



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898326 B

(45) 授权公告日 2012.05.16

(21) 申请号 200480038155.9

(22) 申请日 2004.12.17

(30) 优先权数据

60/531,739 2003.12.22 US

10/999,475 2004.11.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/042436 2004.12.17

(87) PCT申请的公布数据

W02005/063886 EN 2005.07.14

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 W·R·哈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5910545 A, 1999.06.08, 说明书第3栏第8段至第6栏第1段, 第6栏第6段至第8栏第1段.

US 5939467 A, 1999.08.17, 说明书第11栏第9至15行, 表3中混合物5.

US 6573340 B1, 2003.06.03, 说明书第3栏第6段, 第7栏第5段至第8栏第3段, 第10栏第2至3段, 第16栏第5段至第17栏第1段, 第17栏第4段, 第18栏第4至5段, 第19栏第3至5段.

US 5883199 A, 1999.03.16, 说明书第2栏第2至8段, 第3栏第3至6段, 第5栏第2段, 第6栏第2至3段.

US 5252642 A, 1993.10.12, 说明书第3栏30至37行, 第8栏63行至第9栏5行.

审查员 张金毅

权利要求书 6 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

具有改善流变性的可生物降解聚合物的增容共混物

(57) 摘要

本发明涉及一种可生物降解的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:(A)约5%—约95%重量的至少一种玻璃化转变温度小于约0℃的柔性可生物降解的聚合物(A),(B)约5%—约95%重量的至少一种玻璃化转变温度大于约10℃的刚性可生物降解的聚合物(B),和(C)约0.25—约10%重量的至少一种增容剂(C),所述百分数基于所述聚合物共混物的总重量计算;其中所述聚合物共混物较单独的聚合物(A)和(B)具有更高的零剪切熔体粘度。

1. 一种聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 5% -95% 重量的至少一种玻璃化转变温度小于 0℃ 的柔性可生物降解的聚合物 (A);

(B) 95% -5% 重量的至少一种玻璃化转变温度大于 10℃ 的刚性可生物降解的聚合物 (B); 和

(C) 0.25% -10% 重量的至少一种增容剂 (C),

所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算;

其中所述聚合物共混物较各单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度;

其中所述增容剂 (C) 含有一种聚丙烯酸酯,

所述柔性可生物降解的聚合物 (A) 选自脂族 - 芳族共聚酯、聚羟基戊酸酯、羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯共聚物、聚己内酯和丁二酸酯基脂族聚合物,

所述刚性可生物降解的聚合物 (B) 选自聚酯酰胺; 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯; 基于聚乳酸的生物聚合物; 基于聚乳酸、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯的三元共聚物; 聚羟基链烷酸酯; 聚羟基丁酸酯; 聚羟基戊酸酯和羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯共聚物。

2. 权利要求 1 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 15% -85% 重量的所述至少一种柔性可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 85% -15% 重量的所述至少一种刚性可生物降解的聚合物 (B)。

3. 权利要求 2 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 15% -50% 重量的所述至少一种柔性可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 85% -50% 重量的所述至少一种刚性可生物降解的聚合物 (B)。

4. 权利要求 3 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 20% -40% 重量的所述至少一种柔性可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 80% -60% 重量的所述至少一种刚性可生物降解的聚合物 (B)。

5. 权利要求 4 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 30% -21% 重量的所述至少一种柔性可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 79% -70% 重量的所述至少一种刚性可生物降解的聚合物 (B)。

6. 权利要求 1-5 中任一项的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 至少一种玻璃化转变温度小于 -10℃ 的所述可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 至少一种玻璃化转变温度大于 20℃ 的所述可生物降解的聚合物 (B)。

7. 权利要求 6 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 至少一种玻璃化转变温度小于 -20℃ 的所述可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 至少一种玻璃化转变温度大于 30℃ 的所述可生物降解的聚合物 (B)。

8. 权利要求 7 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 至少一种玻璃化转变温度小于 -30℃ 的所述可生物降解的聚合物 (A); 和

(B) 至少一种玻璃化转变温度大于 40℃ 的所述可生物降解的聚合物 (B)。

9. 权利要求 1-5 中任一项的聚合物共混物,所述聚合物共混物在 195℃ 时的零剪切熔体粘度高于 50,000 泊。

10. 权利要求 1-5 中任一项的聚合物共混物,采用 ASTM 方法 D236 测定,所述聚合物共混物较不含增容剂的共混物具有更高的伊佐德冲击强度。

11. 权利要求 1 的共混物,其中所述聚合物(A)选自脂族-芳族共聚酯、聚己内酯和丁二酸酯基脂族聚合物。

12. 权利要求 1 的共混物,其中所述聚合物(A)选自脂族-芳族共聚酯、聚羟基戊酸酯、羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸己二酸丁二醇酯和聚丁二酸乙二醇酯。

13. 权利要求 1 的共混物,其中所述至少一种聚合物(A)为脂族-芳族共聚酯。

14. 权利要求 13 的共混物,其中所述至少一种聚合物(A)为脂族-芳族共聚酯,所述共聚酯包含:

(1) 二酸残基,所述二酸残基包含 1-65%摩尔的芳族二羧酸残基和 99-35%摩尔的选自以下的非芳族二羧酸残基:包含 4-14 个碳原子的脂族二羧酸残基和包含 5-15 个碳原子的脂环族二羧酸残基;其中二酸残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔;和

(2) 二醇残基,所述二醇残基选自一种或多种包含 2-8 个碳原子的脂族二醇、包含 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚和包含 4-12 个碳原子的脂环族二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔。

15. 权利要求 14 的共混物,其中所述芳族二羧酸残基选自对苯二甲酸、间苯二甲酸及其混合物。

16. 权利要求 15 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 25-65%摩尔的对苯二甲酸残基。

17. 权利要求 16 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 35-65%摩尔的对苯二甲酸残基。

18. 权利要求 17 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40-60%摩尔的对苯二甲酸残基。

19. 权利要求 14 的共混物,其中所述非芳族二羧酸残基选自己二酸、戊二酸及其混合物。

20. 权利要求 19 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 75-35%摩尔的非芳族二羧酸,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

21. 权利要求 20 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 65-35%摩尔的非芳族二羧酸,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

22. 权利要求 21 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40-60%摩尔的非芳族二羧酸,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

23. 权利要求 14 的共混物,其中所述聚酯(A)的二醇残基选自乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫二甘醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇、三甘醇、四甘醇及其两种或多种二醇残基的组合。

24. 权利要求 14 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二醇残基基本由脂族二醇残基组成。

25. 权利要求 14 的共混物,其中所述聚酯(A)包含二醇,所述二醇选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇及其两种或多种二醇残基的组

合。

26. 权利要求 25 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含二醇,所述二醇选自 1,4-丁二醇、乙二醇、1,4-环己烷二甲醇及其两种或多种二醇残基的组合。

27. 权利要求 26 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二醇残基包含 1,4-丁二醇。

28. 权利要求 27 的共混物,其中所述二醇残基包含 80-100%摩尔的 1,4-丁二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔。

29. 权利要求 13 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯包含基本由以下残基组成的二酸和二醇残基:

(1) 含有 25-65%摩尔对苯二甲酸残基和 75-35%摩尔非芳族二羧酸残基的芳族二羧酸残基;和

(2) 由脂族二醇组成的二醇残基。

30. 权利要求 29 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 25-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 75-35%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基和戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

31. 权利要求 30 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 35-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 65-35%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基和戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

32. 权利要求 31 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 40-60%摩尔的对苯二甲酸残基和 60-40%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基和戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

33. 权利要求 1 的共混物,其中所述至少一种聚合物(B)为基于聚乳酸的生物聚合物。

34. 一种聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 5% -95%重量的至少一种玻璃化转变温度小于 0°C 的聚合物(A),所述聚合物(A)为包含下述(1)和(2)的脂族-芳族共聚酯:

(1) 二酸残基,所述二酸残基包含 1-65%摩尔的芳族二羧酸残基和 99-35%摩尔的选自以下的非芳族二羧酸残基:包含 4-14 个碳原子的脂族二羧酸残基和包含 5-15 个碳原子的脂环族二羧酸残基;其中二酸残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔;和

(2) 二醇残基,所述二醇残基选自一种或多种包含 2-8 个碳原子的脂族二醇、包含 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚和包含 4-12 个碳原子的脂环族二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔;

(B) 5% -95%重量的至少一种玻璃化转变温度大于 10°C 的聚合物(B),其中所述聚合物(B)为基于聚乳酸的生物聚合物;和

(C) 0.25-10%重量的至少一种增容剂(C),

所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算；

其中所述聚合物共混物较各单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度, 并且其中所述增容剂 (C) 含有一种聚丙烯酸酯。

35. 权利要求 34 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 15-85% 重量, 所述聚合物 (B) 占 85-15% 重量。

36. 权利要求 35 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 15-50% 重量, 所述聚合物 (B) 占 85-50% 重量。

37. 权利要求 36 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 20-40% 重量, 所述聚合物 (B) 占 80-60% 重量。

38. 权利要求 37 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 20-31% 重量, 所述聚合物 (B) 占 79-70% 重量。

39. 权利要求 34 的共混物, 所述共混物包含 1% -50% 重量的至少一种选自微晶纤维素、聚乙烯醇和热塑性淀粉的可生物降解添加剂 (D), 所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算; 其中所述聚合物共混物较单独的聚合物组分具有更高的零剪切熔体粘度。

40. 权利要求 34 的共混物, 所述共混物在 190℃ 时的零剪切熔体粘度高于 50,000 泊。

41. 权利要求 34 的共混物, 采用 ASTM 方法 D236 测定, 所述共混物较不含增容剂的共混物具有更高的伊佐德冲击强度。

42. 权利要求 34 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 25-65% 摩尔的对苯二甲酸残基。

43. 权利要求 42 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 35-65% 摩尔的对苯二甲酸残基。

44. 权利要求 43 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40-60% 摩尔的对苯二甲酸残基。

45. 权利要求 34 的共混物, 其中所述非芳族二羧酸残基选自己二酸、戊二酸及其混合物。

46. 权利要求 45 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 75-35% 摩尔的非芳族二羧酸, 所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

47. 权利要求 46 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 65-35% 摩尔的非芳族二羧酸, 所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

48. 权利要求 47 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40-60% 摩尔的非芳族二羧酸, 所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸及其混合物。

49. 权利要求 34 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基选自乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇、三甘醇及四甘醇。

50. 权利要求 34 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基基本由脂族二醇残基组成。

51. 权利要求 49 的共混物, 其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基包含选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇及 1,4-环己烷二甲醇的二醇。

52. 权利要求 49 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基包含选自 1,4-丁二醇、乙二醇及 1,4-环己烷二甲醇的二醇。

53. 权利要求 52 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基包含 1,4-丁二醇。

54. 权利要求 53 的共混物,其中所述二醇残基包含 80-100%摩尔的 1,4-丁二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔。

55. 权利要求 54 的共混物,其中所述二醇残基包含 95-100%摩尔的 1,4-丁二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100%摩尔。

56. 权利要求 34 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 25-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 75-35%摩尔的非芳族二羧酸残基的芳族二羧酸残基;和

(2) 由脂族二醇组成的二醇残基。

57. 权利要求 56 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 25-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 75-35%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基与戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

58. 权利要求 57 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 35-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 65-35%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基与戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

59. 权利要求 58 的共混物,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本由以下残基组成:

(1) 含有 40-60%摩尔的对苯二甲酸残基和 60-40%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基与戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基。

60. 权利要求 1 或 34 的共混物,其中聚合物 (A) 与聚合物 (B) 的比率为 1 : 3。

61. 权利要求 1 或 34 的共混物,其中增容剂 (C) 在聚合物共混物中的含量为 0.25-5.0%重量。

62. 权利要求 1 或 34 的共混物,其中所述聚丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯单体单元。

63. 权利要求 1 的聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

(A) 5% -95%重量的至少一种聚合物 (A),其中所述聚合物 (A) 为基本由以下残基组成的脂族-芳族共聚酯:

(1) 含有 35-65%摩尔的对苯二甲酸残基和 65-35%摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基和戊二酸残基的组合的芳族二羧酸残基;和

(2) 由 1,4-丁二醇组成的二醇残基;

(B) 5% -95%重量的至少一种聚合物 (B), 其中所述聚合物 (B) 为基于聚乳酸的生物聚合物; 和

(C) 0.25-10%重量的至少一种增容剂 (C), 所述增容剂 (C) 基本由聚丙烯酸酯组成, 所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算;

其中所述聚合物共混物较各单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度。

64. 权利要求 63 的共混物, 其中聚丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯单体单元。

65. 权利要求 63 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 15-85%重量, 所述聚合物 (B) 占 85-15%重量。

66. 权利要求 65 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 15-50%重量, 所述聚合物 (B) 占 85-50%重量。

67. 权利要求 66 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 20-40%重量, 所述聚合物 (B) 占 80-60%重量。

