(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102076756 A
(43)申请公布日 2011.05.25

(21)申请号 200880112792.4

(22)申请日 2008.10.22

(30)优先权数据
102007050769.2 2007.10.22 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.04.22

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/064270 2008.10.22

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/053383 DE 2009.04.30

(71)申请人 生物天然包装材料研究与开发有限及两合公司
地址 德国埃默里希

(72)发明人 哈拉尔德·施密特
克里斯托夫·黑塞 约翰内斯·马塔拉尔夫·哈克福特

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 张天舒

(51)Int.Cl.
C08L 3/00(2006.01)
C08L 33/06(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C08L 67/00(2006.01)

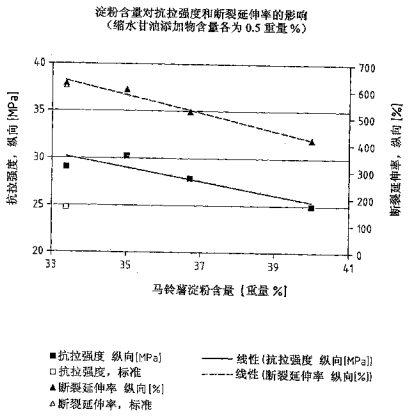
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 7 页

(54)发明名称

聚合物材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备含淀粉的聚合物的方法，其特征在于，(a)制备混合物，该混合物包括至少：1至75重量%的淀粉和/或淀粉衍生物、10至85重量%的聚酯和0.01至7重量%的含环氧基聚合物；(b)在引入热能和/或机械能的条件下将所述混合物均质化；(c)调整混合物的含水量，从而使最终产物的含水量相对于所述混合物的总成分占小于约12重量%。根据本发明的方法制备聚合物材料以出色的机械性能为特征。



CN 102076756 A

1. 一种制备含淀粉的聚合物材料的方法，其特征在于，

(a) 制备混合物，所述混合物包括至少：

-1 至 75 重量%的淀粉和 / 或淀粉衍生物，

-10 至 85 重量%的聚酯，和

-0.01 至 7 重量%的含环氧基聚合物；

(b) 在引入热能和 / 或机械能的条件下使所述混合物均质化；

(c) 调整混合物的含水量，从而使最终产物的含水量相对于所述混合物的总成分占小于约 12 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述混合物包括 5 至 75 重量%，特别是 10 至 75 重量%，优选 15 至 70 重量%，还优选 25 至 55 重量%，最优选 34 至 51 重量%的淀粉和 / 或淀粉衍生物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述混合物包括 20 至 85 重量%，特别是 30 至 80 重量%，还优选 40 至 80 重量%的聚酯。

4. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述混合物包括 0.01 至 5 重量%，特别是 0.05 至 3 重量%，更优选 0.1 至 2 重量%的含环氧基聚合物。

5. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚合物材料根据 EN13432 生物可降解。

6. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯选自包括有脂肪 - 芳香共聚酯、脂肪聚酯、芳香聚酯、聚羟基脂肪酸酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯和聚羟基丁酸戊酸共聚酯的族。

7. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯的玻璃化温度 (Tg) 小于 0℃，特别是小于 -4℃，进一步优选小于 -10℃，还进一步优选小于 -20℃并最优选小于 -30℃。

8. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，作为脂肪 - 芳香聚酯采用共聚酯、特别是基于至少己二酸的统计的共聚酯。

9. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，作为脂肪 - 芳香聚酯采用共聚酯、特别是基于 1,4- 丁二醇、己二酸和对苯二甲酸以及对苯二甲酸衍生物（例如，对苯二甲酸二甲酯）的统计的共聚酯。

10. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯的玻璃化温度 (Tg) 为 -25 至 -40℃，特别是 -30 至 -35℃，和 / 或熔化范围为 100 至 120℃，特别是 105 至 115℃。

11. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯是脂肪聚酯，所述脂肪聚酯选自包括有聚羟基戊酸酯、聚羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯 - 共聚物和聚己内酯的族。

12. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯是基于琥珀酸酯的脂肪聚酯，其中，所述聚酯特别选自包括有聚丁烯琥珀酸酯 (PBS)、聚丁烯琥珀酸己二酸共聚物 (PBSA) 和聚乙烯琥珀酸酯 (PES) 的族。

13. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述聚酯根据 EN13432 生物可降解。

14. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述含环氧基聚合物是共聚物。

15. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述含环氧基聚合物是含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物是来自 (a) 苯乙烯和 / 或乙烯和 / 或甲基丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸甲酯以及 (b) 缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的共聚物。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于，所述含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物为含环氧基的共聚物，该含环氧基的共聚物基于苯乙烯、乙烯、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。

18. 根据权利要求 15 至 17 中任意一项所述的方法，其特征在于，所述含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯聚合物是这样的共聚物，即，该共聚物选自包括有苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯以及乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯的族。

19. 根据权利要求 15 至 18 中任意一项所述的方法，其特征在于，所述含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物含有缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的量相对于含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物的总成分为 1 至 60 重量%，优选 5 至 55 重量%，进一步优选 45 至 52 重量%。

20. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述含环氧基聚合物分子量 (M_w) 为 1000 至 25000，特别为 3000 至 10000。

21. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述混合物的均质化通过分散、搅拌、揉捏和 / 或挤出来实现。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述混合物的均质化通过挤出来实现。

23. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，所述混合物的均质化通过剪切力在所述混合物上的作用来实现。

24. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，在均质化和挤出时将混合物加热至 90 至 250℃的温度，特别是 130 至 220℃。

25. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，将所述混合物的含水量相对于总成分调整为少于 10 重量%，特别少于 7 重量%，进一步优选少于 5 重量%，特别少于 3 重量%，还优选 1.5 重量%，以及最优选少于 1 重量%。

26. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，在均质化的过程中调整所述混合物的含水量。

27. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，通过将混合物进行脱气、特别是将熔化物进行脱气来调整所述混合物的含水量。

28. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，在均质化或挤出的过程中通过将混合物进行干燥来调整所述混合物的含水量。

29. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，由所述聚合物材料制成的薄膜的拉伸强度根据 DIN53455 为 5 至 60N/mm^2，特别为 10 至 40N/mm^2。

30. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其特征在于，由所述聚合物材料制成的

薄膜的断裂延伸率根据 DIN53455 为 100 至 1000％，特别为 200 至 800％。

31. 一种根据权利要求 1 至 30 中任意一项所述的方法制备的聚合物材料。

32. 一种含淀粉的热塑性可加工的聚合物材料，其特征在于，

(a) 所述聚合物相对于总成分具有少于 10 重量％的低分子量物质，

(b) 所述聚合物材料的淀粉含量至少为 34 重量％，和

(c) 由所述聚合物材料制成的薄膜根据 DIN53455 具有至少为 200％的断裂延伸率和 / 或根据 ASTM D-1709 具有至少为 5g/μm 的穿透强度。

33. 根据权利要求 32 所述的聚合物材料，其特征在于，所述低分子量物质的分子量低于 500g/mol，特别是低于 250g/mol。

34. 根据权利要求 32 或 33 所述的聚合物材料，其特征在于，所述低分子量物质包括水、甘油、山梨醇和 / 或由它们组成的混合物。

35. 根据权利要求 32 至 34 中任意一项所述的聚合物材料，其特征在于，所述聚合物材料相对于总成分含有少于 7 重量％的低分子量物质，特别是少于 5 重量％，优选少于 3 重量％。

36. 根据权利要求 32 至 35 中任意一项所述的聚合物材料，其特征在于，所述聚合物材料的淀粉含量为至少 35 重量％，特别是至少 36 重量％，优选至少 37 重量％，更优选至少 38 重量％，而且最优选至少 39 重量％。

37. 根据权利要求 32 至 36 中任意一项所述的聚合物材料，其特征在于，由所述聚合物材料制成的薄膜根据 DIN53455 具有至少为 300％的断裂延伸率和 / 或根据 ASTM D-1709 具有至少为 10g/μm 的穿透强度。

