



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459462 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201080028646. 0 *C08J 5/18* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 06. 25 *C08L 101/16* (2006. 01)
(30) 优先权数据 (56) 对比文件
61/269, 582 2009. 06. 26 US US 20050154114 A1, 2005. 07. 14, 全文.
(85) PCT申请进入国家阶段日 审查员 黄姗
2011. 12. 26
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/040037 2010. 06. 25
(87) PCT申请的公布数据
W02010/151798 EN 2010. 12. 29
(73) 专利权人 梅塔玻利克斯公司
地址 美国马萨诸塞州
(72) 发明人 拉颜德拉·K·克里须那司瓦米
孙秀东
(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 钟晶 於毓楨
(51) Int. Cl.
C08L 67/04 (2006. 01)
C08G 63/08 (2006. 01)

权利要求书7页 说明书40页 附图5页

(54) 发明名称
包括 PBS 和 PBSA 的 PHA 组合物及其生产方法

(57) 摘要
在此说明了 PHA 与 PBS 和 / 或 PBSA 的组合物以及制造它们的方法。

1. 一种用于制备支化的聚合物组合物的方法,包括使一种 PHA 和 PBS 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PHA 与 PBS 的聚合物组合物。

2. 一种用于制备支化的聚合物组合物的方法,包括使一种 PHA 和 PBSA 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PHA 与 PBSA 的聚合物组合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中该组合物进一步包括 PBSA。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中该组合物进一步包括一种或多种添加剂。

5. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该支化剂是选自:二枯基过氧化物、叔戊基-2-乙基己基过氧碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、2,5-二甲基-二(叔丁基过氧)己烷-3、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、二-叔戊基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、乙基-3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、乙基-3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、叔丁基过氧-乙酸酯、叔戊基过氧乙酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔戊基过氧苯甲酸酯、以及二叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯。

6. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该支化剂的浓度是按该总的组合物的重量计 0.001% 到 0.5% 之间。

7. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该组合物进一步包括一种用于与该聚合物组合物进行反应的交联剂。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中该交联剂包含至少两个反应性 C-C 双键。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中该交联剂是一种环氧官能化合物。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其中该交联剂是邻苯二甲酸二烯丙酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯,或者它们的多种组合。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其中该交联剂是季戊四醇三丙烯酸酯。

12. 如权利要求 9 所述的方法,其中该交联剂是一种环氧-官能的苯乙烯-丙烯酸聚合物、环氧官能的丙烯酸类共聚物、环氧官能的聚烯烃共聚物、包括具有环氧官能侧链的缩水甘油基的低聚物、环氧官能的或聚(乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯)、或环氧化的油或它们的组合。

13. 如权利要求 1-3 所述的方法,进一步包括一种成核剂。

14. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该聚合物组合物中 PHA 的量值是按该组合物的重量计 5% 到 95%。

15. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该聚合物组合物中 PHA 的量值是按该组合物的重量计 20%-60%。

16. 如权利要求 1-3 所述的方法,其中该聚合物组合物中 PHA 的量值是按重量计 30%-50%。

17. 用于制备一种包括支化的聚合物组合物的薄膜的一种方法,该方法包括使一种 PHA 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PHA 聚合物组合物,

使一种 PBS 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PBS 聚合物组合物,

将该支化 PHA 组合物暴露于使该 PHA 熔融的条件下,由此形成一种熔融的、支化的 PHA 组合物,

将该支化 PBS 组合物暴露于使该 PBS 熔融的条件下,由此形成一种熔融的、支化的 PBS 组合物,并且

将该熔融的 PHA 组合物以及熔融的 PBS 组合物进行共挤出以便形成一种多层的薄膜;由此制造一种包括支化的 PHA 以及支化的 PBS 的薄膜。

18. 用于制备一种包括支化的聚合物组合物的薄膜的一种方法,该方法包括

使一种 PHA 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PHA 聚合物组合物

使一种 PBSA 与一种支化剂起反应,由此形成一种支化的 PBSA 聚合物组合物,

将该支化的 PHA 组合物暴露于使该 PHA 熔融的条件下,由此形成一种熔融的、支化的 PHA 组合物,

将该支化 PBS 组合物暴露于使该 PBSA 熔融的条件下,由此形成一种熔融的、支化的 PBSA 组合物,并且

将该熔融的 PHA 组合物以及熔融的 PBSA 组合物进行共挤出以便形成一种多层的薄膜;

由此制造一种包括支化的 PHA 以及支化的 PBS 的薄膜。

19. 用于制造一种包括 PHA 以及 PBS 的支化的聚合物组合物的物品的一种方法,该方法包括以下步骤:

将一种 PHA 和 PBS 以及一种支化剂在使该 PHA 聚合物以及该 PBS 熔融并且支化的条件下进行熔融共混,由此形成一种 PBS 和 PHA 的、熔融的、支化的聚合物组合物;并且

由该支化的、熔融的聚合物组合物形成一种物品;

由此制造一种包括支化的聚合物组合物的物品,该组合物为支化的 PHA 以及支化的 PBS。

20. 一种用于制造物品的方法,该物品包括一种 PHA 以及 PBSA 的支化的聚合物组合物,

将一种 PHA 和 PBSA 和以及一种支化剂在使该 PHA 聚合物以及该 PBSA 熔融并且支化的条件下进行熔融共混,由此形成一种熔融的、支化的聚合物组合物;并且

用该支化的、熔融的聚合物组合物形成一种物品;

由此制造一种包括支化的聚合物组合物的物品,该组合物为支化的 PHA 以及支化的 PBSA。

21. 如权利要求 17-20 中任一项所述的方法,其中该组合物进一步包括一种或多种添加剂。

22. 如权利要求 17-20 中任一项所述的方法,其中该组合物进一步包括一种用于与该聚合物组合物进行反应的交联剂。

23. 如权利要求 22 述的方法,其中该交联剂包含至少两个反应性 C-C 双键。

24. 如权利要求 22 所述的方法,其中该交联剂是一种环氧官能化合物。

25. 如权利要求 23 所述的方法,其中该交联剂是邻苯二甲酸二烯丙酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯,或者它们的多种组合。

26. 如权利要求 23 所述的方法,其中该交联剂是季戊四醇三丙烯酸酯。

27. 如权利要求 24 所述的方法,其中该交联剂是一种环氧-官能的苯乙烯-丙烯酸聚合物、环氧官能的丙烯酸类共聚物、环氧官能的聚烯烃共聚物、包括具有环氧官能侧链的缩水甘油基的低聚物、或聚(乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯)、或环氧化的油或它们的组合。

28. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中该薄膜,比一种相应的由 PHA 聚合物构成的聚合物薄膜,具有根据 ASTM D1922-06 的大出 25% 的抗撕裂性,根据 D1709-04 的大出 25% 的抗撕裂穿刺性、或者根据 D882-02 的大出 25% 的抗撕裂拉伸强度。

29. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中该薄膜,比一种相应的由 PHA 聚合物构成的聚合物薄膜,具有根据 ASTM D1922-06 的大出 50% 的抗撕裂性,根据 D1709-04 的大出 50% 的抗穿刺性、或者根据 D882-02 的大出 50% 的拉伸强度。

30. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中该薄膜,比一种相应的由 PHA 聚合物构成的聚合物薄膜,具有根据 ASTM D1922-06 的大出 75% 到 100% 的抗撕裂性,根据 D1709-04 的大出 75% 到 100% 的抗穿刺性、或者根据 D882-02 的大出 75% 到 100% 的拉伸强度。

31. 如权利要求 18-20 中任一项所述的方法,其中该支化剂是选自:适当的过氧化物的实例包括:二枯基过氧化物、叔戊基-2-乙基己基过氧碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、2,5-二甲基-二(叔丁基过氧)己烷-3、二-叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、二-叔戊基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、乙基-3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、乙基-3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、叔丁基过氧-乙酸酯、叔戊基过氧乙酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔戊基过氧苯甲酸酯、以及二叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯。

32. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中该薄膜比一种相应的由 PHA 聚合物构成的聚合物薄膜生物降解得更慢。

33. 如权利要求 20 所述的方法,其中该物品是一种注塑模制的物品。

34. 如权利要求 33 所述的方法,其中将该注塑模制的物品进行退火。

35. 如权利要求 33 所述的方法,其中该注塑模制的物品,相对于一种相应的由 PHA 聚合物构成的注塑模制的物品,具有如 ASTM D638-03 测量的改进的拉伸强度。

36. 如权利要求 33 所述的方法,其中该注塑模制的物品,相对于一种相应的由 PHA 聚合物构成的注塑模制的物品,具有如根据 ASTM D256-06 测量的改进的冲击强度。

37. 如权利要求 33 所述的方法,其中该注塑模制的物品比一种相应的由 PHA 聚合物构成的 PHA 注塑模制的物品生物降解得更慢。

38. 如权利要求 4 所述的方法,其中该添加剂是抗微生物剂。

39. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法,其中该聚羟基烷酸酯聚合物是一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、一种聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯)、或一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)。

40. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法,其中该聚羟基烷酸酯聚合物是一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、具有 5% 至 15% 重量的 5-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯)、或具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)。

41. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法,其中该聚羟基烷酸酯聚合物是:a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯);或 a) 一种(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)。

42. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法,其中该聚羟基烷酸酯聚合物是:a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯);a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯);a) 具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 22% 的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯);a) 具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯);或 a) 具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)。

43. 如权利要求 41 所述的方法,其中生物学产生的聚羟基烷酸酯是:a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%;a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%;a) 一种聚(3-羟基丁酸酯)均聚物、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%;a) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%;a) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%;或 a) 一种(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a)

与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%。

44. 如权利要求 41 所述的方法, 其中聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 20% 至 60%, 并且聚合物 b) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 40% 至 80%。

45. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法, 其中该聚羟基烷酸酯聚合物是 :a) 聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) ;a) 一种聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -5- 羟基戊酸酯) ;a) 一种聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) ;a) 具有 5% 至 15% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) ;a) 具有 5% 至 15% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -5- 羟基戊酸酯) ;a) 具有 5% 至 15% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) ;a) 具有 5% 至 22% 的 3- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) ;a) 具有 5% 至 22% 重量的 3- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -5- 羟基戊酸酯) ;a) 具有 5% 至 22% 重量的 3- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) ;a) 具有 3% 至 15% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) ;a) 具有 3% 至 15% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -5- 羟基戊酸酯) ;或 a) 具有 3% 至 15% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯)。

46. 如权利要求 1-3、17-20、33-37 中任一项所述的方法, 其中该生物地生产的聚羟基烷酸酯是 :a) 一种聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95% ;a) 一种聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5- 羟基戊酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基戊酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95% ;a) 一种聚 (3- 羟基丁酸酯) 均聚物、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3- 羟基己酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95% ;a) 具有 5% 至 15% 重量的 4- 羟基丁酸酯含量的一种聚 (3- 羟基丁

酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5-羟基戊酸酯含量的聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 5% 至 15% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5-羟基戊酸酯含量的聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 5% 至 22% 重量的 3-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; a) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 20% 至 50% 重量的 5-羟基戊酸酯含量的聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%; 或 a) 具有 3% 至 15% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)、共混有 b) 具有 5% 至 50% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯) 并且聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 5% 至 95%。

47. 如权利要求 45 所述的方法, 其中聚合物 a) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 20% 至 60%, 并且聚合物 b) 的重量是聚合物 a) 与聚合物 b) 的合并的重量的 40% 至 80%。

48. 如权利要求 41 所述的方法, 其中该生物地生产的聚羟基烷酸酯进一步共混有聚合物 c): 具有 20% 至 50% 重量的 4-羟基丁酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯)。

49. 如权利要求 41 所述的方法, 其中该生物地生产的聚羟基烷酸酯进一步共混有 c): 具有 20% 至 50% 重量的 5-羟基戊酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-5-羟基戊酸酯)。

50. 如权利要求 41 所述的方法, 其中该生物地生产的聚羟基烷酸酯进一步共混有 c): 具有 5% 至 50% 重量的 3-羟基己酸酯含量的一种聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)。

51. 如权利要求 48 所述的方法, 其中聚合物 c) 的重量是聚合物 a)、聚合物 b) 以及聚合物 c) 的合并的聚合物重量的 5% 至 95%。

52. 如权利要求 48 所述的方法,其中聚合物 c) 的重量是聚合物 a)、聚合物 b) 以及聚合物 c) 的合并的聚合物重量的 5% 至 40%。

53. 通过权利要求 1-52 中任一项所述的方法制造的组合物。

54. 通过权利要求 1-52 中任一项所述的方法制造的物品。

55. 如权利要求 54 所述的物品,其中该物品是一种薄膜。

56. 如权利要求 55 所述的物品,其中该物品是吹塑的或者挤出的。

57. 如权利要求 55 和 56 中任一项所述的物品,其中将该薄膜进行退火。

58. 如权利要求 57 所述的物品,其中该薄膜,比一种相应的没有使用 PBS 和 / 或 PBSA 制造的 PHA 薄膜,具有根据 ASTM D1922-06 的大出 25% 的抗撕裂性,根据 D1709-04 的大出 25% 的抗撕裂穿刺性、或者根据 D882-02 的大出 25% 的拉伸强度。

59. 一种包括支化的 PHA 以及支化的 PBS 的组合物。

60. 如权利要求 59 所述的组合物,其中该 PHA 是 58%-62% 重量的 3- 羟基丁酸的均聚物,以及 38%-42% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物的一种共混物,其中该 4- 羟基丁酸是 8%-14% 的重量百分比。

61. 如权利要求 59 所述的组合物,其中该 PHA 是 PHBV,其中该羟基戊酸酯是 7% 的重量百分比。

62. 如权利要求 59 所述的组合物,其中该 PHA 是一种共聚物共混物,该共混物是 34%-38% 重量的 3- 羟基丁酸的均聚物;以及 22%-26% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的一种共聚物,其中该 4- 羟基丁酸是 8-14 重量百分比;以及 38%-42% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的一种共聚物,其中该 4- 羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比。

63. 一种包括支化的 PHA 以及支化的 PBSA 的组合物。

64. 如权利要求 63 所述的组合物,其中该 PHA 为 58%-62% 重量的 3- 羟基丁酸的均聚物;以及 38%-42% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物的一种 PHA 共混物,其中该 4- 羟基丁酸是 8%-14% 的重量百分比。

65. 如权利要求 63 所述的组合物,其中该 PHA 是 PHBV,其中该羟基戊酸酯是 7% 的重量百分比。

66. 如权利要求 63 所述的组合物,其中该 PHA 是一种共聚物共混物,该共混物是 34%-38% 重量的 3- 羟基丁酸的均聚物;以及 22%-26% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的一种共聚物,其中该 4- 羟基丁酸是 8-14 重量百分比;以及 38%-42% 重量的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的一种共聚物,其中该 4- 羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比。

67. 一种物品,包括如权利要求 59-66 中的任一项所述的组合物。

68. 如权利要求 67 所述的物品,其中该物品是一种薄膜。

包括 PBS 和 PBSA 的 PHA 组合物及其生产方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于 2009 年 6 月 26 日提交的美国临时申请号 61/269,582 的权益。将以上申请的全部传授内容通过引用结合在此。

背景技术

[0003] 生物可降解的塑料作为非生物可降解塑料的替代物或补充物在多种应用中并且特别是对于包装应用而言正日益更有工业意义。一类可生物降解的聚合物是聚羟基链烷酸酯 (PHA), 它们是直链的、脂肪族的、可以通过许多微生物生产的聚酯, 用来用作胞内储存物质。由这些聚合物制造的物品一般被土壤微生物认作食物来源。因此在这些聚合物的商业发展方面、特别是用于一次性消费品而言具有巨大的意义。这些聚合物表现出良好的生物可降解性和有用的物理性质。

[0004] 在一些应用中, 多种 PHA 的快速生物可降解性是一个问题, 并且因此对于辅助控制 PHA 的生物降解速率的组合物存在一种需要。

发明内容

[0005] 根据本发明的实施方案, 提供了支化的聚物组合物的组合物, 包括聚羟基链烷酸酯 (PHA) 和聚(丁二酸丁二醇酯) (PBS) 亦或聚丁二酸己二酸丁二醇酯 (PBSA) 或它们的组合。这些 PHA 与 PBS 或 PBSA 反应性共混并且在一些实施方案中, 与这些聚合物的组合反应性共混。具体地, 在一种支化剂(例如, 有机过氧化物)存在下将这些聚合物熔融共混时, (例如, 反应性共混或反应性熔融共混), 生成的组合物展示出在熔体流变能力、熔体稳定性、加工和特性(例如薄膜加工和薄膜特性)方面的很多出人意料的协同作用。此外, 可以通过将一些 PBS 和 / 或 PBSA 结合到组合物中来减慢 PHB 共聚物的生物降解动力学。在某些方面, 反应性共混的方法进一步包括使用一种导致改进的特性的活性交联剂。在一个实施方案中, 共混 PHA 和 PBS, 即生成一种均匀的共混物。在另一个实施方案中, 共混 PHA 和 PBSA, 即生成一种均匀的共混物。在某些方面, 将这些组合物的聚合物混合在一起以形成一种共混物。

[0006] 在相关实施方案中, 在一种助剂(在此也被称为“交联剂”)存在下进行与支化剂的反应, 由此形成一种支化的聚合物共混物。这些反应条件适合于支化剂单独反应或者适合于支化剂与一种交联剂以及一种聚合物共混物反应。一种“支化的”聚合物是具有聚合物链的支化或两该或更多该聚合物链的交联的一种聚合物。

[0007] 在反应时, 交联剂(例如, 在它的的一个或多个环氧化物基团或一个或多个双键)处与另一分子(例如, 一种聚合物或支化的聚合物)结合。结果是多个分子通过交联剂上的活性基团交联。一种“环氧官能化合物”是一种包括两个或更多个环氧官能团的交联剂。

[0008] 根据本发明的其他相关方面, 该交联剂的官能团是一种环氧官能化合物, 例如一种环氧官能的苯乙烯丙烯酸类聚合物、环氧官能的丙烯酸类共聚物、环氧官能的聚烯烃共聚物、包括具有环氧官能侧链的缩水甘油基的低聚物、环氧官能的聚(乙烯-甲基丙烯酸缩

水甘油基酯-共-甲基丙烯酸酯)、或环氧化的油、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯)、乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯或它们的组合。

[0009] 在另一个相关实施方案中,该交联剂含有至少两个活性双键。这些交联剂包括但并不局限于以下项:邻苯二甲酸二烯丙酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯,或者它们的多种组合。

[0010] 根据其他相关的实施方案,在此描述了一种制备支化的聚合物组合物的方法,该方法包括使一种 PHA 和一种 PBS 与一种支化剂反应,并且形成一种包括支化的 PHA 和 PBS 共混物的一种支化的聚合物组合物。在另一个实施方案中,描述了一种制备支化的聚合物组合物的方法,该方法包括使一种 PHA 和一种 PBSA 与一种支化剂反应,并且形成一种包括支化的 PHA 和 PBSA 共混物的一种支化的聚合物组合物。在某些实施方案中,在该方法中该组合物进一步包括 PBSA。