68. 权利要求 67 的共混物, 其中基于聚合物 (A) 和聚合物 (B) 总重量计算, 所述聚合物 (A) 占 20-31%重量, 所述聚合物 (B) 占 79-70%重量。

69. 权利要求 63 的共混物, 所述共混物包含 1% -50%重量的至少一种选自微晶纤维素、聚乙烯醇和热塑性淀粉的可生物降解添加剂 (D), 所述百分数基于所述聚合物共混物的总重量计算;

其中所述聚合物共混物较各单独的聚合物组分具有更高的零剪切熔体粘度。

70. 权利要求 63 的共混物, 所述共混物在 190℃时的零剪切粘度高于 50,000 泊。

71. 权利要求 63 的共混物, 采用 ASTM 方法 D236 测定, 所述共混物较不含增容剂的共混物具有更高的伊佐德冲击强度。

72. 权利要求 63 的共混物, 其中所述脂族 - 芳族共聚酯包含 40-60%摩尔的一种或多种非芳族二羧酸, 所述非芳族二羧酸选自己二酸和戊二酸。

73. 权利要求 34 或 63 的共混物, 其中所述脂族 - 芳族共聚酯为支链的。

74. 权利要求 63 的共混物, 其中聚合物 (A) 与聚合物 (B) 的比率为 1 : 3。

75. 包含权利要求 1、34 或 63 的聚合物共混物的薄膜或片材。

76. 权利要求 75 的薄膜或片材, 其中所述薄膜或片材由挤出或压延生产。

77. 包含权利要求 1、34 或 63 的聚合物共混物的模塑或成型制品。

78. 权利要求 77 的模塑或成型制品, 其中所述制品由注塑或挤坯吹塑生产。

具有改善流变性的可生物降解聚合物的增容共混物

发明领域

[0001] 本发明主要涉及可生物降解聚合物的共混物。优选本发明涉及两种生物聚合物（如可生物降解的聚酯和聚酯酰胺）的共混物，以得到当存在增容剂时加工性得到提高的共混物。所述可生物降解的聚合物共混物可适合多种应用。

[0002] 发明背景

[0003] 可生物降解材料由通过微生物催化降解从聚合物尺寸降解为单体或短链（继而被微生物同化）从而降低强度的组分构成。在有氧环境中，这些单体或短链最终被氧化为 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物质。在缺氧环境中，这些单体或短链最终被氧化为 CO_2 、 H_2O 、乙酸酯、甲烷和细胞生物质。成功的生物降解要求必须在可生物降解材料和活性微生物种群或活性微生物种群所产生的酶之间建立直接的物理接触。可用于降解本发明的薄膜和共混物的活性微生物种群通常可从任何其进水（废水流）中富含纤维素物质的市政或工业废水处理厂得到。此外，成功的生物降解需要满足某些最低理化要求，如适宜的 PH、温度、氧浓度、适当的营养物和水分含量。

[0004] 应人们对生物聚合物的需求，大量新的生物聚合物已被开发出来，这些聚合物当丢弃在环境中时已显示出生物降解性。

[0005] 当前已知的生物聚合物具有独特的性质和优缺点。例如，一些生物聚合物强度高但同时又非常硬和脆。这使得当需要柔性片或薄膜时，如用于制作需要良好的弯曲和折叠性的包裹物、袋子或其他包装材料时，这些聚合物难以胜任。对于其他生物聚合物（biopolymer），要从它们吹膜也是难以置信的。

[0006] 另一方面，生物聚合物如 PCL 和某些当前市场上有售的脂族芳族聚酯其柔性较前面刚刚讨论过的较硬的生物聚合物要高许多倍，但是它们的熔点较低，以致于当刚加工和 / 或受热时趋于自粘。虽然很容易吹成膜，但由于被卷到卷轴上时它们趋于自粘，而出售和运到其他地方和公司通常需要卷到卷轴上，因此这样的膜难以大批量加工。为防止这类膜自粘（或“粘连”），通常需要加入二氧化硅或其他填料。正如前述吹塑薄膜实例所述，模塑、挤出和成型较厚的零件也特别困难。

[0007] 模塑、挤出或成型零部件的另一个重要的标准为温度稳定性。“温度稳定性”是即便在装运或存放过程中可能遇到的高温或低温下或较宽的温度范围内仍维持预期性质的能力。例如，若受热温度显著高于室温，许多较柔的生物聚合物则趋于变软、变粘，从而削弱了维持其预期的包装性能的能力。其他聚合物在冷到显著低于冰点（即 0°C ）时可变硬、变脆。因此，单一的均聚物或共聚物其自身在较宽的温度范围内可能不具有足够的稳定性。

[0008] 鉴于以上情况，提供具有改进加工性的可生物降解聚合物共混物将是本领域的一大进步，与现有的生物聚合物比较，这样的聚合物共混物易形成模塑、挤出或成型零部件，这些制品同时具有良好的强度、抗冲击性能以及在宽范围温度下提高的温度稳定性。

[0009] 发明简述

[0010] 本发明公开了特定的可生物降解的聚合物共混物组成范围，当存在增容剂时，所述聚合物共混物具有提高的加工性。这样的聚合物共混物可模塑、挤出或成型为膜、纤维和

零部件,用于要求刚性、韧性和可生物降解性的多种应用中。

[0011] 本发明的聚合物共混物包含:

[0012] (A) 约 5% - 约 95% 重量的至少一种玻璃化转变温度小于约 0°C 的柔性可生物降解的聚合物 (A);

[0013] (B) 约 95% - 约 5% 重量的至少一种玻璃化转变温度大于约 10°C 的刚性可生物降解的聚合物 (B); 和

[0014] (C) 约 0.25% - 约 10% 重量的至少一种增容剂 (C), 所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算;

[0015] 其中所述聚合物共混物较单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度。

[0016] 在本发明的另一实施方案中, 所提供的聚合物共混物包含:

[0017] (A) 约 5% - 约 95% 重量的至少一种玻璃化转变温度小于约 0°C 的聚合物 (A), 所述聚合物 (A) 包含:

[0018] (1) 二酸残基, 所述二酸残基包含约 1-65% 摩尔的芳族二羧酸残基和 99- 约 35% 摩尔的选自以下的非芳族二羧酸残基: 包含约 4-14 个碳原子的脂族二羧酸残基和包含约 5-15 个碳原子的脂环族二羧酸残基; 其中二酸残基的总摩尔百分数等于 100% 摩尔; 和

[0019] (2) 二醇残基, 所述二醇残基选自一种或多种包含约 2-8 个碳原子的脂族二醇、包含约 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚和包含约 4-12 个碳原子的脂环族二醇; 其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100% 摩尔;

[0020] (B) 约 5% - 约 95% 重量的至少一种聚合物 (B), 其中所述聚合物为衍生自聚乳酸的生物聚合物; 和

[0021] (C) 约 0.25- 约 10% 重量的至少一种增容剂 (C), 所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算;

[0022] 其中所述聚合物共混物较单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度。

[0023] 而在本发明的另一实施方案中, 所提供的聚合物共混物包含:

[0024] (A) 约 5% - 约 95% 重量的至少一种玻璃化转变温度小于约 0°C 的聚合物 (A), 其中所述聚合物 (A) 基本由以下残基组成:

[0025] (1) 约 35-65% 摩尔的对苯二甲酸残基的芳族二羧酸残基和 65- 约 35% 摩尔的己二酸残基、戊二酸残基或己二酸残基和戊二酸残基的组合; 和

[0026] (2) 由 1,4- 丁二醇组成的二醇残基;

[0027] (B) 约 5% - 约 95% 重量的至少一种聚合物 (B), 其中所述聚合物为衍生自聚乳酸的生物聚合物; 和

[0028] (C) 约 0.25- 约 10% 重量的至少一种增容剂 (C), 所述增容剂基本由聚丙烯酸酯组成, 所述百分比基于所述聚合物共混物的总重量计算;

[0029] 其中所述聚合物共混物较单独的聚合物 (A) 和 (B) 具有更高的零剪切熔体粘度。

[0030] 在任何这些实施方案中, 聚合物 (A) 的重量百分数可介于约 15- 约 85% 重量之间, 聚合物 (B) 的重量百分数可介于约 15- 约 85% 重量之间。优选的聚合物 (A) 的重量百分数可介于约 50- 约 85% 重量之间, 聚合物 (B) 的重量百分数可介于约 15- 约 50% 重量之间。更优选聚合物 (A) 的重量百分数可介于约 20- 约 40% 重量之间, 聚合物 (B) 的重量百分数可介于约 60- 约 80% 重量之间。还更优选聚合物 (A) 的重量百分数可介于约 20- 约 31%

重量之间,聚合物(B)的重量百分数可介于约 80- 约 69%重量之间。所有所述重量百分数均以聚合物共混物的总重量百分数为 100%重量计算。

[0031] 这些可生物降解的聚合物共混物具有提高的加工性,能容易地形成模塑、挤出或成型件,同时具有高强度和抗冲击性能,并与现有生物聚合物共混物相比,在较宽的温度范围内具有提高的温度稳定性。

[0032] 发明详述

[0033] 将至少一种具有较高硬度(刚性)的生物聚合物(下文中还称为“生物聚合物(B)”)与至少一种具有较高柔性的生物聚合物(A)(下文中还称为“生物聚合物(A)”)共混可实现本发明的上述改进。与单独的各聚合物组分相比,所述新型共混物具有改进的加工性能,表现在与各聚合物组分比较,其零剪切熔体粘度提高。此外,所述共混物比常规的塑料优异,常规的塑料丢弃在环境中时不能降解。

[0034] 除非另外说明,否则在说明书和权利要求书中使用的表示各组分的量、性质(例如分子量)、反应条件等的所有数值应理解为在所有的情况下用术语“约”修饰。因此,除非说明为相反的情况,否则在以下的说明书和附加的权利要求书中所述的数字参数为近似值,可根据本发明试图得到的所需性能而变。就最低限度而论,每个数值参数至少应依照所给有效数字并应用常规的四舍五入法来理解。此外,本说明书和权利要求中提到的范围旨在明确包括整个范围而非仅是边界点。例如,提到的 0-10 的范围旨在公开 0 和 10 之间的所有整数(如 1、2、3、4 等)、0 和 10 之间的所有分数(如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等)以及边界点 0 和 10。此外,与化学取代基相关的范围,例如“C1-C5 烃”具体是指 C1 和 C5 烃以及 C2、C3 和 C4 烃。

[0035] 尽管阐明本发明范围的数值范围和参数是近似值,但具体实施例中提到的数值是尽可能准确的。但是,任何数值均必定内在包含一定的因其各自的测量中存在的标准偏差引起的误差。

[0036] 本文一个实施方案中所述的任何重量百分数可与其他实施方案结合使用。

[0037] 应人们对生物聚合物的需要,开发了大量的当丢弃在环境中可生物降解的新型生物聚合物。其中某些为脂族-芳族共聚酯、聚酯酰胺、改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、基于聚乳酸的聚合物、已知为聚羟基链烷酸酯(PHA)的聚合物(包括聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)和羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚合物(PHBV))和聚己内酯(PCL)。

[0038] 本发明的聚合物共混物包含至少一种具有较高硬度的生物聚合物和至少一种具有较高柔性的生物聚合物。当以适当的比例共混在一起时,可从各聚合物中衍生有益的性能,而抵消或消除各聚合物如果分别用于模塑、挤出或形成多种应用的零件时的负面性能。通过将刚性较高的聚合物与柔性较高的聚合物共混,本发明人发现在增容后,共混物的熔体粘度性质实际超过各聚合物单独使用时的理想性质。因此,具有出乎意外的协同效应。

[0039] 通常其特征为“柔性”的生物聚合物(A)包括那些玻璃化转变温度小于约 0°C 的聚合物。在一个实施方案中,所述柔性生物聚合物(A)的玻璃化转变温度小于约 -10°C。在本发明的其他实施方案中,所述柔性生物聚合物的玻璃化转变温度小于约 -20°C,还更优选小于约 -30°C。

[0040] “柔性”(A) 聚合物,即通常玻璃化转变温度小于约 0°C 的那些聚合物,其基于聚合物共混物总重量的浓度优选在约 15% - 约 50% 重量范围内,更优选在约 20% - 约 40% 重

量范围内,还更优选在约 21% - 约 30%重量范围内。

[0041] 柔软或柔性生物聚合物 (A) 的实例包括但不限于各种脂族 - 芳族共聚酯 (例如 BASF 的产品以及 Eastman Chemical Company 以前的产品)、包含具有至少 5 个碳原子的重复单元的各种脂族聚酯 (例如聚羟基戊酸酯、羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯共聚物) 和聚己内酯 (例如 Daicel Chemical, Monsanto, Solvay 和 Union Carbide 的产品) 以及丁二酸酯基脂族聚合物 (例如聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚丁二酸己二酸丁二醇酯 (PBSA) 和聚丁二酸乙二醇酯 (PES) (例如 Showa High Polymer 的产品))。