38. 根据权利要求 32 至 37 中任意一项所述的聚合物材料，其特征在于，所述聚合物材料包括作为其它成分的聚酯，优选含量少于 70 重量％，特别是少于 65 重量％，更优选少于 60 重量％，最优选少于 55 重量％。

39. 根据权利要求 32 至 38 中任意一项所述的聚合物材料，其特征在于，所述聚酯是根据权利要求 6 至 13 中任意一项所述的聚酯。

40. 根据前述权利要求中任意一项所述的聚合物材料的用途，用于制造成型件、薄膜或纤维。

41. 成型件、薄膜或纤维，其包括根据权利要求 31 至 39 中任意一项所述的聚合物材料。

聚合物材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含淀粉的聚合物材料、该聚合物材料的制备方法以及由这种材料制成的成型件、薄膜和 / 或纤维。

背景技术

[0002] 通常已知基于淀粉的聚合物混合物，该聚合物混合物包括淀粉与一种或多种热塑性聚合物的结合，所述热塑性聚合物例如为聚酯。例如，文献 EP 0 596 437 B1 和 EP 0 917 540 B1 描述了无增塑剂、含淀粉的聚合物混合物的制备和特性。

[0003] 通常，无增塑剂、含淀粉的聚合物混合物的淀粉含量相对于聚合物混合物的总成分最大为约 33 重量％。尽管将淀粉含量进一步提升在经济和生态上是值得期待的，但是这并不是很简单就能实现的，因为淀粉含量的提高通常伴随着聚合物机械特性的明显恶化。

[0004] 一种基于淀粉的无增塑剂、热塑性的聚合物混合物，该聚合物混合物特别适用于完全生物可降解产品的吹膜挤出、平膜挤出和注塑，这种聚合物混合物可以根据由公司 Biotec GmbH & Co.KG(Emmerich，德国) 提供的商品名为“Bioplast ® GF106/02”的商品

[0005] 而从商业中获得。

发明内容

[0006] 因此，本发明的任务在于，将前面所述含淀粉材料以及由其制造出的产品 (例如成型件、薄膜和 / 或纤维) 的机械性能加以改进。本发明的任务特别在于，提供一种基于淀粉的、不含增塑剂的聚合物混合物，其在具有出色的机械性能的同时还尽可能地具有高的淀粉含量。

[0007] 通过下面制备聚合物材料的方法解决了本发明的任务，其特征在于，

[0008] (a) 制备混合物，该混合物包括至少 ：

[0009] -1 至 75 重量％的淀粉和 / 或淀粉衍生物，

[0010] -10 至 85 重量％的聚酯，和

[0011] -0.01 至 7 重量％的含环氧基聚合物 ；

[0012] (b) 在引入热能和 / 或机械能的条件下将所述混合物均质化 ；

[0013] (c) 调整混合物的含水量，从而使最终产物的含水量相对于所述混合物的总成分占小于约 12 重量％。

[0014] 从属权利要求描述了本发明有利的设计方案。

[0015] 本发明的方法的主要特征是添加含环氧基聚合物。令人吃惊地确认了 ：在制备含淀粉的聚合物材料时，含环氧基聚合物作为添加物的存在导致了所述材料机械性能的明显改善，特别是在其抗拉强度、断裂延伸率和穿透强度方面。

[0016] 根据本发明的方法制备的聚合物材料的特征在于出色的机械性能。由所述聚合物材料制备的薄膜如此具有根据 DIN53455 的 5 至 60N/mm^2，特别是 10 至 40N/mm^2 的抗拉强度和 / 或根据 DIN53455 的 100 至 1000％，特别是 200 至 800％的断裂延伸率。

[0017] 根据本发明的方法还首次可以制造出基于淀粉的、不含增塑剂的聚合物混合物，其淀粉含量大于等于 34 重量%，其中由所述聚合物混合物制备的薄膜具有根据 DIN53455 至少为 300%的断裂延伸率和 / 或根据 ASTM D-1709 的至少为 10g/μm 的穿透强度。

[0018] 本发明的方法提供了，将含淀粉或淀粉衍生物、聚酯和含环氧基聚合物的混合物均质化。

[0019] 通过将含淀粉的初始物质进行均质化来制备含淀粉的热塑性聚合物，这一般是已知的并通常在挤出机中进行。例如，文献 EP 0 596437 B1 和 EP 0 917 540 B1 描述了含淀粉的热塑性聚合物的适宜的制备方法。

[0020] 本发明的方法所采用的淀粉或淀粉衍生物优选选自天然马铃薯淀粉、木薯淀粉、大米淀粉和玉米淀粉。

[0021] 根据本发明的一个优选的实施方式，所述混合物包括 5 至 75 重量%，特别是 10 至 75 重量%，优选 15 至 70 重量%，还优选 25 至 55 重量%，最优选 34 至 51 重量%的淀粉和 / 或淀粉衍生物。

[0022] 所述混合物所包含的聚酯优选选自包括有脂肪 - 芳香共聚酯、脂肪聚酯、芳香聚酯、聚羟基脂肪酸酯 (PHA)、聚乳酸 (PLA)、聚羟基丁酸酯 (PHB) 和聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) 的族。

[0023] 根据本发明的方法可以考虑特别是（但不是仅仅）聚酯，其根据 EN13432 是生物可降解的，和 / 或该聚酯的玻璃化温度 (Tg) 为小于 0℃，特别是小于 -4℃，进一步优选小于 -10℃，还进一步优选小于 -20℃并最优选小于 -30℃。本发明的方法所采用的聚酯进一步优选是热塑性的。

[0024] 根据本发明的一个特别优选的实施方式，作为脂肪 - 芳香聚酯采用共聚酯，特别是基于至少己二酸的统计的共聚酯。进一步优选共聚酯或基于 1,4- 丁二醇、己二酸和对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物（例如，对苯二甲酸二甲酯，DMT）的统计的共聚酯。所述聚酯的玻璃化温度 (Tg) 为 -25 至 -40℃，特别是 -30 至 -35℃，和 / 或熔化范围为 100 至 120℃，特别是 105 至 115℃。

[0025] 适合的聚酯进一步特别是脂肪聚酯，其优选选自包括有聚羟基戊酸酯、聚羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯 - 共聚物和聚己内酯的族。进一步优选的脂肪聚酯是那些基于琥珀酸酯的脂肪聚酯，其中所述聚酯特别选自包括有聚丁烯琥珀酸酯 (PBS)、聚丁烯琥珀酸己二酸共聚物 (PBSA) 和聚乙烯琥珀酸酯 (PES) 及其混合物的族。

[0026] 聚酯在混合物中的含量相对于总成分优选为 20 至 85 重量%，特别是 30 至 80 重量%，还优选 40 至 80 重量%。

[0027] 本发明的聚合物材料进一步地包括含环氧基聚合物，其中优选为含环氧基的共聚物。作为含环氧基的聚合物或共聚物可以考虑，含环氧基的聚合物或共聚物的分子量 (M_w) 为 1000 至 25000，特别是 3000 至 10000。

[0028] 优选所述含环氧基聚合物为含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物。适宜的含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物是例如来自 (a) 苯乙烯和 / 或乙烯和 / 或甲基丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸甲酯以及 (b) 缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的共聚物。作为含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物特别适合为这样的共聚物，即，该共聚物选自包括有苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯以及乙

烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯的族。其中缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的量相对于含缩水甘油（甲基）丙烯酸酯的聚合物的总成分优选为 1 至 60 重量%，优选 5 至 55 重量%，进一步优选 45 至 52 重量%。

[0029] 作为含环氧基聚合物进一步地考虑基于苯乙烯、乙烯、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的含环氧基的共聚物。

