

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 19/20

D21H 23/22

C08J 5/18

C08L 67/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011366.5

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1644794A

[22] 申请日 2004. 12. 17

[21] 申请号 200410011366.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 郭晓明 杨宇明 王建颖 王 军

张 延 任忠杰 董丽松

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 完全生物降解聚乳酸涂层材料

[57] 摘要

一种完全生物降解聚乳酸涂层材料包含纸层和纸层上的增塑聚乳酸组合物涂层。所用增塑剂为选自聚乙二醇、甘油三乙酸酯，柠檬酸三乙酯，柠檬酸三丁酯，乙酰柠檬酸三乙酯，乙酰柠檬酸三丁酯或聚酯类增塑剂己二酸类聚酯和癸二酸类聚酯其中的一种或二种以上，增塑聚乳酸组合物，以重量百分比计算，内含有 100 份的聚乳酸，5~120 份复配增塑剂，0~1 份脂肪族酰胺爽滑剂，0~20 份无机填料。采用熔融挤出涂布方法或溶液涂布方法制备完全生物降解聚乳酸涂层纸。这种涂层纸具有防水、阻气、耐油脂、抗菌、彩色印刷、耐热、热封等功能。具有此种结构的涂层纸具有低成本性，便于工业化生产，并且具有完全生物降解特性，可以应用于制作纸杯、餐盒、一次性包装物等。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于涂层材料由纸层和纸层上的增塑聚乳酸组合物组成，纸层所用材料为由植物纤维制成的纸张、纸板或由聚乳酸纤维制成的无纺布。

2、如权利要求 1 所述的完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于所述增塑聚乳酸组合物以重量百分比计算，组合物内含有 100 份的聚乳酸，5~120 份复配增塑剂，0~1 份脂肪族酰胺爽滑剂，0~20 份无机填料。

3、如权利要求 1 所述的完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于所用聚乳酸为结晶性聚乳酸或非结晶性聚乳酸。

4、权利要求 1 和 2 所述的完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于所用复配增塑剂选自聚乙二醇、甘油三乙酸酯，柠檬酸三乙酯，柠檬酸三丁酯，乙酰柠檬酸三乙酯，乙酰柠檬酸三丁酯或聚酯类增塑剂己二酸类聚酯和癸二酸类聚酯其中的一种或二种以上，用量相对于 100 重量份的聚乳酸为 5-120 重量份，优选为 20-80 重量份。

5、权利要求 1 和 2 所述的完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于所述脂肪族酰胺爽滑剂为油酸酰胺或芥酸酰胺。

6、权利要求 1 和 2 所述的完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，其特征在于所述无机填料为二氧化硅、钛白粉、硅藻土、碳黑、碳酸钙或滑石粉。

完全生物降解聚乳酸涂层材料

技术领域

本发明属于完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法。

背景技术

基于石油化工产品的高分子材料以薄膜、片材、管材、纤维、泡沫体和其他形式在国防和民用领域得到广泛应用。这些高分子材料在使用后都成为废弃物而对自然环境造成一定影响。虽然世界各国对高分子废弃物的再生利用做了大量的研究和产业化努力，但收效并不理想，不能从根本上解决高分子废弃物对自然环境的污染问题。为了克服这一问题，世界各国对完全生物降解高分子材料给予越来越多的重视。

聚乳酸是一种完全生物降解的高分子材料，在自然环境中通过微生物产生的酶作用最终降解成无机物质如水和二氧化碳。在可降解的热塑性高分子材料中，聚乳酸具有最高的熔点，最高的玻璃化转变温度和力学强度，因此有较好的耐热性。但是，聚乳酸存在韧性差、加工温度范围较窄、原材料成本高等缺点，在要求柔软度的应用领域如软包装等领域中的应用受到限制。通过与增塑剂共混可以在很大程度上提高聚乳酸的韧性，尤其是有利于加工和降低成本。经过增塑的聚乳酸能用挤出，注塑，流延，吹塑，纺丝，双轴拉伸等多种方式进行加工。可以预期，这种完全生物降解聚乳酸涂层材料将在一次性包装物领域有广泛的应