[0042] 本文使用的术语“聚酯”包括“共聚酯”,应理解为是指由一种或多种双官能的羧酸与一种或多种双官能的羟基化合物缩聚反应制备的合成聚合物。通常所述多种双官能的羧酸为二羧酸,所述双官能的羟基化合物为二元醇,例如乙二醇和二醇。本文使用的术语“残基”是指通过相应单体的缩聚反应掺入聚合物或增塑剂的任何有机结构。本文使用的术语“重复单元”是指通过羰基氧基相连的具有二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,所述二羧酸残基可衍生自二羧酸单体或其相关的酰卤、酯、盐、酸酐或其混合物。因此,本文使用的术语“二羧酸”包括用于缩聚反应与二醇一起形成高分子量聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物。

[0043] 本发明的聚酯包含基本等摩尔比例的酸残基 (100%摩尔) 和二醇残基 (100%摩尔),二者基本等摩尔比例地反应,使得重复单元的总摩尔数等于 100%摩尔。因此,本公开所提供的摩尔百分比可基于酸残基的总摩尔数、二醇残基的总摩尔数或重复单元的总摩尔数计算。例如包含占总酸残基的 30%摩尔的己二酸的共聚酯是指该共聚酯包含的己二酸残基占总计 100%摩尔酸残基中的 30%摩尔。因此,每 100 摩尔酸残基中有 30 摩尔己二酸残基。在另一个实例中,包含占总二醇残基的 30%摩尔的 1,6-己二醇的共聚酯是指该共聚酯包含的 1,6-己二醇残基占总计 100%摩尔二醇残基中的 30%摩尔。因此,每 100 摩尔二醇残基中有 30 摩尔 1,6-己二醇残基。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,本发明的聚合物共混物包含构成本发明组分 (A) 的脂族 - 芳族共聚酯 (本文中称 AAPE),包括那些描述于美国专利 5,661,193、5,599,858、5,580,911 和 5,446,079 的脂族 - 芳族共聚酯,这些专利所公开的内容通过引用结合到本文中来。

[0045] 在一个实施方案中,可用于生产本发明的聚合物共混物的“柔性”聚合物包括 BASF 生产的脂族 - 芳族共聚酯,所售商品名为 ECOFLEX。BASF 生产的脂族 - 芳族共聚酯包括衍生自 1,4-丁二醇、己二酸和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 的统计学共聚酯 (statistical copolyester)。在某些情况下,使用二异氰酸酯作为链增长剂。

[0046] 本发明的共聚酯组合物可包含一种或多种 AAPE,所述 AAPE 可为包含二醇残基的直链、无规共聚酯或支链和 / 或链增长的共聚酯,所述二醇残基包括一种或多种取代或未取代的、直链或支链的选自以下的二醇:包含 2-约 8 个碳原子的脂族二醇、包含 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和包含约 4-约 12 个碳原子的脂环族二醇。所述取代的二醇通常包括 1-约 4 个独立选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。可使用的二醇的实例包括但不限于乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、二甘醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫二甘醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、三

甘醇和四甘醇。在一个实施方案中优选脂族二醇。在另一个实施方案中,更优选的二醇包括一种或多种选自以下的二醇:1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇和1,4-环己烷二甲醇。在另一个实施方案中,优选(但并非必需)单独使用1,4-丁二醇、乙二醇和1,4-环己烷二甲醇或其组合。

[0047] 所述AAPE还包含二酸残基,所述二酸残基包含占酸残基总摩尔数的约35% - 约99%摩尔的一种或多种取代或未取代的、直链或支链的选自以下的非芳族二羧酸的残基:包含2-约12个碳原子的脂族二羧酸和包含约5-约10个碳原子的脂环族二羧酸。所述取代的非芳族二羧酸通常包括1-约4个选自卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基的取代基。脂族和脂环族二羧酸的非限制性的实例有丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸和2,5-降冰片烷二甲酸。除了非芳族二羧酸,所述AAPE还包含占酸残基总摩尔数的约1% - 约65%摩尔的一种或多种取代或未取代的包含6-约10个碳原子的芳族二羧酸的残基。在使用取代的芳族二羧酸的情况下,通常包含1-约4个选自卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基的取代基。可用于本发明的AAPE的芳族二羧酸的非限制性的实例有对苯二甲酸、间苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸的盐和2,6-萘二甲酸。在另一个实施方案中,所述AAPE包含二醇残基和二酸残基,所述二醇残基包含一种或多种以下的残基:1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇或1,4-环己烷二甲醇;所述二酸残基包含:(i)占酸残基总摩尔数的约35% - 约99%摩尔的一种或多种选自以下的非芳族二羧酸的残基:戊二酸、二甘醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸(优选戊二酸和己二酸,可单独使用或组合使用);(ii)占酸残基总摩尔数的约5% - 约65%摩尔的一种或多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基。更优选所述非芳族二羧酸可包括己二酸,所述芳族二羧酸可包括对苯二甲酸。在一个实施方案中,所述二醇包括约95% - 约100%摩尔,优选100%摩尔的1,4-丁二醇。

[0048] 在一个实施方案中,优选所述AAPE包含约25% - 约65%摩尔,优选约35% - 约65%摩尔,还更优选约40% - 约60%摩尔的对苯二甲酸。还优选所述AAPE包含约75% - 约35%摩尔,优选约65% - 约35%摩尔,还更优选约60% - 约40%摩尔的己二酸。

[0049] 本发明的AAPE的其他优选组合物是从下述二醇和二羧酸(或其形成共聚酯的等价物,如二酯)以下述摩尔百分数(基于100%摩尔的二酸组分和100%摩尔的二醇组分计算)制得的那些:

[0050] (1) 戊二酸(约30% - 约75%)、对苯二甲酸(约25% - 约70%)、1,4-丁二醇(约90-100%)和改性二醇(0% - 约10%);

[0051] (2) 丁二酸(约30% - 约95%)、对苯二甲酸(约5% - 约70%)、1,4-丁二醇(约90-100%)和改性二醇(0% - 约10%);和

[0052] (3) 己二酸(约30% - 约75%)、对苯二甲酸(约25% - 约70%)、1,4-丁二醇(约90-100%)和改性二醇(0% - 约10%)。

[0053] 在一个实施方案中,一种或多种改性二醇选自1,4-环己烷二甲醇、三甘醇、聚乙二醇和新戊二醇。某些AAPE可为直链、支链或扩链的共聚酯,包含约50% - 约60%摩尔的己二酸残基、约40% - 约50%摩尔的对苯二甲酸残基和至少95%摩尔的1,4-丁二醇残基。还更优选己二酸残基存在的量为约55% - 约60%摩尔,对苯二甲酸残基存在的量为

约 40% - 约 45% 摩尔, 1,4- 丁二醇残基存在的量为约 95-100% 摩尔。这样的组合物可从 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN 以商品名 **Eastar Bio®** 共聚酯购得。

[0054] 此外, 优选的 AAPE 的具体实例有戊二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物, 所述共聚物包含: (a) 50% 摩尔的戊二酸残基、50% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基, (b) 60% 摩尔的戊二酸残基、40% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基或 (c) 40% 摩尔的戊二酸残基、60% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基; 丁二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物, 所述共聚物包含: (a) 85% 摩尔的丁二酸残基、15% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基或 (b) 70% 摩尔的丁二酸残基、30% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基; 丁二酸乙二醇酯 - 对苯二甲酸乙二醇酯共聚物, 所述共聚物包含: 70% 摩尔的丁二酸残基、30% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的乙二醇残基; 和己二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物, 所述共聚物包含: (a) 85% 摩尔的己二酸残基、15% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基或 (b) 55% 摩尔的己二酸残基、45% 摩尔的对苯二甲酸残基和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基。

[0055] 优选所述 AAPE 包含约 10- 约 1,000 个重复单元, 优选约 15- 约 600 个重复单元。优选 AAPE 的特性粘度 (在 25℃ 的温度下用 0.5g 共聚酯在 100ml 苯酚 / 四氯乙烷 (重量比 60/40) 中的溶液测得) 为约 0.4- 约 2.0 dL/g, 更优选约 0.7- 约 1.4。

[0056] 任何生物聚合物 (包括但不限于 AAPE) 可任选包含支化剂的残基。在一个实施方案中, 所述支化剂的重量百分比占所述 AAPE 总重量的约 0% - 约 2 重量 (在本发明中“重量”是指“% 重量”), 优选约 0.1% - 约 1%, 最优选约 0.1% - 约 0.5%。优选所述支化剂的重均分子量为约 50- 约 5000, 更优选为约 92- 约 3000, 官能度为约 3- 约 6。例如所述支化剂可为具有 3-6 个羟基的多元醇、具有 3 或 4 个羧基 (或形成酯的等价基团) 的多元羧酸或共有 3-6 个羟基和羧基的羟基酸的酯残基。

[0057] 可用作支化剂的有代表性的低分子量多元醇包括甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三醇、甘油、1,2,4- 丁三醇、季戊四醇、1,2,6- 己三醇、山梨醇、1,1,4,4- 四 (羟甲基) 环己烷、异氰脲酸三 (2- 羟乙酯) 和二季戊四醇。较高分子量多元醇 (MW 为 400-3000) 的具体支化剂的实例有衍生自具有 2 或 3 个碳原子的烯化氧 (例如环氧乙烷和环氧丙烷) 与多元醇引发剂的缩合反应的三醇。可用作支化剂的有代表性的多元羧酸包括 1,2,3- 苯三甲酸、偏苯三甲酸 (1,2,4- 苯三甲酸) 及其酸酐、1,3,5- 苯三甲酸、1,2,4,5- 苯四酸及其酸酐、苯四甲酸、二苯甲酮四甲酸、1,1,2,2- 乙烷四甲酸、1,1,2- 乙烷三甲酸、1,3,5- 戊烷三甲酸和 1,2,3,4- 环戊烷四甲酸。尽管所述酸可以酸的形式使用, 但优选使用其低级烷基酯或其环状酸酐形式 (在可形成环状酸酐的情况下)。作为支化剂的有代表性的羟基酸包括苹果酸、柠檬酸、酒石酸、3- 羟基戊二酸、粘酸、三羟基戊二酸、4- 羧基邻苯二甲酸酐、羟基间苯二甲酸和 4- (β- 羟乙基) 邻苯二甲酸。这种羟基酸包含 3 个或多个羟基和羧基的组合。特别优选的支化剂包括 1,2,4- 苯三甲酸、1,3,5- 苯三甲酸、季戊四醇、三羟甲基丙烷和 1,2,4- 丁三醇。

[0058] 本发明的脂族 - 芳族聚酯还可包含一种或多种含离子的单体以增加其熔体粘度。优选所述含离子的单体选自磺基间苯二甲酸的盐或其衍生物。这类单体的一个典型的实例为钠代磺基间苯二甲酸或钠代磺基间苯二甲酸的二甲酯。优选所述含离子的单体的浓度为

占酸残基总摩尔数的约 0.3% - 约 5.0% 摩尔,更优选为约 0.3% - 约 2.0% 摩尔。

[0059] 本发明的支链 AAPE 的一个实例为包含 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基、43% 摩尔的对苯二甲酸残基和 57% 摩尔的己二酸残基和用约 0.5% 重量的季戊四醇支化的己二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。这种 AAPE 可通过己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、季戊四醇和 1,4- 丁二醇的酯交换反应和缩聚反应制备。所述 AAPE 可采用本领域任何常规的已知方法制备,例如在真空、100ppm 的钛(开始时为四异丙醇钛形式)存在下,将各单体于 190℃ 下加热 1 小时,于 200℃ 下加热 2 小时,于 210℃ 下加热 1 小时,随后于 250℃ 下加热 1.5 小时来制备。

[0060] 支链 AAPE 的另一个实例为包含 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇残基、43% 摩尔的对苯二甲酸残基和 57% 摩尔的己二酸残基和用 0.3% 重量的 1,2,4,5- 苯四酸二酐支化的己二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物。使用挤出机,通过线形己二酸丁二醇酯 - 对苯二甲酸丁二醇酯共聚物与 1,2,4,5- 苯四酸二酐的活性挤出制备这种 AAPE。

[0061] 本发明的 AAPE 还可包含占所述组合物总重量的 0% - 约 5% 或者 0.1-5% (在一个实施方案中)的一种或多种扩链剂。示例性的扩链剂为例如那些公开于 U. S. 5,817,721 的二乙烯基醚或例如那些公开于 U. S. 6,303,677 的二异氰酸酯。有代表性的二乙烯基醚有 1,4- 丁二醇二乙烯基醚、1,5- 己二醇二乙烯基醚和 1,4- 环己烷二甲醇二乙烯基醚。