[0030] 所述混合物相对于总成分含有 0.01 至 5 重量%，特别是 0.05 至 3 重量%，更优选 0.1 至 2 重量%的含环氧基聚合物。

[0031] 除了主要组成部分淀粉或淀粉衍生物、聚酯和含环氧基聚合物以外，所述混合物还可以包括常规添加物，诸如加工辅料、增塑剂、稳定剂、阻燃剂和 / 或填充剂。

[0032] 根据本发明的方法，使所述混合物均质化。所述均质化可以通过任意的、为塑料技术领域的技术人员公知的手段来实现。优选所述混合物的均质化通过分散、搅拌、揉捏和 / 或挤出来实现。根据本发明的优选的实施方式，进行均质化时使剪切力作用于所述混合物。例如，文献 EP 0 596 437 B1 和 EP 0 971 540 B1 描述了用于含淀粉的热塑性聚合物的适宜的制备方法，该方法也可类似适用于本发明的聚合物材料。

[0033] 根据本发明的优选的实施方式，在均质化（例如在挤出机中）时将所述混合物加热至优选为 90 至 250℃的温度，特别是 130 至 220℃。

[0034] 根据本发明优选将所述混合物中的含水量保持得尽量少。优选将含水量相对于总成分调整为少于 10 重量%，特别少于 7 重量%，进一步优选少于 5 重量%，特别少于 3 重量%，还优选 1.5 重量%，以及最优选少于 1 重量%。

[0035] 优选在均质化时通过干燥调整含水量。所述干燥过程可以例如通过将混合物或熔化物脱气来实现，适宜地通过在挤出时通过抽取水蒸气来实现。

[0036] 根据本发明另一优选的实施方式，根据本发明的方法制备的聚合物材料具有热塑性。优选所述材料热塑性可加工。

[0037] 本发明的方法实现了，制备基于淀粉的无增塑剂的热塑性聚合物混合物，该聚合物混合物的淀粉含量为至少 34 重量%并同时具有出色的机械性能。无增塑剂在本文中意味着特别是，所述聚合物混合物不含有甘油和 / 或山梨醇。由根据本发明制备的聚合物材料可以特别地制备薄膜，所述薄膜具有根据 DIN53455 的至少 200%的断裂延伸率和 / 或根据 ASTM D-1709 的至少 5g/μm 的穿透强度。

[0038] 因而，本发明进一步还提供一种含淀粉的热塑性可加工的聚合物材料，其中

[0039] (a) 所述聚合物相对于总成分具有少于 10 重量%的低分子量物质，

[0040] (b) 所述聚合物材料的淀粉含量至少为 34 重量%，和

[0041] (c) 由所述聚合物材料制成的薄膜根据 DIN53455 具有至少为 200%的断裂延伸率和 / 或根据 ASTM D-1709 具有至少为 5g/μm 的穿透强度。

[0042] 本发明的含淀粉的材料含有少于约 10 重量%的低分子量物质并由此基本上无增塑剂。在本发明的意义上，低分子量物质理解为是分子量低于 500g/mol 的物质，特别是低于 250g/mol。在本发明的意义上，低分子量物质特别包括水、甘油、山梨醇和 / 或由它们组成的混合物。

[0043] 根据本发明的优选的实施方式，本发明的聚合物材料相对于总成分含有少于 7 重量%的低分子量物质，特别是少于 5 重量%，优选少于 3 重量%。根据本发明的另一优选的

实施方式，本发明的聚合物材料不含有甘油和 / 或山梨醇。

[0044] 根据本发明的另一优选的实施方式，所述聚合物材料的淀粉含量为至少 35 重量％，特别是至少 36 重量％，优选至少 37 重量％，更优选至少 38 重量％，而且最优选至少 39 重量％。

[0045] 本发明的聚合物材料可以进一步包括作为其它成分的聚酯，优选含量少于 70 重量％，特别是少于 65 重量％，更优选少于 60 重量％，最优选少于 55 重量％。

[0046] 本发明的聚合物材料适用于不同的目的。所述材料特别适用于制备成型件、薄膜或纤维。本发明因而还提供由本发明的材料制成的成型件、薄膜或纤维。

附图说明

[0047] 图 1 示出了在不同淀粉含量下所制备的薄膜的抗拉强度和断裂延伸率；

[0048] 图 2 示出了缩水甘油限定的薄膜伴随增加的淀粉含量的熔体流动速率 (MFR) 和穿透强度 (DD)；

[0049] 图 3 实例示出了实施例 2 的含淀粉的聚合物材料取决于淀粉含量的抗拉强度的变化情况，所述聚合物材料分别混以 0.5％的添加物 A、B 和 C；

[0050] 图 4 实例示出了实施例 2 的含淀粉的聚合物材料取决于淀粉含量的 MFR 的变化情况，所述聚合物材料分别混以 0.5％的添加物 A、B 和 C；

[0051] 图 5 示出了，取决于淀粉含量和添加物浓度的、由所述材料制成的吹塑薄膜的熔体流动速率 (MFR) 的曲线；

[0052] 图 6 示出了淀粉含量和缩水甘油含量不同的薄膜的抗拉强度 (ZF)、断裂延伸率 (RD) 和穿透强度 (DD) 的曲线；

[0053] 图 7 示出了将两个以相同缩水甘油含量制备的材料以及由此制备的吹塑薄膜的机械性能相互比较的结果。

具体实施方式

[0054] 下面，根据实施例对本发明进行详细说明。

[0055] 实施例 1

[0056] 缩水甘油限定的含淀粉的聚合物材料的制备

[0057] 将由天然马铃薯淀粉、脂肪 - 芳香共聚酯和含环氧基聚合物构成的混合物以下面给出量的比例填入双轴挤出机。

[0058] 作为脂肪 - 芳香共聚酯采用了统计的共聚酯，其基于 1,4- 丁二醇、己二酸和对苯二甲酸，玻璃化温度 (Tg) 为 -30 至 -35℃，熔化范围为 105 至 115℃。

[0059] 作为含环氧基聚合物（缩水甘油添加物）采用了统计的共聚物，其基于苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯，其分子量 M_w 为约 6800 而环氧基等价重量为 285g/mol（添加物 A）。

[0060] 将所述混合物在挤出机中、150 至 190℃的温度范围下急剧混合，其中同时将熔化物脱气，以从该混合物中脱去水分。生成了一个均质熔化物，可将其切削并制粒。以上面所述方法均质化的、热塑性可加工的质量体的水分含量居于 1 重量％以下。

[0061] 通过将淀粉与脂肪 - 芳香共聚酯混合并均质化生成了双相混合物，其中淀粉构成

了分散相而脂肪 - 芳香共聚酯构成了连续相。含环氧基聚合物（即含缩水甘油基聚合物）的混入导致了淀粉和脂肪 - 芳香共聚酯的分子内 - 和分子间化学连接，该化学连接对于制成的热塑性混合物的机械性能起重要作用。

[0062] 由所制成的材料以约 40μm 的厚度通过吹膜挤出的方式来制备薄膜。对此，将颗粒给入到单轴挤出机中 (L/D = 30，移动 (Einzug) 冷却，250μm 筛），在 165 至 190℃温度条件下熔化，经环状喷嘴（单个，喷嘴孔隙 0.8mm）吹制成膜泡（膨胀比 3.5），并在平整后切割。

[0063] 实施例 2

[0064] 在这个实施例中阐明了缩水甘油添加物对于淀粉含量不同的吹塑薄膜的机械性能的影响。

[0065] 根据实施例 1 制备了不同的含淀粉的聚合物材料，其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (59.5 至 66.1 重量％）、天然马铃薯淀粉 (33.4 至 40 重量％）和含环氧基共聚物 (0.5 重量％）。在此以减少脂肪 - 芳香共聚酯为代价，在 33.4 至 40 重量％之间逐步地改变马铃薯淀粉的份额（见图 1 和 2）。

[0066] 作为比较配方，根据实施例 1 所述的处理方法制备了无缩水甘油添加物的聚合物材料，其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (66.6 重量％）和天然马铃薯淀粉 (33.4 重量％）。

[0067] 将不同的配方种类混合后，由所制备的聚合物制成吹塑薄膜，并确定吹塑薄膜的机械性能。特别是确定了薄膜的抗拉强度 (ZF)、断裂延伸率 (RD)、熔体流动速率 (MFR) 和穿透强度 (Dart-Drop-Werte，DD)。