[0011] 本发明的这些组合物以及方法中还可以包括多种添加剂。在具体的具体实例中,加入了一种成核剂。

[0012] 在再另一个实施方案中,说明了制备一种包括支化的聚合物组合物的薄膜方法。该方法包括使 PHA 与一种支化剂反应、使 PBS 与一种支化剂反应,并且形成一种支化的 PBS 聚合物组合物。然后,将该支化的 PHA 组合物暴露于使该 PHA 熔融的条件,由此形成一种熔融的支化的 PHA 组合物,将该支化 PBS 组合物暴露于使该 PBS 熔融的条件,由此形成一种熔融的支化的 PBS 组合物,将这些熔融的 PHA 组合物以及熔融的 PBS 组合物共挤出以便形成一种多层的薄膜;由此制造一个包含支化的 PHA 和支化的 PBS 的层的薄膜。

[0013] 还描述了一种制备包含一种支化的聚合物组合物的薄膜的方法,该方法包括使一种 PHA 与一种支化剂反应,由此形成一种支化的 PHA 组合物,使一种 PBSA 与一种支化剂反应,由此形成一种支化的 PBSA 组合物,将该支化的 PHA 组合物暴露于使该 PHA 熔融的条件,由此形成一种熔融的支化的 PHA 组合物,将该支化的 PBS 组合物暴露于使该 PBSA 熔融的条件,由此形成一种熔融的支化的 PBSA 组合物,将这些熔融的 PHA 组合物以及熔融的 PBSA 组合物共挤出以便形成一种多层的薄膜;由此制造一个包含支化的 PHA 和支化的 PBSA 的薄膜。

[0014] 在再另一个实施方案中,一种制造包括一种支化的 PHA 和支化的 PBS 组合物的方法,该方法包括以下步骤:使该 PHA 和 PBS 以及一种支化剂在熔融和支化该 PHA 聚合物和 PBS 的条件下进行熔融共混,由此形成一种熔融的支化的聚合物组合物;并且由该支化的熔融的聚合物组合物形成一种物品;由此制造一种包括支化的 PHA 和支化的 PBS 的支化的聚合物组合物的物品。

[0015] 在又另一种方法中,制备了一种包括支化的 PHA 和支化的 PBSA 组合物的物品,该方法包括以下步骤:使该 PHA 和 PBSA 以及一种支化剂在熔融和支化该 PHA 聚合物和 PBSA 的条件下进行熔融共混,由此形成一种熔融的支化的聚合物组合物;并且由一种支化的熔融的聚合物组合物形成一种物品;由此制造一种包括支化的 PHA 和支化的 PBSA 的支化的聚合物组合物的物品。

[0016] 在某些实施方案中,通过在此说明的这些方法制备了一种薄膜,所生成的薄膜与一种相应的、没有使用 PBS 和 / 或 PBSA 制造的 PHA 薄膜相比较,具有根据 ASTM D1922-06

的更大的抗撕裂性、根据 D1709-04 的更大的抗刺穿性、或者根据 D882-02 的更大的拉伸强度。在一些方面,该薄膜具有大出 25%、大出 50%、或大出 75% -100% 的特性。在某些方面,该薄膜是一种支化的 PHA 和支化的 PBS 或者支化的 PHA 和支化的 PBSA 的共混物。在其他方面,该薄膜包括支化的 PHA 与支化的 PBS 或者支化 PBSA 交替的层。

[0017] 根据另外的相关的多个方面,描述了包括支化的 PHA 和支化的 PBS 或支化的 PHA 和支化的 PBSA 的组合物。在具体的实施方式中,该 PHA 是约 58% -62% 的 3-羟基丁酸的均聚物、以及约 38% -42% 的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物的一种 PHA 共混物(其中该 4-羟基丁酸是约 8% -14% 重量百分比),或者 PHBV(其中羟基戊酸酯是约 7% 重量百分比)或者以下项的一种共聚物共混物约 34% -38% 的 3-羟基丁酸的均聚物,和约 22% -26% 的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物(其中该 4-羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比),以及约 38% -42% 的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共混物(其中该 4-羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比)。

附图说明

- [0018] 图 1 是示出了表观粘度相对于时间的一个图。
[0019] 图 2 是示出了 G' 相对于 Wt% PBS 的一个图。
[0020] 图 3 是示出了毛细稳定性相对于 Wt% PBS 的一个图。
[0021] 图 4 是示出了 G' 相对于 Wt% PBSA 的一个图。
[0022] 图 5 是示出了毛细稳定性相对于 Wt% PBSA 的一个图。
[0023] 图 6 是配制品相对于对照的一个图。
[0024] 图 7 是示出了共混物中 G' 相对于 Wt% PBS 的一个图。
[0025] 图 8 是示出了共混物中毛细稳定性相对于 Wt% PBS 的一个图。
[0026] 图 9 是展示了在注塑模制的测试棒中共混物的不同百分比的照片。
[0027] 图 10 是展示了表 10 中 12 不同配制品的重量损失的一个图。
[0028] 图 11 是展示了表 13 中 8 不同配制品的重量损失的一个图。

具体实施方式

[0029] 详细说明

[0030] 本发明涉及了包括与支化剂反应的聚羟基烷酸酯 (PHA) 和聚丁二酸丁二酯 (PBS) 和 / 或聚(丁二酸己二酸丁二酯) (PBSA) 的组合物,制造这些组合物的方法,以及由这些组合物制造的物品。这些组合物在以下应用中是有用的:诸如以下物品,包括薄膜、注塑模制的物品、片材、泡沫、以及热成型的物品等等。

[0031] 本发明提供了支化的聚合物组合物以及制备具有改进的机械和流变特性的支化的聚合物的方法。这些聚合物组合物包括制备的支化的 PHA 和支化的 PBS 或支化的 PBSA 组合物以及这些聚合物的组合。

[0032] 与将这些聚合物共混物结合而没有任何反应性化学作用相比,在过氧化物的存在下将这些聚合物共混物结合(例如,混合或共混)提供了以下益处:(1) 更高的熔体强度,(2) 改进的熔体稳定性和 / 或更好的熔体毛细管稳定性,导致了对于整个组合物的更宽的加工窗口,(3) 协同的薄膜特性,例如这些组合物的薄膜撕裂特性好于单独的 PHA 或 PBS 和

/或PBSA薄膜,(4)对于注塑模制的棒的更高的韧性,以及(5)在注塑模制工艺的过程中更低的毛边(flash)。

[0033] 交联剂(活性助剂)的使用比没有使用这些交联剂以及支化剂的这些起始组合物进一步改进了该聚合物组合物的所希望的特性。在一个方面,这些交联剂包括两个或更多个反应性基团,如双键或者环氧化物。这些交联剂与该聚合物反应并且共价地结合(连接到该聚合物上)。多个链通过这些交联剂的连接形成一种支化的聚合物。该支化的聚合物具有超过该起始聚合物的熔体强度的增加的熔体强度。

[0034] 增加的熔体强度是有用的,因为它允许这些聚合物当聚合物被加工时在一个更宽的温度范围下成形。对于聚合物应用的更宽的加工温度而言,这种特性如在吹塑薄膜生产中(即,在防止或者减少气泡坍塌的过程中)、或者流延薄膜挤出中、热成型的物品(即,防止或者减少在加热成型的过程中片材下垂)、型材挤出物品(即,防止或者减少下垂),非纺织纤维,单丝中,等等。

[0035] 这些聚合物的稳定性在加工温度下受影响并且因此可能经历熔体强度的下降。这会导致在这些聚合物的加工中的困难。这些缺点通过本发明的这些组合物以及方法得到解决。此外,由在此说明的这些方法以及组合物制造的薄膜中显示的改进是更大的拉伸强度、抗撕裂性以及更大的抗刺穿性。

[0036] 本发明的这些方法以及支化的组合物改进了聚合物组合物的熔体强度、对于许多聚合物产品应用而言的一种所希望的特性。熔体强度是一种流变特性,可以按多种方式进行测量。一种量度是 G' 。 G' 是在熔体加工温度下测量的聚合物存储模量。

[0037] 聚合物材料的物理特性以及流变特性取决于该聚合物的分子量以及分布。“分子量”是以多种不同方式计算的。除非另外指明,否则“分子量”是指重均分子量。

[0038] “数均分子量(M_n)”代表这种分布的算术平均值、并且是每一部分的分子量乘以其摩尔分数的乘积之和($\sum N_i M_i / \sum N_i$)。

[0039] “重均分子量(M_w)”是每一部分的分子量乘以其重量分数的乘积之和($\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$)。 M_w 一般大于或等于 M_n 。

[0040] 增加该熔体强度的一种方式是通过支化这些聚合物(PHA、PBS和PBSA以及它们的多种组合物),并且在此说明了用于完成此的不同的方法。PHA的支化,是与支化剂例如过氧化物反应的结果。同样地,还可以使用交联剂例如反应性的化合物(具有环氧基团的化合物以及具有反应性的双键的化合物),它们提高或者增加了该聚合物的支化。

[0041] 加入其他反应性聚合物化合物,如反应性的丙烯酸类树脂,还可以被用于PHA的支化构造的速度。这些组合物的添加剂的使用和选择产生了改进的特性。在此说明了所有这些方法。

[0042] 聚丁二酸丁二酯以及聚丁二酸己二酸丁二酯

[0043] 聚丁二酸丁二酯(PBS)和聚丁二酸己二酸丁二酯(PBSA)是合成的基于石油的脂肪族聚酯、是通过缩聚反应接着使用多官能异氰酸酯进行扩链而制造的。PBS是1,4-丁二醇和丁二酸的组合,而PBSA是1,4-丁二醇、丁二酸与己二酸的组合。虽然通常是由石油合成的,但也有可能由生物基原料来生产构成PBS和PBSA的单体。

[0044] PBS和PBSA是市售的,例如来自除其他之外,日本昭和聚物;韩国SkyGreenBDP;韩国的SK聚合物、Ire化学品公司以及韩国的Squehan公司。

[0045] 据报告这两种聚合物在土壤和海洋环境中在环境温度下是生物可降解的（即，是“可冷堆肥的”）。PBS 比 PBSA 降解得更慢。PBS 是水合式生物可降解的并且通过一种水解机制来生物降解。水解在酯键处发生并且这导致了聚合物的分子量的降低，从而允许进一步通过微生物的降解。此外，已知 PBS 和 PBSA 比 PHA（也是可冷堆肥的）生物降解得更慢。

[0046] 在这两种之中，PBS 具有更高的结晶性、并且更佳地适合于模制，而 PBSA 具有更低的结晶性、并且更佳地适合于薄膜应用。这两种聚合物都具有低的（零以下）玻璃化转变温度（ T_g ），并且它们的加工温度与 PHA 重叠。如在此披露的，可以使用常规的熔融共混技术将 PHA 聚合物与 PBS 和 / 或 PBSA 结合。在本发明中，将上述共混物在一种反应性实体如有机过氧化物支化剂的存在下进行熔融共混；也可以使用支化活性助剂。该反应性共混途径产生的组合物具有与无反应性共混物相比大大更好的熔体以及固态特性。具体地，这些反应性（本发明的）共混物具有更高的熔体强度、更宽的加工窗口、以及更好的机械特性。如在此所示，PHA 的结晶受到至少少量 PBS 和 / 或 PBSA 的存在的显著影响。发现反应性共混物加工起来非常好，具有改进的防粘连行为、更高的线速度以及更好的离辊行为。向 PHA 添加 PBS 和 / 或 PBSA 改进了 PHA 膜的撕裂、刺穿、以及拉伸强度性能。总体上，在与 PHA 共混时 PBSA 比 PBS 表现更好。反应性共混导致了最终的膜相对于等量的干共混物大大更好的性能特征。添加少至 25% PBSA 使 PHA 膜的抗撕裂和抗刺穿强度加倍。添加 PBS 和 PBSA 还减少了注塑模制应用中的毛边（flash）。

[0047] 聚羟基烷酸酯 (PHAS)

[0048] 聚羟基烷酸酯是多种多样的天然细菌及基因工程细菌连同基因工程的植物作物合成的生物类聚酯 (Braunegg 等人 (1998), *J. Biotechnology* 65:127-161; Madison 以及 Huisman, 1999, *Microbiology* 以及 *Molecular Biology Reviews*, 63:21-53; Poirier, 2002, *Progress in Lipid Research* 41:131-155)。这些聚合物为生物可降解的热塑性材料，其自可再生资源产生，具有用于广范围的工业应用的潜力 (Williams & Peoples, *CHEMTECH* 26:38-44 (1996))。有用于制造 PHA 的微生物品种包括真养产碱菌 (*Alcaligenes eutrophus*) (重新命名为真养雷氏菌 (*Ralstonia eutropha*))、产碱杆菌 (*Alcaligenes latus*)、固氮菌 (*Azotobacter*)、产气单胞菌 (*Aeromonas*)、丛毛单胞菌 (*Comamonas*)、假单胞菌 (*Pseudomonads*)、及基因工程有机体，包括基因工程微生物诸如假单胞菌、雷氏菌 (*Ralstonia*) 及大肠杆菌。

[0049] 一般而言，PHA 通过在活细胞中的一或多个单体单元的酶聚合而形成。超过 100 种不同类型的单体已被并入 PHA 聚合物中 (Steinbüchel and Valentin, 1995, *FEMS Microbiol. Lett.* 128:219-228)。并入 PHA 的单体单元的例子包括 2-羟基丁酸酯、乳酸、羟乙酸、3-羟基丁酸酯（下文称为 3HB）、3-羟基丙酸酯（下文称为 3HP）、3-羟基戊酸酯（下文称为 3HV）、3-羟基己酸酯（下文称为 3HH）、3-羟基庚酸酯（下文称为 3HHep）、3-羟基辛酸酯（下文称为 3HO）、3-羟基壬酸酯（下文称为 3HN）、3-羟基癸酸酯（下文称为 3HD）、3-羟基十二酸酯（下文称为 3HDD）、4-羟基丁酸酯（下文称为 4HB）、4-羟基戊酸酯（下文称为 4HV）、5-羟基戊酸酯（下文称为 5HV）及 6-羟基己酸酯（下文称为 6HH）。除了不具有手性中心的 3HP 外，并入 PHA 的 3-羟酸单体为 (D) 或 (R) 3-羟酸异构体。

[0050] 在一些实施方案中，在此说明的这些方法中的 PHA 是一种均聚合物（其中所有单体单元是相同的）。PHA 均聚物的实例包括聚 3-羟基烷酸酯（例如，聚 3-羟基丙酸酯（下

文称为 P3HP)、聚 3- 羟基丁酸酯 (下文称为 PHB) 及聚 3- 羟基戊酸酯)、聚 4- 羟基烷酸酯 (例如, 聚 4- 羟基丁酸酯 (下文称为 P4HB)、或聚 4- 羟基戊酸酯 (下文称为 P4HV)) 及聚 5- 羟基烷酸酯 (例如, 聚 5- 羟基戊酸酯 (下文称为 P5HV))。

[0051] 在某些具体实例中, 起始 PHA 可以是一种共聚物 (含有二种或更多种不同的单体单元), 其中不同的单体在聚合物链中随机分布。PHA 共聚物的实例包括聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基丙酸酯 (下文称为 PHB3HP)、聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯 (下文称为 PHB4HB)、聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基戊酸酯 (下文称为 PHB4HV)、聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基戊酸酯 (下文称为 PHB3HV)、聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯 (下文称为 PHB3HH) 及聚 3- 羟基丁酸酯 - 共 -5- 羟基戊酸酯 (下文称为 PHB5HV)。

[0052] 通过在给定 PHA 共聚物中, 选择单体类型与控制单体单元的比率, 可以实现广范围的材料性质。虽然已提供具有二种不同单体单元的 PHA 共聚物的实例, 但是 PHA 可具有多于二种不同的单体单元 (例如, 三种不同的单体单元、四种不同的单体单元、五种不同的单体单元、六种不同的单体单元)。具有 4 种不同单体单元的 PHA 的实例为 PHB- 共 -3HH- 共 -3HO- 共 -3HD 或 PHB- 共 -3-HO- 共 -3HD- 共 -3HDd (下文称此类型的 PHA 共聚物为 PHB3HX)。典型地, 当 PHB3HX 具有 3 种或更多种单体单元时, 3HB 单体是总单体的按重量计至少 70%、优选总单体的按重量计 85%、最优选总单体的按重量计大于 90%, 例如该共聚物的按重量计 92%、93%、94%、95%、96% 且 HX 包含一或多个选自 3HH、3HO、3HD、3HDd 的单体。

[0053] 均聚物 (其中所有单体单元是相同的) PHB 及含有 3- 羟基丁酸酯与至少一种其他单体的 3- 羟基丁酸酯共聚物 (PHB3HP、PHB4HB、PHB3HV、PHB4HV、PHB5HV、PHB3HHP, 下文称为 PHB 共聚物) 对于商业生产和应用是特别有意义的。通过引用其如下材料性质来叙述这些共聚物是有用的。第 1 型 PHB 共聚物典型地具有在 6°C 至 -10°C 范围的玻璃化转变温度 (T_g) 及在 80°C 至 180°C 之间的熔融温度 T_m 。第 2 型 PHB 共聚物典型地具有 -20°C 至 -50°C 的 T_g 以及 55°C 至 90°C 的 T_m 。在具体的实施方式中, 第 2 型的共聚物具有 -15°C 到 -45°C 的 T_g 而没有 T_m 的相成分。

[0054] 优选的第 1 型 PHB 共聚物具有二种单体单元, 在共聚物中以重量计, 其多数的单体单元为 3- 羟基丁酸酯单体, 例如大于 78% 的 3- 羟基丁酸酯单体。本发明优选的 PHB 共聚物为从可再生资源以生物学方式产生的并且选自下列 PHB 共聚物的组:

[0055] PHB3HV 是第 1 型 PHB 共聚物, 其中 3HV 含量是在该聚合物的按重量计 3% 至 22% 的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4% 至 15% 的范围内, 例如: 4% 3HV; 5% 3HV; 6% 3HV; 7% 3HV; 8% 3HV; 9% 3HV; 10% 3HV; 11% 3HV; 12% 3HV; 13% 3HV; 14% 3HV; 15% 3HV;

[0056] PHB3HP 是第 1 型 PHB 共聚物, 其中 3HP 含量是在该共聚物的按重量计 3% 至 15% 的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4% 至 15% 的范围内, 例如: 4% 3HP; 5% 3HP; 6% 3HP; 7% 3HP; 8% 3HP; 9% 3HP; 10% 3HP; 11% 3HP; 12% 3HP; 13% 3HP; 14% 3HP; 15% 3HP。