[0062] 有代表性的二异氰酸酯有甲苯 2,4- 二异氰酸酯、甲苯 2,6- 二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、萘 1,5- 二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基二(2- 异氰酸基环己烷)。优选的二异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯。重量百分比优选为占所述 AAPE 总重量的约 0.3% - 约 3.5%,最优选为约 0.5% - 约 2.5%。原则上还可使用官能度不少于 3、可包含异氰脲酸酯和 / 或联脲基的三官能的异氰酸酯化合物,或者用三异氰酸酯或多异氰酸酯部分代替二异氰酸酯化合物。

[0063] 使用典型的缩聚反应条件,由合适的二羧酸、酯、酸酐或其盐,合适的二醇或二醇混合物以及任何支化剂容易地制备本发明的 AAPE。可采用连续、半连续和间歇操作方式制备,并可使用多种反应器类型。合适的反应器类型的实例包括但不限于搅拌釜、连续搅拌釜、淤浆式反应器、管状反应器、刮板式薄膜反应器、降膜式反应器或挤出反应器。本文使用的术语“连续”是指各反应物引入和产品回收以不间断的方式同时进行的方法。“连续的”与“间歇”法相反,是指基本连续或完全连续操作的方法。“连续的”并不排除在反应进行的过程中由于如开车、反应器维修或定期停车等原因而发生的正常中断。本文使用的术语“间歇”法是指将所有的反应物加至反应器中,随后按照预定的反应过程进行反应的方法,其间没有原料加入或移出反应器中。术语“半连续”是指部分反应物在反应开始时加入,剩余的反应物随着反应的进行连续加入的方法。或者半连续法还可包括类似于间歇法的方法,其中所有的反应物在反应开始时加入,不同之处在于随着反应的进行,一种或多种产物被连续移出。出于经济的原因和为了制备优异颜色的聚合物(在高温反应器中停留太长的时间共聚酯的外观会劣化),最好以连续法进行加工。

[0064] 本发明的 AAPE 采用本领域技术人员已知(例如描述于 U. S. 2,012,267)的方法制备。这类反应通常在缩聚反应催化剂(例如烷氧基钛化合物、碱金属氢氧化物和乙醇化物、有机羧酸的盐、烷基锡化合物、金属氧化物等)存在下,在 150-300℃ 下进行。催化剂的用量通常占各反应物总重量的 10-1000ppm。

[0065] 可使用常规的共聚酯聚合反应条件进行二醇和二羧酸的反应。例如,当采用酯交换反应(即以酯形式的二羧酸组分为原料)的方法制备共聚酯时,所述反应方法可包括两步。第一步,将二醇组分和二羧酸组分(例如对苯二甲酸二甲酯)在通常为约 150-约 250℃的高温、压力为约 0.0-约 414kPa(表压,60 磅/英寸²,“psig”)下反应约 0.5-约 8 小时。优选酯交换反应的温度为约 180-约 230℃,进行约 1-约 4 小时,优选的压力范围为约 103kPa(表压,15psig)-约 276kPa(表压,40psig)。随后,将反应产物在更高的温度和降低的压力下加热,以形成消除二醇的 AAPE,在这些反应条件下二醇易挥发并从体系中除去。第二步或缩聚步骤在较高真空下以及通常为约 230-约 350℃,优选为约 250-约 310℃,最优选为约 260-约 290℃的温度下进行约 0.1-约 6 小时或者优选进行约 0.2-约 2 小时,直至得到具有所需聚合度(通过特性粘度测定)的聚合物。缩聚步骤可在减压下进行,压力范围为约 53kPa(400 托)-约 0.013kPa(0.1 托)。在两步中使用搅拌或合适的条件,以保证足够的热交换和反应混合物的表面更新。通过合适的催化剂提高两步的反应速率,所述催化剂例如四氯化钛、二乙酸锰、氧化锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或其组合。还可使用类似于 U. S. 5, 290, 631 所述的三步制备法,特别是当使用酸和酯的混合单体物料时更是可使用该方法。例如典型的脂族-芳族共聚酯-包含 30%摩尔的对苯二甲酸残基的戊二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯共聚物-可如下制备:在真空、100ppm 钛(开始时以四异丙醇钛形式)存在下,将戊二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇首先于 200℃下加热 1 小时,随后于 245℃下加热 0.9 小时。

[0066] 为了保证通过酯交换反应的二醇组分和二羧酸组分反应完全,有时需要每 1 摩尔二羧酸组分使用约 1.05-约 2.5 摩尔二醇组分。但是,本领域普通技术人员明白,二醇组分与二羧酸组分的比率通常取决于发生反应的反应器的设计。

[0067] 在通过直接酯化反应(即以酸形式的二羧酸组分为原料)制备共聚酯的情况下,通过二羧酸或二羧酸的混合物与二醇组分或二醇组分的混合物以及支化单体组分反应制备聚酯。反应进行的压力为约 7kPa(表压,1psig)-约 1379kPa(表压,200psig),优选小于 689kPa(表压,100psig),制备平均聚合度为约 1.4-约 10 的低分子量共聚酯产物。在直接酯化反应过程中使用的温度范围通常为约 180-约 280℃,更优选为约 220-约 270℃。随后该低分子量聚合物可通过缩聚反应聚合。目前 BASF 销售的商品名为 ECOFLEX 的聚合物的玻璃化转变温度为 -33℃,熔点为 105-115℃。

[0068] 聚己内酯(PCL)也是一种可用于本发明的可生物降解的软脂族聚酯的聚合物(A),具有较低的熔点和非常低的玻璃化转变温度。该聚合物因为通过聚合 ϵ -己内酯制备而得名。PCL 的玻璃化转变温度为 -60℃,熔点仅为 60℃。因此,通过常规的技术(例如薄膜吹塑和吹塑)难以加工 PCL 和熔点低的其他类似脂族聚酯。由 PCL 制备的薄膜挤出时发粘,超过 130℃时熔体强度低。同时,这种聚合物结晶缓慢导致性能在长时间后变化。将 PCL 与其他聚合物共混,改进了 PCL 的可加工性。一种常用的 PCL 为 TONE(Union Carbide 生产)。PCL 的其他生产厂家包括 Daicel Chemical, Ltd. 和 Solvay。

[0069] ϵ -己内酯为七元环化合物,其特征在于它的活性。通常在羰基处发生裂解。通常采用过氧化方法,由环己酮制备 ϵ -己内酯。PCL 为聚合 ϵ -己内酯制备的聚酯。较高分子量的 PCL 可在各种催化剂的作用下制备,所述催化剂例如烷基铝,有机金属组合物例如 Ia、IIa、IIb 或 IIIa 族金属的烷基化物,格利雅试剂,II 族金属二烷基化物,钙或其他金属的胺

化物或烷基胺化物,碱土金属 hexamoniates、碱性氧化物和乙腈的反应产物,三烷氧基铝,碱土金属铝氢化物或碱土金属硼氢化物,碱金属或碱土金属氢化物,或单独的碱金属。通常用脂族二醇 (HO-R-OH) 引发制备 PCL,形成端基。

[0070] 可用于制备本发明的聚合物共混物的另一种“柔性”脂族聚酯聚合物 (A) 为羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物 (PHBV),使用微生物诱导发酵制备。一种这类 PHBV 共聚酯由 Monsanto Company 生产,玻璃化转变温度为约 0°C,熔点为约 170°C。

[0071] 在制备 PHBV 的发酵法中,单一的细菌种将玉米和马铃薯原料转化为聚羟基丁酸酯和聚羟基戊酸酯组分的共聚物。处理原料,可改变两种聚合物链段的比例,以制备不同级别的材料。所有的级别均耐潮湿且可生物降解。PHBV 的全球生产商为 Monsanto,产品为 BIOPOL 和 METABOLIX,含有各种级别的聚羟基链烷酸酯 (PHA)。

[0072] 另一类“柔性”脂族聚酯聚合物 (A) 基于以下的丁二酸酯重复单元,例如聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚丁二酸己二酸丁二醇酯 (PBSA) 和聚丁二酸乙二醇酯 (PES)。每一种这些丁二酸酯基脂族聚酯由 ShowaHigh Polymer, Ltd. 生产,所售商品名为 BIONELLE。PBS(Bionolle 1001) 的玻璃化转变温度为 -30°C,熔点为 114°C。PBSA(Bionolle 3001) 的玻璃化转变温度为 -35°C,熔点为 95°C。PES(Bionolle 6000) 的玻璃化转变温度为 -4°C,熔点为 102°C。

[0073] 丁二酸酯基脂族聚酯的应用目标包括薄膜、片材、纤丝、发泡模塑产品和发泡膨胀产品。丁二酸酯基脂族聚酯可在堆肥、潮湿的土壤、具有活性淤泥的水和海水中生物降解。PBSA 在堆肥环境中快速降解,因此类似于纤维素,而 PBS 降解不太快速,在生物降解方面类似于报纸。

[0074] 根据制备具有高分子量和可用的物理性能的丁二酸酯脂族聚酯的受专利保护的两步法生产丁二酸酯基脂族聚酯。在第一步中,由二醇和脂族二羧酸制备低分子量羟基封端的脂族聚酯预聚物。该聚合反应由钛催化剂催化,例如钛酸四异丙酯、四异丙醇钛、二丁氧基二乙酰乙酰氧基钛或钛酸四丁酯。在第二步中,将二异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI)) 与聚酯预聚物反应制备高分子量的聚酯。某些生产商这样生产 PBS,首先将 1,4-丁二醇与丁二酸进行缩合反应形成预聚物,随后该预聚物与作为扩链剂的 HMDI 反应。

[0075] PBSA 共聚物如下制备,首先将 1,4-丁二醇、丁二酸和己二酸进行缩合反应形成预聚物,随后该预聚物与作为扩链剂的 HMDI 反应。

[0076] PES 均聚物如下制备,将乙二醇与丁二酸进行缩合反应,使用 HMDI 或二苯基甲烷二异氰酸酯作为扩链剂。

[0077] 总的来说,具有主要为“刚性”或不太柔韧特征的那些生物聚合物 (B) 包括那些玻璃化转变温度大于约 10°C 的聚合物。所述硬生物聚合物 (B) 的玻璃化转变温度大于约 20°C。在本发明的其他实施方案中,所述刚性生物聚合物 (B) 的玻璃化转变温度大于约 30°C,最优选大于约 40°C。

[0078] 此外,通常“刚性”聚合物 (B) 比聚合物 (A) 更具结晶态。优选所述刚性聚合物 (B) 的含量占所述聚合物共混物总重量的约 40% - 约 85%,在其他实施方案中,优选所述刚性聚合物 (B) 的含量占所述聚合物共混物总重量的约 50% - 约 85%、约 50% - 约 75% 和 50% - 约 60%。

[0079] 所述刚性生物聚合物 (B) 的实例包括但不限于以下物质:聚酯酰胺(例如

Bayer 的产品), 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) (例如 DuPont 的产品), 基于聚乳酸 (PLA) 的生物聚合物 (例如 Cargill-Dow Polymers 和 Dianippon Ink 的产品), 基于聚乳酸、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯的三元共聚物 (例如 PAC Polymers 生产的聚碳酸乙二醇酯), 聚羟基链烷酸酯 (PHA), 聚羟基丁酸酯 (PHB), 聚羟基戊酸酯 (PHV), 羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物 (PHBV)。优选本发明范围内的生物聚合物 (B) 为合成的聚酯或聚酯酰胺。

[0080] 在一个实施方案中, 可用于制备本发明的聚合物共混物的刚性聚合物包括聚乳酸 (PLA)。PLA 为坚固的热塑性材料, 可注塑、挤出、热成型或用作短纤维或熔喷纤维以制备非织造产品。这些乳酸聚合物 ($M_n = 50,000-110,000$) 热塑性强, 可制成在通常土壤细菌作用下可分解的可用的产品。PLA 可能的应用包括包装纸涂层 (食物和饮料硬纸盒)、快餐用泡沫塑料、微波容器和其他消费产品例如一次性尿布或工厂的废口袋。PLA 可为均聚物, 或者可与乙交酯、内酯或其他单体共聚。PLA 基聚合物的一个特别吸引人的特性为它们衍生自可更新的农产品。

[0081] 由于在工业规模中难以在一步中将乳酸直接聚合成高分子量的聚合物, 大多数公司使用两步法。首先通过除去水将乳酸低聚为分子量小于 3000 的直链低聚物。随后将该低聚物解聚为丙交酯, 丙交酯为由两个缩合的乳酸分子组成的环状二聚体。将该六元环纯化, 经开环聚合制备分子量为 50,000-110,000 的聚乳酸。

[0082] 由于乳酸具有不对称的碳原子, 因此以几种异构体形式存在。最常见的商品乳酸包含等份的 L-(+)-乳酸和 D-(-)-乳酸, 因此为非光学活性, 不具有旋光性。该外消旋的混合物称为 DL-乳酸。

