

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 67/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804115.1

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1277882C

[22] 申请日 2002.1.25 [21] 申请号 02804115.1
[30] 优先权
[32] 2001.1.25 [33] IT [31] TO2001A000059
[86] 国际申请 PCT/EP2002/000737 2002.1.25
[87] 国际公布 WO2002/059198 英 2002.8.1
[85] 进入国家阶段日期 2003.7.25
[71] 专利权人 诺瓦蒙特股份公司
地址 意大利诺瓦拉
[72] 发明人 C·巴斯蒂奥利 G·戴尔特里迪希
I·古阿尼拉 T·密里希亚
R·庞蒂
审查员 李明霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

生物降解聚酯的三元混合物以及由其得到的
产品

[57] 摘要

本发明涉及一种生物降解聚酯的混合物，其包含：(A) 一种聚-ε-己内酯类型的聚羧基酸及其共聚物，(B) 一种脂肪族聚酯和 (C) 一种聚乳酸聚合物，其中 (A) 的浓度在 40-70wt% 范围内变化，基于 (A+B)，和 C 的浓度在 2-30wt% 之间变化，基于 (A+B+C)。

1. 一种生物可降解的聚酯混合物，其包含：

(A) 一种聚羧基酸；

(B) 一种二酸二醇型的聚酯，其分子量 M_w 大于 40 000，熔点在 40 °C 和 125 °C 之间；

(C) 一种含有至少 55 %L-乳酸或 D-乳酸或它们的组合的聚乳酸聚合物，其分子量 M_w 大于 30 000；

其中 (A) 的浓度在 40 - 70 wt% 范围内变化，基于 (A+B)，和 C 的浓度在 2-30 wt% 之间变化，基于 (A+B+C)，测量由所述聚酯混合物制备的 25 - 30 μm 薄膜的 UV 稳定性为紫外线照射 216 小时后抗拉伸性能平均减少率小于 30 %，认为是断裂载荷、断裂伸长率和纵向断裂能的平均减少率。

2. 根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚羧基酸是聚- ϵ -己内酯及其共聚物或长链聚 (C_4 - C_{20} 羟基链烷酸酯)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物，其中 C 的浓度在 5-25wt% 之间变化，基于 (A+B+C)。

4. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚酯 (B) 是脂肪族聚酯，其在通过吹塑成膜制备为 25 - 30 μm 厚薄膜时的弹性模量为 200 - 900 MPa，断裂伸长率大于 200 %。

5. 根据权利要求 4 的生物可降解的聚酯混合物，其中所述断裂伸长率大于 300%。

6. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚乳酸聚合物 (C) 的弹性模量大于 400MPa。

7. 根据权利要求 6 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚乳酸聚合物 (C) 的弹性模量大于 800MPa。

8. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚酯(B) 是脂肪族聚酯，其熔点为 50 - 95 °C。

9. 根据权利要求 8 的生物可降解的聚酯混合物，其中聚酯 (B) 的

熔点为 55-90℃。

10. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物, 其中聚酯(B) 是脂肪族聚酯, 其二酸基于总酸量的浓度为大于 50 摩尔%, 所述二酸选自壬二酸、癸二酸、十三烷二酸或它们的混合物。

11. 根据权利要求 10 的生物可降解的聚酯混合物, 其中所述浓度为大于 70 摩尔%。

12. 根据权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物, 其结合有变构的淀粉、原淀粉或改性淀粉, 其中淀粉在分散相中, 为复合或不复合状态。