[0068] 图 1 示出了在不同淀粉含量下所制备的薄膜的抗拉强度和断裂延伸率。

[0069] 对比于无缩水甘油添加物的、由对比配方制得的标准薄膜，相应的淀粉含量相同 (33.4 重量％）的缩水甘油限定的薄膜具有显著更高的抗拉强度。由于拉力值通常随淀粉含量增加而下降，这个区别导致了：含 33.4 重量％淀粉的标准薄膜的抗拉强度可以和含 40 重量％淀粉的缩水甘油限定的薄膜的抗拉强度相对比。

[0070] 以相同的淀粉含量为前提，缩水甘油限定的薄膜的断裂延伸率的值与标准薄膜没有区别。然而通过采用缩水甘油添加物，对于淀粉含量为 40 重量％的薄膜甚至可以保持超过 400％的断裂延伸率（＝弹性）水平。

[0071] 在此应当考虑，由相同组成成分的聚合物材料制成的、无缩水甘油添加物的、淀粉含量大于 34 重量％的薄膜格外地多粒、脆和易碎，以至于事实上不可能查明其机械特性值。

[0072] 图 2 示出了缩水甘油限定的薄膜伴随增加的淀粉含量的熔体流动速率 (MFR) 和穿透强度 (DD)。

[0073] 由图 2 可知，两条曲线随着上升的淀粉含量仅轻微下降。无缩水甘油添加物的标准配方的穿透强度与限定配方的穿透强度居于同等水平，而同时缩水甘油添加物造成 MFR 下降至小于标准值的一半。

[0074] 相比较于无缩水甘油添加物的标准薄膜，缩水甘油处理的图线的 MFR 水平明显下降，在没有明确为一固定理论的情况下，该 MFR 水平可以归因于环氧基诱导的聚合物链的交联。因此 MFR 体现为适宜的判定参数，用以判定相应的链延长剂 / 交联剂的化学转化。

[0075] 在图 2 中还应注意，在整个淀粉富集区域，穿透强度一直稳定。它确认了由抗拉强

度和断裂延伸率的图形（图 1）所作出的观察，即，通过将反应性缩水甘油添加物给入到基本配方可以有效地发现，材料的脆度通常随着淀粉含量的升高而增加。

[0076] 实施例 3

[0077] 在这个实施例中，确认了不同的缩水甘油添加物对含淀粉的吹塑薄膜的机械性能的影响。

[0078] 用三种不同的含环氧基聚合物（缩水甘油添加物）重复了实施例 2。

[0079] 根据实施例 1 所述的处理方式制备了不同的含淀粉的聚合物材料，其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (59.5 至 66.1 重量％）、天然马铃薯淀粉 (33.4 至 40 重量％）和含环氧基共聚物（添加物 A、B 和 C，见下文）(0.5 重量％）。在此以减少脂肪 - 芳香共聚酯为代价，在 33.4 至 40 重量％之间逐步地改变天然马铃薯淀粉的份额（见图 3 和 4）。

[0080] 作为比较配方，根据实施例 1 所述的处理方法制备了无缩水甘油添加物的聚合物材料，其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (66.6 重量％）和天然马铃薯淀粉 (33.4 重量％）。

[0081] 作为添加物 A 采用了统计的共聚物，其基于苯乙烯 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯，其分子量 M_w 为约 6800 而环氧基等价重量为 285g/mol。

[0082] 作为添加物 B 采用了统计的共聚物，其基于乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯，其中约有 24 重量％的丙烯酸甲酯、68 重量％的乙烯和 8 重量％的甲基丙烯酸缩水甘油酯，而环氧基等价重量为 1775g/mol。

[0083] 作为添加物 C 采用了统计的共聚物，其基于乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯，其中约有 92 重量％的乙烯和 8 重量％的甲基丙烯酸缩水甘油酯，而环氧基等价分子量为 1775g/mol。

[0084] 所采用的缩水甘油添加物特别是在反应性的环氧基单元的含量上有所区别。在添加物 A 中环氧基单元基于质量的浓度比在添加物 B 和 C 中高出 6.23 倍。相应地得到了，在同样的称重下，与添加物 A 相比，添加物 B 和 C 在反应性的环氧基团上少于六分之一。

[0085] 这个重要区别对于可相比较制备的配方的性能相应地产生显著影响。

[0086] 图 3 和 4 示例性示出了实施例 2 的含淀粉的聚合物材料取决于淀粉含量的抗拉强度和 MFR 的变化情况，所述聚合物材料分别混以 0.5％的添加物 A、B 和 C。

[0087] 由图 3 可知，采用添加物 A 的薄膜的抗拉强度随增加的淀粉含量呈线性上升，而采用添加物 2 和 3 的薄膜的抗拉强度下降。

[0088] 由图 4 可知，MFR 值随上升的淀粉含量全部呈线性轻微下降，而采用添加物 A 处理的材料的该值处于很低的水平。与此相反，将采用添加物 2 和 3 处理的材料和无缩水甘油添加物的标准薄膜相比，则没有识别出缩水甘油添加物对熔体流动速率产生的值得一提的影响。

[0089] 在图 3 和 4 中示出的曲线表明了，在采用 0.5 重量％的浓度条件下添加物 2 和 3 对薄膜的机械性能所产生的显著影响几乎无法确认。尽管如此还是确认了，相对于没有缩水甘油添加物的对比配方，在以所采用的浓度使用添加物 B 和 C 的条件下使淀粉和聚酯组分的适应性有所改善。

[0090] 实施例 4

[0091] 在这个实施例中，确定了不同浓度的含环氧基聚合物（缩水甘油添加物）对于淀粉含量至 42 重量％的吹塑薄膜的机械性能的影响。

[0092] 在生产装置 (ZSK 70/7) 上首先检验不同的添加物浓度的效果。为此将材料以三个不同的添加物浓度进行混合 (0.1 重量%缩水甘油添加物、0.5 重量%缩水甘油添加物和一个没有添加物的对比配方 (标准))。作为含环氧基聚合物采用了实施例 3 中的添加物 A。

[0093] 根据实施例 1 制备了不同的含淀粉的聚合物材料,其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (57.5 至 66.5 重量%)、天然马铃薯淀粉 (33.4 至 42 重量%) 和含环氧基聚合物 (0.1 或 0.5 重量%)。以减少脂肪 - 芳香共聚酯为代价,在 33.4 至 40 重量%之间逐步地改变天然马铃薯淀粉的份额 (见图 5 和 6)。同样地以减少脂肪 - 芳香共聚酯为代价,改变含环氧基聚合物 (添加物 A) 的份额。

[0094] 作为比较配方,根据实施例 1 所述的处理方法制备了无缩水甘油添加物的聚合物材料,其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (66.6 重量%) 和天然马铃薯淀粉 (33.4 重量%)。

[0095] 图 5 示出了,取决于淀粉含量和添加物浓度的、由所述材料制成的吹塑薄膜的熔体流动速率 (MFR) 的曲线。从这些值显而易见,熔体流动速率 (MFR)(即流动性) 随材料中增加的淀粉含量和增加的缩水甘油浓度而减少。相对于标准配方 (圆圈),42 重量%的淀粉和 0.5 重量%的缩水甘油添加物的 MFR 值下降至少于五分之一 (三角),这是一个所包括的聚合物广泛交联的标志。

[0096] 在没有明确为一固定理论的情况下,可以解释该缩水甘油添加物与聚酯以及淀粉交联反应的曲线。在淀粉含量为 40 重量%时、从实线过渡到虚线的跳跃性的 MFR 值减半表明了,下降的 MFR 值不仅可以归因于淀粉含量的上升 (如在 33 和 40 重量%之间实线的情况),还决定性地归因于浓缩的所采用的缩水甘油添加物的倍增的转化。

[0097] 图 6 示出了淀粉含量和缩水甘油含量不同的薄膜的抗拉强度 (ZF)、断裂延伸率 (RD) 和穿透强度 (DD) 的曲线。在 ZF 和 RD 随上升的淀粉含量而下降时,DD 值保持在恒定水平。