[0057] PHB4HB 是第 1 型 PHB 共聚物, 其中 4HB 含量是在该共聚物的按重量计 3% 至 15% 的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4% 至 15% 的范围内, 例如: 4% 4HB; 5% 4HB; 6% 4HB; 7% 4HB; 8% 4HB; 9% 4HB; 10% 4HB; 11% 4HB; 12% 4HB; 13% 4HB; 14% 4HB; 15%

4HB。

[0058] PHB4HV 是第 1 型 PHB 共聚物,其中 4HV 含量是在该共聚物的按重量计 3%至 15%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4%至 15%的范围内,例如:4% 4HV;5% 4HV;6% 4HV;7% 4HV;8% 4HV;9% 4HV;10% 4HV;11% 4HV;12% 4HV;13% 4HV;14% 4HV;15% 4HV。

[0059] PHB5HV 是第 1 型 PHB 共聚物,其中 5HV 含量是在该共聚物的按重量计 3%至 15%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4%至 15%的范围内,例如:4% 5HV;5% 5HV;6% 5HV;7% 5HV;8% 5HV;9% 5HV;10% 5HV;11% 5HV;12% 5HV;13% 5HV;14% 5HV;15% 5HV。

[0060] PHB3HH 是第 1 型 PHB 共聚物,其中 3HH 含量是在该共聚物的按重量计 3%至 15%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4%至 15%的范围内,例如:4% 3HH;5% 3HH;6% 3HH;7% 3HH;8% 3HH;9% 3HH;10% 3HH;11% 3HH;12% 3HH;13% 3HH;14% 3HH;15% 3HH;

[0061] PHB3HX 是第 1 型 PHB 共聚物,其中 3HX 含量包括 2 种或更多种选自 3HH、3HO、3HD 以及 3HDd 的单体,并且 3HX 含量是在该共聚物的按重量计 3%至 12%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 4%至 10%的范围内,例如:该共聚物的按重量计 4% 3HX;5% 3HX;6% 3HX;7% 3HX;8% 3HX;9% 3HX;10% 3HX。

[0062] 第 2 型 PHB 共聚物具有的 3HB 含量在该共聚物的按重量计 80%与 5%之间,例如该共聚物的按重量计的 80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%。

[0063] PHB4HB 是第 2 型 PHB 共聚物,其中 4HB 含量是在该共聚物的按重量计 20%至 60%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 25%至 50%的范围内,例如:该共聚物的按重量计的 25% 4HB;30% 4HB;35% 4HB;40% 4HB;45% 4HB;50% 4HB。

[0064] PHB5HV 是第 2 型 PHB 共聚物,其中 5HV 含量是在该共聚物的按重量计 20%至 60%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 25%至 50%的范围内,例如:该共聚物的按重量计的 25% 5HV;30% 5HV;35% 5HV;40% 5HV;45% 5HV;50% 5HV。

[0065] PHB3HH 是第 2 型 PHB 共聚物,其中 3HH 含量是在该共聚物的按重量计的 35%至 95%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计的 40%至 80%的范围内,例如:该共聚物的按重量计的 40% 3HH;45% 3HH;50% 3HH;55% 3HH;60% 3HH;65% 3HH;70% 3HH;75% 3HH;80% 3HH。

[0066] PHB3HX 是第 2 型 PHB 共聚物,其中 3HX 含量包括 2 种或更多种选自 3HH、3HO、3HD 以及 3HDd 的单体,并且 3HX 含量是在该共聚物的按重量计 30%至 95%的范围内、并且优选在该共聚物的按重量计 35%至 90%的范围内,例如:该共聚物的按重量计的 35% 3HX;40% 3HX;45% 3HX;50% 3HX;55% 3HX;60% 3HX;65% 3HX;70% 3HX;75% 3HX;80% 3HX;85% 3HX;90% 3HX。

[0067] 用于本发明中所述的方法、组合物及球粒的 PHA 选自:PHB 或第 1 型 PHB 共聚物;PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物,其中 PHB 含量以在 PHA 共混物中 PHA 的重量计是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 95%的范围内;PHB 与第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物,其中 PHB 含量以在 PHA 共混物中 PHA 的重量计是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%

至 95% 的范围内 ;第 1 型 PHB 共聚物与不同的第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物,其中第 1 种第 1 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 95% 的的范围内 ;第 1 型 PHB 共聚物与第 2 型 PHA 共聚物的 PHA 共混物,其中第 1 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 30% 至 95% 的范围内 ;PHB 与第 1 型 PHB 共聚物和第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物,其中 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内,其中第 1 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且其中第 2 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的的范围内。

[0068] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物可以是 PHB 与 PHB3HP 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB3HP 中的 3HP 含量是在 PHB3HP 的按重量计 7% 至 15% 的范围内。

[0069] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB3HV 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB3HV 中的 3HV 含量是在 PHB3HB 的按重量计 4% 至 22% 的范围内。

[0070] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB4HB 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB4HB 中的 4HB 含量是在 PHB4HB 的按重量计 4% 至 15% 的范围内。

[0071] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB4HV 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内,且 PHB4HV 中的 4HV 含量是在 PHB4HV 的按重量计 4% 至 15% 的范围内。

[0072] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB5HV 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB5HV 中的 5HV 含量是在 PHB5HV 的按重量计 4% 至 15% 的范围内。

[0073] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB3HH 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB3HH 中的 3HH 含量是在 PHB3HH 的按重量计 4% 至 15% 的范围内。

[0074] PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB3HX 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内且 PHB3HX 中的 3HX 含量是在 PHB3HX 的按重量计 4% 至 15% 的范围内。

[0075] PHA 共混物是选自下组 :PHB3HV、PHB3HP、PHB4HB、PHBV、PHV4HV、PHB5HV、PHB3HH 及 PHB3HX 的第 1 型 PHB 共聚物与第 2 种第 1 型 PHB 共聚物的共混物,第 2 种第 1 型 PHB 共聚物不同于第 1 种第 1 型 PHB 共聚物且选自下组 :PHB3HV、PHB3HP、PHB4HB、PHBV、PHV4HV、PHB5HV、PHB3HH 及 PHB3HX,其中在 PHA 共混物中的第 1 种第 1 型 PHB 共聚物含量是在共混物中总 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内。

[0076] PHB 与第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB4HB 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 30% 至 95% 的范围内且 PHB4HB 中的 4HB 含量是在 PHB4HB 的按重量计 20% 至 60% 的范围内。

[0077] PHB 与第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB5HV 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 30% 至 95% 的范围内且 PHB5HV 中的 5HV 含量是在 PHB5HV 的按重量计 20% 至 60% 的范围内。

[0078] PHB 与第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB3HH 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 35%至 95%的范围内且 PHB3HH 中的 3HH 含量是在 PHB3HX 的按重量计 35%至 90%的范围内。

[0079] PHB 与第 2 型 PHB 共聚物的 PHA 共混物是 PHB 与 PHB3HX 的共混物,其中 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 30%至 95%的范围内且 PHB3HX 中的 3HX 含量是在 PHB3HX 的按重量计 35%至 90%的范围内。

[0080] PHA 共混物是 PHB 与第 1 型 PHB 共聚物和第 2 型 PHB 共聚物的共混物,其中在 PHA 共混物中的 PHB 含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内且 PHA 共混物的第 1 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内且在 PHA 共混物中的第 2 型 PHB 共聚物含量是在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内。

[0081] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB3HV 含量(其中在 PHB3HV 中的 3HV 含量是在 PHB3HV 的按重量计 3%至 22%的范围内),以及在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHBHX 含量(其中在 PHBHX 中的 3HX 含量是在 PHBHX 的按重量计 35%至 90%的范围内)。

[0082] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB3HV 含量(其中在 PHB3HV 中的 3HV 含量是在 PHB3HV 按重量计 3%至 22%的范围内),以及在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHBHX 中的 4HB 含量是在 PHB4HB 中的按重量计 20%至 60%的范围内)。

[0083] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB3HV 含量(其中在 PHB3HV 中的 3HV 含量在 PHB3HV 中的按重量计 3%至 22%的范围内),以及在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB5HV 含量(其中在 PHB5HV 中的 5HV 含量在 PHB5HV 中的按重量计 20%到 60%的范围内)。

[0084] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量是 PHB4HB 的按重量计 4%至 15%的范围内),以及在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量在 PHB4HB 中的按重量计 20%至 60%的范围内)。

[0085] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10%至 90%的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量在 PHB3HV 中的按重量计 4%至 15%的范围内),以及在 PHA 共混物中在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5%至 90%的范围内的 PHB5HV 含量(其中在 PHB5HV 中的 5HV 含量在 PHB5HV 中的按重量计 30%至 90%的范围内)。

[0086] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量在 PHB3HV 中的按重量计 4% 至 15% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量(其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量在 PHB3HX 中的按重量计 35% 至 90% 的范围)。

[0087] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB4HV 含量(其中在 PHB4HV 中的 4HV 含量是在 PHB4HV 的按重量计 3% 至 15% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB5HV 含量(其中在 PHB5HV 中的 5HV 含量在 PHB5HV 中的按重量计 30% 至 90% 的范围)。

[0088] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HH 含量(其中在 PHB3HH 中的 3HH 含量在 PHB3HH 中的按重量计 3% 至 15% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB4HB 含量(其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量在 PHB4HB 中的按重量计 20% 至 60% 的范围)。

[0089] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HH 含量(其中在 PHB3HH 中的 3HH 含量是在 PHB3HH 的按重量计 3% 至 15% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB5HV 含量(其中在 PHB5HV 中的 5HV 含量在 PHB5HV 中的按重量计 20% 至 60% 的范围)。

[0090] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HH 含量(其中在 PHB3HH 中的 3HH 含量在 PHB3HH 中的按重量计 3% 至 15% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量(其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量在 PHB3HX 的按重量计 35% 至 90% 的范围)。

[0091] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量(其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量在 PHB3HV 中的按重量计 3% 至 12% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量(其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量在 PHB3HX 中的按重量计 35% 至 90% 的范围)。

[0092] 举例而言,PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量,在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量(其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量在 PHB3HH 中的按重量计 3% 至 12% 的范围),以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的

PHB4HB 含量（其中在 PHB4HB 中的 4HB 含量在 PHB4HB 中的按重量计 20% 至 60% 的范围内）。

[0093] 举例而言, PHA 共混物可具有在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 10% 至 90% 的范围内的 PHB 含量, 在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB3HX 含量（其中在 PHB3HX 中的 3HX 含量是在 PHB3HX 的按重量计 3% 至 12% 的范围内）, 以及在 PHA 共混物中 PHA 的按重量计 5% 至 90% 的范围内的 PHB5HV 含量（其中在 PHB5HV 中的 5HV 含量在 PHB5HV 中的按重量计 20% 至 60% 的范围内）。

[0094] 该 PHA 共混物是于 2004 年 11 月 4 日公开的 Whitehouse 的美国公开申请号 2004/0220355 号中所披露的共混物, 其全文通过引用结合在此。

[0095] 用于生产 PHB 共聚物 PHBV 的微生物系统在授予 Holmes 的美国专利 4,477,654 中进行了披露。根据 Skraly 和 Sholl 美国专利申请公开号 2002/0164729 说明了对于生产 PHB 共聚物 PHB4HB 有用的系统。用于生产 PHB 共聚物 PHB3HH 的有用方法已经有所说明 (Lee et 等人 2000, *Biotechnology and Bioengineering* 67:240-244; Park 等人 2001, *Biomacromolecules* 2:248-254)。用于生产 PHB 共聚物 PHB3HX 的方法已经由 Matsusaki 等人进行了描述 (*Biomacromolecules* 2000, 1:17-22)。

[0096] 在确定分子量时, 可以使用诸如凝胶渗透色谱法 (GPC) 的技术。在该方法学中, 利用了一种聚苯乙烯标准品。该 PHA 具有的聚苯乙烯当量重均分子量（以道尔顿计）可以是至少 500、至少 10,000、或至少 50,000 和 / 或小于 2,000,000、小于 1,000,000、小于 1,500,000、并且小于 800,000。在某些实施方案中, 优选地这些 PHA 总体上具有在 100,000 到 700,000 的范围的重均分子量。例如, 用于本申请中的 PHB 与第 1 型 PHB 共聚物的通过 GPC 方法所测定的重均分子量范围是在 400,000 道尔顿到 1.5 百万道尔顿的范围内并且用于本申请中的第 2 型 PHB 共聚物的分子量范围是 100,000 到 1.5 百万道尔顿。

[0097] 在某些实施方案中, 该 PHA 可以具有从约 150,000 道尔顿到约 500,000 道尔顿的线性当量重均分子量以及从约 2.5 到约 8.0 的多分散性指数。如在此使用的, 重均分子量和线性当量重均分子量是通过凝胶渗透色谱法来确定的, 使用了例如氯仿来作为 PHA 样品的洗脱液以及稀释剂两者。用于测定分子量的校准曲线是使用线性聚苯乙烯作为分子量标准物以及一 ‘log MW 相对于洗脱体积’ 的校正方法而产生的。

[0098] PHA 与 PBS 或 PBSA 以及它们的组合的共混物

[0099] 在某些实施方案中, 在添加剂、支化剂、以及交联剂的存在下将用于这些方法和组合物中的聚合物进行共混以便形成具有改进的特性的组合物。PHA 与 PBS 或 PBSA 的百分比是按重量计 5% 至 95%。在本发明的某些组合物中, 总的聚合物组合物的 PHA 与 PBS 或者 PBSA 的百分比的范围从约 95% PHA 至约 5% PBS 或 PBSA, 或者约 50% PBS 或 PBSA 至约 50% PHA。例如, 该 PHA/PBS 或 PBSA 之比可以是 95/5、90/10、85/15、80/20、75/25、70/30、65/35、60/40、55/45 或者 50/50。

[0100] 支化的聚羟基烷酸酯、支化的 PBS 或者支化的 PBSA

[0101] 术语“支化的聚合物”是指具有链的支化和 / 或两个或更多链的交联的 PHA、PBS 或 PBSA。还考虑了侧链上的支化。支化可以通过不同的方法来完成。以上说明的聚羟基烷酸酯聚合物可以通过聚合物的自由基 - 诱导交联作用通过支化剂来进行支化。在某些实

实施方案中,将该 PHA 在结合到该方法中之前进行支化。在其他实施方案中,在本发明的方法中使 PHA 与过氧化物反应。支化增加了该聚合物的熔体强度。聚羟基烷酸酯聚合物可以按在美国专利号 6,620,869、7,208,535、6,201,083、6,156,852、6,248,862、6,201,083 以及 6,096,810 中说明的方式中的任何一种进行支化,将它们通过引用以其全文结合在此。

[0102] 本发明的这些聚合物可以根据在 WO 2010/008447 标题为“Methods For Branching PHA Using Thermolysis”、或者 WO 2010/008445A2 标题为“Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, and Use In Applications”(它们两者于 2009 年 6 月 19 日以英语提交,并且指定了美国)中披露的这些方法的中任何一种进行支化。这些申请通过引用以其全文结合在此。

[0103] 本发明提供了具有 PBS 和 / 或 PBSA 的支化的 PHA 共聚物共混物组合物,这些组合物不要求使用对于其他热塑性聚合物共混物组合物进行混合以及共混所要求的增容剂。在这些其他的组合物中,该增容剂是必须的以改进这些共混物的特性并且增加该聚合物组合物(尤其是不互溶的聚合物)的相容性。

[0104] 支化剂

[0105] 在此说明的这些组合物以及方法中所使用的这些支化剂(还指一种自由基引发剂)包括有机过氧化物。过氧化物是反应性的分子,并且可以通过将一个氢原子从该聚合物主链上去除而留下一个自由基来与聚合物分子或者前面支化的聚合物起反应。在其主链上具有此类自由基的聚合物分子自由地彼此组合,从而产生了支化的聚合物分子。支化剂选自本领域已知的任何适合的引发剂,如过氧化物、偶氮衍生物(例如,偶氮腈)过酸酯、以及过氧碳酸酯。用于在本发明中的适当的过氧化物包括但不限于:有机过氧化物,例如,二烷基有机过氧化物、如,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷(可从阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 101 而获得)、2,5-二甲基-二(叔丁基过氧)己烷-3、二-叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、过氧化苯甲酰、二-叔戊基过氧化物、叔戊基过氧化物-2-乙基己基碳酸酯(TAEC)、叔丁基枯基过氧化物、正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(CPK)、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、乙基-3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、乙基-3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯、叔丁基过氧-乙酸酯、叔戊基过氧乙酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔戊基过氧苯甲酸酯、二-叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯,以及类似物。还可以使用多种过氧化物的组合以及混合物。自由基引发剂的实例包括在此提及的那些,《聚合物手册》(Polymer Handbook),第 3 版,J. Brandrup&E. H. Immergut,约翰威立国际出版公司(John Wiley and Sons),1989,Ch. 2 中说明的那些。还可以使用辐射(例如,电子束或者 γ 辐射)来产生 PHA 支化。

[0106] 该或这些化合物的支化和交联的效率还可以通过将有机过氧化物分散到一种交联剂(如一种可聚合的(即,反应性的)增塑剂)中来显著地提高。该可聚合的增塑剂应该包含一种反应性的官能度,例如一种反应性的不饱和的双键,这增加了总的支化以及交联效率。

[0107] 如以上讨论的,当过氧化物分解时,它们形成了非常高的能量基团,这些基团可以将一个氢原子从该聚合物主链中提取出来。这些基团具有短的半衰期,由此限制了在活化

时期内产生的支化的分子的群体。

[0108] 添加剂

[0109] 在某些实施方案中,将不同的添加剂加入到这些组合物中。这些添加剂的实例包括抗氧化剂、增滑剂/防粘连剂、颜料、紫外线稳定剂、填充剂、增塑剂、成核剂、滑石、蜡、碳酸钙、以及自由基清除剂。此外,可以加入多官能的支化剂,如二乙烯基苯、三烯丙基氰尿酸酯以及类似物。将该支化剂和/或交联剂加入到这些的一种或多种中,从而更容易地结合到该聚合物中。例如,将该支化剂和/或交联剂与一种增塑剂(例如,一种非反应性增塑剂,例如,一种柠檬酸酯)进行混合,并且然后在诱导支化作用的条件下与聚合物配混。

[0110] 可任选地,以按该总的组合物的重量计约0.05%到约20%的浓度包括添加剂。例如,在某些实施方案中,该范围是该总的组合物的约0.05%到约5%。该添加剂是本领域技术人员已知的、在热塑性塑料的生产中有用的任何化合物。示例性的添加剂包括例如:增塑剂类(例如,用于增大该热塑性组合物的柔性)、抗氧化剂类(例如,用于保护该热塑性组合物不被臭氧或氧气降解)、紫外线稳定剂类(例如,用于保护对抗气候的老化)、润滑剂类(例如,减小摩擦)、颜料(例如,用于给该热塑性组合物加颜色)、阻燃剂类、填充剂类、增强剂类、脱模剂类、以及抗静电剂类。确定是否应该在热塑性组合物中包括一种添加剂,并且如果包括,则应该向组合物中加入何种添加剂及其量值,是在熟练的从业人员的能力之内的。