13. 一种由根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物制备的薄膜。

14. 根据权利要求 13 的薄膜, 其特征为, 用 Elmendorf 试验测得的双向抗撕裂性能为 5 - 100 N/mm。

15. 根据权利要求 14 的薄膜, 其特征为, 所述双向抗撕裂性能为 7-90N/mm。

16. 根据权利要求 15 的薄膜, 其特征为, 所述双向抗撕裂性能为 10-80N/mm。

17. 根据权利要求 14 的薄膜, 其特征为, 根据 Elmendorf 试验测得的在横向和纵向的抗撕裂性能值的比在 4.5 和 0.4 之间。

18. 根据权利要求 13 至 17 中任一项的薄膜, 其特征为, 弹性模量的数值为 200 - 1200 MPa。

19. 根据权利要求 18 的薄膜, 其特征为, 所述弹性模量的数值为 300-1000MPa。

20. 一种由一层或多层根据权利要求 13 的薄膜与至少一层包含单独使用或以与其它聚酯和/或与变构淀粉的共混物形式使用的脂肪族-芳香族聚酯的材料构成的多层薄膜。

21. 根据权利要求 20 的多层薄膜, 其中脂肪族-芳香族聚酯是含有的对苯二甲酸和己二酸的比例少于 65 摩尔%的聚亚丁基对苯二甲酸酯 - 己二酸酯, 其以与变构淀粉或与聚乳酸或它们的组合的共混物形式应用。

22. 根据权利要求 13 或 20 的薄膜在用作透明性的农业覆盖层、用作

温室覆盖层或用于包装稻草和饲料方面的用途。

23. 根据权利要求 13 或 20 的薄膜在用于包装食品或用于盛装有机剩余物方面的用途。

24. 一种由根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物制备的用于食品容器、养鱼容器或一般性的工业容器的实心片材。

25. 一种由根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物制备的用于食品容器或用于工业包装的膨胀片材。

26. 由根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物制备的用于工业、服装和卫生方面使用的编织或非编织纺织品的纤维。

27. 一种根据权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物制备的用于纸张、编织或非编织织物或其它实心或膨胀的生物降解材料层的涂层材料。

生物降解聚酯的三元混合物以及由其得到的产品

本发明涉及包含至少三种聚酯的生物降解聚酯的混合物，其比例使得可得到的生物降解薄膜具有相对于单个初始聚酯来说改善的性能，特别是有重要意义的抗 UV 性能、双轴强度，即沿着成膜方向的纵向和横向的强度，和透明性以及生物降解能力。

由这些混合物得到的薄膜特别可用作覆盖薄膜，特别是在透明薄膜的情况下或用作改善多层薄膜的抗 UV 性能的多层薄膜的层。薄膜还可以用于食品包装中或用在装青贮料的袋和各种用途中。

现有技术

传统的聚合物，例如低密度和高密度聚乙烯的特征不仅是优异的挠曲性和防水性，还有优良的透明性和最佳的抗撕裂性。这些聚合物用于例如各种袋子，用作包装材料和以农业覆盖薄膜的形式使用。但是，它们的低生物降解能力已经引起了最近几十年不断增加的可见的污染问题。

在用于覆盖的透明薄膜领域中，允许薄膜在地面上保留至少 120 天的结合高强度、快速生物降解能力和抗 UV 性能的需要使得很难鉴别适用于此目的的生物降解材料。

聚合物例如 L-聚乳酸、D,L-聚乳酸、D-聚乳酸和它们的共聚物是由可再生的原料得到的生物可降解的热塑性材料，它们是透明性的，具有优异的耐霉菌性能，因此适于包装食品以及适用于保存其器官感觉到的性能。但是，所述材料在土地中生物降解缓慢，甚至在堆肥中只有在高温下才快速降解。但是，主要的限制是，在普通的吹塑或流延机头成膜条件下得到的薄膜缺乏抗撕裂性能。而且，它们的高刚性使得它们不适合用作要求高强度性能的覆盖薄膜、食品袋、垃圾袋和其它包装薄膜。另一方面它们的抗 UV 性能是优异的。

如果考虑主要由来自以二酸和二醇为初始物质的可再生的原料的单体构成的聚酯,例如癸二酸、十三烷二酸和壬二酸的聚合物,则这些受到就纵向与横向之间的抗撕裂性能而言的高度各向异性的巨大限制,而且其特征为有很低的纵向抗撕裂性能。为此,由这些树脂制备的薄膜也不适于用作覆盖,用作垃圾袋等。它们的抗 UV 性能很好,即使低于聚乳酸的抗 UV 性能,而生物降解的迅速可与聚乳酸相媲美。