[0098] 从图 6 中显而易见,通过缩水甘油添加物的添加,随上升的淀粉含量而呈线性下降的断裂延伸率并未受到明显影响。即使在 0.5 重量%的添加物份额 (实线) 的条件下,断裂延伸率的值在淀粉超过 40 重量%的条件下仍继续下降。穿透强度 (DD 值) 在整个检验的范围内保持在恒定水平。

[0099] 在没有明确为一固定理论的情况下,可以理解为,通常随上升的淀粉含量而下降的 DD 值的效果 (即薄膜变脆) 通过缩水甘油添加物的聚合物交联而得到补偿。在更高的缩水甘油添加物含量条件下的广泛的绳状连接可以通过同样淀粉含量条件下显著更高的抗拉强度所证实 (在淀粉占 40 重量%时点划线曲线的跳跃性过渡)。

[0100] 实施例 5

[0101] 在这个实施例中,对实施例 3 中的缩水甘油添加物 1 和 2 在相等的缩水甘油含量的条件下进行比较。

[0102] 首先,根据实施例 1 所述的处理方法制备了含淀粉的聚合物材料,其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (59.9 重量%)、天然马铃薯淀粉 (40 重量%) 和实施例 3 中的添加物 A(0.1 重量%)。

[0103] 然后,根据实施例 1 所述的处理方法制备了含淀粉的聚合物材料,其包括脂肪 - 芳香共聚酯 (59.4 重量%)、天然马铃薯淀粉 (40 重量%) 和实施例 3 中的添加物 B(0.6 重

量%)。

[0104] 将两个如此制备的材料以及由该材料制备的吹塑薄膜相互比较。图 7 示出了结果：

[0105] 图 7 示出了，在具有数量上相等的缩水甘油含量 (0.1 重量%的添加物 A 对 0.6 重量%的添加物 B) 的条件下添加物 1 和 2 导致了聚合物材料具有可比较的材料性能。只有断裂延伸率 (RD) 的值在含添加物 B 的薄膜上明显更高。

[0106] 结果可以根据进行的实验确定以下内容：

[0107] 这种含淀粉的聚合物材料的材料性能可以通过添加含缩水甘油的添加物来显著地改变。原始的含高于约 34 重量%的淀粉的无缩水甘油的聚合物材料机械性能不足，而 0.1%的缩水甘油添加物的含量就可以实现了在同时具有出色的机械性能的条件下制备出含 40 重量%的淀粉的聚合物材料。

[0108] 淀粉含量的升高必然导致缩水甘油限定的材料的弹性负担，而同时淀粉含量的升高并不影响缩水甘油限定的材料的穿透强度。

[0109] 在没有明确为一固定理论的情况下，可以理解：所述缩水甘油添加物作为聚合物淀粉和聚酯之间的协调物起作用，否则所述聚合物淀粉和聚酯是不相兼容的。聚合物交联的效能体现为升高的抗拉强度和同时较低的熔体流动速率 (MFR)。

[0110] 在上文根据实施例对本发明进行了示例性说明。在此可以理解，本发明不仅限于所述的实施例。在本发明的范围内为本领域技术人员提供了许多变换和限定的可能性，而本发明的保护范围特别地由权利要求限定。

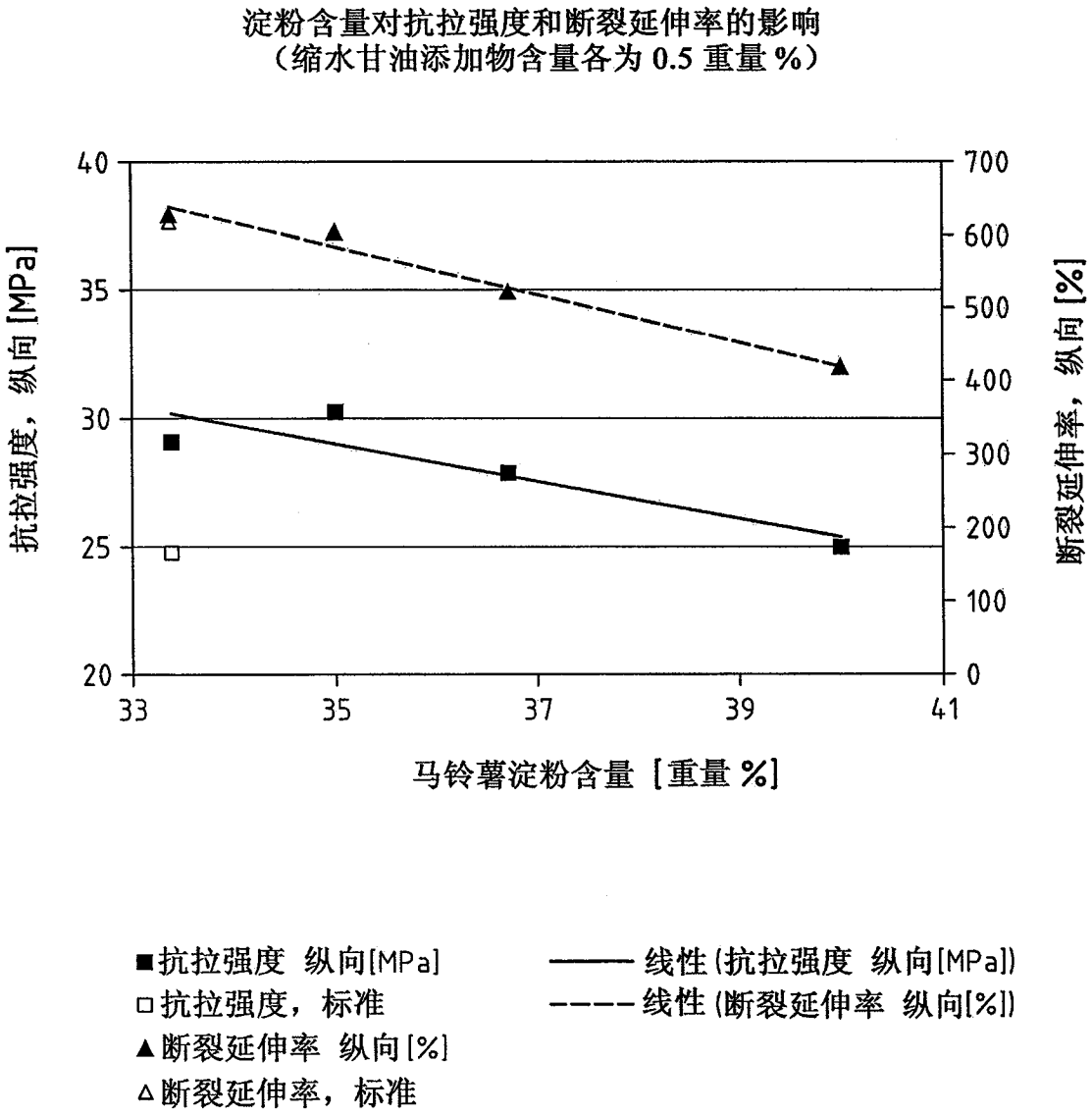

淀粉含量对抗拉强度和断裂延伸率的影响
（缩水甘油添加物含量各为 0.5 重量 %）
抗拉强度，纵向 [MPa]
断裂延伸率，纵向 [%]
40
35
30
25
20
700
600
500
400
300
200
100
0
33
35
37
39
41
马铃薯淀粉含量 [重量 %]
■抗拉强度 纵向[MPa]
□抗拉强度，标准
▲断裂延伸率 纵向 [%]
△断裂延伸率，标准
线性 (抗拉强度 纵向[MPa])
线性 (断裂延伸率 纵向[%])