用。

中国专利 ZL 99125782.0, ZL 99252343.5 和 ZL 00263400.7 涉及纸塑复合结构的食品包装用复合材料, 其外层为聚乳酸层或聚乳酸共聚物层。在这三项专利中未涉及增塑聚乳酸, 因此其易加工性和低成本性受到限制。中国专利 ZL 00112783.7 涉及一种应用于医用防粘连膜的增塑聚乳酸材料, 该材料中所用增塑剂包括水溶性增塑剂如聚乙二醇以及油溶性增塑剂如油酸、硬脂酸、癸酸、油酸乙酯。中国专利 ZL 02123145.1 涉及一种含有 5-50%重量份聚甘油乙酸酯增塑聚乳酸的可生物降解塑料产品。中国专利 ZL 03117482.5 涉及一种含有 2-15%医用增塑剂的聚乳酸组合物膜, 所用增塑剂为聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、寡聚乳酸。

发明内容

本发明的目的是提供一种完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法。

由于无毒的可用于食品包装的多元醇酯类, 柠檬酸酯类, 聚酯类增塑剂对聚乳酸的增塑效果在耐热性、耐迁移性、相容性等方面各有优缺点, 而单独使用效果不能令人满意。若采用包含两类或两类以上的复配增塑剂则会提高聚乳酸的综合使用性能, 本发明是基于这一认识而获得的。

本发明中纸层所用材料由植物纤维制成的纸张或纸板或由聚乳酸纤维制成的无纺布, 涂层所用材料为复配增塑剂与聚乳酸的组合物所用复配增塑剂选自聚乙二醇、甘油三乙酸酯, 柠檬酸三乙酯, 柠檬酸三

丁酯，乙酰柠檬酸三乙酯，乙酰柠檬酸三丁酯或聚酯类增塑剂己二酸类聚酯和癸二酸类聚酯期中的一种或二种以上，用量相对于 100 重量份的聚乳酸为 5-115 重量份，优选为 20-80 重量份；根据用途，聚乳酸组合中可加入爽滑剂、无机填料，选用的爽滑剂为脂肪族酰胺、油酸酰胺或芥酸酰胺，其添加量相对于 100 重量份的聚乳酸为 0.05~1 份，选用的无机填料为二氧化硅、钛白粉、硅藻土、碳黑、碳酸钙或滑石粉，其添加量相对于 100 重量份的聚乳酸为 1~20 份；所用聚乳酸可以选用结晶性聚乳酸或非结晶性聚乳酸。

完全生物降解聚乳酸涂层材料的制备方法，采用熔融挤出涂布方法或溶液涂布方法实现，溶液涂布法包括转移涂布、浸涂、刮涂等常用涂布方法，其中溶剂选用丙酮、氯仿或两者的混合溶剂。

熔融挤出涂布的制备方法是首先将 100 重量份的聚乳酸与 5~120 份复配增塑剂按比例通过机械搅拌混合，经双螺杆挤出机熔融挤出造粒得到增塑聚乳酸后利用配有 T 型模头的挤出涂布设备将增塑聚乳酸挤出成膜状或片状压合于纸层上形成完全生物降解聚乳酸涂层材料；

溶液涂布的制备方法是首先将 100 重量份的聚乳酸与 5~120 份复配增塑剂以及 500~1000 重量份溶剂按比例搅拌混合均匀得到增塑聚乳酸溶液后，利用转移涂布、浸涂或刮涂，用涂布设备将增塑聚乳酸以膜或片状形式涂布于纸层上，烘干溶剂形成完全生物降解聚乳酸涂层材料。

附图说明

附图 1 是完全生物降解聚乳酸涂层材料

图中 (1) 为纸层，(2) 为涂层

本发明结合附图 1 描述如下：完全生物降解聚乳酸涂层材料包含纸层（1）和纸层上的涂层（2）。具备这种结构的涂层纸便于工业化生产，并且具有完全生物降解特性，而且，这种涂层纸可以具有防水、阻气、耐油脂、抗菌、彩色印刷、耐热、热封等功能。具有此种结构的涂层纸可以应用于制作纸杯、餐盒、一次性包装物等。