[0111] 这种或者这些添加剂可以是作为母料来制备的,例如通过将这种或者这些添加剂结合到一种PHA共混物中并且生产所生成组合物的球粒,用于添加到随后的加工中。在一种母料中,这种或这些添加剂的浓度是高于允许将该添加剂成比例地混合到最终组合物中的产品的最终量值。

[0112] 例如,在聚-3-羟基丁酸酯组合物中,通常使用增塑剂来改变该组合物的玻璃化转变温度以及模量,但也可以使用表面活性剂。还可以使用润滑剂,例如在注塑模制应用中。因此增塑剂、表面活性剂以及润滑剂可以全都包括在整个组合物中。

[0113] 在其他实施方案中,该共混物包括一种或多种增塑剂。增塑剂的实例包括邻苯二甲酸的化合物(包括,但不限于,邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸双十一烷酯、邻苯二甲酸二月桂酯、邻苯二甲酸双十三烷基酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸二环己基酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸辛基癸基酯、邻苯二甲酸丁基辛基酯、邻苯二甲酸辛基苄基酯、邻苯二甲酸正己基正癸基酯、邻苯二甲酸正辛酯、以及邻苯二甲酸正癸酯)、含磷化合物(包括,但不限于磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸辛基二苯基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、以及磷酸三氯乙酯)、己二酸的化合物(包括,但不限于:二丁氧基乙氧基乙基己二酸酯(DBEEA)、己二酸二辛酯、己二酸二异辛酯、己二酸二正辛酯、己二酸二癸酯、己二酸二异癸酯、己二酸正辛基正癸基酯、己二酸正庚酯、以及己二酸正壬酯)、癸二酸的化合物(包括,但不限于:癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二异辛酯、以及癸二酸丁苄酯)、壬二酸的化合物、柠檬酸的化合物(包括,但不限于:柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰基柠檬酸三丁酯、以及乙酰基柠檬酸三辛酯)、乙醇酸的化合物(包括,但不限于:甲基邻苯二甲酰基乙基乙醇酸酯、乙基邻苯二甲

酰基乙基乙醇酸酯、以及丁基邻苯二甲酰基乙基乙醇酸酯)、偏苯三酸的化合物(包括,但不限于:偏苯三酸三辛基酯以及偏苯三酸三正辛基正癸基酯)、邻苯二甲酸的异构体化合物(包括,但不限于:间苯二甲酸二辛酯以及对苯二甲酸二辛酯)、蓖麻油酸的化合物(包括,但不限于:甲基乙酰基蓖麻油酸酯以及丁基乙酰基蓖麻油酸酯)、聚酯化合物(包括,但不限于:选自丁二醇、乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、聚乙二醇、丙三醇中的二醇,选自己二酸、丁二酸、丁二酸酐以及羧基酸如羧基硬脂酸中的二酸的反应产物)、环氧化大豆油、氯化石蜡、氯化脂肪酸酯、脂肪酸化合物、植物油、颜料、以及丙烯酸化合物。这些增塑剂可以分别单独地或与其他组合而使用。

[0114] 在某些实施方案中,本发明的这些组合物和方法包括一种或多种组表面活性剂。一般使用表面活性剂来除尘、润滑、减小表面张力、和/或致密化。表面活性剂的实例包括但不限于矿物油、蓖麻油、以及大豆油。一种矿物油表面活性剂是DRAKEOL[®] 34,从宾域高(美国德克萨斯州迪克森(Dickinson))可获得。MAXSPERSE[®] W-6000和W-3000固体表面活性剂从Chemax聚合物添加剂公司(Chemax Polymer Additives)(美国南卡罗来纳埃埃蒙特)可获得。可以使用HLB值范围从约2至约16的非离子型表面活性剂,实例是TWEEN-20、TWEEN-65、Span-40和Span85。

[0115] 阴离子表面活性剂包括:脂肪族羧酸,诸如,月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、以及油酸;脂肪酸皂,如以上脂肪族羧酸的钠盐或钾盐;N-酰基-N-甲基甘氨酸盐、N-酰基-N-甲基-β-丙氨酸盐、N-酰基谷氨酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、酰化的肽、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐-福尔马林的缩聚产物、三聚氰胺磺酸盐-福尔马林的缩聚产物、二烷基磺基丁二酸酯的盐、烷基磺基丁二酸酯的二盐、聚氧乙烯烷基磺基丁二酸酯的二盐、烷基磺基乙酸盐、(α-烯烴磺酸盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、二甲基5-磺基间苯二甲酸钠、硫酸化的油、高级醇硫酸酯的盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、高级仲醇乙氧基硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐、单甘基硫酸盐(monoglylsulfate)、脂肪酸烷基醇酰胺的硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸盐、烷基磷酸盐、烷基胺氧化物双十三烷基磺基丁二酸钠(sodium alkylamine oxide bistridecylsulfosuccinate)、二辛基磺基丁二酸钠、二己基磺基丁二酸钠、二环己基磺基丁二酸钠、二戊基磺基丁二酸钠、二异丁基磺基丁二酸钠、烷基胺聚氧乙醇、磺基丁二酸二钠乙氧基化醇半酯、磺基丁二酸二钠乙氧基化壬基酚半酯、异癸基磺基丁二酸二钠、N-十八烷基磺基琥珀酰胺二钠、N-(1,2-二羧乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酰胺四钠、一-或二-十二烷基二苯醚二磺酸二钠、二异丙基萘磺酸钠、以及来自萘磺酸钠的中和的缩合产物。

[0116] 可以将一种或多种润滑剂加入到本发明的这些组合物以及方法中。润滑剂通常被用来减小在加工过程中到热的加工金属表面上的粘连并且可以包括聚乙烯、石蜡油、以及石蜡、与金属硬脂酸盐(例如,硬脂酸锌)相结合。其他润滑剂包括:硬脂酸、酰胺蜡、酯类蜡、金属羧酸盐、以及羧酸。通常加入聚合物中的润滑剂是在该化合物的按重量计约0.1%至约1%的范围内、一般是按重量计从约0.7%至约0.8%。在加工该共混物之前或期间将固体润滑剂加温并熔融。

[0117] 还可以将一种或多种抗微生物剂加入到本发明的这些组合物以及这些方法中。一种抗微生物剂是一种杀死或者抑制微生物(如,细菌、真菌、或者原生动物)生长、连同毁灭病毒的物质。抗微生物的药物杀死了微生物(杀微生物的)或者防止了微生物的生长(防

止微生物生长的 (microbistatic))。一个宽范围的化学和天然化合物被用作抗微生物物质,包括但不限于:有机酸、香精油、阳离子以及元素(例如,胶质的银)。商业实例包括但不限于:PolySept[®] Z、UDA 以及AGION[®]。

[0118] PolySept[®] Z(自聚合化学合金公司可获得)是一种基于有机盐的非迁移的抗微生物剂。“UDA”是大荨麻凝集素。AGION[®]抗微生物剂是一种银化合物。AMICAL[®] 48 是二碘甲基对甲苯基砷。在某些方面,该抗微生物剂减慢了该组合物的降解。

[0119] 在此说明的这些组合物和方法的薄膜应用中,还加入了防锁定 (anti-lock) 的母料。一个适合的实例是增滑防粘连的母料混合物,这种混合物是芥酸酰胺(按重量计 20%)、硅藻土(按重量计 15%)、成核剂母料(按重量计 3%),并将其粒化成 PHA(按重量计 62%)的混合物。

[0120] 交联剂

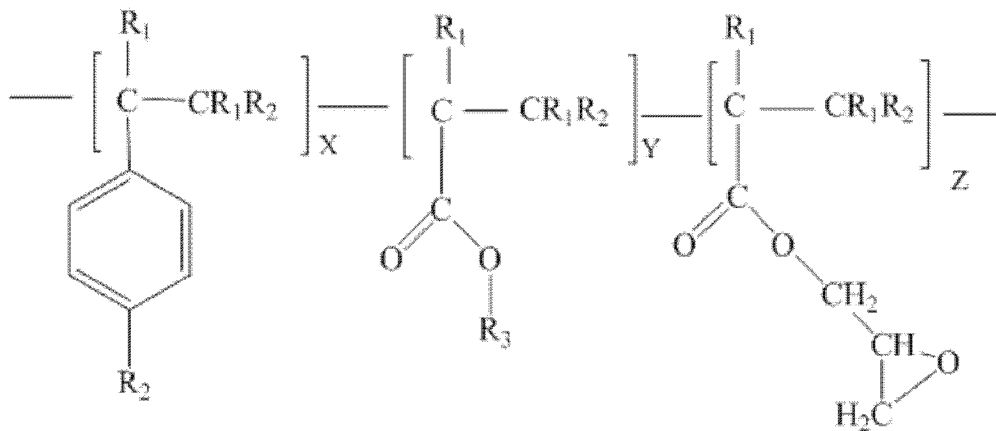
[0121] 用于本发明的方法以及组合物中的交联剂(也被称为活性试剂)是包括两个或更多个反应性官能团(例如环氧化物或者双键)的交联剂。这些交联剂修改了该聚合物的特性。这些特性包括但不限于:熔体强度或者韧性。一种类型的交联剂是一种“环氧官能化合物”。如在此使用的,“环氧官能化合物”意在包括如下化合物:它们具有两个或更多个能够通过支化(例如,末端支化)而增加聚羟基烷酸酯聚合物的熔体强度的环氧化物基团,如以上描述的。

[0122] 当在所披露的方法中使用一种环氧官能化合物作为交联剂时,一种支化剂是任选的。这样本发明的一个实施方案是将起始聚羟基烷酸酯聚合物进行支化的方法,包括使一种起始 PHA 与一种环氧功能化的化合物起反应。作为替代方案,本发明是一种将起始聚羟基烷酸酯聚合物进行支化的方法,包括使一种起始 PHA、一种支化剂、以及一种环氧官能化合物起反应。作为替代方案,本发明是一种将起始聚羟基烷酸酯聚合物进行支化的方法,包括在没有任何一种支化剂的存在下使一种起始 PHA、以及一种环氧官能化合物起反应。此类环氧官能化合物可以包括环氧官能的、苯乙烯-丙烯酸类聚合物(例如但不限于,如 JONCRYL[®] ADR-4368(巴斯夫)、或 MP-40 钟渊(Kaneka)),包含作为侧链结合的缩水甘油基的丙烯酸类和/或聚烯烃共聚物和低聚物(例如但不限于,如 LOTADER[®](阿科玛)、聚(乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-共-甲基丙烯酸酯)),以及环氧化的油类(例如但不限于,如环氧化的大豆油、橄榄油、亚麻子油、棕榈油、花生油、椰子油、海藻油、鱼肝油、或其混合物,如 Merginat[®] ESB0(德国汉堡市候巴姆(Hobum))以及 EDENOL[®] B316(德国杜塞尔多夫市科宁(Cognis))。

[0123] 例如,使用反应性的丙烯酸类或官能的丙烯酸类交联剂来增大在此说明的支链的聚合物组合物中的聚合物分子量。此类交联剂是商售的。例如,巴斯夫(BASF)在商品名“Joncryl”下出售了多种化合物,这在授予布拉休斯(Blasius)等人的美国专利号 6,984,694 “用于对缩聚物进行处理、后处理、以及再利用的低聚物扩链剂、合成、组合物及应用(Oligomeric chain extenders for processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications)”中进行了描述,该专利通过引用以其全文结合在此。一种这样的化合物是 JONCRYL[®] ADR-4368CS,它是苯乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯并且在下面进行了讨论。另一种是 MP-40(钟渊)。并且

又一种是来自 Honeywell 的 Petra 系 (line), 参见例如美国专利号 5, 723, 730。此类聚合物通常用于塑料回收 (例如, 回收聚对苯二甲酸乙二酯) 以增大所回收的聚合物的分子量 (或模拟增大分子量)。此类聚合物通常具有如下的一般结构:

[0124]



[0125] R_1 和 R_2 是 H 或烷基

[0126] R_3 是烷基

[0127] x 和 y 是 1-20

[0128] z 是 2-20

[0129] 杜邦化工 (E. I. du Pont de Nemours & Company) 在商品名 Elvaloy[®] 下出售了多种反应性化合物, 它们是乙烯共聚物, 如丙烯酸酯共聚物、弹性体三聚物、以及其他共聚物。一种这样的化合物是 Elvaloy PTW, 这是乙烯 - 丙烯酸正丁酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。奥姆诺瓦 (Omnova) 在商品名 “SX64053”、“SX64055” 和 “SX64056” 下出售了类似的化合物。其他实体也商业地供应此类化合物。

[0130] 具有反应性环氧官能团的、具体的多官能聚合物化合物是这些苯乙烯 - 丙烯酸共聚物。这些材料是基于具有苯乙烯和丙烯酸酯构造嵌段的低聚物, 这些嵌段具有作为侧链结合的缩水甘油基。使用每条低聚物链高的环氧团数目, 例如 5、大于 10、或大于 20。这些聚合物材料一般具有的分子量是大于 3000、特别地大于 4000、并且更特别地大于 6000。这些是从美国南卡罗来纳州约翰逊聚合物有限公司 (S. C. Johnson Polymer, LLC) (现在归巴斯夫所有) 在商品名 JONCRYL[®], ADR 4368 材料下可商购的。具有多个环氧团的其他类型的多官能聚合物材料是含有作为侧链结合的缩水甘油基的丙烯酸类和 / 或聚烯烃共聚物和低聚物。这样一种多官能羧基反应性材料的另一个实例是包括乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 单元的一种共聚物或三聚物、是由阿科玛出售以商品名 LOTADER[®] 树脂可获得的。这些材料可以进一步包括不是缩水甘油基的甲基丙烯酸酯单元。这种类型的另一个实例是聚 (乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯 - 共 - 甲基丙烯酸酯)。

[0131] 也可以使用含环氧团的 (环氧化的) 脂肪酸酯或天然存在的油。天然存在的油的实例是橄榄油、亚麻籽油、大豆油、棕榈油、花生油、椰子油、海藻油、鱼肝油、或这些化合物的一种混合物。给予特别优选的是环氧化的大豆油 (例如, 来自汉堡市候巴姆的 Merginat[®] ESBO 或来自杜塞尔多夫市科宁的 Edenol[®] B 316), 但也可以使用其他的。

[0132] 另一种类型的交联剂是具有两个或更多双键的试剂。具有两个或更多双键的交联

剂通过在这些双键处进行反应之后而交联了 PHA。这些的实例包括：邻苯二甲酸二烯丙酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯。

[0133] 总体上,似乎是具有末端环氧化物的化合物可能比具有位于分子上的别处的环氧化物基团的那些表现更好。

[0134] 具有一个相对高数目的端基的化合物是最希望的。分子量还可以在这方面起作用,并且相对于它们的分子量具有更高数目的端基的化合物(例如, JONCRYL[®] 是处于 3000-4000g/mol 的范围内)比相对于它们的分子量具有更少端基的化合物(例如, Omnova 产品具有的分子量处于 100,000-800,000g/mol 的范围内)表现得更好。

[0135] 成核剂

[0136] 例如,将一种可任选的成核剂加入到该组合物中以便帮助其结晶。用于不同聚合物的成核剂是简单的物质、包括复合氧化物在内的金属化合物,例如碳黑、碳酸钙、合成的硅酸及盐类、硅石、锌白、粘土、高岭土、碱性碳酸镁、云母、滑石、石英粉、硅藻土、白云石粉末、氧化钛、氧化锌、氧化锑、硫酸钡、硫酸钙、氧化铝、硅酸钙、有机磷酸盐的金属盐、以及氮化硼;具有一种金属羧酸盐基团的低分子有机化合物,例如诸如辛酸、甲基苯甲酸、庚酸、壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸一甲基酯、间苯二甲酸、以及间苯二甲酸一甲基酯的金属盐;具有一种金属羧酸酯基团的高分子量有机化合物,以下物质的金属盐例如:通过聚乙烯的氧化得到的含羧基的聚乙烯;通过聚丙烯的氧化得到的含羧基的聚丙烯;烯炔如乙烯、丙烯和丁烯-1 与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物;苯乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物;烯炔与马来酸酐的共聚物;以及苯乙烯与马来酸酐的共聚物;高分子有机化合物,例如:在其 3-位碳原子处支化并且具有不小于 5 个碳原子的醣烯炔,如 3,3-二甲基丁烯-1,3-甲基丁烯-1,3-甲基戊烯-1,3-甲基己烯-1、以及 3,5,5-三甲基己烯-1;乙烯基环烷如乙烯基环戊烷、乙烯基环己烷、和乙烯基降莰烷的聚合物;聚亚烷基二醇类,如聚乙二醇和聚丙二醇;聚(乙醇酸);纤维素;纤维素酯;以及纤维素醚;磷酸或亚磷酸及其金属盐,如磷酸二苯酯、亚磷酸二苯酯,双(4-叔丁基苯基)磷酸酯的金属盐,以及亚甲基双(2,4-叔丁基苯基)磷酸酯;山梨醇衍生物,如双(对甲基苯亚甲基)山梨醇和双(对乙基苯亚甲基)山梨醇;以及巯基乙酸酐、对甲基苯磺酸及其金属盐。以上成核剂可以单独地或与其他组合地使用。在特定的具体实例中,该成核剂为氰尿酸。在某些实施方案中,该成核剂还可以是另一种聚合物(例如,聚合物成核剂,如 PHB)。

[0137] 在某些实施方案中,该成核剂是选自:氰尿酸、碳黑、云母、滑石、硅石、氮化硼、粘土、碳酸钙、合成的硅酸以及盐类、有机磷酸盐的金属盐、以及高岭土。在特定的具体实例中,该成核剂为氰尿酸。

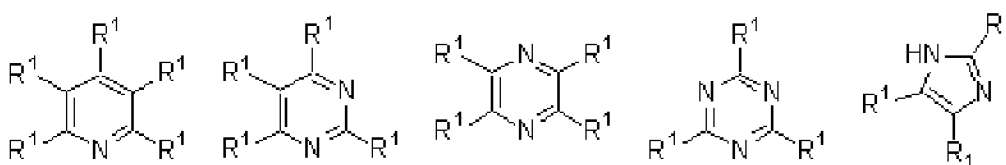
[0138] 在各种具体实例中,其中成核剂分散于液体载剂中,液体载剂为增塑剂,例如,柠檬酸化合物或己二酸化合物,例如,乙酰基柠檬酸酯三丁酸酯(Citroflex A4, VertelluS, Inc., High Point, N.C.)、或 DBEEA(己二酸二丁氧基乙氧基乙酯)、表面活性剂,例如, Triton X-100、TWEEN-20、TWEEN-65、Span-40 或 Span 85、润滑剂、挥发性液体,例如,氯仿、庚烷、或戊烷、有机液体或水。