图 1

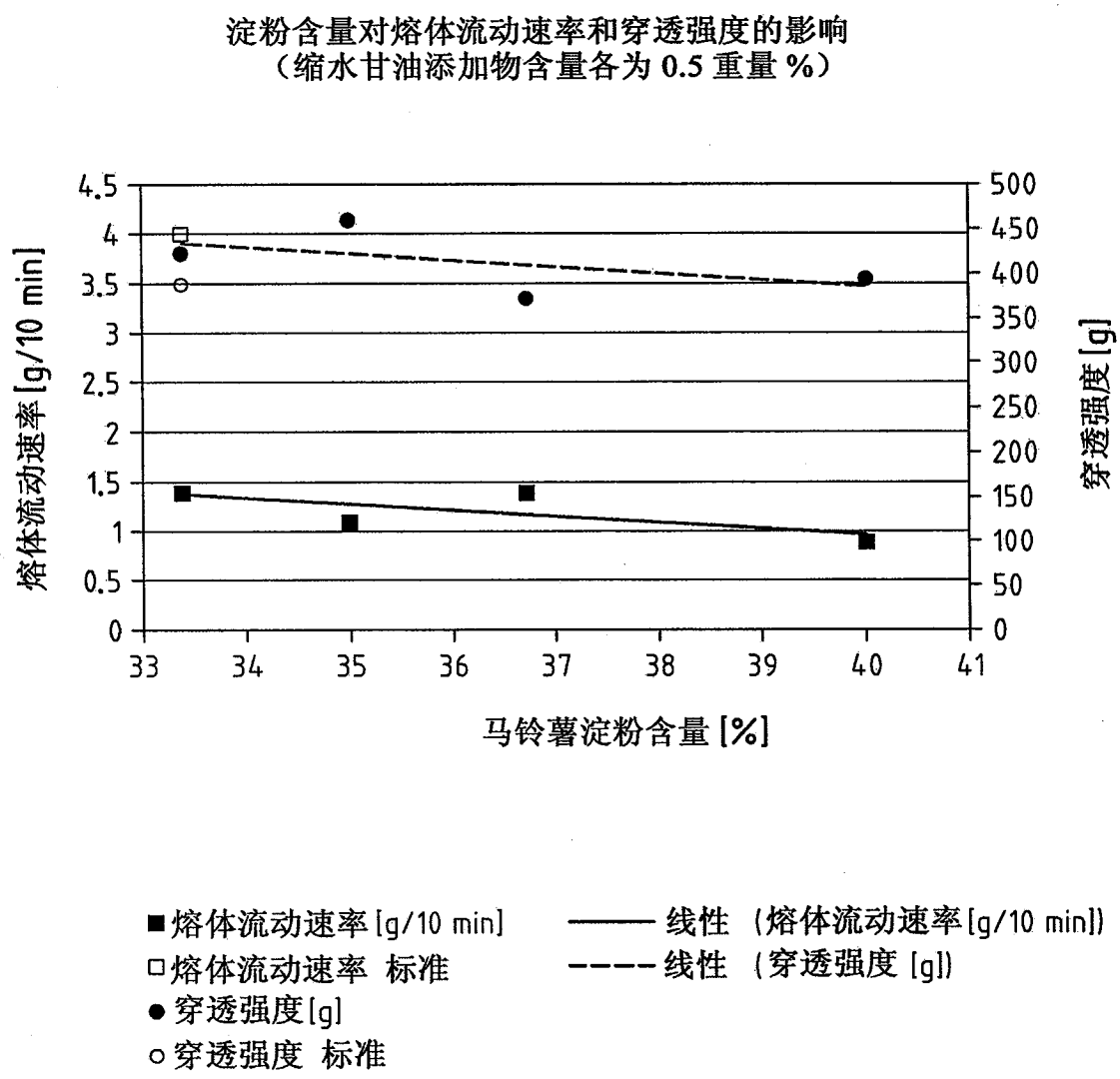

淀粉含量对熔体流动速率和穿透强度的影响
（缩水甘油添加物含量各为 0.5 重量 %）
熔体流动速率 [g/10 min]
穿透强度 [g]
马铃薯淀粉含量 [%]
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
33
34
35
36
37
38
39
40
41
■熔体流动速率 [g/10 min]
□熔体流动速率 标准
● 穿透强度 [g]
○ 穿透强度 标准
—— 线性 (熔体流动速率 [g/10 min])
---- 线性 (穿透强度 [g])

图 2

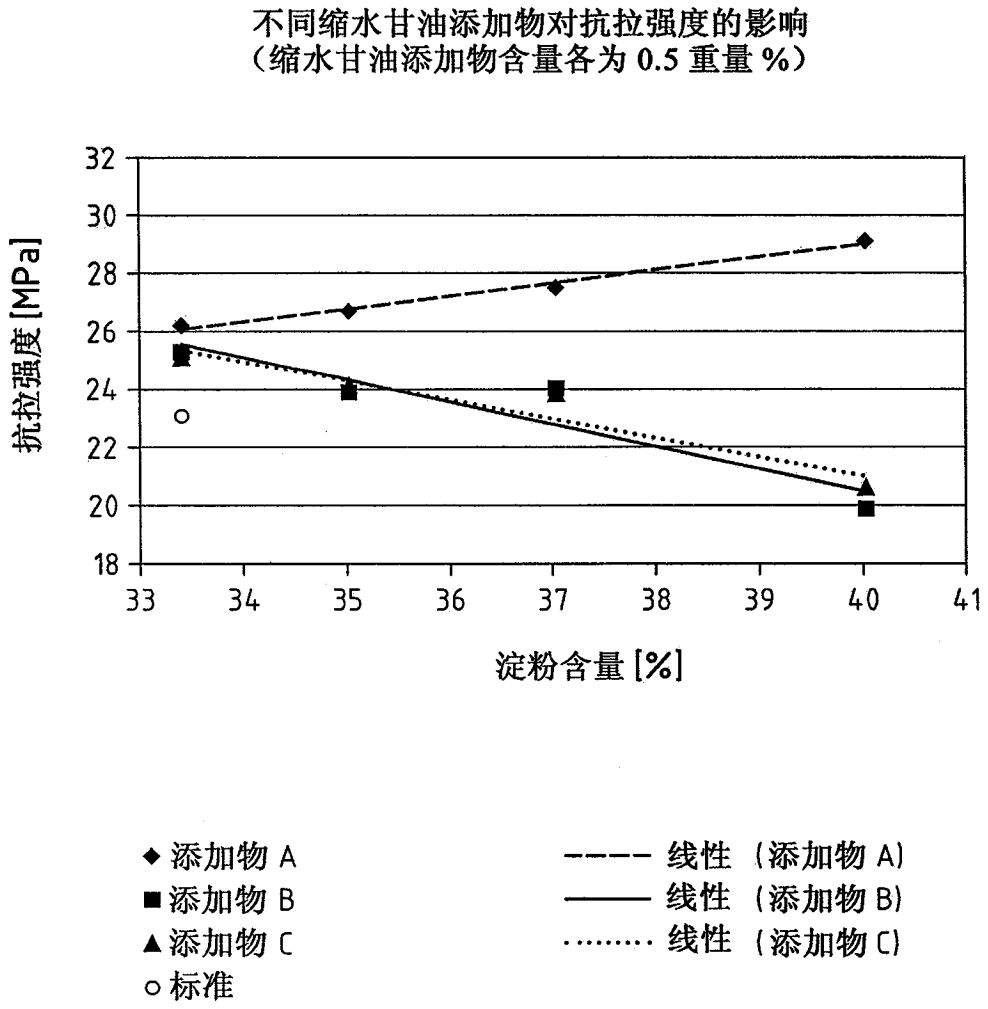

不同缩水甘油添加物对抗拉强度的影响
（缩水甘油添加物含量各为 0.5 重量 %）
抗拉强度 [MPa]
32
30
28
26
24
22
20
18
33
34
35
36
37
38
39
40
41
淀粉含量 [%]
◆ 添加物 A
■ 添加物 B
▲ 添加物 C
○ 标准
----- 线性 (添加物 A)
——— 线性 (添加物 B)
····· 线性 (添加物 C)