[0083] 通常聚乳酸的玻璃化转变温度为约 59°C, 熔点为约 178°C。伸长率低且非常硬。

[0084] 已知可用于本发明的聚合物共混物的另一种硬聚合物 (B) 为 CPLA, CPLA 为 PLA 的衍生物, 由 Dianippon Ink 销售。销售有两种 CPLA, 分别称为 “CPLA rigid” 和 “CPLA flexible”, 二者均为本文定义的 “刚性” 聚合物。 “CPLA rigid” 的玻璃化转变温度为 60°C, 而 “CPLA flexible” 的玻璃化转变温度为 51°C。

[0085] Bayer Corporation 生产聚酯酰胺, 所售商品名为 BAK。一种形式的 BAK 由己二酸、1,4-丁二醇和 6-氨基己酸制备。BAK 1095 是一种 M_n 为 22,700、 M_w 为 69,700 并包含芳族组分的聚酯酰胺, 熔点为 125°C。BAK 2195 的熔点为 175°C。尽管难以测定 BAK 1095 和 BAK 2195 的玻璃化转变温度, 由于将 BAK 与软聚合物共混可得到改进的性能, 在这个意义上讲, BAK 看起来像硬聚合物, 因此本发明者认为 BAK 聚合物的玻璃化转变温度基本上至少为约 10°C。

[0086] 可用于本发明的聚合物共混物的另一种硬聚合物 (B) 包括各种改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 聚酯, 由 DuPont 生产, 所售商品名为 BIOMAX。DuPont 的改性 PET 聚合物更详述于 U. S. 5,053,482 (Tietz)、U. S. 5,097,004 (Gallagher 等)、U. S. 5,097,005 (Tietz)、U. S. 5,171,308 (Gallagher 等)、U. S. 5,219,646 (Gallagher 等) 和 U. S. 5,295,985 (Romesser 等)。为了公开可用于制造本发明的聚合物共混物的合适的 “刚性” 聚合物, 上述专利所公开的内容通过特别引用结合到本文中来。

[0087] 总的来说, DuPont 的改性 PET 聚合物可表征为包含对苯二甲酸酯和脂族组分的可选单元, 所述脂族组分包含衍生自两种或多种不同二醇的两种或多种不同脂族单元的统计分布, 所述二醇例如乙二醇、二甘醇、三甘醇 (triethylene oxide)、支链和非支链

的聚乙二醇和低级烷二醇以及上述二醇的衍生物。一部分脂族单元还可衍生自脂族二酸，例如己二酸。此外，对苯二甲酸酯重复单元中的少部分亚苯基被磺化，并用碱金属或碱土金属碱中和。所述改性 PET 聚合物的脂族部分和统计学上显著量的磺化对苯二甲酸酯单元显著影响所述 BIOMAX 聚合物的可生物降解性。

[0088] 某些 BIOMAX 级别的聚合物的熔点为 200-208℃，玻璃化转变温度为 40-60℃。BIOMAX 6926 为一种该级别的聚合物。其为较坚固和硬的聚合物，当与较软的聚合物共混时，得到适于包裹的优异的片材和薄膜和其他包装材料。

[0089] Mitsui Chemicals, Inc. 生产的三元共聚物包括衍生自缩合在一起的聚交酯、聚乙醇酸交酯和聚己内酯的单元。因此，该聚合物为脂族聚合物，可表征为 PLA-PGA-PCL 三元共聚物。该聚合物三种可得的级别为 H100J、S100 和 T100。分析 H100J 级 PLA-PGA-PCL 三元共聚物的玻璃化转变温度为 74℃，熔点为 173℃。

[0090] PAC Polymers Inc. 生产的聚碳酸乙二醇酯 (PEC) 的玻璃化转变温度为 10-28℃。PEC 为用于生产本发明的聚合物共混物的硬聚合物。

[0091] 于 25℃ 下，将 0.5 聚合物 (A) 和聚合物 (B) 试样加入 100ml 60/40 重量份的苯酚 / 四氯乙烷溶液中测定的特性粘度均为约 0.2% - 约 3.0dl/g。

[0092] 本发明的化合物 (C) 包含增容剂。增容剂在本发明中的存在量（基于聚合物共混物的总重量）为 0.25-约 10% 重量，优选约 0.25-5% 重量。增容剂通常为不混溶共混物的两种组分（本发明的硬聚合物和软聚合物）的嵌段共聚物。例如，A 和 B 的嵌段共聚物为聚合物 A 的一个长链段接到聚合物 B 的另一个长链段上的聚合物。在包含该嵌段共聚物的软、硬聚合物（聚合物 A 和聚合物 B）的共混物中，A 段将可能处于聚合物 A 相中，B 段将可能处于聚合物 B 相中。所述嵌段共聚物将两相连接到一起，使能量可以从一相传到另一相。

[0093] 也可用接枝共聚物作为增容剂。一些增容剂可含聚苯乙烯接枝到聚丁二烯主链上的接枝共聚物。

[0094] 增容作用需要考虑：(a) 期望的分散水平，(b) 使新形成的形态对后续加工不敏感，和 (c) 固态中各相间的相互作用使产物的性能最大化。增容可通过添加增容剂或通过反应性加工来实现。

[0095] 考虑包含 A-B 型嵌段共聚物的二元 A/B 聚合物共混物的最简单情形，得出以下结论：(i) 界面张力系数与中间相厚度成反比，(ii) 聚合链端集中于中间相中，和 (iii) 低分子量组分在热力学作用下被推向中间相。相信这些观测结果在任何体系中均成立。嵌段共聚物的效率受共聚物在两相中的溶解作用以及胶束形成的限制。因此，加入增容剂所产生的有效增容作用要求所加共聚物的支链较短，仅高于缠结分子量。一个理论预测分散颗粒的尺寸和界面张力系数遵循同样的数学函数。反应性增容直接在界面上产生增容共聚物。因此，在这种情况下，重要的是共聚物停留在界面上而不溶解进两个聚合物相中和 / 或形成胶束中间相。换句话说，有效的反应性增容应产生高分子量的共聚物。前些年，包含有马来酸酐的多组分丙烯酸系共聚物的聚乙酸乙烯酯共混物通过反应法来制备。反应增容是发生在相界面的快速多相反应。所述反应最经常直接发生在接到两种聚合物的化学活性基团之间，但在一些情况下必须加入第三种反应物来促进共聚物的形成。

[0096] 已经知道在某些情况下用嵌段共聚物作增容剂。例如，若干研究已试图用由两种共混物组分组成的双嵌段材料来增容聚异戊二烯和聚丁二烯的橡胶 - 橡胶共混物。参

见 R. Cohen 等, *Macromolecules* 15, 370, 1982; *Macromolecules* 12, 131, 1979; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 18, 2148, 1980; *J. Macromol. Sci. -Phys. B* 17(4), 625, 1980。大多数这些嵌段共聚物已预先通过连续的阴离子聚合过程来生产, 因此仅限于相当少量的单体。也已经知道其他共混物用其中所含的两种共混物组分的接枝共聚物来增容, 如乙丙橡胶和聚丙烯的橡胶-塑料共混物。参见 A. Y. Coran 等的美国专利 4, 299, 931 和美国专利 4, 999, 403。

[0097] 已经报道了多种方法来成功地提高相容性 (参见 Xanthos, M. 和 S. S. Dagli, “通过反应性加工增容聚合物共混物” (Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing), in *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 929-35 页和技术综述中提到的文章)。长期以来, 反应性加工一直被公认为是取得相容的聚合物共混物的途径。已知相容性的提高可通过采用反应性加工形成共聚物获得, 该共聚物例如为接枝或嵌段共聚物, 包含能与不相容的共混物组分发生特定交互作用和 / 或化学反应的链段。前面提到的综述文章指出连续的反应性加工 (特别是挤出) 为通过配混期间的反应使聚合物共混物增容的方法。美国专利 3, 856, 886 公开了其中的聚合物骨架含芳族羟基且芳族聚碳酸酯通过所述芳族羟基接枝到骨架上的热塑性接枝共聚物。所公开的接枝共聚物据称与聚羧酸酯和 / 或与烯属烃类不饱和单体的聚合物形成共混物。

[0098] 本发明范围内的增容剂包括传统的嵌段共聚物和能原位形成增容剂的反应性聚合物。增容剂可为嵌段或接枝共聚物类型。就最广义而言, 本发明中有用的增容剂可以是与本文中所述硬或软组分混溶或不混溶、反应或不反应的。优选本发明的增容剂具有反应性。在一个实施方案中, 所述增容剂能在本发明的一种聚合物组分中混溶并能与另一种组分反应。关于这些类型增容剂的优异性的综述见 D. R. Paul 和 C. B. Bucknall 于 2000 年编著的“聚合物共混物” (Polymer Blends) 第 1 卷。有效的嵌段共聚物的实例将包含与本文所公开的相同的“硬”和“软”聚合物的相同段, 其中, 这样的段存在于所述“硬”和“软”聚合物的共混物的界面上。通常, 其中的段 A 与“硬”聚合物混溶或相容、段 B 与“硬”聚合物混溶或相容的任何段 A-段 B 共聚物将被认为是适宜的。反应性增容剂通常但不总是与共混物的一相混溶, 并将与共混物另一相中的某些物质反应以原位生成这类嵌段共聚物。虽然不受限制, 但优选这些“反应性增容剂”包含广义地称为烯属烃类不饱和单体的单体。这些单体包括但不限于非酸性乙烯基单体、酸性乙烯基单体和 / 或其混合物及其衍生物。可用来制备乳胶聚合物的适合的非酸性乙烯基单体包括但不限于甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、异戊二烯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (或任何环氧官能的丙烯酸酯)、碳化二亚胺甲基丙烯酸酯、巴豆酸 C₁-C₁₈ 烷基酯、马来酸二丁酯、乙烯基萘、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟基丁烯酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、环氧丁烯、3,4-二羟基丁烯、甲基丙烯酸羟乙酯 (或任何羟基官能的丙烯酸酯)、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丁基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丁二烯、乙烯基酯单体、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、脂环族环氧 (甲基)丙烯酸酯、乙基甲酰胺、4-乙烯基-1,

3- 二氧杂环戊 -2- 酮、2,2- 二甲基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环和 3,4- 二乙酰氧基 -1- 丁烯或其混合物。可用来制备乳胶聚合物的酸性乙烯基单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸和己二酸单乙烯酯。适合的单体见述于“The Brandon Associates”, 第二版, 1992 Merrimack, New Hampshire 和“聚合物和单体 (Polymers and Monomers)”, the 1966-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pennsylvania, U. S. A.

[0099] 优选的增容剂是能与聚乳酸混溶的聚丙烯酸酯。最优的增容剂是含甲基丙烯酸甲酯和 / 或含甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

[0100] 本发明的范围内也包括多种天然聚合物及其衍生物, 如自淀粉、纤维素、其他多糖和蛋白质得到的聚合物和衍生物。加入无机填料以减少聚合物共混物的自粘性、降低成本和提高弹性模量 (杨氏模量) 也在本发明的范围之内。此外, 可使用多种增塑剂以赋予期望的柔软度和伸长性。

[0101] 所述共聚酯组合物还可包含含磷阻燃剂, 但存在阻燃剂对本发明不是关键的。所述阻燃剂可包括各种本领域公知的磷化合物, 例如各种磷、亚磷酸酯、次亚磷酸酯、亚磷酸酯、次磷酸酯、磷酸酯、氧化磷和磷酸酯。

[0102] 含磷阻燃剂的实例有磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸 2- 乙基己酯二苯酯、磷酸乙酯二甲酯、磷酸异癸基酯二苯酯、磷酸三月桂基酯、磷酸三苯酯、磷酸三 (甲苯酯)、磷酸三 (二甲苯酯)、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、间苯二酚双 (二苯氧基磷酸酯)、磷酸三苄酯、磷酸苯酯乙酯、硫代磷酸三甲酯、硫代磷酸苯酯乙酯、甲基磷酸二甲酯、甲基磷酸二乙酯、戊基磷酸二乙酯、甲基磷酸二月桂基酯、甲基磷酸二苯酯、甲基磷酸二苄酯、甲基磷酸二苯酯、甲基磷酸二甲酯、甲基硫代磷酸二甲酯、二苯基次磷酸苯酯、二苯基次磷酸苄酯、二苯基次磷酸甲酯、三甲基氧化磷、三苯基氧化磷、三苄基氧化磷、4- 甲基二苯基氧化磷、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三苄酯、亚磷酸苯酯二乙酯、亚磷酸苯酯二甲酯、亚磷酸苄酯二甲酯、甲基亚磷酸二甲酯、戊基亚磷酸二乙酯、甲基亚磷酸二苯酯、甲基亚磷酸二苄酯、甲基亚磷酸二甲酯、二甲基次亚磷酸甲酯、二乙基次亚磷酸甲酯、二苯基次亚磷酸苯酯、二苯基次亚磷酸甲酯、二苯基次亚磷酸苄酯、三苯基磷、三苄基磷和甲基二苯基磷。