聚羟基酸例如聚- ϵ -己内酯及其共聚物或长链聚(C_4-C_{20} 羟基链烷酸酯),当为膜状时,也趋向于沿纵向定向,显示出对可成膜能力的进一步的限制。作为其它限制,它们倾向于快速生物降解,特别是在土地中。UV 稳定性类似于上述由二酸-二醇制备的聚合物。

聚乳酸与脂肪族聚酯的二元混合物已经是很多专利的主题。特别是 EP-0 980 894 A1(Mitsui Chemical)描述了由聚乳酸和聚丁二酸丁二酯的混合物在一种增塑剂存在下制备的薄膜中,抗撕裂性能和机械性能平衡方面的明显改善。

但是所述的那些是非透明性薄膜,具有非常适中的强度,根据 JIS P8116 方法为 120 g 数量级。而且增塑剂的存在给薄膜在与食品接触使用时加以了限制,以及在农业覆盖方面使用时因为老化现象而加以限制。

US 专利 5 883 199 描述了聚乳酸与聚酯的二元混合物,其中聚乳酸的含量为 10-90%,聚酯为连续相或共连续相。根据所述的实施例,这样的混合物具有非常低的抗撕裂性能数值。

本发明的目的、特征和优点

从寻找能结合透明性、抗撕裂性能、抗 UV 性能和完全的生物降解能力,但是具有与例如透明性覆盖的应用相适应的生物降解迅速性的一种生物降解材料的问题出发,目前已经惊奇地发现,通过按照特定的比例结合上述的三种不同类型的聚酯(乳酸聚合物、由二酸/二醇衍生的聚酯和聚羟基酸例如聚- ϵ -己内酯或长链聚(C_4-C_{20} 羟基链烷酸酯),存在组合物的一种临界范围,其中可能得到可与传统的塑料材料例如聚乙烯相媲美的两个方向上的抗撕裂强度、数值在低密度聚乙烯和高密度聚

乙烯的值之间的弹性模量和高于由二酸/二醇衍生的聚酯以及聚- ϵ -己内酯的 UV 稳定性, 且完全类似于聚乳酸及其共聚物, 甚至对于很低浓度聚乳酸的共聚物的 UV 稳定性而言的高 UV 稳定性。而且发现, 根据本发明的聚酯的三元混合物甚至在拉伸后仍能保持可与单个初始材料相媲美的透明性。

发明描述

本发明涉及一种生物降解聚酯的混合物, 其包含:

(A) 一种聚羧基酸例如聚- ϵ -己内酯及其共聚物或长链聚(C_4 - C_{20} 羟基链烷酸酯);

(B) 一种二酸/二醇型的聚酯, 其分子量 M_w 大于 40 000, 更优选大于 60 000, 熔点在 40 °C 和 125 °C 之间, 优选在 50 °C 和 95 °C 之间, 更优选在 55 °C 和 90 °C 之间;

(C) 一种含有至少 55 %L-乳酸或 D-乳酸或它们的组合物的聚乳酸聚合物, 或含有无定形聚合物嵌段的聚乳酸嵌段共聚物, 其分子量 M_w 大于 30 000;

其中 A 的浓度在 40 - 70 wt% 范围内变化, 基于 (A+B), 和 C 的浓度在 2 - 30 wt% 之间, 优选在 5 - 25 wt% 之间变化, 基于 (A+B+C)。

更特别的是, 在根据本发明的混合物中:

(A) 聚羧基酸根据 CEN 13432 规则是生物可降解的, 对于通过吹塑成膜制备的厚度为 25 - 30 μm 的薄膜, 从成膜以后 3 天内测试其模量 (在 $T = 23$ °C, 相对湿度为 55 %) 在 100 MPa 和 1200 MPa 之间, 纵向断裂伸长率大于 20 %, 优选大于 100 %, 更优选大于 200 %;

(B) 二酸/二醇脂肪族聚酯, 对于通过吹塑成膜制备的厚度为 25 - 30 μm 的薄膜, 从制备以后 3 天内测试其弹性模量为 (在 $T = 23$ °C, 相对湿度为 55 %) 200 - 900 MPa, 断裂伸长率大于 200 %, 更优选大于 300 %;