具体实施方式

实施例 1：

涂层材料的组成中包含 100 重量份的非结晶性聚乳酸，5 重量份复配增塑剂，0.1 重量份的油酸酰胺。复配增塑剂内含有 2 份聚乙二醇和 3 份柠檬酸三乙酯。将上述组成的聚乳酸、复配增塑剂和添加剂通过机械搅拌混合，经双螺杆挤出机熔融挤出造粒得到增塑聚乳酸组合物，利用配有 T 型模头的挤出涂布设备将增塑聚乳酸组合物挤出成膜状或片状压合于纸层上形成完全生物降解聚乳酸涂层材料。

实施例 2：

涂层材料的组成中包含 100 重量份的非结晶性聚乳酸，30 重量份复配增塑剂。复配增塑剂内含有 20 份甘油三乙酸酯和 10 份聚癸二酸 1, 3-丁二醇酯，材料的制备方法同实施例 1。

实施例 3：

涂层材料的组成中包含 100 重量份的结晶性聚乳酸，70 重量份复配增塑剂，5 重量份硅藻土。复配增塑剂的内含有 20 份甘油三乙酸酯，20 份聚己二酸 1, 3-丁二醇酯和 30 份乙酰柠檬酸三乙酯，材料的制备方法同实施例 1。

实施例 4:

涂层材料的组成中包含 100 重量份的非结晶性聚乳酸, 120 重量份复配增塑剂, 0.5 重量份的油酸酰胺, 20 重量份碳酸钙。复配增塑剂的组成内含有 40 份甘油三乙酸酯, 60 份聚癸二酸 1、3-丁二醇酯和 20 份乙酰柠檬酸三丁酯, 材料的制备方法同实施例 1。

实施例 5:

涂层材料的组成中包含 100 重量份的非结晶性聚乳酸, 60 重量份复配增塑剂, 0.1 重量份的油酸酰胺, 3 重量份钛白粉。复配增塑剂的组成内含有 20 份柠檬酸三丁酯和 40 份聚己二酸丙二醇酯, 采用 800 重量份的氯仿为溶剂与聚乳酸和增塑剂搅拌混合均匀得到增塑聚乳酸溶液后, 利用转移涂布设备将增塑聚乳酸以膜或片状形式涂布于纸层上, 烘干溶剂形成完全生物降解聚乳酸涂层材料。

实施例 6:

涂层材料的组成中包含 100 重量份的结晶性聚乳酸, 100 重量份复配增塑剂, 0.2 重量份的油酸酰胺, 1 重量份滑石粉。复配增塑剂的组成内含有 40 份甘油三乙酸酯, 30 份乙酰柠檬酸三丁酯和 30 份聚己二酸 1, 3-丁二醇酯, 采用 500 重量份的氯仿和 100 重量份的丙酮为溶剂与聚乳酸和增塑剂搅拌混合均匀得到增塑聚乳酸溶液后, 利用刮涂设备将增塑聚乳酸以膜或片状形式涂布于纸层上, 烘干溶剂形成完全生物降解聚乳酸涂层材料。

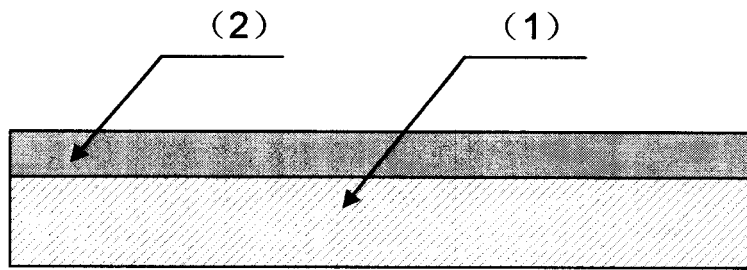


图 1