[0103] 术语“含磷酸 (phosphorous acid)”用于描述本发明用含磷阻燃剂, 包括无机酸 (例如磷酸)、具有直接碳 - 磷键的酸 (例如磷酸和次磷酸) 以及包含至少一个剩余的未酯化酸基的部分酯化的含磷酸 (例如磷酸的单酯和二酯等)。可用于本发明的典型的含磷酸包括但不限于磷酸二苄酯、磷酸二丁酯、磷酸二 (2- 乙基己酯)、磷酸二苯酯、磷酸甲酯 • 苯酯、磷酸苯酯 • 苄酯、己基磷酸、苯基磷酸、甲基磷酸、苄基磷酸、2- 苯乙基磷酸、甲基 • 己基次磷酸、二苯基次磷酸、苯基 • 萘基次磷酸、二苄基次磷酸、甲基 • 苯基次磷酸、苯基亚磷酸、甲基亚磷酸、苄基亚磷酸、磷酸丁酯、磷酸 2- 乙基己酯、磷酸苯酯、磷酸甲苯酯、磷酸苄酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸甲苯酯、亚磷酸苄酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸苯酯 • 苄酯、亚磷酸二苄酯、亚磷酸甲酯 • 苯酯、苯基磷酸苯酯、甲基磷酸甲苯酯、苄基磷酸乙酯、乙基亚磷酸甲酯、苯基亚磷酸甲酯和苯基亚磷酸苯酯。通常所述阻燃剂包括一种或多种磷酸的单酯、二酯或三酯。在另一个实施例中, 所述阻燃剂包括间苯二酚双 (二苯氧基磷酸酯), 本文中简称为“RDP”。

[0104] 加至所述聚合物共混物的阻燃剂的含量占所述共聚酯组合物总重量的约 5% - 约

40%。其他实施方案的阻燃剂水平为约 7% - 约 35% 重量、约 10% - 约 30% 重量和约 10% - 约 25% 重量。在 UL94 燃烧试验中,本发明的阻燃剂共聚酯组合物通常达到 V2 或更高的级别。此外,在联邦机动车安全标准 302 (通常称为 FMVSS 302) 中,我们的阻燃剂共聚酯组合物通常的燃烧级别为 0。

[0105] 在本发明的聚合物共混物中还可包含氧化稳定剂,以防止在辊上熔融或半熔融材料加工过程中氧化降解。这类稳定剂包括但不限于酯 (例如硫连二丙酸二硬脂酯或硫连二丙酸二月桂酯)、酚型稳定剂 (例如 **IRGANOX®** 1010 (购自 Ciba-Geigy AG)、**ETHANOX®** 330 (购自 Ethyl Corporation) 和丁基化羟基甲苯) 以及含磷稳定剂 (例如 **Irgafos®** (购自 Ciba-Geigy AG) 和 **WESTON®** 稳定剂 (购自 GE SpecialtyChemicals))。这些稳定剂可单独使用或组合使用。

[0106] 此外,所述聚合物共混物可按需包含染料、颜料和加工助剂,例如填料、消光剂、防结块剂、抗静电剂、发泡剂、短切纤维、玻璃、抗冲改性剂、炭黑、滑石、二氧化钛等。可加入着色剂 (有时称为有机调色剂) 以赋予所述共聚酯和最终用途产品所需中性色调和 / 或亮度。

[0107] 优选所述共聚酯组合物还可包含 0% - 约 30% 重量的一种或多种加工助剂以改变所述组合物的表面性能和 / 或提高流动性。加工助剂有代表性的实例有碳酸钙、滑石、粘土、二氧化钛、氯化铵、二氧化硅、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。在本发明的共聚酯组合物中加工助剂用量的其他实例为约 5% - 约 25% 重量和约 10% - 约 20% 重量。优选所述加工助剂也是生物降解促进剂,也就是说,加工助剂提高或加速在环境中的生物降解速率。在本发明中,已发现加工助剂还可用于改变堆肥环境的 pH 值,例如碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙、氧化钡、氢氧化钡、硅酸钠、磷酸钙、氧化镁等还可加速生物降解过程。对于本发明,优选的加工助剂为碳酸钙。

[0108] 本发明的聚合物 (A) 和 (B) 为可生物降解的,还可包含可生物降解的添加剂以提高在环境中的分解和可生物降解性。所述共聚酯组合物可包含约 1% - 约 50% 重量的可生物降解的添加剂。可生物降解的添加剂水平的其他实例为约 5% - 约 25% 重量和约 10% - 约 20% 重量。这类添加剂的一个作用为提高所述共聚酯组合物的可生物降解性和抵消因高浓度的各种添加剂引起的可生物降解性下降。

[0109] 可用于本发明的共聚酯组合物的可生物降解的添加剂的有代表性的实例有微晶纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯、聚乙烯醇、热塑性淀粉或其他碳水化合物或其组合。优选所述可生物降解的添加剂为热塑性淀粉。热塑性淀粉为通过挤出热炼糊化以赋予无规晶体结构的淀粉。本文使用的“热塑性淀粉”是指包括如 Bastioli, C. Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall :London, 第 112-137 页所述的“变性淀粉”以及“糊化淀粉”。“糊化”是指淀粉颗粒充分溶胀和破裂,在水中形成光滑的粘稠分散体。可采用任何已知的方法实现糊化,例如在水或含水溶液存在下于约 60°C 下加热。已知强碱促进该过程。热塑性淀粉可由任何以下物质制备:得自谷粒或根作物例如玉米、小麦、水稻、马铃薯和木薯淀粉的非改性淀粉;淀粉的直链淀粉组分和支链淀粉组分;改性淀粉产品,例如部分解聚的淀粉和衍生的淀粉;以及淀粉接枝共聚物。热塑性淀粉商品可购自 National Starch Company。

[0110] 所述共聚酯组合物的各种组分例如阻燃剂、脱模剂、其他加工助剂和有机调色剂可以间歇法、半连续法或连续法共混。小规模批次产品可在本领域技术人员公知的高强度混合装置（例如班伯里密炼机）中容易地制备，随后进行压延。各组分还可在合适的溶剂中溶液共混。所述熔融共混法包括在足以熔融所述共聚酯的温度下共混所述共聚酯、添加剂和任何其他非聚合的各组分。将该共混物冷却并造粒以备后用，或者可由该熔融共混物直接加工熔融共混，例如制成薄膜或片材。本文使用的术语“熔融”包括但不限于仅软化所述 AAPE。对于聚合物领域通常已知的熔融混合法参见“Mixing and Compounding of Polymers(混合和混配聚合物)”(I. Manas-Zloczower 和 Z. Tadmor 编辑, Carl Hanser Verlag 出版, 1994, New York, N. Y.)。当需要有色产品（例如片材或薄膜）时，可在二醇和二羧酸反应的过程中加入颜料或着色剂，或者颜料或着色剂可与预形成的共聚酯共混，从而加入共聚酯组合物中。一种优选的加入着色剂的方法为使用包含具有活性基团的热稳定的有机有色化合物的着色剂，使得所述着色剂共聚并掺入共聚酯中以改进色调。例如具有活性羟基和 / 或羧基的染料的着色剂（包括但不限于蓝和红取代的蒽醌）可共聚至聚合物链中。当使用染料作为着色剂时，可在酯交换或直接酯化反应后将染料加至共聚酯反应过程中。

[0111] 本发明的聚合物组合物还包含增塑剂。存在增塑剂以提高所得到的薄膜或片材的柔韧性和良好的机械性能。增塑剂也有助于降低聚酯的加工温度。通常所述增塑剂包括一个或多个芳环。优选的增塑剂可溶解于上述聚酯中，这可通过在等于或低于 160℃ 下将 5 密耳 (0.127mm) 厚的聚酯薄膜溶解，产生透明的溶液来确认。更优选所述增塑剂溶解于所述聚酯中，这可通过在等于或低于 150℃ 下将 5 密耳 (0.127mm) 厚的聚酯薄膜溶解，产生透明的溶液来确认。增塑剂在聚酯中的溶解度可如下测定：

[0112] 1. 向小管形瓶中放置 1/2 英寸切片的标准参考薄膜，厚度为 5 密耳 (0.127mm)，宽约等于管形瓶的宽度。

[0113] 2. 向管形瓶中加入增塑剂，直至该薄膜被完全覆盖。

[0114] 3. 将装有薄膜和增塑剂的管形瓶放置在架子上，1 小时后观察，4 小时后再次观察。注意该薄膜和液体的外观。

[0115] 4. 室温观察后，将该管形瓶放入加热设备中，将温度保持在 75℃ 下恒定 1 小时，随后观察该薄膜和液体的外观。

[0116] 5. 在以下的每一个温度 (℃) 下重复步骤 4：100、140、150 和 160。

[0117] 可用于本发明的增塑剂的实例有以下物质：

[0118] 表 A- 增塑剂

[0119] 己二酸衍生物

[0120] 己二酸二辛酯

[0121] 己二酸二 (2- 乙基己酯)

[0122] 己二酸二 (正庚酯, 正壬酯)

[0123] 己二酸二异丁酯

[0124] 己二酸二异癸酯

[0125] 己二酸二壬酯

[0126] 己二酸二 (十三烷基酯)

- [0127] 壬二酸衍生物
- [0128] 壬二酸二 (2- 乙基己酯)
- [0129] 壬二酸二异癸酯
- [0130] 壬二酸二异辛酯
- [0131] 壬二酸二甲酯
- [0132] 壬二酸二正己酯
- [0133] 苯甲酸衍生物
- [0134] 二甘醇二苯甲酸酯 (DEGDB)
- [0135] 二丙二醇二苯甲酸酯
- [0136] 丙二醇二苯甲酸酯
- [0137] 聚乙二醇 200 二苯甲酸酯
- [0138] 新戊二醇二苯甲酸酯
- [0139] 柠檬酸衍生物
- [0140] 乙酰柠檬酸三正丁基酯
- [0141] 乙酰柠檬酸三乙酯
- [0142] 柠檬酸三正丁酯
- [0143] 柠檬酸三乙酯
- [0144] 二聚体酸衍生物
- [0145] 二聚体酸双-(2- 羟乙酯)
- [0146] 环氧衍生物
- [0147] 环氧化亚麻子油
- [0148] 环氧化豆油
- [0149] 环氧妥尔油酸 2- 乙基己酯
- [0150] 富马酸衍生物
- [0151] 富马酸二丁酯
- [0152] 甘油衍生物
- [0153] 甘油三苯甲酸酯
- [0154] 甘油三乙酸酯
- [0155] 甘油二乙酸酯一月桂酸酯
- [0156] 异丁酸酯衍生物
- [0157] 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯
- [0158] 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇一异丁酸酯 (Texanol diisobutyrate)
- [0159] 间苯二甲酸衍生物
- [0160] 间苯二甲酸二甲酯
- [0161] 间苯二甲酸二苯酯
- [0162] 邻苯二甲酸二正丁酯
- [0163] 月桂酸衍生物
- [0164] 月桂酸甲酯
- [0165] 亚油酸衍生物

- [0166] 亚油酸甲酯,75%
- [0167] 马来酸衍生物
- [0168] 马来酸二 (2- 乙基己酯)
- [0169] 马来酸二正丁酯
- [0170] 苯六甲酸酯 (mellitate)
- [0171] 1,2,4- 苯三甲酸三辛酯
- [0172] 1,2,4- 苯三甲酸三异癸酯
- [0173] 1,2,4- 苯三甲酸三 (正辛酯, 正癸酯)
- [0174] 1,2,4- 苯三甲酸三异壬酯
- [0175] 肉豆蔻酸衍生物
- [0176] 肉豆蔻酸异丙酯
- [0177] 油酸衍生物
- [0178] 油酸丁酯
- [0179] 甘油一油酸酯
- [0180] 甘油三油酸酯
- [0181] 油酸甲酯
- [0182] 油酸正丙酯
- [0183] 油酸四氢糠基酯
- [0184] 棕榈酸衍生物
- [0185] 棕榈酸异丙酯
- [0186] 棕榈酸甲酯
- [0187] 石蜡烃衍生物
- [0188] 氯化石蜡,41%氯
- [0189] 氯化石蜡,50%氯
- [0190] 氯化石蜡,60%氯
- [0191] 氯化石蜡,70%氯
- [0192] 磷酸衍生物
- [0193] 磷酸 2- 乙基己酯二苯酯
- [0194] 磷酸异癸酯二苯酯
- [0195] 磷酸叔丁基苯酯二苯酯
- [0196] 间苯二酚双 (二苯氧基磷酸酯) (RDP)
- [0197] 100% RDP
- [0198] 75% RDP 和 25% DEGDB (重量) 的共混物
- [0199] 50% RDP 和 50% DEGDB (重量) 的共混物
- [0200] 25% RDP 和 75% DEGDB (重量) 的共混物
- [0201] 磷酸三 (丁氧基乙酯)
- [0202] 磷酸三丁酯
- [0203] 磷酸三 (甲苯酯)
- [0204] 磷酸三苯酯