(C) 聚乳酸聚合物的弹性模量大于 400 MPa, 优选大于 800 MPa。根据本发明的生物降解聚酯的混合物通过一种工艺获得, 这种工艺

包括在 140 - 200°C 温度条件下的双螺杆或单螺杆挤出机中进行, 用一步操作或甚至用分离混合、随后成膜的工艺。

在成膜步骤与混合步骤分开的情况下, 执行所述操作时, 为成膜而使用聚乙烯(低密度或高密度)挤出用的传统机械, 以温度分布型在 140 - 200 °C 范围内, 优选在 185 - 195 °C 范围内, 吹胀比通常在 1.5 - 5 范围内, 拉伸比为 3-100, 优选为 3-25, 使得薄膜可以 5 - 50 μm 厚度得到。

所述的薄膜在厚度为 25 - 30 μm 的情况下, 通过 Elmendorf 试验测定两个方向上的抗撕裂性能为 5 - 100 N/mm, 更优选为 7 - 90 N/mm, 特别更优选为 10 - 80 N/mm, 横向 Elmendorf 值与纵向值的比在 4.5 和 0.4 之间, 更优选在 3 和 0.5 之间。

这些薄膜具有的弹性模量为 200-1200 MPa, 更优选为 300 - 1000 MPa, 在土地中和在堆肥中生物可降解。

当在机头温度为 185 - 200 °C 时成膜时, 这些薄膜的透明性, 以在 HAZEGUARD SYSTEM XL-211 上测量入射口的透光率表示为 85 - 95 %。

此外, 25 - 30 μm 的薄膜在 Philips 紫外灯 TL20W/12 照射 216 小时后抗拉伸性能平均减少率小于 30 %, 认为是断裂载荷的减少率、断裂伸长率的减少率和纵向断裂能的减少率的平均值(根据 ASTM D 882-91 测定)。

在混合物相中, 优选(A)类聚合物具有的 MFI(标准 ASTM D 1238-89)为 1 - 10 dg/min, (B)类聚合物具有的 MFI 为 1 - 10 dg/min 以及(C)类聚合物具有的 MFI 为 2 - 30 dg/min。

(A)类聚合物系列包括由羧基酸例如 ϵ -己内酯, 及其与其它单体例如羧基酸或二酸/二醇的混合物或甚至与用于得到嵌段聚合物的预聚合物的混合物得到的聚酯。它们也包括星形结构的聚己内酯或以任何方式支化、扩链或部分交联的聚己内酯。还包括长链聚(C_4 - C_{20} 羧基链烷酸酯), 例如与 C_5 - C_{20} 多羧基酸共单体共聚的聚羧基丁酸酯, 其抗拉伸强度 $\sigma > 20$ MPa, 包括的 E 为 100 - 1200 MPa, 熔点为 50 - 160 °C, 优选为 60 - 145 °C, 更优选为 62 - 125 °C。

聚合物(B)由二羧酸与二醇构成,也可能由羟基酸构成。二元酸的例子有乙二酸(oxyalic acid)、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、十一烷二酸和十二烷二酸。特别优选壬二酸、癸二酸和十三烷二酸以及它们的混合物。

具体的二醇是乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,11-十一烷二醇、1,13-十三烷二醇、新戊二醇、聚1,4-丁二醇、1,4-环己二甲醇和环己二醇。这些化合物可以单独使用或以混合物形式使用。

典型的羟基酸包括乙醇酸、乳酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸和6-羟基己酸,还包括羟基羧酸的环状酯,例如乙交酯、乙醇酸的二聚体、 ϵ -己内酯和6-羟基己酸。这些化合物可以单独使用或以混合物形式使用。将所有上述化合物组合,以致于形成的聚酯在至少为25-30 μm 厚的吹塑薄膜时的抗拉伸的机械性能为伸长率大于200%,优选大于300%,弹性模量为200-900 MPa,且熔点为40-125 $^{\circ}\text{C}$,优选为50-95 $^{\circ}\text{C}$,更优选为55-90 $^{\circ}\text{C}$ 。特别优选聚酯含有多于50摩尔%,优选多于70摩尔%的壬二酸、癸二酸和十三烷二酸及其混合物,基于总的酸含量。