[0139] 在其他实例方案中,该成核剂为二磷酸羟基铝(aluminum hydroxy diphosphate)

或一种包括含氮杂芳族内核的化合物。该含氮杂芳族内核是吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、或咪唑。

[0140] 在具体实施方案中,该成核剂可包括二磷酸羟基铝或一种包括含氮杂芳族内核的化合物。该含氮杂芳族内核是吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、或咪唑。该成核剂可以具有选自下组的化学式:

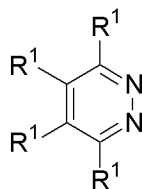
[0141]



[0142] 化学式 1 化学式 2 化学式 3 化学式 4 化学式 5

[0143] 以及

[0144]



[0145] 化学式 6,

[0146] 及其组合,其中每个 R1 独立地是 H、NR²R²、OR²、SR²、SOR²、SO₂R²、CN、COR²、CO₂R²、CONR²R²、NO₂、F、Cl、Br、或 I;并且每个 R² 独立地是 H 或 C₁-C₆ 烷基。

[0147] 该成核剂可以是由 Allen Padwa 的美国专利申请公开号 US 2005/0209377 中描述的一种成核剂,该申请通过引用以其全文结合在此。

[0148] 用于在此说明的这些组合物和方法中的另一种成核剂是如在标题为“用于聚羟基烷酸酯的成核剂”(“Nucleating Agents for Polyhydroxyalkanoates”)的 WO 2009/129499 中说明的,它是以英文公开的并且指定美国,将其通过引用以其全文结合在此。简单地说,成核剂在液体载剂中经研磨直到成核剂的累积固体体积以至少 5% 具有 5 微米或更小的粒子大小的粒子存在为止。液体载剂允许成核剂被湿研磨。在其他实施方案中,成核剂在液体载剂中经研磨直到成核剂的至少 10% 的累积固体体积,成核剂的至少 20% 的累积固体体积,至少 30% 或至少 40% -50% 以具有 5 微米或更小,2 微米或更小或 1 微米或更小的粒子大小的粒子存在为止。在替代的实施方案中,成核剂通过其他方法研磨,诸如喷射研磨及其类似方法。此外,使用了其他减少粒子尺寸的方法。

[0149] 粒子的累积的固体体积是在没有任何其他物质存在下的处于干燥形式的这些粒子的合并的体积。这些粒子的累积的固体体积是通过在将这些粒子分散到一种聚合物或液体载体中之前通过例如将它们干着倒入一个量筒中或者其他适合的用于测量体积的装置中来测定它们的体积而测定的。作为替代方案,累积的固体体积是通过光散射进行测定的。

[0150] 这些组合物的应用

[0151] 对于有用的物品的制造而言,在此说明的这些组合物优选在高于这些聚合的结晶熔点但是低于该聚合物组合物成分中的任何一种(例如,以上说明的添加剂,除了一些支化剂之外)的分解点的温度下进行加工。当在加热增塑的条件下时,该聚合物组合物被加

工成一种所希望的形状,并且随后被冷却以便凝固该形状并且诱导结晶。此类形状可以包括但不限于:一种纤维、单纤维、薄膜、片材、棒、管、瓶、或者其他形状。使用任何本领域已知的技术来进行这种加工,诸如包括但不限于:挤出,注塑模制、压缩模制、吹塑或者吹塑模制(例如,吹塑薄膜、泡沫的吹塑)、压延、旋转模制、流延(例如,流延片材、流延薄膜)、或者热压成形。

[0152] 这些组合物被用来创造(并非限制)多种有用的产品,例如,汽车产品、消费耐用品、建筑产品、电产品、医疗产品、以及包装产品。例如,这些聚合物组合物被用来制造(并非限制):薄膜(例如,包装薄膜、农用薄膜、覆盖薄膜膜、侵蚀控制物、干草打包裹物、切膜、食品包裹物、托盘包裹物、保护性汽车和器具包裹物,等)、高尔夫球的球座、球帽以及封闭物(closure)、农用支架和桩、纸和板的涂层(例如,用于杯子、盆、盒子,等)、热成型的产品(例如,托盘、容器、盖子、酸奶壶、杯子盖、植物盆、面碗、模制品,等)、外壳(例如用于电子制品,例如手机、PDA壳、音乐播放器壳、计算机壳以及类似物),袋子(例如,垃圾袋、杂货袋、食品袋、堆肥袋等)、卫生物品(例如,尿布、女性卫生产品、失禁用品、一次性揩布等)、用于粒化产品的涂层(例如,粒化的肥料、除草剂、杀虫剂、种子等)、注塑模制的物品(例如,书写工具、器具、磁盘盒等等)、溶液和纺丝纤维以及熔体吹塑织物以及非纺织物(线、纱、揩布、衬料、一次性能吸收的物品)、吹气模制物(深容器、瓶子,等)以及泡沫的物品(杯子、碗、盘子、包装物等)。

[0153] 热压成形是一种使用热塑性材料的薄膜或者片材的方法。将该聚合物组合物加工成一种薄膜或者片材。然后将聚合物片材放入一个烘箱中并进行加热。当软到足以被成型时,将其转移到一个模具中并且成型为一种形状。

[0154] 在热成型的过程中,当达到一种半结晶的聚合物的软化点时,这种聚合物片开始下垂。在软化与下降之间的窗口通常是非常窄的。因此,困难的是足够快地将该软化的聚合物片材移到该模具中。支化该聚合物可以被用于增加该聚合物的熔体强度,这样使得该片材更容易被加工并且保持了其结构的完整性。因此当将该聚合物的样品件进行加热时,测量其下垂是一种对用于热成型的加工窗口的相对尺寸进行测量的方法。

[0155] 因为,在此说明的组合物具有增加的熔体强度以及增加的可加工性,因而它们易于转变成成薄膜或者片材形式。因此,它们是用于加热成型的优异的候选物质。模制的产品包括众多不同的产品类型,并且例如,包括以下产品,如一次性调羹、叉和刀、桶、碗、盖子、杯子盖、酸奶壶、以及其他容器、瓶子以及瓶状的容器,等等。

[0156] 可以将在此说明的这些组合物加工成不同厚度的薄膜,例如,从10-200微米、例如20-75微米、75到150微米、或者从50-100微米的均匀厚度的薄膜。另外可以将多个薄膜层堆叠形成具有相同或不同厚度的或者组合物的多层薄膜。例如,一个薄膜可以包括两个、三个、四个或者更多个层,其中这些层可以包括本发明的一种组合物的一个或多个层结合其他聚合物层,例如PHA层、或者PLA层等等。

[0157] 类似于热压成形的并且被用于生产深拉的产品(如瓶子、以及类似的具有深的内部的产品)的吹气模制还受益于在此说明的这些聚合物组合物的增加的弹性以及熔体强度和降低的下垂。

[0158] 将用这些组合物制造的物品根据标题为“支化的PHA组合物、其制造方法、及其应用用途(Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, and Use

InApplications)”,以英文提交的并且指定美国的 WO 2010/008445 中披露的方法中的任何一种进行退火。该申请通过引用以其全文结合在此。

[0159] 在此说明的这些组合物以任何适合的、便于预期的应用的形式来提供。例如,该组合物以球粒来提供用于随后生产薄膜、涂层、模制品或者其他物品,或薄膜、涂层、模制品及其他物品。

[0160] 以下这些具体的实例仅仅被解释为说明性的,并且无论什么不以任何方式限制本披露的其余部分。无需进一步地详细阐述,相信本领域普通技术人员可以基于在此的说明以本发明的最大程度对其使用。所有在此引用的公开物特此通过引用以其全文结合。

[0161] 实例

[0162] 实验方法

[0163] 扭转的熔体流变学 (G') 的测量

[0164] 使用一台 TA Instruments AR2000 流变仪(利用 1% 的应变振幅)来进行所有的振动流变学测量。首先,将球粒(或粉末)模制成 25mm 直径的盘,这些盘具有约 1200 微米的厚度。将这些盘试样在一个设置在约 165°C 下的压缩模制机中进行模制,其中模制时间为约 30 秒。然后将这些模制的盘置于该 AR2000 流变仪的 25mm 平行板之间,在 180°C 下平衡,并且随后冷却到 160°C 用于频率扫描测试。根据由这些聚合物施加的法向力,使用 800-900 微米的一个缝隙。PHB 的熔体密度在 160°C 测量是约 1.10g/cm³,这个值被用于所有的计算中。

[0165] 确切地说,将该试样盘放在设置于 180°C 下的平行板流变仪的台板之间。在达到最终缝隙后,将多余的材料从这些台板的侧面刮掉。然后将该试样冷却到 160°C,然后在那里进行频率扫描(从 625 弧度/秒到 0.10 弧度/秒);由于对于更低的频率测量随着花费长的时间而发生的显著的降解所以避免了低于 0.1 弧度/秒的频率。该试样的加载、间隙的调整以及多余物的修边均是通过设置于 180°C 下的这些台板来进行,花费了约 2^{1/2} 分钟。这被控制在 ±10 秒之内以便使可变性以及样品的降解最小化。从 180°C 到 160°C(测试温度)的冷却是在约四分钟之内完成的。于 180°C 下的暴露确保了一种完全熔融的聚合物,而在 160°C 下测试确保了在测量过程中最小的降解。

[0166] 在 160°C 下进行的频率扫描的过程中,以下数据是随着测量频率的变化而收集的: $|n^*|$ 或复数态粘度、 G' 或弹性模量(对粘度的弹性的或固体状的贡献)以及 G'' 或损失模量(对粘度的粘性的或者液体状的贡献)。为了简明的目的,我们使用在 0.25 弧度/秒的施加频率下测量的 G' 作为“熔体强度”的测量。更高的 G' 转化为更高的熔体强度。

[0167] 毛细管稳定性的测量

[0168] 通过在 180°C 下使用一台 Kayness Galaxy V 毛细管流变仪进行稳定的剪切试验来测量该毛细管稳定性。在以上毛细管测量中所使用的模口的直径是约 1.0mm 并且长度是约 30mm。该毛细管流变仪是一种剪切速率受控的装置,并且以三个剪切速率(1,000 秒⁻¹、100 秒⁻¹、以及 10 秒⁻¹)进行操作,重复三次,从而在 17 分钟收集总共九(9)个数据点。在测试开始之前,将这些球粒(约 10 克)在 180°C 下预热 240 秒(4 分钟)。收集这九个测试数据点,而在它们之间没有任何的延迟。

[0169] 因为 PHB 共聚物在熔体中经受了链裂解反应,这些链裂解反应导致了熔体粘度随着时间的变化连续减少,以上测试方案产生了如以下所示的数据(参见图 1,关于一种代表

性的 PHB 共聚物)。

[0170] 当将 $\log(\text{表观粘度})$ 描绘为随着时间变化的曲线时,粘度的系统的减少是明显的,这个趋势也被注意到是相当线性的。“表观粘度相对于时间”拟合产率 (fit yields) 的斜度是熔体稳定性的一种指示 (根据 ASTM D3835)。在这篇报告中,我们使用这个对于在 100s^{-1} 的剪切速率下所收集的数据的斜度作为熔体稳定性的一种指示,并且这个斜度还被称为“毛细管稳定性”。

[0171] 熔体结晶的测量

[0172] 使用一个 Perkin Elmer DSC 来表征这些主题 PHB 共聚物的非等温的熔体结晶动力学。在这个测试中,将该试样 (从在 165°C 压缩模制一分钟的盘上切割的) 放置在该 DSC 样品盘中并且将其卷曲。然后将这个测试试样暴露于 200°C 中持续一分钟以便熔融所有的晶体;然后将它在 40°C / 分钟下冷却到 160°C 并且在 160°C 下保持约 1 分钟。然后将这个试样以约 10°C / 分钟的速率冷却到 -50°C 。在该聚合物经受结晶时,该“热流相对于温度”痕迹中的放热峰的变得明显。这个放热的峰值温度被记录为结晶温度或者 T_{mc} 。一个更高的 T_{mc} 通常是指更快的结晶动力学。

[0173] 吹塑薄膜的机械特性的测量

[0174] 根据 ASTM D1922-06 来测量 Elmendorf 抗撕断扩张性。该薄膜的抗撕断扩张性在两个方向上测量,沿着离开该模口的流 (“机器方向撕裂”或者“MD 撕裂”) 以及还有垂直于离开该模口的聚物流 (“横向方向撕裂”或者“TD 撕裂”)。

[0175] 根据 ASTM D1709-04 测量了落锤冲击强度。

[0176] 根据 ASTM D882-02 测量了拉伸特性 (即,模量、强度、断裂伸长率)。

[0177] 注塑模制的物品的机械特性测量

[0178] 根据 ASTM D638-03 测量了注塑模制的物品的拉伸特性。

[0179] 根据 ASTM D790-03 测量了注塑模制的物品的弯曲特性。

[0180] 根据 ASTM D256-06 测量了注塑模制的物品的缺口冲击特性。

[0181] 土壤生物降解的测试方法

[0182] 使用了一种土埋测试来表征并量化这些主题薄膜的生物降解速率。在这个测试中,将一小片薄膜试样 (约 5cm 乘 9cm) 在一个塑料容器的空间内埋在 1-2 英寸的土壤下,在那里温度被维持在 20°C - 25°C 之间。这个土壤是从马萨诸塞州的地方商用蔬菜农场而获得的表土。土壤含湿量通过规律地浇水来维持 (每三天一次将 7 克的水降入到约 100 克的土壤中)。因为该容器没有封盖,土壤中的含湿量三天内从约 9% -10% 降低到 1% -2%。将这些埋的薄膜试样每周取回 (对于埋在土壤中消逝的时间每周是一个不同的试样);首先将这些取回的试样用水进行洗涤以便去除污垢并且然后用纸巾进行干燥。将这些干燥的薄膜试样 (或者片段,如果已经发生了相当的生物降解的话) 进行称重。针对不同的配制品,测量的重量损失量化了生物降解的速率。在本申请的所提供的多个实例中,薄膜样品的几何形状保持恒定;因此,重量损失的绝对值提供了生物降解动力学的准确描述。更高的重量损失转化为更快的生物降解。

[0183] 实例 1. 包含 PHA 共混物以及聚 (丁二酸丁二酯) 的组合物

[0184] 在这个实例中,包括 PHA 共聚物以及 PBS (来自日本昭和和高分子有限公司的 BIONOLLE® 1001) 的组合物是通过将这些组分以一个预先确定的速率进行干式共

混并且将这个混合物在一个 $3/4$ 英寸的、在约 50rpm 以及约 180 °C 的熔体温度下操作的 Brabender 挤出机中经受双螺杆挤出而制备的。下表中表明了这些配制品。

[0185] 表 1. 包含 PHA 共混物和 PBS 的组合物

[0186]

配制品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PHA 共混物 (wt%)	97	92	87	77	62	47	32	17	0
Nuc. MB (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	0
PBS (wt%)	0	5	10	20	35	50	65	80	100
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
数据:									
G' (@ 0.25 弧度/秒)	51	74	48	103	170	202	363	659	1288
Eta* (@ 0.25 弧度/秒)	2937	3122	2517	2846	3761	4179	5119	7081	1292
毛细管稳定性	-0.10	-0.08	-0.08	-0.09	-0.08	-0.10	-0.09	-0.06	-0.02
Tmc (PHA 共混物)	113.4	107.9	108.2	107.9	106.2	100.4	102.0	99.1	-
Tmc (PBS)	-	nd	nd	nd	85.6	85.3	87.2	86.2	87.1

[0187] “nd” = 不可检测

[0188] 该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3-羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物, 其中该 4-羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该 PBS 是 BIONOLLE® 1001 (日本昭和和高分子有限公司)。

[0189] 配制品 1 是 PHA 对照物 (无 PBS)。配制品 2 是 PBS 对照物 (无 PHA 共混物)。该 PHA 对照物显示了与 PBS 比较相当更低的熔体粘度 (Eta*) 以及熔体强度 (G')。PHA 的熔体稳定性 (毛细管稳定性) 与 PBS 的相比较同样更差。这些配制品的 G' 以及毛细管稳定性被描绘为随着以下配制品构成的变化的图。当 PBS 是次要组分时, 这些参数似乎非常不依赖于配制品的组成, 并且当 PBS 是主要组分时, 这些参数强烈依赖于配制品的组成。换言之, 在共混物中使用逐渐增加水平的更高熔体强度的 PBS 的 G' 增加是非常适度的, 直至达到约 50% PBS 的配制品组成。当这些配制品中 PBS 的浓度进一步增加时, G' 的增加变得显

著,因为它接近了纯 PBS 的 G' 。就毛细管稳定性而言, PBS 与纯 PHA 相比,是相当地更稳定的。PHA 作为主要成分的所有的配制品的毛细管稳定性与 PHA 对照物的非常相似;然而,当 PBS 成为主要成分时,稳定性的系统改进随着 PBS 增加的水平是明显的。在 PBS 的存在下 PHA 的结晶速率 (T_{mc}) 略微降低;然而, T_{mc} 似乎并不取决于 PBS 的浓度。对于这个具体的配制品系列的所有数据表明在 PHA 与 PBS 之间具有非常小的可混和性的一种多相熔体。参见图 2 和图 3。

[0190] 实例 2. 包含 PHA 共混物以及和聚丁二酸己二酸丁二酯的组合物

[0191] 在这个实例中, PHA 共聚物以及 PBSA (来自日本昭和和高分子有限公司的 BIONOLLE[®] 3001) 的配制品是通过将这些成分以一个预先确定的速率进行干式共混并且将这个混合物在一个 $3/4$ 英寸的、在约 50rpm 以及约 180°C 的熔体温度下操作的 Brabender 挤出机中经受双螺杆挤出而制备的。下表中表明了这些配制品的组成。

[0192] 表 2. 包含 PHA 共混物和 PBSA 的组合物

[0193]

配制品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PHA 共混物 (wt%)	97	92	87	77	62	47	32	17	0
Nuc. MB (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	0
PBSA (wt%)	0	5	10	20	35	50	65	80	100
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
数据:									
G' (@ 0.25 弧度/秒)	51	64	72	108	133	133	300	1009	1383
Eta^* (@ 0.25 弧度/秒)	2937	2931	2834	2787	3274	3392	4902	9284	13560
毛细管稳定性	-0.10	-0.10	-0.09	-0.09	-0.11	-0.11	-0.08	-0.04	-0.02
T_{mc} (PHA 共混物)	113.4	108.4	109.0	107.3	103.6	103.0	100.0	nd	-
T_{mc} (PBS)	-	nd	nd	nd	65.0	63.3	62.3	62.3	65.0