图 3

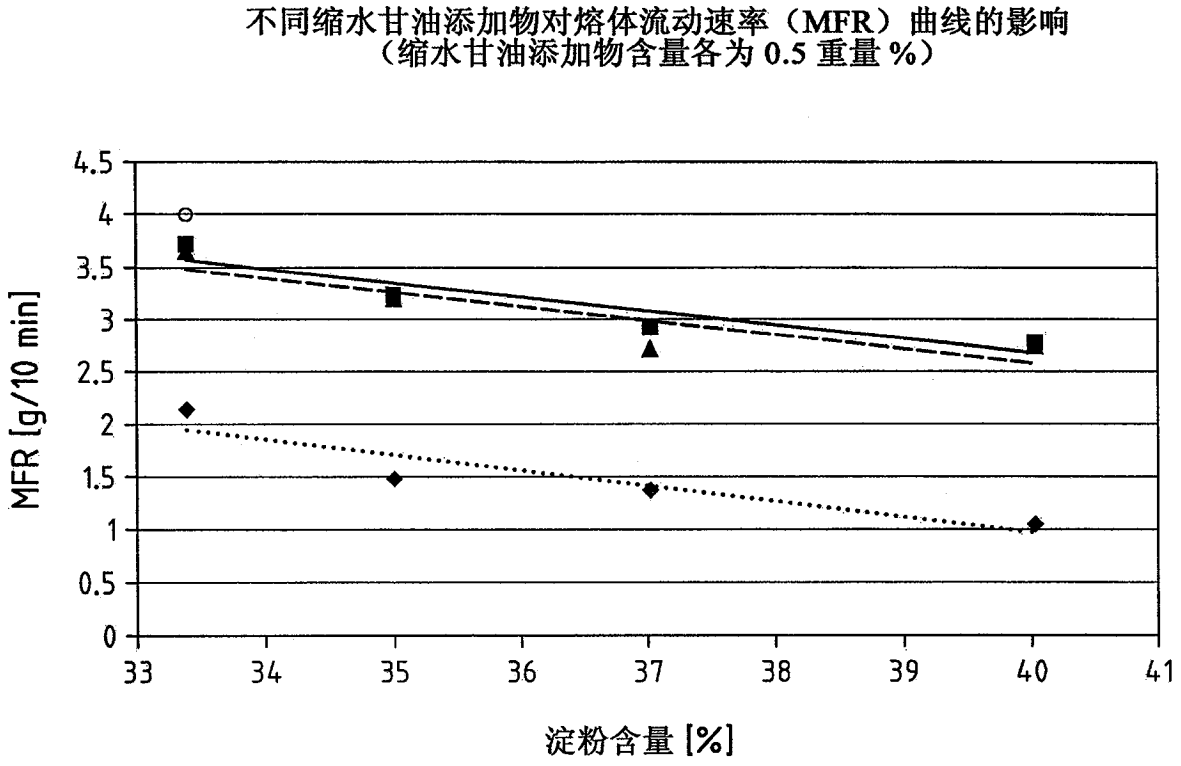

不同缩水甘油添加物对熔体流动速率（MFR）曲线的影响
（缩水甘油添加物含量各为 0.5 重量 %）
MFR [g/10 min]
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
33
34
35
36
37
38
39
40
41
淀粉含量 [%]
◆添加物 A
■添加物 B
▲添加物 C
○标准
线性（添加物 A）
线性（添加物 B）
线性（添加物 C）
线性（标准）

图 4

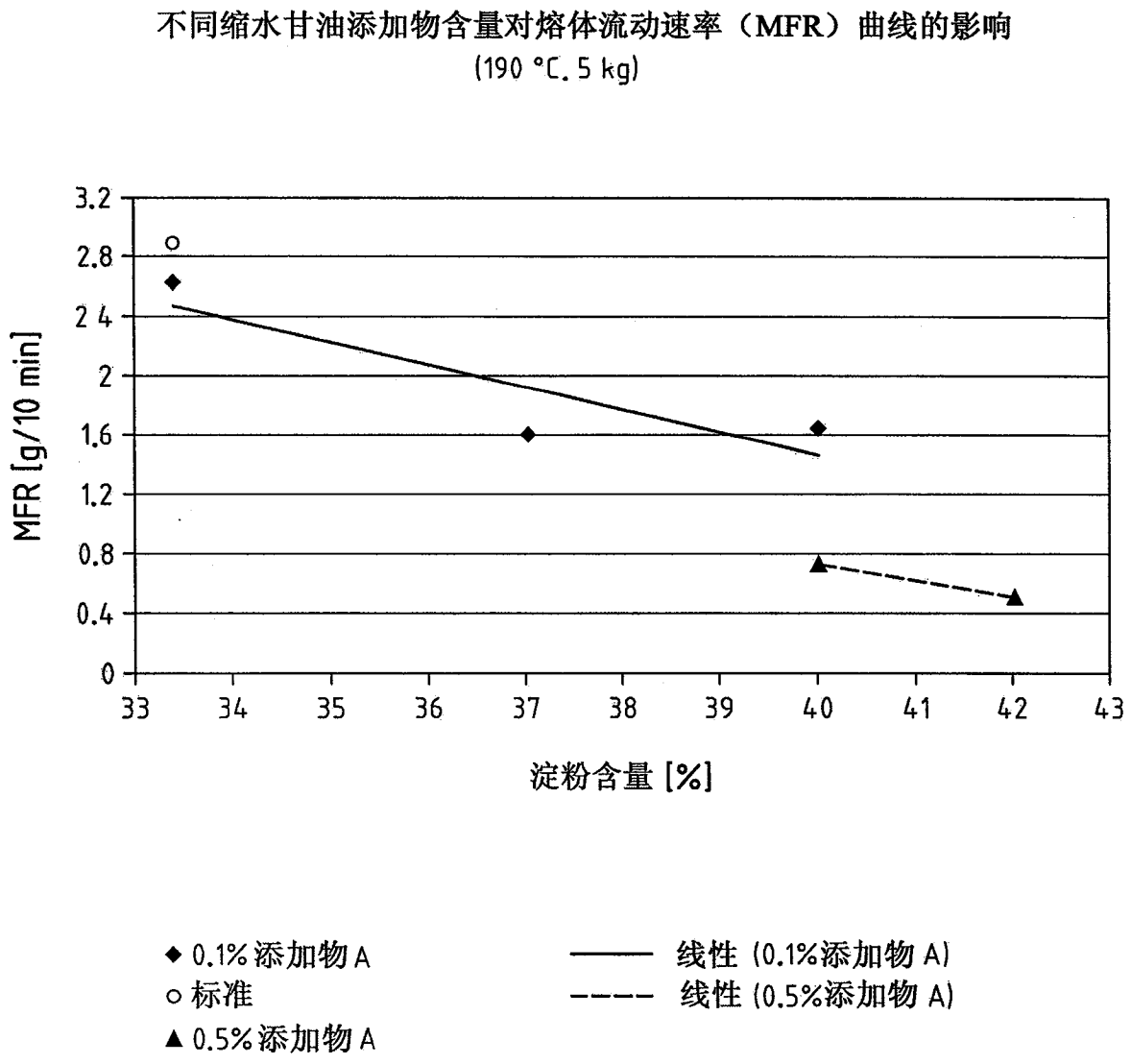

不同缩水甘油添加物含量对熔体流动速率（MFR）曲线的影响
(190 °C. 5 kg)
MFR [g/10 min]
3.2
2.8
2 4
2
1.6
1.2
0.8
0.4
0
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
淀粉含量 [%]
◆ 0.1% 添加物 A
○ 标准
▲ 0.5% 添加物 A
线性 (0.1%添加物 A)
线性 (0.5%添加物 A)

