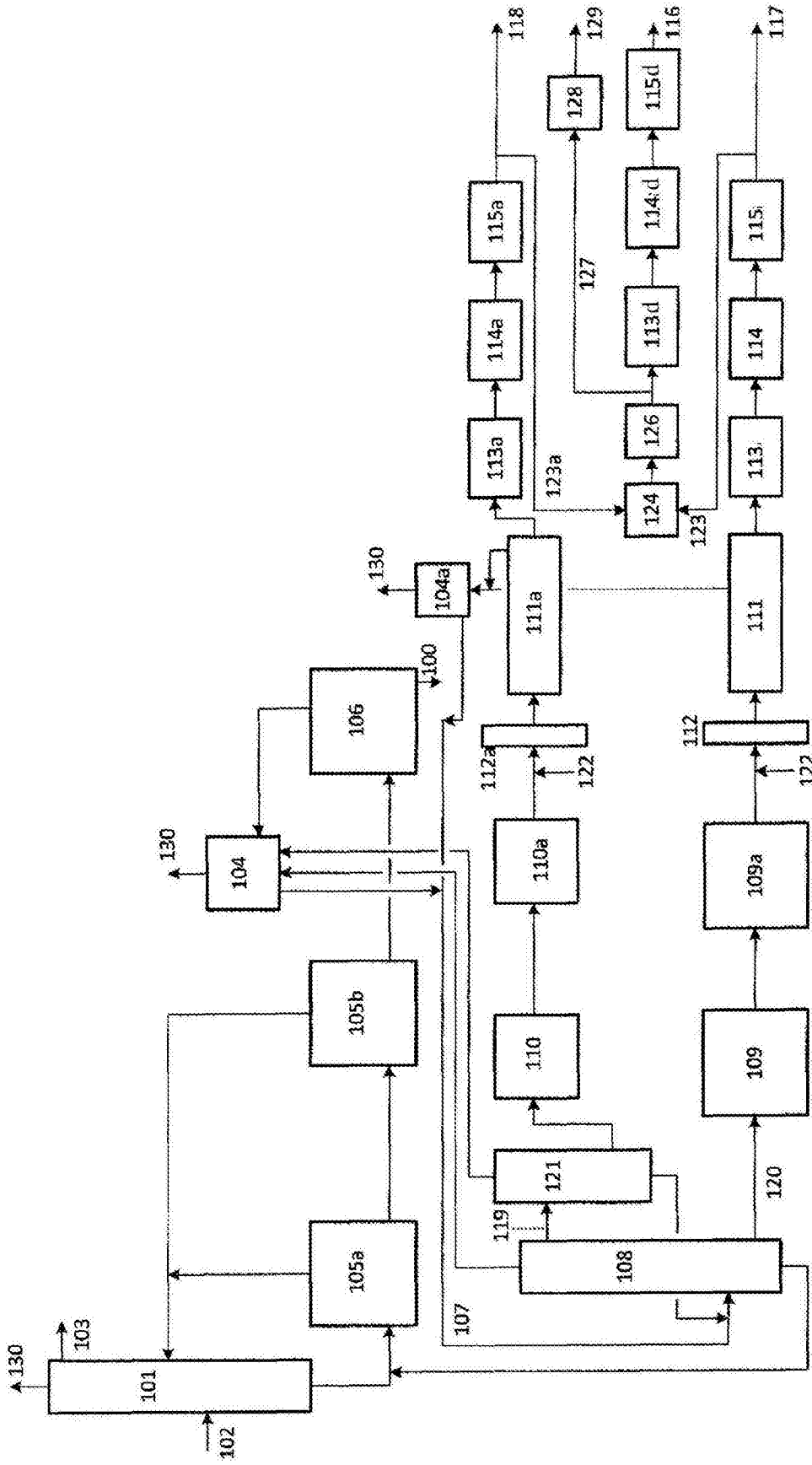


图4a