(B)类聚合物还包括聚酰胺聚酯,其中聚酯部分如上所述,聚酰胺部分可以是己内酰胺、脂肪族二胺例如六亚甲基二胺或甚至一种氨基酸。

(B)类聚酯还可能含有量少于5摩尔%的芳香族二酸。(B)类聚合物还包括聚碳酸酯。

形成根据本发明的混合物一部分的生物可降解聚酯可以通过缩聚反应聚合,或如在乙交酯和内酯的情况下通过开环反应聚合,这一点在文献中已知。而且这些聚酯可以是引入多官能性单体例如甘油、环氧化豆油、三羟甲基丙烷等或多元羧酸例如丁四羧酸的支化聚合物。此外,(A)、

(B)或(C)类聚酯也可以含有添加剂,例如链增长剂,含有环氧、异氰酸酯、脂肪族和芳香族基团的双官能、三官能或四官能酸酐例如马来酸酐、偏苯三酸酐或苯均四酸酐。

用异氰酸酯的再递接可能在为了聚合反应的熔融状态或在挤出阶段或如 Novamont 专利 WO 99/28367 所述在固态下发生。三种类型的聚合物 (A)、(B) 和 (C) 中还可以在混合阶段加入添加剂, 例如上述类型的链增长剂或交联剂。

从三种聚合物 (A)、(B) 和 (C) 混合得到的材料不需要能引起特别是对于食品包装方面的迁移问题的增塑剂。但是, 可以加入量小于 10 % 的增塑剂, 基于聚合物 (B+C), 优选小于 5 %, 基于总的组合物。

各种添加剂例如抗氧化剂, UV 稳定剂例如 Lowilite Great Lake 或 Tinuvin Ciba, 热稳定剂和水解稳定剂, 阻燃剂, 缓释剂, 有机和无机填料例如天然纤维, 抗静电剂, 润湿剂, 着色剂和润滑剂也可以掺入混合物中。

特别是, 在吹塑或流延薄膜的生产过程中, 可能加入二氧化硅、碳酸钙、滑石、高岭土、高岭石、氧化锌, 各种硅灰石和无论用有机分子功能化与否, 都能在混合相中用聚合物混合物或用混合物中的单一聚合物中的一种聚合物进行剥离, 以形成具有改善的防粘性和阻透性的纳米材料的一般为层状的无机物质。各种无机物质可以混合物形式或单一产品形式使用。无机添加剂的浓度一般为 0.05 - 70 %, 优选为 0.5 - 50 %, 更优选为 1 - 30 %。

在纤维和天然填料例如纤维素纤维、荆麻、花生、玉米壳、稻或豆渣等的情况下, 优选的浓度在 0.5 - 70 % 范围内, 更优选为 1 - 50 %。还可能用混合的无机和植物性填料填充这些材料。

根据本发明的组合物可以有利地与变构或复合的淀粉混合或与蛋白质或木质素混合。具体地, 本发明的生物可降解的聚酯混合物优选结合有变构的淀粉、原淀粉或改性淀粉, 其中淀粉在分散相中, 为复合或不复合状态。

为改善成膜性, 可以加入脂肪族酸的酰胺例如油酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、二十二酸酰胺、N-油酰基棕榈酸酰胺、N-硬脂酰芥酸酰胺或其它酰胺, 脂肪酸盐例如脂肪酸铝、脂肪酸锌或脂肪酸钙等。这些添加剂的量在为聚合物混合物的 0.05 - 7 份之间变化, 优选在 0.1 - 5 份之