[0194] “nd” = 不可检测

[0195] 该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3- 羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物, 其中该 4- 羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该 PBSA 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本昭和分子有限公司)。

[0196] 配制品 1 是 PHA 对照物 (无 PBSA)。配制品 9 是 PBSA 对照物 (无 PHA 共混物)。该 PHA 对照物显示了与 PBSA 相比相当更低的熔体粘度和熔体强度。PHA 的熔体稳定性与 PBSA 的相比较同样更差。这些配制品的 G' 以及毛细管稳定性被描绘为随着以下配制品组分的变化变化的图。当 PBSA 是次要组分时, 这些参数似乎非常不依赖于配制品的组成, 并且当 PBSA 是主要组分时, 这些参数强烈依赖于配制品的组成。换言之, 随着配制品中更高的熔体强度的 PBSA 水平增加的 G' 增加是非常适度的, 直至达到约 50% PBSA 的配制品组成。当这些配制品中 PBSA 的浓度进一步增加时, G' 的增加变得显著, 因为它接近了纯 PBSA 的 G'。就毛细管稳定性而言, PBSA 与纯 PHA 相比, 是相当地更稳定的。PHA 作为主要成分的所有的配制品的毛细管稳定性与 PHA 对照物的非常相似; 然而, 当 PBSA 成为主要成分时, 稳定性的系统改进随着 PBSA 增加的水平是明显的。在 PBSA 的存在下 PHA 的结晶速率 (T_{mc}) 略微降低; 然而, T_{mc} 似乎并不取决于 PBSA 的浓度。对于这个具体的配制品系列的所有数据表明了一种具有在 PHA 与 PBSA 之间的非常小的可混和性的多相的熔体。最后, PHA 与 PBS 的配制品表现非常类似于 PHA 和 PBSA 的配制品。参见图 4 和图 5。

[0197] 实例 3. 包含 PHA 共混物以及与有机过氧化物结合的 PBS 的组合物

[0198] 在实例 1 和 2 中, 使用简单的熔体挤出制备了 PHA 与 PBS 亦或 PBSA 的共混物。这些配制品的熔体流变学指出了熔体中存在两个不同的相, 其中主要的配制品成分的流变学的特征主导了总的响应。在这个实例中, 提供了 PHA 与 PBS 的共混物, 其中在一种有机过氧化物的存在下进行该熔融共混。在这些配制品中还包括了一种常见的增塑剂 CITROFLEX[®] A4。对于每个配制品的全部组分是以一个预先确定的速率进行物理混合的, 并且然后将这种混合物在一个 3/4”- 英寸的、在约 50rpm 与约 180°C 的熔体温度下操作的 Brabender 挤出机中经受双螺杆挤出。下表中表明了这些配制品的组成。

[0199] 表 3. 包含 PHA 共混物、PBS 以及有机过氧化物的组合物

[0200]

配制品	1	2
PHA 共混物 (wt%)	72	72
Nuc. MB (wt%)	3	3
Citroflex A4	5	4.8
过氧化物 (wt%)	0	0.2
PBS (wt%)	20	20
总计	100	100
数据:		
G' (@ 0.25 弧度/秒)	148	865
Eta* (@ 0.25 弧度/秒)	3380	7342
毛细管稳定性	00.14	-0.12
Tmc (PHA 共混物)	103.1	105.0
Tmc (PBS)	84.0	85.7

[0201] 该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3- 羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物, 其中该 4- 羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该过氧化物是叔丁基过氧 -2- 乙基己基碳酸酯 (自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。该 PBS 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本 Highpolymer Co., Ltd.)。

[0202] 配制品 1 是具有约 20 重量百分比 PBS 的第一对照物。配制品 2 的组成类似于配制品 1 的, 除了在这些配制品组分混合之前将约 0.2 百分比的一种有机过氧化物 (TRIGANOX[®] 117) 预先溶解在 CITROFLEX[®] A4 中之外。配制品 2 与配制品 1 相比显示了显著更高的熔体强度 (G') 以及更好的熔体稳定性 (更小的毛细管稳定性); 此外, 该 PHA 和 PBS 似乎在用过氧化物制备的配制品中以更高的温度结晶。配制品 1 和 2 的熔体流变学 (复数态粘度相对于角频率) 在图 6 中示出; 对于相应的 PHA 对照物和 PBS 对照物的数据 (来自实例 1 和 2 的配制品) 也是如此。在这个图中, 这个实例的对照物配制品, 配制品 1 示出了与 PHA 对照物非常相似的流变学行为。然而, 配制品 2 的流变学特征似乎是处于 PHA 对照物与 PBS 对照物之间。换言之, 使用反应性挤出制备 (在一种有机过氧化物的存在下) 的配制品显示了介于这些 PHA 和 PBS 对照物之间的流变学特征。参见图 6。

[0203] 实例 4. 包含 PHA 共混物和 PBSA 的以及与有机过氧化物结合的组合物这个实例非常类似于实例 3, 除了使用 PBSA (BIONOLLE[®] 3001) 取代了 PBS (BIONOLLE[®] 1001) 之外。

[0204] 表 4. 包含 PHA 共混物、PBSA 以及有机过氧化物的组合物

[0205]

配制品	1	2
PHA 共混物 (wt%)	72	72
Nuc. MB (wt%)	3	3
Citroflex A4	5	4.8
过氧化物 (wt%)	0	0.2
PBSA (wt%)	20	20
总计	100	100
数据:		
G' (@ 0.25 弧度/秒)	105	398
Eta* (@ 0.25 弧度/秒)	3080	4659
毛细管稳定性	00.14	-0.11
Tmc (PHA 共混物)	106.0	107.3
Tmc (PBS)	nd	nd

[0206] “nd” = 不可检测

[0207] 该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3- 羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物, 其中该 4- 羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该过氧化物是叔丁基过氧 -2- 乙基己基碳酸酯 (自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。该 PBSA 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本昭和分子有限公司)。

[0208] 在实例 1 和 2 中, 使用简单的熔体挤出制备了 PHA 与或者 PBS 或者 PBSA 的共混物。这些配制品的熔体流变学指出了熔体中存在两个不同的相, 其中主要的配制品组分的流变学的特征支配了总的响应。在这个实例中, 提供了 PHA 与 PBSA 的组合, 其中在一种有机过氧化物的存在下进行该熔融共混。在这些配制品中还包括了一种常见的增塑剂 CITROFLEX[®] A4。对于每个配制品的全部组分是以一个预先确定的速率进行物理混合的; 将这种混合物在一个 3/4” 英寸的、在约 50rpm 与约 180°C 的熔体温度下操作的 Brabender 挤出机中经受双螺杆挤出。上表中表明了这些组合物。配制品 1 是具有约 20 重量百分比 PBSA 的第一对照物。配制品 2 的组成类似于配制品 1 的, 除了在这些配制品组分的混合之前将约 0.2 百分比的一种有机过氧化物 (TRIGANOX[®] 117) 预先溶解在 CITROFLEX[®] A4 中之外。配制品 2 与配制品 1 相比显示了显著更高的熔体强度 (G') 以及更好的熔体稳定性 (更小的毛细管稳定性); 此外, 该 PHA 在用过氧化物制备的配制品中以更高的温度结晶。

[0209] 这个实例中提供的观察很大程度上类似于在实例 3 中提供的那些。总之, 当 PHA/PBSA 配制品通过简单的熔体挤出制备时, 它们的熔体流变学表明了一种多相的熔体, 其中主要的配制品组分在一个流变学长度级别上支配了其响应。相比之下, 当使用反应性熔体挤出来制备这些相同的配制品时, 该流变学响应表明了具有某些出乎意料的熔体强度以及熔体稳定性益处的一种单相的熔体。当使用反应性挤出来制备该配制品时, 该 PHA 相还在更高的温度下结晶。

[0210] 实例 3 和 4 显示了当在非常少量的一种有机过氧化物的存在下使用反应性熔体挤

出来产生 PHA 和 PBS 或 PBSA 的共混物时的不同的熔体流变学的优点（更高的熔体强度以及更优越的熔体稳定性）。在熔体强度以及毛细管稳定性（熔体稳定性）中显著的改进是出人意料的并且是非常有利的（用于制造薄膜以及相关的材料的熔体特性）。

[0211] 在随后的实例中进一步研究了反应性熔体挤出。

[0212] 实例 5. 包含 PHA/PBSA 共混物在一种有机过氧化物的存在下熔体 - 配混的薄膜

[0213] 在实例 1 和 2 中, 对由简单的熔融共混制备的 PHA/PBS 和 PHA/PBSA 配制品的特征进行了讨论。这些配制品的熔体流变学表明了在这两种共聚物之间差的混和性, 其中主要组分的流变学支配了总的响应。在实例 3 和 4 中, 示出了当在一种反应性化合物如一种有机过氧化物的存在下通过熔融共混制备的 PHA/PBS 和 PHA/PBSA 配制品时, 一些协同的流变学的观察结果是明显的。与没有用过氧化物产生的配制品相比较, 在一种反应性环境中产生的这些配制品显示了显著更高的熔体强度以及更好的熔体稳定性; 在这些配制品中该 PHA 相还在更高的温度下结晶。

[0214] 本实例是实例 4 的延伸, 其中将一种不同的 PHA 在一种有机过氧化物和一种支化剂的存在下与 PBSA 进行熔体配混。这些 PHA 和 PBSA 相的相对比例进行改变, 同时所有其他的添加剂（增塑剂、矿物填充剂）保持不变的。在下表中说明了这些组合物。这些组合物是使用一台 27mm MAXX Leistritz 同向双螺杆挤出机生产的, 该挤出机具有 10 个模口区。该表中还列出了其他配混数据以及条件。

[0215] 表 5. 包含 PHA 共混物、PBSA 以及有机过氧化物的组合物

[0216]

配制品	1	2	3	4	PBSA
PHA 共混物 (wt%)	79	71	59	47	
PBSA (wt%)	0	8	20	32	
Nuc. MB (wt%)	3	3	3	3	
增滑/防粘连 MB (wt%)	5	5	5	5	
Citroflex A4 (wt%)	7.75	7.75	7.75	7.75	
过氧化物 (wt%)	0.15	0.15	0.15	0.15	
PE3A (wt%)	0.10	0.10	0.10	0.10	
CaCO ₃ (wt%)	5	5	5	5	
总计	100	100	100	100	
配混数据					
螺杆 RPM	125	125	150	150	
比率 (lbs/hr)	85	85	75	75	
熔融温度 (°C)	189	196	204	209	
熔融压力 (psi)	2321	2395	2530	2649	

[0217]

加载量 (%)	46	46	40	41	
数据:					
G' (@ 0.25 弧度/秒)	549	689	1413	2584	1383
Eta* (@ 0.25 弧度/秒)	6975	7380	8749	13420	13560
毛细管稳定性	-0.09	-0.08	-0.06	-0.06	-0.02
Tmc (PHA 共混物)	105.9	103.4	101.8	99.1	-
Tmc (PBS)	-	nd	60.2	64.3	65.0
薄膜 MD 撕裂 (g)	18.2	32.8	38	39.4	24
薄膜 TD 撕裂 (g)	29.8	36	42	45.6	32
薄膜落锤冲击 (g)	25	52	59	70	200
薄膜 MD 模量 (MPa)	395	369	359	306	320
薄膜 MD 断裂强度 (MPa)	18.5	21.8	23	22.8	40.0
土壤生物降解 (5 周后重量损失 (克))	0.207	0.117	0.085	0.054	0.031

[0218] 该 PHA 共混物组成为约 34% -38% 的 3- 羟基丁酸的均聚物, 以及约 22% -26% 的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物 (其中该 4- 羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比), 以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物 (其中 4- 羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比)。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该增滑防粘连的母料是芥酸酰胺 (按重量计 20%)、硅藻土 (按重量计 15%)、成核剂母料 (按重量计 3%) 的一个混合物, 并将其粒化成 PHA (按重量计 62%)。该过氧化物是叔丁基过氧 -2- 乙基己基碳酸酯 (自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。该 PBSA 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本昭和 高分子有限公司)。“PE3A” 是季戊四醇三丙烯酸酯。CaCO₃ 是碳酸钙 (EMFORCE[®] Bio, 自 (特种矿产公司, 伯利恒, PA, USA) 可获得)。

[0219] 上表列出了对于制备的不同的配制品所测量的特性。配制品 1 是没有使用任何 PBSA 的对照物样品, 而配制品 2、3、以及 4 在配制品中包含 8、20 以及 32 重量百分比的 PBSA。图 8 中, G' 以及毛细管稳定性作为随着这个实例的这些样品以及实例 2 (非反应性配制品对应方) 的样品的组成而变化示出。在一种反应性化合物的存在下进行组合的优点是不同的并且出人意料的。对于使用反应性挤出产生的配制品, 熔体强度和熔体稳定性是非常优越的。事实上, 关于这些配制品, G' 和毛细管稳定性两者在统计上好于人们可能使用一种简单的混合规律趋势预测的那些。参见图 7 和图 8。

[0220] 来自这个实例的共混物 (包括纯的 PBSA) 还被转化为吹塑薄膜用于进一步的表征。使用一台 1.5 英寸的 24 : 1 Davis 标准挤出机来制造吹塑膜, 该挤出机装配有一个 2.5 英寸的螺旋心轴模口以及一个 Future Design 双风口风环。设置在该挤出机上的温度是 350/345/340/330 (° F), 并且该模口被设置在 335° F。在 40rpm 下操作该挤出机, 其中模隙被设置为约 40 密耳。在约 2.5 的吹胀比下所收集的薄膜的厚度是约 2 密耳。

[0221] 与 PHA 对照物以及 PBSA 对照物相比, 使用反应性挤出产生的这些 PHA/PBSA 配制品的薄膜特性, 特别是抗撕裂性是显著更好的。这是来自此类反应性共混物的另一种协同

作用的观察结果。将 PBSA 与 PHA 共混的另一个优点是这些所生成的薄膜相对于该 PHA 对照物的显著更慢的生物降解速率。对于反应性共混物薄膜,在土壤中 5 个星期之后,该土壤生物降解结果显示了与对照物薄膜相比显著更低的重量损失。

[0222] 实例 6. 包含 PHA 共混物以及与有机过氧化物结合的 PBS 的薄膜

[0223] 这个实例与实例 5 很大程度上类似并且是实例 3 的某种程度的延伸。在此,将一种不同的 PHA 在一种有机过氧化物和一种支化助剂的存在下与 PBS 进行熔体配混。这些 PHA 和 PBS 相的相对比例进行改变,同时所有其他的添加剂(增塑剂、矿物填充剂)保持不变。下表中表明了这些配制品的构成。这些配制品是使用一台 27mm MAXX Leistritz 同向双螺杆挤出机生产的,该挤出机具有 10 个桶以及设定在 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160(°C)的多个模口区。该表中还列出了其他配混数据以及条件。

[0224] 表 6. 包含 PHA 共混物、PBS 以及有机过氧化物的组合物

[0225]

配制品	1	2	3	4	PBSA
PHA 共混物 (wt%)	79	71	59	47	
PBS (wt%)	0	8	20	32	
Nuc. MB (wt%)	3	3	3	3	
增滑/防粘连 MB (wt%)	5	5	5	5	
CITROFLEX [®] A4(WT%)	7.75	7.75	7.75	7.75	

[0226]

过氧化物 (wt%)	0.15	0.15	0.15	0.15	
PE3A (wt%)	0.10	0.10	0.10	0.10	
CaCO ₃ (wt%)	5	5	5	5	
总计	100	100	100	100	
配混数据					
螺杆 RPM	125	125	150	150	
比率 (lbs/hr)	85	85	75	75	
熔融温度 (°C)	189	195	202	209	
熔融压力 (psi)	2321	2415	2579	2632	
加载量 (%)	46	46	40	41	
数据:					
G' (@ 0.25 弧度/秒)	549	785	1390	2950	1288
Eta* (@ 0.25 弧度/秒)	6975	7818	9002	15020	12920
毛细管稳定性	-0.09	-0.08	-0.06	-0.06	-0.02
Tmc (PHA 共混物)	105.9	101.5	100.5	100.0	-
Tmc (PBS)	-	nd	83.2	86.7	87.1
薄膜 MD 撕裂 (g)	18.2	24.8	34	34.2	-
薄膜 TD 撕裂 (g)	29.8	32	38.4	34.8	-
薄膜落锤冲击 (g)	25	46	63	49	-
薄膜 MD 模量 (MPa)	395	407	391	362	-
薄膜 MD 断裂强度 (MPa)	18.5	17.2	23	26.4	-
土壤生物降解 (5 周后重量损失 (克))	0.207	0.115	0.075	0.049	-

[0227] “nd” = 不可检测

[0228] 该 PHA 共混物组成为约 34% -38% 的 3- 羟基丁酸的均聚物, 以及约 22% -26% 的 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物 (其中该 4- 羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比), 以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物 (其中 4- 羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比)。该成核母料 (“Nuc. MB”) 是之前已经按 33% 的比率 (按重量计) 配混到 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该增滑防粘连的母料是芥酸酰胺 (按重量计 20%)、硅藻土 (按重量计 15%)、成核剂母料 (按重量计 3%) 的一个混合物, 并将其粒化成 PHA (按重量计 62%)。该过氧化物是叔丁基过氧 -2- 乙基己基碳酸酯 (自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。该 PBS 是 BIONOLLE[®] 1000 (日本昭和 高分子有限公司)。“PE3A”是季戊四醇三丙烯酸酯。CaCO₃ 是碳酸钙 (EMFORCE[®] Bio, 自 (特种矿产公司, 伯利恒, PA, USA) 可获得)。

[0229] 上表列出了对于制备的不同的配制品所测量的特性。配制品 1 是没有使用任何 PBSA 的对照物样品, 而配制品 2、3、以及 4 在配制品中包含 8、20 以及 32 重量百分比的 PBS。类似于实例 5 的观察结果, 在一种反应性化合物的存在下进行组合的优点是不同的并且出人意料。对于使用反应性挤出所生产的这些配制品, 其熔体强度和熔体稳定性是相当优

越的,比一种混合规律的预测好得多。

[0230] 来自这个实例的配制品还被转化为吹塑薄膜用于进一步的表征。使用一台 1.5 英寸的 24 : 1 Davis 标准挤出机来制造吹塑膜,该挤出机装配有一个 2.5 英寸的螺旋心轴模口以及一个 Future Design 双风口风环。设置在该挤出机上的温度是 350/345/340/330(° F),并且该模口被设置在 335° F。在 40rpm 下操作该挤出机,其中模隙被设置为约 40 密耳。在约 2.5 的吹胀比下所收集的薄膜的厚度是约 2 密耳。