- [0205] 邻苯二甲酸衍生物
- [0206] 邻苯二甲酸丁酯苄酯
- [0207] 邻苯二甲酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯苄酯
- [0208] 邻苯二甲酸丁酯辛酯
- [0209] 邻苯二甲酸二辛酯
- [0210] 邻苯二甲酸二环己酯
- [0211] 邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)
- [0212] 邻苯二甲酸二乙酯
- [0213] 邻苯二甲酸二己酯
- [0214] 邻苯二甲酸二异丁酯
- [0215] 邻苯二甲酸二异癸酯
- [0216] 邻苯二甲酸二异庚酯
- [0217] 邻苯二甲酸二异壬酯
- [0218] 邻苯二甲酸二异辛酯
- [0219] 邻苯二甲酸二甲酯
- [0220] 邻苯二甲酸二(十三烷基酯)
- [0221] 邻苯二甲酸二(十一烷基酯)
- [0222] 蓖麻油酸衍生物
- [0223] 蓖麻油酸丁酯
- [0224] 三乙酰基蓖麻油酸甘油酯
- [0225] 乙酰基蓖麻油酸甲酯
- [0226] 蓖麻油酸甲酯
- [0227] 乙酰基蓖麻油酸正丁酯
- [0228] 丙二醇蓖麻油酸酯
- [0229] 癸二酸衍生物
- [0230] 癸二酸二丁酯
- [0231] 癸二酸二(2-乙基己酯)
- [0232] 癸二酸二甲酯
- [0233] 硬脂酸衍生物
- [0234] 乙二醇一硬脂酸酯
- [0235] 甘油一硬脂酸酯
- [0236] 异硬脂酸异丙酯
- [0237] 硬脂酸甲酯
- [0238] 硬脂酸正丁酯
- [0239] 丙二醇一硬脂酸酯
- [0240] 丁二酸衍生物
- [0241] 丁二酸二乙酯
- [0242] 磺酸衍生物
- [0243] N-乙基邻,对-甲苯磺酰胺

[0244] 邻,对-甲苯磺酰胺

[0245] 使用如Michael M. Coleman, John E. Graf和Paul C. Painter在其著作“Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends(聚合物共混物具体的相互作用和可混溶性)”中所述的溶解度参数测定还可预测AAPE中增塑剂的溶解度。在该著作中,溶解度数值被描述为由测试中存在的各种增塑剂决定。EASTAR™ BIO的溶解度值确定为 $10.17(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。Coleman等人通过比较各增塑剂的溶解度值对实验室数据作出了评价,提出如果溶剂/增塑剂的溶解度值在聚合物的溶解度值 $\pm 2(\text{cal/cc})^{1/2}$ 范围内,则该溶剂/增塑剂与所述聚合物在某种程度上相容。此外,增塑剂的溶解度值与所述AAPE共聚酯的溶解度值越接近,则二者越相容。但是,由于当两个分子相遇时许多力共同起作用,特别是当所述增塑剂/溶剂与聚合物大分子相比极小时更是如此,简单地说除了纯的所述物质外,还存在一些其他物质,因此解度参数不是绝对的。例如对于二丙二醇二苯甲酸酯,工业制备的材料可包括各种含量的二丙二醇一苯甲酸酯、丙二醇二苯甲酸酯、丙二醇一苯甲酸酯以及可能存在多个聚丙二醇基。

[0246] 与上述类似的测试描述于The Technology of Plasticizers(增塑剂技术), J. Kern Sears和Joseph R. Darby所著, Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York出版,1982,第136-137页。在该测试中,将一粒聚合物置于加热的显微镜载物台上的一滴增塑剂中。如果所述聚合物消失,则为可溶的。还可根据溶解度参数对增塑剂分类。增塑剂的溶解度参数或内聚能密度的平方根可根据Coleman等在Polymer 31,1187(1990)中所述的方法计算。最优选增塑剂的溶解度参数(δ)为约8.17-约9.172($\text{cal/cc})^{1/2}$ 。13.0cal 0.5cm-1.5。通常应理解为增塑剂的溶解度参数应在所述聚酯溶解度参数的2.0个单位内,优选小于所述聚酯溶解度参数的1.5个单位,更优选小于所述聚酯溶解度参数的1.0个单位。

[0247] 可用于本发明的增塑剂的实例有包含以下残基的酯:(i)包括一种或多种以下酸的残基:邻苯二甲酸、己二酸、1,2,4-苯三甲酸、苯甲酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、丁酸、戊二酸、柠檬酸和磷酸;和(ii)包括一种或多种以下醇的残基包含最高达约20个碳原子的脂族、脂环族或芳族醇。此外,所述增塑剂的醇残基的非限制性的实例有甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、硬脂醇、月桂醇、苯酚、苄醇、对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、乙二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇和二甘醇。所述增塑剂还包括一种或多种苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、磷酸酯或间苯二甲酸酯。

[0248] 在一个实施方案中,优选的增塑剂选自N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、磷酸2-乙基己酯二苯酯、磷酸异癸酯二苯酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸三(甲苯酯)、氯化石蜡(60%氯)、氯化石蜡(50%氯)、丁二酸二乙酯、马来酸二正丁酯、马来酸二(2-乙基己酯)、硬脂酸正丁酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、油酸甲酯、富马酸二丁酯、己二酸二异丁酯、壬二酸二甲酯、环氧化亚麻子油、甘油一油酸酯、乙酰蓖麻油酸甲酯、乙酰蓖麻油酸正丁酯、丙二醇蓖麻油酸酯、聚乙二醇200二苯甲酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁酯苄酯或甘油三乙酸酯。

[0249] 在第二个实施方案中,优选的增塑剂选自N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、磷酸2-乙基己酯二苯酯、磷酸异癸酯二苯酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸三(甲

苯酯)、氯化石蜡(60%氯)、氯化石蜡(50%氯)、丁二酸二乙酯、马来酸二正丁酯、马来酸二(2-乙基己酯)、硬脂酸正丁酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、壬二酸二甲酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁酯苄酯或甘油三乙酸酯。

[0250] 在第三个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己酯二苯酯、磷酸异癸酯二苯酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸三(甲苯酯)、氯化石蜡(60%氯)、氯化石蜡(50%氯)、丁二酸二乙酯、马来酸二正丁酯、硬脂酸正丁酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯或邻苯二甲酸丁酯苄酯。

[0251] 在第四个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己酯二苯酯、磷酸异癸酯二苯酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸三(甲苯酯)、氯化石蜡(60%氯)、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯或邻苯二甲酸丁酯苄酯。

[0252] 在第五个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸三(甲苯酯)、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯或邻苯二甲酸丁酯苄酯。

[0253] 在第六个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-邻,对-甲苯磺酰胺、二甘醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯或邻苯二甲酸二甲酯。

[0254] 在第七个实施方案中,二甘醇二苯甲酸酯为优选的增塑剂。

[0255] 本发明中将 AAPE、聚合物(A)和(B)、聚合物共混物、薄膜和片材、阻燃剂和添加剂称为“可生物降解的”是指所述聚酯组合物、薄膜和片材在环境影响下,在合适的和具证明性的时间间隔内降解,所述时间间隔例如 ASTM 标准方法 D6340-98,题为“Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment(测定放射性标记塑料材料在含水或堆肥环境中需氧生物降解的标准测试方法)”中所定义。本发明的 AAPE、聚合物(A)和(B)、薄膜和片材、阻燃剂和添加剂还可为“可生物分解的”,是指采用 DIN 方法 54900 测定,这些材料在堆肥环境中易成碎片。开始时所述 AAPE、组合物、薄膜和片材经热、水、空气、微生物和其他因素的作用在环境中降低分子量。这种分子量的降低导致物理性能(薄膜强度)下降且通常薄膜破裂。一旦所述 AAPE 的分子量足够低,则各单体和低聚物被微生物同化。在需氧环境中,这些单体或低聚物最终氧化为 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物质。在厌氧环境中,这些单体或低聚物最终氧化为 CO_2 、 H_2O 、乙酸酯、甲烷和细胞生物质。成功的生物降解要求可生物降解的材料与活性微生物种群或由活性微生物种群产生的酶之间必需建立直接的物理接触。用于降解本发明的薄膜、共聚酯和共聚酯组合物的活性微生物种群通常可得自任何市政或工业废水处理厂或堆肥厂。此外,成功的生物降解要求满足某些最低的物理和化学要求,例如合适的 pH 值、温度、氧含量、适当的养分和潮湿程度。

[0256] 堆肥可定义为微生物降解和将固体有机废物转化为土壤。堆肥的一个重要的特征在于它们可自动加热,热为有机物代谢分解的天然副产物。根据堆的大小或其隔热能力,热量可被收集并引起内温上升。堆肥的有效降解取决于自然界的进展或微生物种群的演替。

开始时堆肥的微生物种群中嗜温种（最佳生长温度为 20–45℃）占优势。

[0257] 随着土著嗜温微生物区系的增殖和有机物的代谢开始降解过程。导致产生大量的代谢热，将堆的内温升至约 55–65℃。较高的温度作为选择性动力，一方面有利于嗜热种的生长（最佳生长温度为 45–60℃），另一方面抑制嗜温生物的生长。

[0258] 尽管自然界中温度分布通常是周期性变化的，嗜温和嗜热种群交替，但是为了得到最佳的降解速率，市政堆肥厂努力将工作温度控制在 55–60℃。市政堆肥装置也通常是需氧过程，为微生物代谢所需提供足够的氧以加速生物降解速率。

[0259] 为了赋予所需的性能，本发明的可生物降解的聚合物共混物中可包含多种任选的组分。这些组分包括但不局限于增塑剂、阻燃剂填料、天然聚合物和不可生物降解的聚合物。

[0260] 任选加入填料可有许多原因，包括但不局限于增加杨氏模量并降低成本和降低在加工过程中所述聚合物共混物“结块”或自粘附。本发明范围内的填料通常分为三类：(1) 无机颗粒填料、(2) 纤维和 (3) 有机填料。

[0261] 术语“颗粒”或“颗粒填料”应广义理解为包括具有任何不同形状和长厚比的填料颗粒。通常“颗粒”为长厚比（即长与厚度的比率）小于约 10 : 1 的那些固体。长厚比大于约 10 : 1 的固体理解为“纤维”则更好，该术语在下文中定义和讨论。

[0262] 事实上，任何已知的填料无论惰性或活性均可掺入所述可生物降解的聚合物共混物中。通常加入无机填料易显著降低所得到的聚合物共混物的成本。如果使用较少量的无机填料，对最终组合物的强度影响程度最小，而加入大量的无机填料，则易对强度的影响程度加大。在加入无机填料易降低关键的物理参数（例如拉伸强度或柔韧性）的情况下，加入的填料量应在降低所得到的组合物的成本的同时，还能保持预期用途所需的足够的机械性能。但是，在加入无机填料可改进给定应用的一种或多种所需物理性能（例如劲度、压缩强度）的情况下，为了得到所需的性能并同时显著降低成本，希望加入的填料的量最大化。

[0263] 在所述可生物降解的聚合物共混物中可用的无机填料的实例包括以下不同的材料，例如沙、砂砾、碎岩石、矾土、花岗岩、石灰石、砂石、玻璃珠、气凝胶、干凝胶、云母、粘土、矾土、二氧化硅、高岭土、微球体、空心玻璃球、多孔陶瓷球、二水合石膏、不溶盐、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、铝酸钙、碳酸镁、二氧化钛、滑石、陶瓷材料、火山灰质材料、盐、锆化合物、硬硅钙石（晶体硅酸钙凝胶）、重量轻的膨胀粘土、珍珠岩、蛭石、水合或非水合水硬水泥颗粒、浮石、沸石、页状剥落岩石、矿石、矿物和其他地质材料。所述聚合物共混物中可加入各种其他无机填料，包括以下材料，例如金属和金属合金（例如不锈钢、铁和铜）、球或空心球形材料（例如玻璃、聚合物和金属）、屑、粒料、薄片和粉末（例如微硅石）。

[0264] 无机填料的粒径或粒径范围取决于由所述聚合物共混物待制备的薄膜、片材或其他制品的壁厚。通常壁厚越厚，则可接受的粒径越大。在大多数情况下，为了降低成本和无机填料的比表面积，对于给定的应用优选在可接受的粒径范围内最大的粒径。对于希望具有显著柔韧性、拉伸强度和弯曲耐久性的薄膜（例如塑料袋），优选无机填料的粒径小于薄膜壁厚的约 10%。例如，对于厚度为 40 μm 的吹塑薄膜，优选无机填料的粒径等于或小于 4 μm。

[0265] 加至聚合物共混物的具体填料的量取决于多种因素，包括其他加入的组分的量和种类以及填料颗粒自身的比表面积和 / 或填充密度。因此，在本发明的聚合物共混物中的