图 5

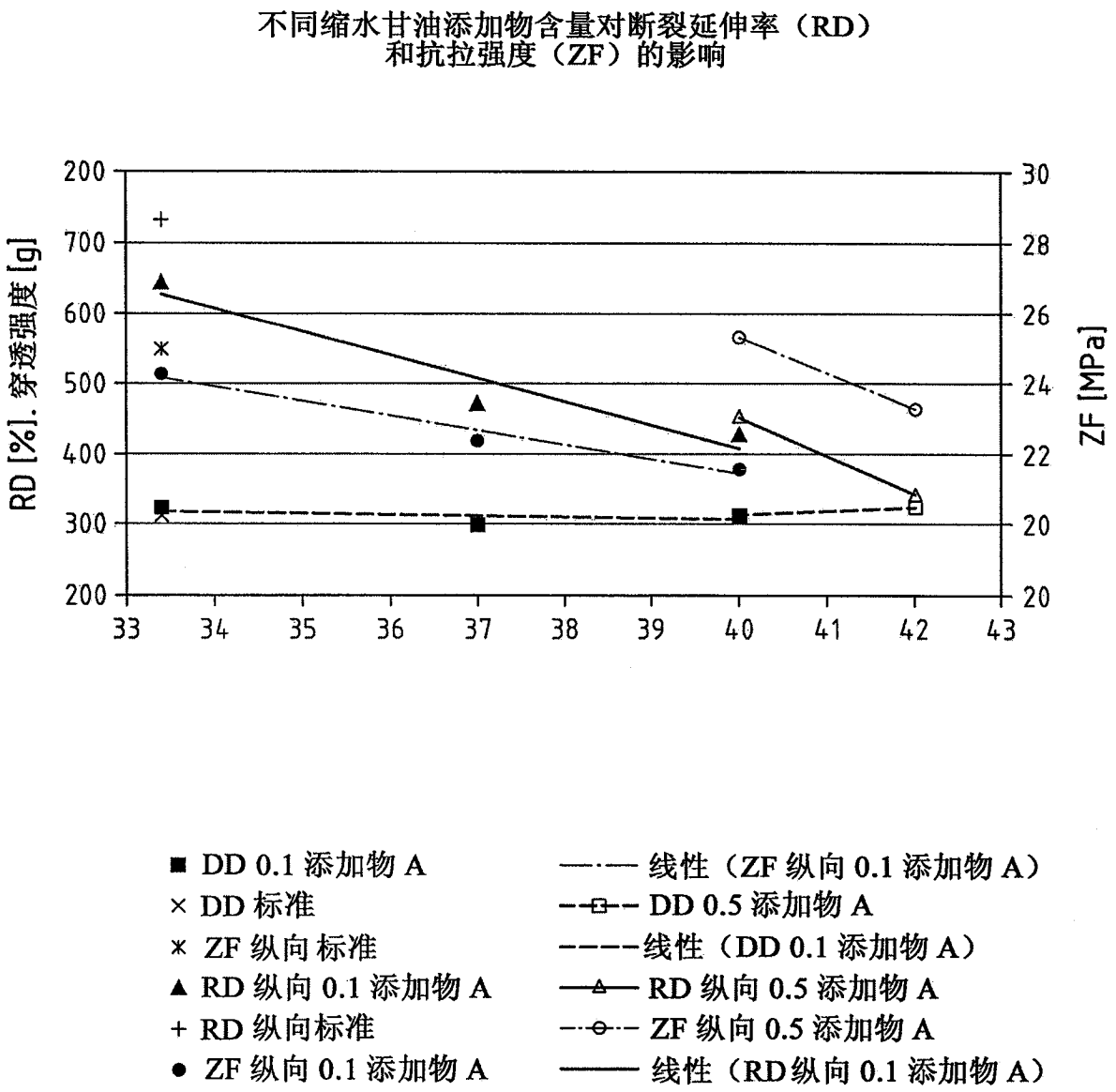

不同缩水甘油添加物含量对断裂延伸率（RD）
和抗拉强度（ZF）的影响
RD [%]. 穿透强度 [g]
ZF [MPa]
200
700
600
500
400
300
200
30
28
26
24
22
20
20
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
■ DD 0.1 添加物 A
× DD 标准
* ZF 纵向标准
▲ RD 纵向 0.1 添加物 A
+ RD 纵向标准
● ZF 纵向 0.1 添加物 A
线性（ZF 纵向 0.1 添加物 A）
DD 0.5 添加物 A
线性（DD 0.1 添加物 A）
RD 纵向 0.5 添加物 A
ZF 纵向 0.5 添加物 A
线性（RD纵向 0.1 添加物 A）

图 6

在相等的缩水甘油含量下的不同缩水甘油添加物的比较

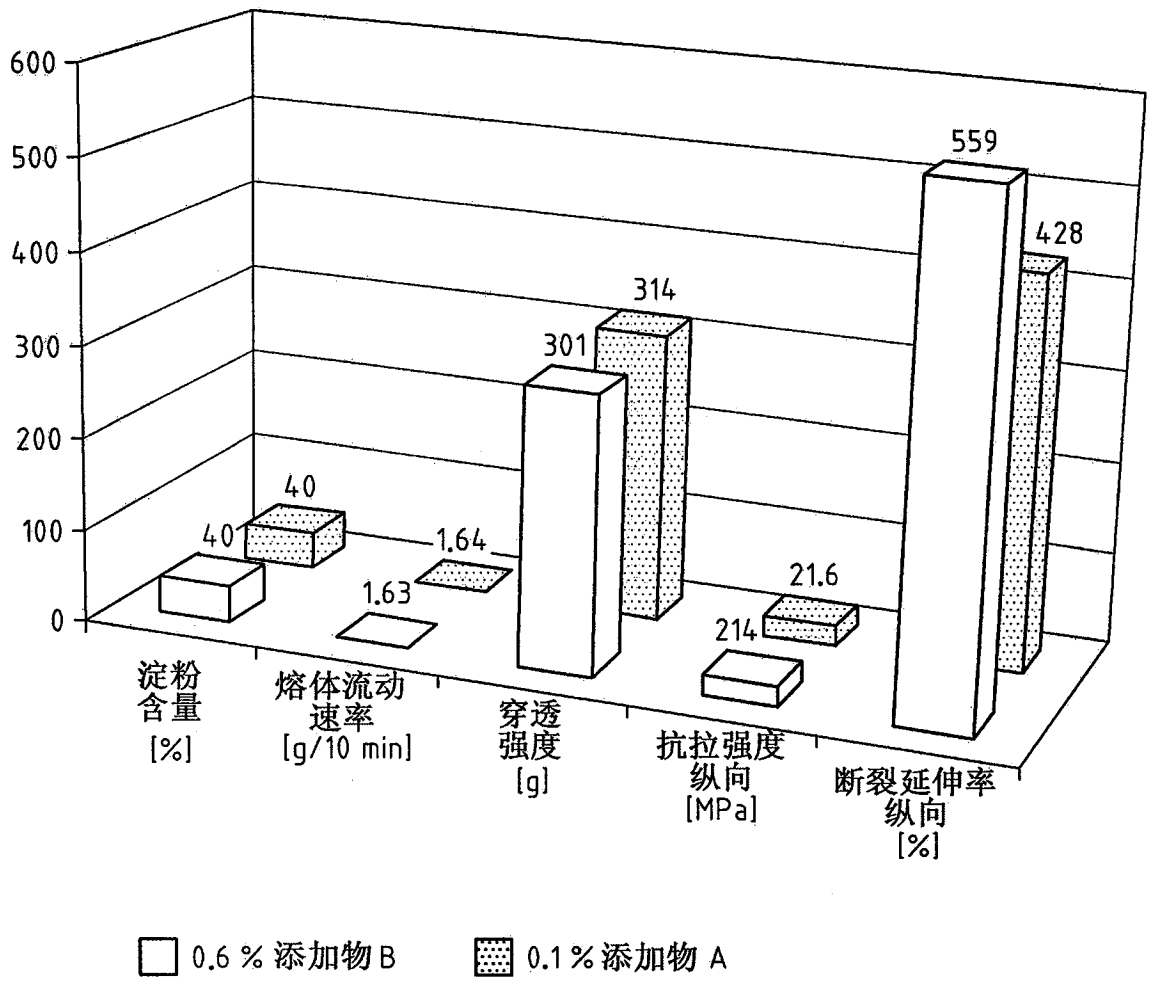


图 7