[0231] 与 PHA 对照物相比,使用反应性挤出产生的这些 PHA/PBSA 配制品的薄膜特性,特别是抗撕裂性以及抗落锤冲击性是显著更好的。将 PBSA 与 PHA 组合的另一个优点是这些所生成的薄膜相对于该 PHA 对照物的显著更慢的生物降解速率。对于反应性配制品薄膜,在土壤中 5 个星期之后,土壤生物降解结果显示了与对照物薄膜相比显著更低的重量损失。

[0232] 实例 7. 包含 PHA 共混物以及 PBS 的注塑模制的物品

[0233] 在这个实例中,制造了还包括 PBS 的 PHA 共混物注塑模制的配制品。这种配制品开始于一种注塑模制的组合物的生产,该组合物包含按重量计 73% 的 PHA 共混物、按重量计 1% (50%活性) 的 Acrawax C 浓缩物、按重量计 11% 的滑石 (FLEXTALC[®] 610D,自特种矿产公司,伯利恒,PA, USA 可获得)、按重量计 10% 的碳酸钙 (MULTIFEX-MM[®],自特种矿产公司,伯利恒,PA, USA 可获得)、以及按重量计 5% 的成核母料。该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3- 羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物,其中该 4- 羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。成核剂是以 33% 的比率 (按重量计) 分散在 CITROFLEX[®] A4 增塑剂中并且研磨的一种氰尿酸。

[0234] 然后将这种注塑模制的组合物与 PBS,或者与 PBS 和过氧化物进行干式共混。该过氧化物是叔丁基过氧 -2- 乙基己基碳酸酯 (自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。该 PBS 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本昭和高级分子有限公司)。下表中示出了这些配制品。

[0235] 表 7. 包含 PHA 共混物、PBS 以及有机过氧化物的组合物

[0236]

配制品	1	2	3
IM 组合物 (wt%)	100	70	69.9
PBS (wt%)	0	30	30
过氧化物 (wt%)	0	0	0.1
总计	100	100	100
配混数据			
压力 (psi)	1708	1589	3028
加载量 (%)	45	39	48
熔融温度 (°C)	203	202	211
数据:			
拉伸强度 (MPa)	25.68	27.52	29.41
拉伸模量 (MPa)	2765	1775	1747
拉伸伸长率 (%)	4.07	11.49	17.41
挠曲强度 (MPa)	46.14	40.03	41.07
挠曲模量 (MPa)	2872	1853	1832
缺口冲击强度 (ft-lb/in)	0.528	0.735	0.859
开始结晶温度 (°C)	118.4	107.4	109.6
峰值结晶温度 (°C)	113.89	103.81	105.49
零时间熔体粘度, 100 s ⁻¹ (Pa.s)	1447	1534	1919
五分钟熔体粘度, 100 s ⁻¹ (Pa.s)	894	1186	1523
熔体稳定性 (min ⁻¹)	-0.0962	-0.0515	-0.0462
G' (@ 0.25 弧度/秒) (Pa)	115.9	1712	7887
Eta* (@ 0.25 弧度/秒) (Pa.s)	3540	15200	37140

[0237] 以上配制品是使用 27mm 的 Leistritz 双螺杆挤出机使用如下的温度轮廓配混的: 175/175/175/175/170/170/170/170/170/180(°C); 这些配制品是在 601bs/hr 的速率以及螺杆的每分钟 125 转速下制造的。

[0238] 根据 ASTM D638-03 测量了所有的拉伸特性。根据 ASTM D790-03 测量了所有的挠曲特性。根据 D256-06 测量了缺口冲击强度。

[0239] 如上所示, 拉伸强度、拉伸伸长率以及缺口冲击是通过加入 PBS 来改进的, 尤其是当在一种反应性化合物的存在下进行熔融共混时, 但是却不利地影响了拉伸模量、挠曲模量以及强度。

[0240] 通过加入 PBS 大大改进了熔体稳定性、G' 以及 Eta*, 尤其是当在一种反应性化合物的存在下进行熔融共混时。

[0241] 上表归纳了这些配混的球粒的熔体流变学以及来自以上配制品的注塑模制的棒的机械特性。在一种过氧化物的存在下将 PBS 与 PHA 共混物进行组合的优点是不同的, 如在 G'、熔体毛细管稳定性、拉伸强度、拉伸伸长率以及冲击强度方面是明显的。

[0242] 实例 8. 包含 PHA 共混物以及 PBS 的注塑模制的物品

[0243] 在这个实例中,将一种略微不同的注塑模制组合物与 PBS 结合。

[0244] 这种配制品开始于一种注塑模制的组合物的生产,该组合物包含按重量计 73.21% 的 PHA 共混物、按重量计 0.36% (50% 活性) 的 Acrawax C 浓缩物、按重量计 11.66% 的滑石 (FLEXTALC[®] 610D, 自特种矿产公司, 伯利恒, PA, USA 可获得)、按重量计 10.2% 的碳酸钙 (EMFORCE[®] Bio, 自特种矿产公司, 伯利恒, PA, USA 可获得)、以及按重量计 4.57% 的成核母料。该 PHA 共混物组成为约 58% -62% 的 3- 羟基丁酸的均聚物以及约 38% -42% 3- 羟基丁酸和 4- 羟基丁酸的共聚物, 其中该 4- 羟基丁酸是大约 8% -14% 的重量百分比。成核剂是以 33% 的比率 (按重量计) 分散在 CITROFLEX[®] A4 增塑剂中并且研磨的一种氰尿酸。

[0245] 将这注塑模制的组合物进行配混并且然后与 PBS 进行干式共混。该 PBS 是 BIONOLLE[®] 1001 (日本昭和和高分子有限公司)。下表中示出了这些配制品。

[0246] 表 8. 包含 PHA 共混物以及 PBS 的组合物

[0247]

配制品	1	2	3	4
IM 组合物 (wt%)	100	90	80	50
PBS (wt%)	0	10	20	50
总计	100	100	100	100
数据:				
拉伸强度 (MPa)	27.1	26.5	27.4	33.0
拉伸模量 (MPa)	2915	2249	1959	1322
拉伸伸长率 (%)	5.4	5.6	7.6	19.9
挠曲强度 (MPa)	36.1	41.6	39.8	36.1
挠曲模量 (MPa)	2748	2197	1879	1306
缺口冲击强度 (ft-lb/in)	0.577	0.601	0.729	0.989
开始结晶温度 (°C)	118.29	114.22	115.16	111.21
峰值结晶温度 (°C)	113.82	110.19	111.21	106.33

[0248] 如上所示, PBS 的加入使挠曲和拉伸模量下降, 而使拉伸强度、拉伸伸长率、以及缺口冲击强度增大。同样还使峰结晶温度下降。

[0249] PBS 的加入还似乎降低了在注塑模制的测试棒中可见的毛边水平, 如图 9 中所示。

[0250] 实例 9. 包含 PBS 或 PBSA 的挤出薄膜。

[0251] 在这个实例中, 制造了挤出薄膜并且对生物可降解性进行了测试。制造了以下的 PHA 配制品。

[0252] 表 9. 用于挤出薄膜的 PHA 配制品

[0253]

成分	Wt %
PHA 共混物	78.00
成核剂母料	3.00
碳酸钙	5.00
增滑防粘连的母料	5.00
CITROFLEX [®] A4 增塑剂	8.73
过氧化物	0.18
PE3A	0.09

[0254] 该 PHA 共混物组成为约 10% -14% 的 3-羟基丁酸的均聚物,以及约 46% -50% 的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物(其中该 4-羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比),以及约 38% -42% 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物(其中 4-羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比)。该成核母料是之前已经按 33% (按重量计) 的比率配混到 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该增滑防粘连的母料是芥酸酰胺(按重量计 20%)、硅藻土(按重量计 15%)、成核剂母料(按重量计 3%) 的一个混合物,并将其粒化成 PHA(按重量计 62%)。该过氧化物是叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯(自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX[®] 117 可获得)。PE3A 是季戊四醇三丙烯酸酯。

[0255] 将该配制品配混到球粒中,然后将其用于使用一台 3/4 英寸的 RandCastle 挤出机制造流延薄膜。

[0256] 用以上的配制品制造了单层薄膜。还制造了单层 PBSA 薄膜。还用组合物 PBSA/PHA 配制品 /PBSA 制造了共挤出的薄膜。

[0257] 将同一 PHA 配制品与不同的抗微生物剂结合以便生产单层的挤出薄膜,如以上说明的。PolySept[®] Z(自聚合化学合金公司可获得)是一种基于有机盐的非迁移的抗微生物剂。“UDA”是大荨麻凝集素。AGION 是一种银化合物。AMICAL[®] 48 是二碘甲基对甲苯基砒。

[0258] 这些薄膜的生物可降解性是通过土埋三周来进行测试的。结果在下表以及下图中示出。

[0259] 表 10. 埋在土壤中的挤出薄膜的重量损失

[0260]

薄膜 编号		2 周		3 周	
		厚度 (mm)	重量损 失 (g)	厚度 (mm)	重量损 失 (g)
1	PHA 共混物单层薄膜 (10 密尔)	0.276	0.007	0.284	0.063
2	PBSA (2 密尔)	0.064	0.004	0.060	0.008
3	PBSA/PHA/PBSA (占 35)	0.100	0.007	0.102	0.018
4	PBSA/PHA/PBSA (占 70)	0.096	0.007	0.106	0.014
5	PHA 共混物单层薄膜 + 0.5% PolySept [®] Z	0.190	0.004	0.193	0.011
6	PHA 共混物单层薄膜 + 1.0% PolySept [®] Z	0.245	0.002	0.240	0.002
7	PHA 共混物单层薄膜 + 1.0% UDA	0.239	0.008	0.233	0.034
8	PHA 共混物单层薄膜 + 2.5% UDA	0.233	0.009	0.235	0.032
9	PHA 共混物单层薄膜 + 0.5% AgION	0.245	0.014	0.234	0.044
10	PHA 共混物单层薄膜 + 2.0% AgION	0.229	0.004	0.252	0.028
11	PHA 共混物单层薄膜 + 0.1% AMICAL [®] 48	0.205	0.007	0.191	0.013
12	PHA 共混物单层薄膜 + 0.8% AMICAL [®] 48	0.216	0.008	0.229	0.009

[0261] PBSA 单层薄膜比由 PHA 共混物制造的单层薄膜降解得更慢。

[0262] 如上所示,与所添加的抗微生物剂(如 AMICAL[®] 48 和 PolySept[®] Z)共混的 PHA 共混物比没有使用包括的抗微生物剂制造的等量的 PHA 共混物薄膜降解地更慢。它的降解与 PBSA 薄膜的速度大致相同。

[0263] 实例 10. 包含 PBS 或 PBSA 的吹塑薄膜。

[0264] 在这个实例中,制造了吹塑薄膜并且对生物可降解性进行了测试。制造了以下 PHA 配制品。

[0265] 表 11. 用于吹塑薄膜的 PHA 配制品

[0266]

成分	Wt %
PHA 共混物	78.00
成核剂母料	3.00
碳酸钙	5.00
增滑防粘连的母料	5.00
CITROFLEX® A4	8.73
过氧化物	0.18
PE3A	0.09

[0267] 该 PHA 共混物组成为约 34% -38% 的 3-羟基丁酸的均聚物,以及约 22% -26% 的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物(其中该 4-羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比),以及约 38% -42% 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物(其中 4-羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比)。该成核母料是之前已经按 33% (按重量计) 的浓度配混到 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的基础树脂之中的氰尿酸、并且将其粒化。该增滑防粘连的母料是芥酸酰胺(按重量计 20%)、硅藻土(按重量计 15%)、成核剂母料(按重量计 3%) 的一个混合物,并将其粒化成 PHA(按重量计 62%)。该过氧化物是叔丁基过氧-2-乙基己基碳酸酯(自阿克苏诺贝尔作为 TRIGANOX® 117 可获得)。PE3A 是季戊四醇三丙烯酸酯。

[0268] 然后将这种 PHA 配制品与 PBS 或 PBSA 结合,其比率为 90/10(配制品 2 和 5)、75/25(配制品 3 和 6),以及 60/40(配制品 4 和 7) 比率的 PHA 共混物与 PBS 或 PBSA,如所示的。

[0269] 表 12. 用于吹塑薄膜的配制品

[0270]

成分	1	2	3	4	5	6	7	8
PHA 配制品	78.00	70.2	58.5	46.8	70.2	58.5	46.8	58.5
PBS	-	7.8	19.5	31.2	-	-	-	-
PBSA	-	-	-	-	7.8	19.5	31.2	-

[0271] 用这些配制品制造了吹塑薄膜,并且将其通过土埋进行测试。下表和图中示出了这些结果。

[0272] 表 13. 用抗微生物剂制造的吹塑薄膜的重量损失

[0273]

薄膜 编 号		2 周		3 周	
		厚度 (mm)	重量损 失 (g)	厚度 (mm)	重量损 失 (g)
1	PHA 共混物单层薄膜	0.058	0.007	0.063	0.018
2	PHA 共混物/PBS 单层薄膜 (90/10)	0.070	0.009	0.039	0.010
3	PHA 共混物/PBS 单层薄膜 (90/10)	0.062	0.006	0.057	0.015
4	PHA 共混物/PBS 单层薄膜 (60/40)	0.046	0.007	0.068	0.013
5	PHA 共混物/PBSA 单层薄 膜 (90/10)	0.045	0.011	0.071	0.018
6	PHA 共混物/PBSA 单层薄 膜 (75/25)	0.059	0.007	0.057	0.011
7	PHA 共混物/PBSA 单层薄 膜 (60/40)	0.065	0.008	0.049	0.012

[0274] 薄膜 2-7 显示了相对于对照物 (薄膜编号 1) 更慢的重量损失速率。

[0275] 实例 11. 包含 PHBV 和 PBSA 与有机过氧化物的组合物

[0276] 在前面几个实例中, 显示了当在一种反应性化合物如一种有机过氧化物的存在下通过熔融共混制备的 PHA/PBS 和 PHA/PBSA 配制品时, 一些协同作用的流变观察结果是明显的。与没有用过氧化物产生的配制品相比较, 在一种反应性环境中产生的这些配制品显示了显著更高的熔体强度以及更好的熔体稳定性; 该 PHA 相在这些配制品中在更高的温度下结晶。

[0277] 这个实例显示了在一种有机过氧化物的存在下与 PBSA 的熔体配混的 PHBV (7% HV) 的数据。这些 PHBV 和 PBSA 相的相对比例进行改变, 同时所有其他的添加剂 (增塑剂) 保持不变。配制品 1-4 是没有使用过氧化物制造的, 而配制品 5-8 包括按重量计 0.2% 的过氧化物。以下表 14 中说明了其组成、连同熔体粘度、熔体强度以及熔体稳定性的数据。所有的配制品是使用一台 27mm MAXX Leistritz 同向双螺杆挤出机配混的, 该挤出机具有十个桶以及设定在 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 (°C) 的多个模口区。

[0278] 表 14. 包含 PHBV 和 PBSA 的、与过氧化物反应性共混的组合物

[0279]

组分 (Wt%)	1	2	3	4	5	6	7	8
PHBV*	95	85	75	65	95	85	75	65
PBSA BIONOLLE® 3001	0	10	20	30	0	10	20	30
CITROFLEX® A4	5	5	5	5	4.8	4.8	4.8	4.8
过氧化物	0	0	0	0	0.2	0.2	0.2	0.2
总计 (Wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100

扭转的熔体流变学

G' @ 0.25 弧度/秒 (Pa)	3	3	17	47	68	22	616	757
Eta* @ 0.25 弧度/秒 (Pa.s)	520	521	759	1088	904	798	4182	4418
毛细管熔体流变学								
Eta @ 5 min (Pa.s)	341	339	359	373	330	375	414	532
毛细管熔体稳定性	-0.13	-0.11	-0.10	-0.10	-0.12	-0.12	-0.09	-0.08

[0280] 将上表中的 *PHBV 预先与成核剂和增塑剂配混。

[0281] 与 PHBV 共混的 PBSA 是 BIONOLLE® 3001 (日本昭和和高分子有限公司)。在这个实例中所使用的过氧化物是来自阿克苏诺贝尔的 TRIGONOX® 131 (叔-戊基过氧 2-乙基己基碳酸酯)。表 14 中的数据显示了与 PHBV 复合材料相比较,通过 PBSA 的加入熔体强度增加了一个因数 16。对于熔体稳定性以及粘度,还观察到 PBSA 添加的边际 (marginal) 改进。然而,对于加入了最高水平的 PBSA,通过加入过氧化物熔体强度增加了一个因子 250。熔体稳定性也被改进了 39%,同时还显示了熔体粘度的改进。

[0282] 实例 12. 包含 PHA、PBS、有机过氧化物以及活性试剂的组合物

[0283] 在这个实例中,提供了在一种有机过氧化物和活性试剂的存在下与 PBS 反应性熔体配混的 PHA。过氧化物和活性试剂的浓度进行改变,同时 PHA 和 PBS 相连同添加剂的比例保持恒定。在这些配制品中包括的其他添加剂是: SUPERCOAT™ 碳酸钙 (Imerys Performance Minerals)、一种增塑剂母料 (它是增塑剂 CITROFLEX® A4 (凡特鲁斯特产品公司) 以及 PARAPLEX™ 8600 (赫斯达公司 (Hallstar)) 的一种 50/50 混合物); 一种增滑 / 防粘连的母料 (它是一种组成为按重量计 15% 的 Erucamide (Croda)、按重量计 15% 的 OPTIBLOC™ 10 滑石填充剂 (特种矿物公司) 的一种混合物,一种成核剂母料批次 Nuc. MB#1, 该成核剂母料批次包括以按重量计 33% 配混到具有 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的一种基础 PHA 树脂中的氰尿酸以及按重量计 68% 的 PHA 共聚物共混物,该共混物包括约

34% -38%的 3-羟基丁酸的均聚物以及约 22% -26%的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物（其中 4-羟基丁酸组分标称是 10-12 重量百分比），以及约 38-42% 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物（其中 4-羟基丁酸组分标称是 30 重量百分比）；过氧化物支化剂（阿克苏诺贝尔）#1-TRIGONOX[®] 101(2,5-二（叔-丁基过氧）己烷）以及 #2-TRIGONOX[®] 131（叔-戊基过氧 2-乙基己基碳酸酯）；活性助剂 SR231 二甘醇二甲基丙烯酸酯（沙多玛公司）。该 PBS 是 BIONOLLE[®] 1001（日本昭和和高分子有限公司）。该 PHA 是一种共混物，该共混物组成为约 34% -38%的 3-羟基丁酸的均聚物，以及约 22% -26%的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物（其中该 4-羟基丁酸是大约 8-14 重量百分比），以及约 38% -42%的 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸的共聚物（其中 4-羟基丁酸组合物标称是 25-33 重量百分比）。以下表 15 中说明了其组成、连同熔体粘度以及熔体强度的数据。