间变化。

这样得到的混合物可以通过吹塑或用扁平机头挤出来转变为薄膜。此透明性薄膜的强度很高，可完美地熔接。通过吹塑或流延可以得到的厚度最大为 5 μm 。此薄膜可以转变为袋子、载物袋、用于包装食品的薄膜和袋、延伸薄膜和热收缩薄膜、用于胶带、尿片（nappies）或着色的装饰带的薄膜。其它主要的应用是用于装青贮料的袋、有良好的透气性的用于装水果和蔬菜的袋和用于装面包或其它食品的袋、用于覆盖装肉、奶酪和其它食品的盘的薄膜以及酸奶罐。这种薄膜也可以进行双轴取向。因此，本发明提供本发明薄膜用于包装食品或用于盛装有机剩余物方面的用途。

而且，由根据本发明的组合物得到的薄膜可以用作由至少一层聚乳酸或其它聚酯层，变构或非变构淀粉及其与合成或天然高分子的共混物形成的多层薄膜的组分，或用作带有铝和其它材料的多层或带有真空喷镀的铝、二氧化硅和其它无机材料的多层的组分。如果一层是纸、编织或非编织纺织品，另一层是不在薄膜的挤出温度下熔融的生物降解材料或其它材料，则这种多层可以通过共挤出、层压或挤出涂布获得。由本发明的材料构成的层的特征为即使不引入任何 UV 稳定剂仍有高的抗 UV 性能。这对一种必须在土地中降解而不留任何残余物的生物降解薄膜来说是一个特别重要的因素。

本发明的混合物可以多层薄膜中的至少一层的形式使用，其中至少另一层可以包含脂肪族-芳香族聚酯，特别是聚亚烷基对苯二甲酸酯-己二酸酯或聚亚烷基对苯二甲酸酯-己二酸酯-丁二酸酯等，优选对苯二甲酸的含量在酸总量中少于 60 摩尔%，或脂肪族-芳香族聚酯与变构淀粉或与聚乳酸的共混物，或它们的组合物。除了根据本发明的混合物，这种层还可以由适当加以塑化和/或复合的变构淀粉构成。

因此，本发明提供一种由一层或多层本发明的聚酯混合物材料与至少一层包含单独使用或以与其它聚酯和/或与变构淀粉的共混物形式使用的脂肪族-芳香族聚酯的材料构成的多层薄膜。优选，该多层薄膜中脂肪族-芳香族聚酯是含有的对苯二甲酸和己二酸的比例少于 65 摩尔%的

聚亚丁基对苯二甲酸酯-己二酸酯，其以与变构淀粉和可能的聚乳酸的共混物形式应用。

这些薄膜可用于农业覆盖、温室覆盖层、稻秆和各种饲料的包装。因此，本发明提供本发明薄膜在用作透明性的农业覆盖层、用作温室覆盖层或用于包装稻草和饲料方面的用途。它们也可以含有 UV 稳定剂，它们也可以是单一薄膜或如在基于淀粉的材料的情况下为共挤出的形式，以得到改善的抗 UV 性能、改善的阻透性且在大气老化剂下和在土壤中缓慢降解。得到的材料还可以用于得到用于编织和非编织纺织品的纤维或用于渔网的纤维。而且，非编织纤维可以用于尿片、卫生巾等方面。纤维也可以用作特殊纸张中可熔接的增强纤维。此材料也可以成功地用于与其它聚合物层例如聚乳酸，其它聚酯或聚酰胺，基于淀粉的材料和其它材料热成型的挤出或共挤出片材的生产，然后热成型为食品盘、农业容器等。因此，本发明提供由本发明混合物制备的用于食品容器、养鱼容器或一般性的工业容器的实心片材。

此材料可以含有添加剂，例如聚合物添加剂如蜡、聚乙烯和聚丙烯、PET 和 PBT、聚苯乙烯、带有功能性羧酸、羧酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯基团或羟基基团的乙烯和丙烯的共聚物，或在共挤出、共注塑等中与这些聚合物结合。此材料可以用作根据 EP-0 327 505、EP-539 541、EP-0 400 532、EP-0 413 798、EP-0 965 615 所述的工艺与变构淀粉的共混物中的基体，可能与淀粉形成复合物。