颗粒填料的浓度范围很宽,从低至所述聚合物共混物的约 5% 体积至高达所述聚合物共混物的约 90% 体积。由于可使用各种无机填料的不同的密度,因此在某些情况下用重量百分比而非体积百分比表达无机填料的浓度会更恰当。因此,所述无机填料组分的浓度范围很宽,从低至所述聚合物共混物的 5% 重量至高达所述聚合物共混物的 95% 重量。

[0266] 由于待制备制品所需的性能标准,在希望热塑性相性能占优势的情况下,优选所述无机填料的用量为所述聚合物共混物的约 5% - 约 50% 体积。另一方面,当希望产生高度无机填充的体系时,优选所述无机填料的用量为约 50% - 约 90% 体积。

[0267] 鉴于这些竞争的目标,无机填料实际的优选用量可在宽范围内变化。但是,概况地说,为了明显降低所得到的聚合物共混物的成本,优选所述无机填料组分的量大于所述聚合物共混物重量的约 15%,更优选大于所述聚合物共混物重量的约 25%,还更优选大于所述聚合物共混物重量的约 35%,最优选大于所述聚合物共混物重量的约 50%。但是,所述无机填料可为任何用量,例如大于所述聚合物共混物重量的约 3%,优选大于所述聚合物共混物重量的约 5%,更优选大于所述聚合物共混物重量的约 10%。

[0268] 为了改进所述聚合物共混物的物理性能,可任选使用各种纤维。与上述填料相同,通常纤维组成与热塑性相不同的单独的固相。但是,由于纤维的形状(即长径比大于至少约 10 : 1),因此纤维比颗粒填料更好地赋予强度和韧性。在本说明书和附加的权利要求书中使用的术语“纤维”和“纤维质材料”包括无机纤维和有机纤维。可向可模塑的混合物中加入纤维以增加柔韧性、延性、挠曲性、内聚力、伸长能力、挠曲能力、韧性、死褶、断裂能以及所得到的片材和制品的挠曲强度和拉伸强度。

[0269] 可掺入所述聚合物共混物的纤维包括天然存在的有机纤维,例如萃取自木材、植物叶子和植物茎的纤维素纤维。此外,还可使用由玻璃、石墨、二氧化硅、陶瓷、褐块石棉或金属材料制备的无机纤维。优选的纤维包括棉、木纤维(硬木或软木纤维,其实例有南方硬木和南方松)、亚麻、蕉麻、剑麻、青麻、大麻和蔗渣,因为在正常的条件下它们易分解,因此。在许多情况下甚至可使用再生纸纤维,再生纸纤维非常便宜且来源丰富。所述纤维可包括一种或多种纤丝、织物、筛网或簇,可共挤、共混或浸渍于本发明的聚合物共混物中。

[0270] 与较厚纤维相比,向基体中加入明显少量体积和质量的较长和较窄的纤维可对所述聚合物共混物赋予更高的强度,因此优选用于制备本发明制品的纤维的长宽比(或“长径比”)高。所述纤维的长径比至少为约 10 : 1,优选大于约 25 : 1,更优选大于约 100 : 1,最优选大于约 250 : 1。

[0271] 加至所述聚合物共混物的纤维的量因最终模塑制品的所需性能而变,拉伸强度、韧性、柔韧性和成本为决定加至任何混合物中的纤维量的主要标准。因此,在本发明的聚合物共混物中纤维的浓度范围宽,为所述聚合物共混物重量的 0% - 约 90%。优选纤维的用量为所述聚合物共混物重量的约 3% - 约 80%,更优选为所述聚合物共混物重量的约 5% - 约 60%,最优选为所述聚合物共混物重量的约 10% - 约 30%。

[0272] 本发明的聚合物共混物还可包含各种有机填料。根据所述聚合物共混物和待加入的有机填料的熔点,所述有机填料可保持为离散颗粒,组成与热塑性相分离的固相,或者可部分或完全熔融与热塑性相部分或完全缔合。

[0273] 有机填料可包括各种天然存在的有机填料,例如 seagel、软木、种子、明胶、木粉、锯屑、磨制聚合物材料、琼脂基材料等。有机填料还可包括一种或多种合成聚合物,实际上

合成聚合物的种类是无穷的。由于有机填料的不同性质,对于任选的有机填料组分通常没有优选的浓度范围。

[0274] 可用于本发明的聚合物共混物的天然聚合物包括淀粉和纤维素的衍生物、蛋白质及其衍生物以及其他多糖(例如多糖树胶)及其衍生物,其中某些在本申请中被描述为可生物降解添加剂。

[0275] 淀粉衍生物的实例包括但不限于改性淀粉、阳离子和阴离子淀粉、淀粉酯(例如乙酸淀粉)、淀粉羟乙基醚、烷基淀粉、糊精、胺淀粉、磷酸淀粉和二醛淀粉。

[0276] 纤维素衍生物的实例包括但不限于纤维素酯(例如甲酸纤维素、乙酸纤维素、二乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、戊酸纤维素、混合纤维素酯及其混合物)和纤维素醚(例如甲基羟乙基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基丙基纤维素及其混合物)。

[0277] 可掺入本发明的聚合物共混物的其他多糖基聚合物包括藻酸、藻酸盐、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜耳树胶、金合双胶、角叉菜聚糖树胶、flircellaran 树胶、茄替胶、psyllium 树胶、栌树胶、罗望子树胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原酸胶和黄蓍树胶及其混合物或衍生物。

[0278] 合适的蛋白质基聚合物的实例有 Zein. RTM. (衍生自玉米的醇溶谷蛋白)、骨胶原(萃取自动物结缔组织和骨头)及其衍生物,例如明胶和胶、酪蛋白(牛奶中的主要蛋白质)、向日葵蛋白、卵蛋白、大豆蛋白、植物明胶、谷蛋白及其混合物或衍生物。

[0279] 尽管所述聚合物共混物的一个重要特征为通常认为是可生物降解的,但是包含一种或多种不可生物降解的聚合物当然也在本发明的范围内。如果所述不可生物降解的聚合物通常构成离散相而非占优势的连续相,则包含不可生物降解的聚合物的聚合物共混物仍然是可生物降解的,至少部分可生物降解。降解时,所述聚合物共混物将留下不可生物降解的残余物,但仍比完全不可生物降解的聚合物的片材和薄膜优异。

[0280] 适于形成片材和薄膜的常用不可生物降解的聚合物的实例包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、1,4-环己烷二甲醇改性的 PET(PETG)、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯、聚酰胺、尼龙、聚碳酸酯、聚硫醚、聚砜、包括一种或多种上述物质的共聚物等。

[0281] 本发明也包括生产包含本文所述任何聚合物共混物的薄膜或片材的方法以及由此所得到的薄膜或片材。上文中已描述了 AAPE、支化单体、添加剂、加工助剂和阻燃剂的多种实施方案。一些实施方案中公开了制作这样的制品、薄膜、片材和/或纤维的方法,所述方法包括将本发明的聚合物共混物注塑、挤坯吹塑、薄膜/片材挤出或压延的步骤。

[0282] 对于本发明(包括各实施例)进行以下测定:采用 ASTM 方法 D256 测定伊佐德冲击强度。于 25℃ 下,将 0.5g 试样加入 100ml 60/40% 重量的苯酚/四氯乙烷溶液(PM95)中测定特性粘度(IV)(单位为 dl/g)。采用转矩流变测定法测定零剪切粘度,记录单位为泊。采用 DSC(扫描速率为 20℃/分钟)测定玻璃化转变温度(Tg)和熔融温度(Tm)。本文使用以下缩写:“IV”为特性粘度;“g”为克;“psi”为磅/平方英寸;“cc”为立方厘米;“m”为米;“rpm”为每分钟转数;“AAPE”为脂族-芳族共聚酯,在实施例中使用是指己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯共聚物,其中己二酸酯与对苯二甲酸酯的%摩尔百分比为 55/45。PLA 为聚乳酸。

[0283] 通过较硬的聚合物与较柔的聚合物在增容剂存在下进行共混,已经发现含有增容剂的共混物的冲击性能实际超过不含增容剂的相同共混物的冲击性能。因此,下面的实施例用说明了这种出乎意料的协同效应的意外结果。正如实施例中所示,Eastar Bio 与 75% 重量的 PLA 的共混物的无缺口冲击强度为 21ft-lbs/in。但加入仅 1% 重量的增容剂将该值提高到 38ft-lbs/in(提高 81%)。进一步把增容剂含量提高到 3% 重量,无缺口冲击强度将为 46ft-lbs/in(提高 119%)。

[0284] 本发明的共混物也可用作模塑部件、薄膜、纤维或固体、发泡塑料制品。这样的部件的实例包括眼镜架、牙刷柄、玩具、汽车饰件、工具手柄、照相机部件、剃须刀部件、钢笔杆、一次性注射器、瓶子、无纺布、食品包装、包装膜等。

[0285] 已具体参考优选的实施方案详述本发明,但应理解的是,在本发明的精神和范围内可进行各种变化和改变。此外,所有的专利、专利申请(公开或未公开的、国外或国内的)、参考文献或上述其他出版物均通过引用将其与本发明的实践相关的任何公开内容结合到本文中。

[0286] 实施例

[0287] 本发明提供的聚合物共混物及其制备方法(包括代表性聚酯的制备方法)在下面的实施例中作了进一步的说明。共混物的玻璃化转变温度(Tg)用 TA Instruments 2950 差示扫描量热仪(DSC)在 20°C / 分钟的扫描速度下测定。

[0288] 在下面的实施例中,共混物用如下通用方法制备:PLA 和 AAPE 的共混物通过在 19mm 的 APV 双螺杆挤出机上配混而制备。典型的程序如下:材料在 60-70°C 的温度下干燥过夜至含水量低于 50ppm。各组分在袋中混合,然后用 AccuRate 进料装置在希望的速率下通过料斗加入挤出机料筒中。挤出条件粗略设置为:

[0289] 1 区温度 = 120°C

[0290] 2 区温度 = 220°C

[0291] 3 区温度 = 220°C

[0292] 4 区温度 = 220°C

[0293] 5 区温度 = 220°C

[0294] 熔融温度 = 230°C

[0295] 螺杆速度 = 150rpm

[0296] 然后,离开挤出机的材料条在水中骤冷并用制粒机切割。

[0297] 制得的共混物在 Toyo 90 注塑机上注塑,条件如下。这些条件不应认为是理想的条件,但是这类共混物可用的典型的条件:喷嘴温度 = 200°C ;1 区温度 = 200°C ;2 区温度 = 200°C ;3 区温度 = 200°C ;4 区温度 = 200°C ;熔融温度 = 200°C。

[0298] 表 1

[0299] 起始物料特性

[0300]

			DSC (℃)					零剪切粘度 /190℃
			第 1 次加热		冷却	第 2 次加热		泊
材料	品级	IV	Tg	Tm	Tcc	Tg	Tm	
AAPE	Eastar Bio 聚合物	1.061	-31	50, 111	25	-31	113	4323
PLA	PLA 5429B	1.388	63	151		58		36460
增容剂	Almatex PD6100		71			50		

[0301] Almatex PD6100 含约 16% 的甲基丙烯酸缩水甘油酯、35% 的苯乙烯和余额量的异甲基丙烯酸酯。该材料能与聚乳酸混溶。

[0302] Eastar Bio 聚合物定义为含 55% 摩尔的己二酸、45% 摩尔的对苯二甲酸和 100% 摩尔的 1,4- 丁二醇, 其中二酸组分的总摩尔百分数等于 100% 摩尔, 二醇组分的总摩尔百分数等于 100% 摩尔。PLA 5429B 为如表 1 所示具有不同粘度的聚乳酸。

[0303] 表 2

[0304] 共混物特性

[0305] 粘度 (泊 [P])/190°C

[0306] Eastar

[0307] Bio

[0308] 共混物 聚合物 PLA % 0 1 10 100 400

[0309] % % 增容剂

[0310] 1 75 25 0 3105 3089 2817 2340 1767

[0311] 2 74 25 1 4401 4234 3691 2808 2027

[0312] 3 72 25 3 6422 5984 5077 3503 2372

[0313] 4 70 25 5 12403 10949 8754 5046 3062

[0314] 5 25 75 0 32199 25299 15132 7996 4347

[0315] 6 25 74 1 190100 68774 30079 11383 5479

[0316] 7 25 72 3 520600 107140 41430 13483 6098

[0317] 8 25 70 5 645900 125270 46202 14377 6342

[0318] 无缺口冲击强

[0319] 度 /23°C

[0320] 共混物 Eastar Bio% PLA% 增容剂% [ft-lb/in]

[0321] 5 25 75 0 20.71

[0322] 6 25 74 1 37.76

[0323] 7 25 72 3 46.17

[0324] 8 25 70 5 49.87

[0325] 基于上述数据,很明显本文所关心的组合物是独特的并取决于 AAPE/PLA 的共混比。

[0326] 尽管已特别参照优选实施方案对本发明作了详细描述,但应该理解,在本发明的宗旨和范围内可作出各种变化和修改。