[0284] 所有的配制品是使用一台 26mm Coperion 同向双螺杆挤出机使用以下温度（从进料到压模）配混的：100/175 到 180/190/150/139/141/138/140/152/158 到 160/174/220(°C)，螺杆速度为 350rpm，模口压力为 1730psi。

[0285] 表 15. 包含 PHA 和 PBS 的、与过氧化物以及活性试剂反应性共混的组合物

[0286]

组分 (Wt%)	1	2	3	4
PHA	45	45	45	45
PBS BIONOLLE [®] 1001	30	30	30	30
CaCO ₃	10	10	10	10
Nuc. MB #1	3	3	3	3
增滑/防结的 MB	4	4	4	4
增塑剂 MB	7.87	7.92	7.93	7.95
过氧化物#1	0	0	0.04	0.03
过氧化物#2	0.08	0.05	0	0
活性助剂 SR231	0.05	0.03	0.03	0.02
总计 (Wt%)	100	100	100	100

扭转的熔体流变学

G' @ 0.25 弧度/秒 (Pa)	2383	1216	1651	1945
Eta* @ 0.25 弧度/秒 (Pa.s)	14620	9710	13380	14390

[0287] 表 15 中的数据示出了用于将 PBS 与 PHA 反应性共混的过氧化物以及活性试剂的类型和量值对最终混合物的流变学特性可能有一定的影响。因此，配制品中过氧化物 / 活性试剂的种类以及量值需要一起被优化以便使每个共混物的熔体特性最大化。

[0288] 除非另外具体指明，所有数字范围、数量、值及百分比，诸如那些用于材料的量、元素含量、反应的时间及温度、数量的比例及于说明书下列部分及所附的权利要求中的其他

项可读作仿佛以该字“约”作为开端即使该术语“约”未与该值、数量或范围明白地出现。因此，除非表明与之相反，在下列说明书及所附的权利要求书中所阐述的数字参数是近似值，它们可依通过本发明寻求得到的所希望性质而变化。至少，并且不企图限制对权利要求书的范围的相等物的原理的应用，每个数字参数应至少按照报告的有效数字的数及通过使用普通的舍入技术被理解。

[0289] 尽管阐述那些本发明的宽范围的数字范围和参数是近似值，在具体的实施例里阐述的数值被尽可能精确报告。然而任何数值固有地包含来自于基于其各自基本的试验量测的标准偏差的必须的误差。再者，当本文阐述数字范围时，该范围包含记载范围的端点（即，端点可被利用）。当重量百分比用于本文时，所报告的数值是相对于总重量。

[0290] 也应理解的是任何记载于本文的数字范围意图包含所有其中纳入的子范围。例如，“1 至 10”的范围意图包含所有介于（及包含）所记载的最小值 1 及所记载的最大值 10 之间的子范围，也就是说，具有等于或大于 1 的最小值及等于或小于 10 的最大值。除非另外声明，用于本文的术语“一、一个 / 一种”意图包含“至少一个”或“一个或多个”。

[0291] 任何专利、公开、或其它公开材料，当其被说是以其全部或部分以引用方式并入本文时，仅以被并入的材料与本披露所阐述的已存在的定义、陈述、或其它公开材料不冲突的限度下被并入。像这样，及以必须的限度，如本文明确阐述的披露取代任何以引用方式并入本文的冲突材料。任何材料、或其部分，被说是以引用方式并入本文时，但与本文所阐述的已存在的定义、陈述、或其它披露材料冲突时将仅以被并入的材料与现存披露的材料之间没有冲突产生的限度被并入。

[0292] 除非另外定义，本文所用的所有技术及科学术语具有本发明所属技术领域中具有通常知识者一般理解的含义。虽然类似或相等于在此所述的方法及材料用来实施或试验本发明，但是合适的方法及材料叙述如下。所有本文提及的出版品、专利申请、专利、及其它文献全文通过引用以其全文结合在此。若存在冲突，则本说明书、包括定义在内，将优先。此外，这些材料、方法、和实例仅是展示性的并且不意图进行限制。

[0293] 在本说明书中披露的所有这些特征能以任何组合进行组合。在本说明书中披露的每个特征可以由一个可替代的特征来取代，用作相同的、相等的、或者类似的目的。因此，除非另外明白地指出，所披露的每个特征仅仅是一个属类系列的等效物或者类似特征的实例。

[0294] 根据以上说明，本领域普通技术人员可以容易地确定本发明的必要特征，并且不背离其精神和范围就可以做出本发明的不同的变化和变更以使它适应不同的用法和条件。因此，其他的实施方案也是在以下权利要求的范围之内。

[0295] 尽管本发明已引用其优选的实施方案而被具体显示及叙述，本领域技术人员应理解在不背离通过所附的权利要求书所涵盖的本发明的范围下，可对其中的形式及细节进行各种变化。

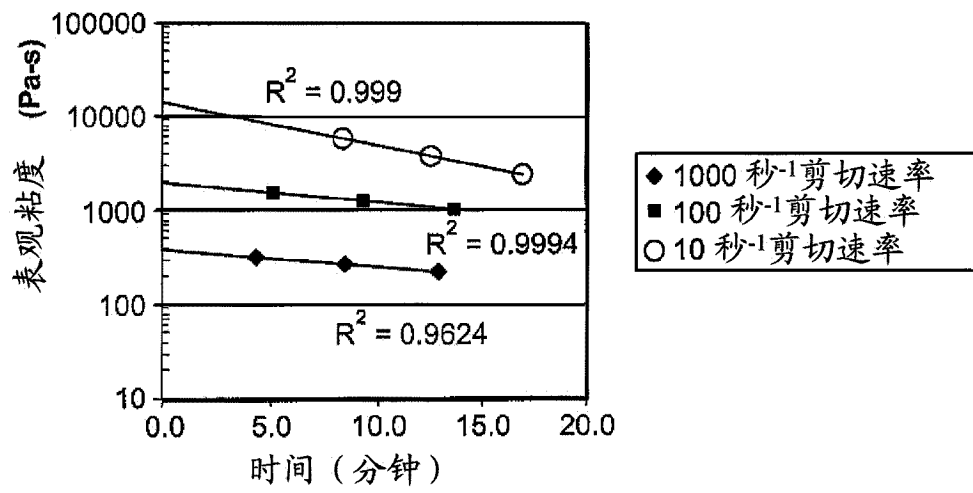


图 1

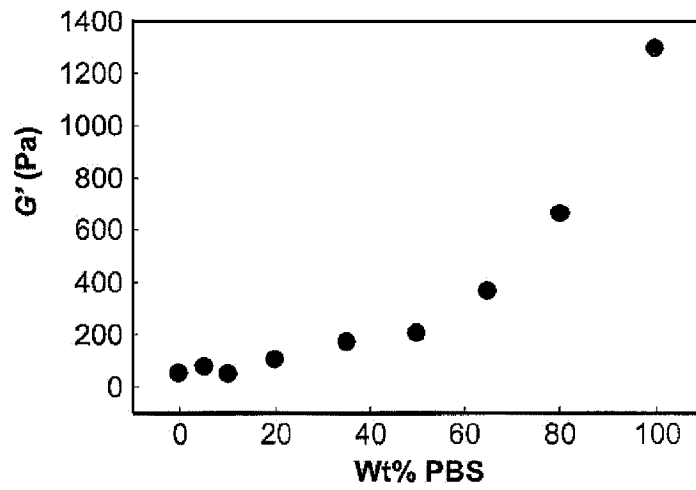


图 2

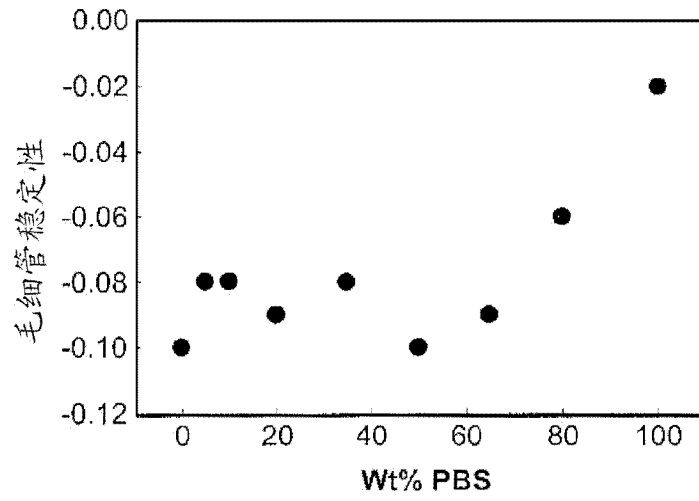


图 3

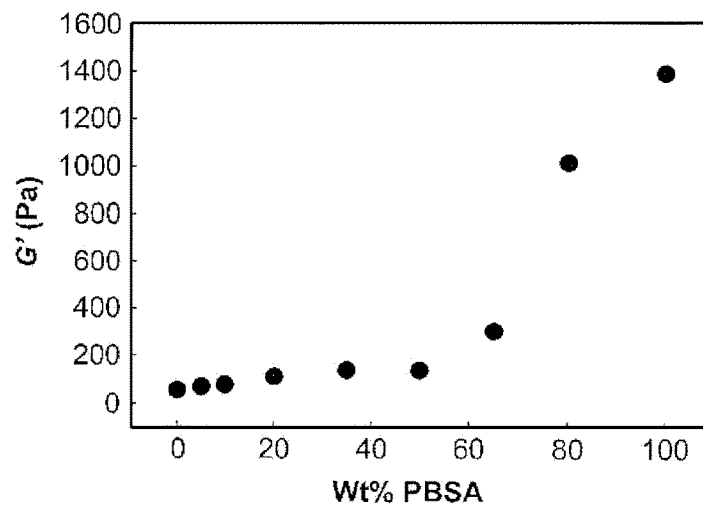


图 4

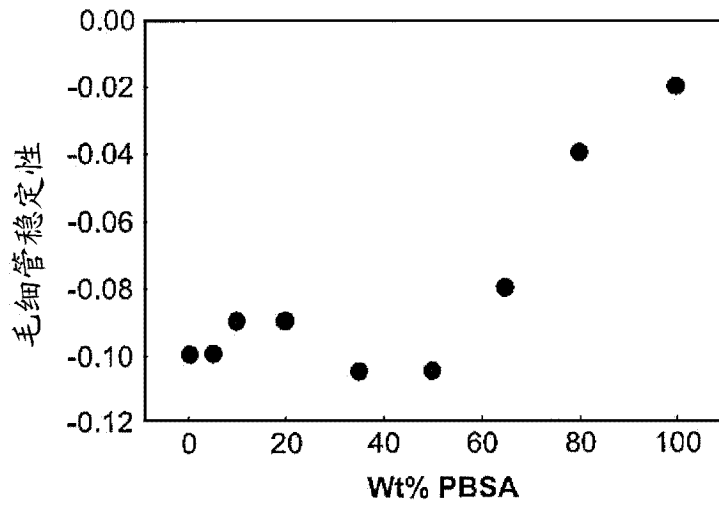


图 5

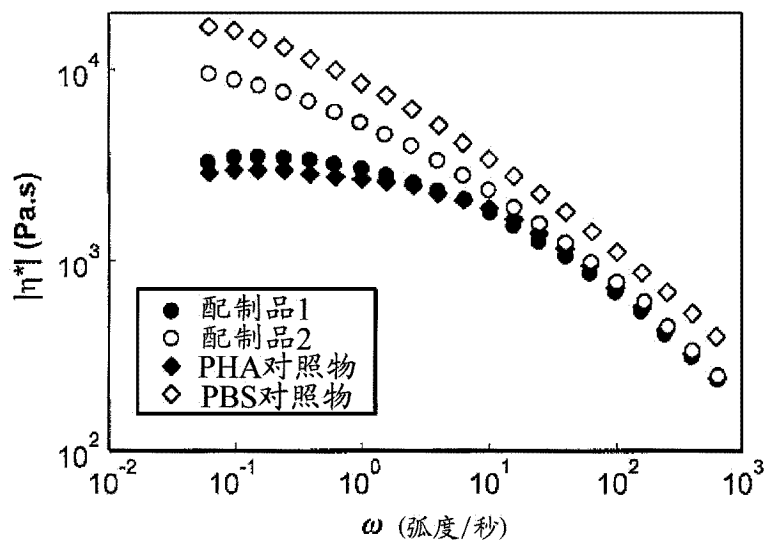


图 6

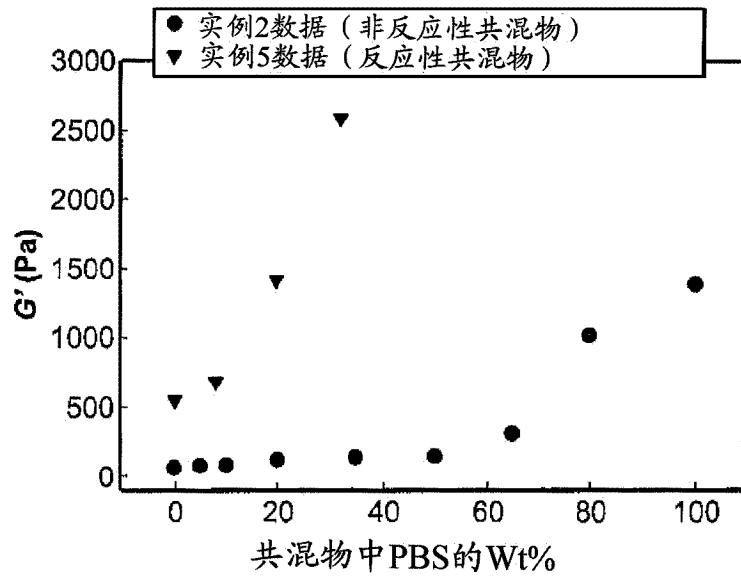


图 7

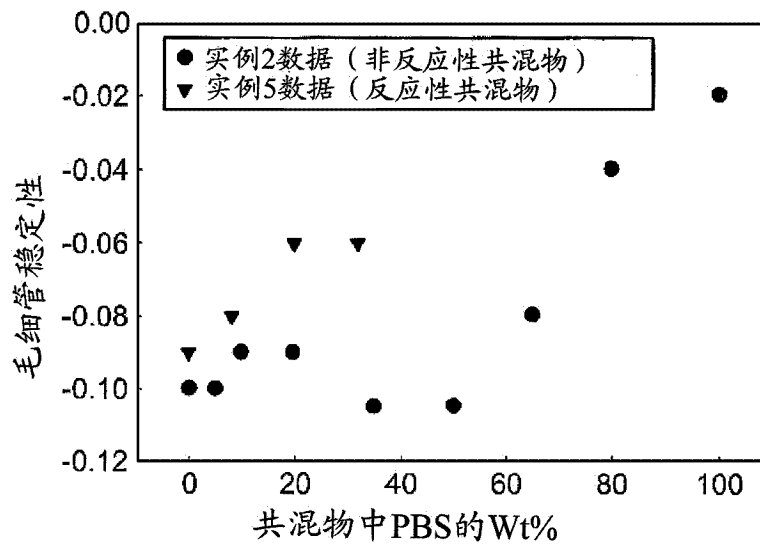


图 8

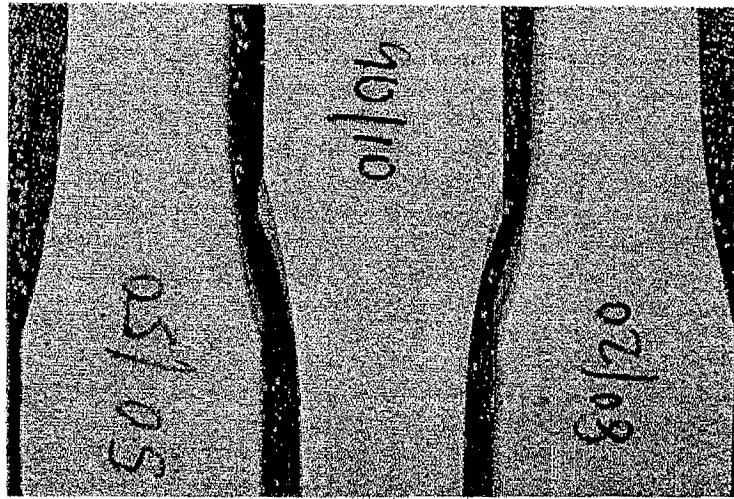


图 9

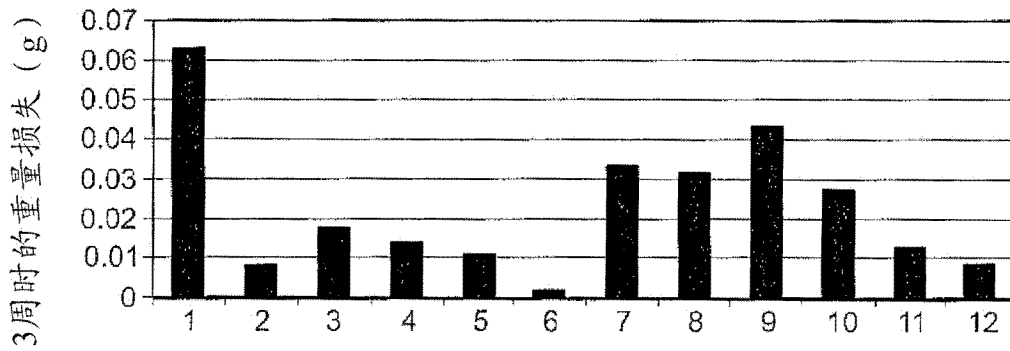


图 10

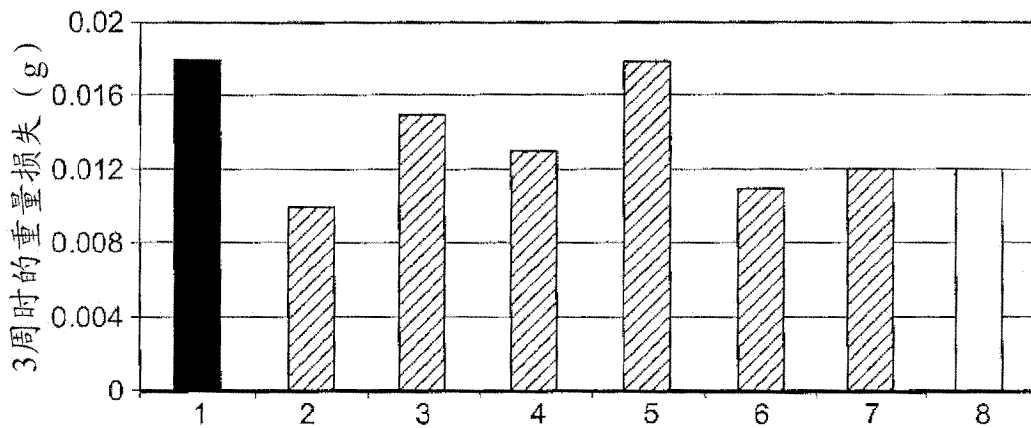


图 11