它们可以用作基于聚酯、聚酰胺、热塑性淀粉、复合淀粉或简单地由淀粉与其它聚合物或与本发明材料的共混物的生物降解泡沫材料的涂层薄膜。因而，本发明提供由本发明混合物制备的用于纸张、编织或非编织织物或其它实心或膨胀的生物降解材料层的涂层材料。

单独形式或与淀粉或其它聚合物的混合物形式的这种材料可以一种用于制备装水果和蔬菜、肉、奶酪和其它食品的容器，速食容器的泡沫材料形式获得，或以用于工业包装的膨胀模塑工件的膨胀的可聚集的珠粒的形式得到。它们可用作代替膨胀聚乙烯的泡沫材料。因此，本发明提供由本发明混合物制备的用于食品容器或其它容器和用于工业包装的

膨胀片材。它们也可以在用于衣服、卫生产品的非编织和编织纺织品纤维方面和在工业应用领域中应用，以及在渔网或用于装水果或蔬菜的网兜方面应用。根据本发明的组合物还可有利地用于例如为了生产刀具、食品容器等的注塑领域中。

这里借助几个非限制性实施例对根据本发明的生物降解聚酯的混合物加以阐述。

实施例

实施例 1

构成混合物的聚合物:

- 50 %聚- ϵ -己内酯 (A): Union Carbide Tone 787;
- 40 %脂肪族聚酯 (B): 根据 WO 00/55236 的实施例 1, 应用锡酸单丁酯催化剂, 由癸二酸和丁二醇制备的聚癸二酸丁二酯;
- 10 %聚乳酸聚合物 (C): 含有 6 %D-乳酸的 4040 Cargill (MFI=4 dg/min)。

在 OMC 挤出机中混合聚合物:

直径为 58 mm; L/D = 36; rpm=160; 温度分布型 60 - 120 - 160 $\times$ 5 - 155 $\times$ 2, 消耗量 = 80 A, 流速 = 40 Kg/h

在 Ghioldi 机器上成膜;

直径 = 40 mm, L/D = 30, rpm = 45; 模头: 直径 = 100 mm; 空气隙 = 0.9 mm; 合模面 = 12; 流速 = 13.5 Kg/h; 温度分布型: 110 - 130 - 145 $\times$ 2; 温度过滤器 = 190 $\times$ 2; 机头温度 = 190 $\times$ 2。

薄膜: 宽度 = 400 mm; 厚度 = 25 μ m。

在入射口实施的透光率的值 (T_{entr}) 的测定借助 HAZEGUARD SYSTEM XL-211 测试仪进行。

弹性模量 (E)、断裂载荷 (σ)、断裂伸长率 (ϵ) 和断裂能 (E_{nbreak}) 根据 ASTM D 882-91 借助 INSTRON 4502 仪器测定。

抗拉伸性能在 Philips TL20W/12 UV 灯下照射不同的时间重复进行。

特别是，根据 ASTM D 882-91 的样品固着到距 UV 灯 12 cm 处的以 40 转/分钟的速度旋转的盘上。

试验结果在表 1 中表述。实施例 3a-c 和 4a-b 是比较实施例。

在实施例 5 中，聚合物 (A) 是聚羟基丁酸酯 - 戊酸酯 (Biopol)，是一种含有 16 % 羟基戊酸的羟基丁酸的共聚物。

表 1

样 品	A %	B %	C %	A/ A+B	C/ A+B+C	T _{entr} %	UV 照射 (小时)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	E _{nbreak} (KJ/m ²)	平均减少率
1	50	40	10	55.5	10	92.9	0	652	32	638	7398	-
2	50	40	10	55.5	10	92.9	264	725	29	658	7347	2.3
3a	100	0	0	100	0	94.5	0	510	52	650	8500	-
3b	100	0	0	100	0	94.5	120	495	40	585	6350	19.5
3c	100	0	0	100	0	94.5	216	560	26	325	3200	54.1
4a	0	100	0	0	0	94	0	624	46	646	10330	-
4b	0	100	0	0	0	94	216	698	31.5	487	5961	32.8
5a	40	50	10	44.4	10		0	980	31	120	820	-
5b	40	50	10	44.4	10		216	1020	29	112	742	9.8