[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08J 11/16
C08L 67/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01818368.9

[43] 公开日 2004 年 2 月 4 日

[11] 公开号 CN 1473171A

[22] 申请日 2001.11.6 [21] 申请号 01818368.9
[30] 优先权
[32] 2000.11.6 [33] US [31] 60/246,158
[86] 国际申请 PCT/US01/43853 2001.11.6
[87] 国际公布 WO02/36675 英 2002.5.10
[85] 进入国家阶段日期 2003.4.30
[71] 申请人 宝洁公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 I·诺达
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 可用热碱处理消化的塑料制品

[57] 摘要

一种处理可生物降解塑料的方法，该方法包括将可生物降解塑料与热的碱性溶液接触的步骤。可生物降解塑料是一种聚羟基链烷酸酯共聚物，该共聚物包括两种无规重复的单体单元，其中第一种无规重复的单体单元具有（i）式结构：式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；并且第二种无规重复的单体单元具有（ii）式结构：式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基。至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构。

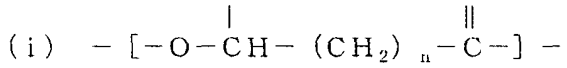
(i) $-[-O-\underset{|}{CH}-(CH_2)_n-\overset{\|}{C}-]-$

(ii) $-[-O-\underset{|}{CH}-CH_2-\overset{\|}{C}-]-$

ISSN1008-4274

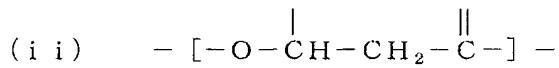
1. 一种可生物降解的材料的处理方法，该方法的特征在于其包括将可生物降解材料与热的碱性溶液接触的步骤，

其中可生物降解的材料包括聚羟基链烷酸酯共聚物，该共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:

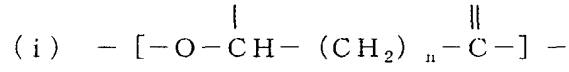


式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基；并且

其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构。

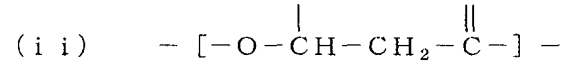
2. 一种将至少部分固体制品转化为可生物降解的液体的方法，其特征在于该方法包括以下步骤:

(a) 提供一种包括聚羟基链烷酸酯共聚物的固体制品，所述共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:



式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基；并且

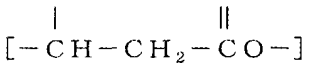
其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构；和

(b) 将所述固体制品与热的碱性溶液接触。

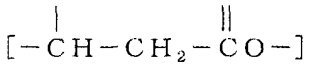
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中热的碱性溶液的温度为至少 120℃、优选在 120℃至 170℃范围内。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其中热的碱性溶液的 pH 为至少 8.5。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其中第一种无规重复的单体单元具有下式结构:



并且第二种无规重复的单体单元具有下式结构:

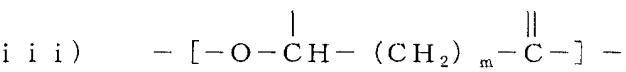


式中 R 是 $(CH_2)_q$-CH_3 并且 q 是至少 2。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中 q 为 2 至 18、优选 q 为 4 至 16。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法，其中第一种无规重复的单体单元与第二种无规重复的单体单元的摩尔比为 50:50 至 99:1、优选为 80:20 至 96:4。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法，其中聚羟基链烷酸酯共聚物还包括具有下式结构的第三种无规重复的单体单元:

(iii) 

式中 R^3 是 H、C_{1-19} 烷基或 C_{1-19} 链烯基，并且 m 是 1 或 2；并且

其中第三种无规重复的单体单元不同于第一种无规重复的单体单元或第二种无规重复的单体单元。

9. 如权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法，其中聚羟基链烷酸酯共聚物的体积百分结晶度不大于 50%。

10. 如权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法，其中聚羟基链烷酸酯共聚物的分子量大于 25,000。

可用热碱处理消化的塑料制品

技术领域

本发明涉及处理材料如塑料的方法。更具体地讲，本发明涉及包括聚羟基链烷酸酯共聚物的塑料的处理方法，该方法包括将塑料与一种热的碱性溶液接触。本发明还涉及包括聚羟基链烷酸酯共聚物的、并且可以通过与热的碱性溶液接触被至少部分消化的制品。

背景技术

聚合物应用于各种塑料制品，包括薄膜、薄片、纤维、泡沫、模塑制品、粘合剂和许多其它专门产品。多数这些塑料材料用完以后都会进入固体废品处理流程中。虽然在回收利用方面已经获得了一些成果，但重复加工甚至是纯的聚合物也将导致材料的降解，并因此具有较差的机械性能。混有不同等级的化学上类似的塑料收集物可带来加工问题，即导致再生材料劣等或者无法使用。因此，需要可生物降解的塑料制品。

用过的固体制品可能占据较大的体积，当在有限的废品处理选择环境中，例如在一艘海洋中行进的船只上使用时不大方便，所述船只必须保留其垃圾直至抵达海岸。此外，固体制品可能成为危险的或者需要特殊处理的受控废品，例如医院或其它医疗废品需高压灭菌。因此，需要一种将固体制品转化为液体形式、优选可生物降解的液体形式的方法。优选地，该转化方法可与去除污染的步骤同时进行，例如在医院和医疗废品的蒸汽高压灭菌期间进行。Honeycutt 的美国专利 5,181,967、5,207,837 和 5,268,222，以及 Honeycutt 等人的美国专利 5,470,653 公开了由聚合物制成的制品，所述聚合物是高温下可溶解于水的，如丙基纤维素、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯与聚乙烯醇的共聚物。

Patnode 等人的美国专利 5,472,518、5,508,101、5,567,510 和 5,630,972 公开了可用碱性水溶液处理的制品，该制品包括一种可经水解降解的聚合物，如聚(乳酸)、聚(酯酰胺)、聚(乙醇酸)、聚(乙烯醇)、(羟

基丁酸酯-戊酸酯)共聚物的聚合物和共聚物。Patnode 等人的教导是，该类制品将在一次商业洗衣周期期间分散到废水中，该废水具有小于 12 的碱性 pH 和升高的温度。

日本专利申请 08-253,619 公开了一种处理包括具有一个酯键的可生物降解树脂的模制塑料产品的方法，该方法包括将模制产品与包括至少一种碱性金属化合物或碱土金属化合物，和醇类化合物的溶液相接触。其中公开的包括酯键的可生物降解树脂是聚羟基戊酸、聚羟基丁酸、羟基戊酸的共聚物，聚己酸内酯，聚羟基丁酸，聚丁二酸亚乙酯，聚戊二酸亚乙酯，聚己二酸亚乙酯，聚己二酸亚丁基酯，聚丁二酸亚乙酯和聚丁酸。

Ajioka 等人的美国专利 5,780,704 公开了一种分解包括聚羟基羧酸基聚合物的热塑性聚合物成分的方法，该方法包括将所述聚合物与 pH 10 或更高的碱性溶液接触，以产生羟基羧酸。Ajioka 等人还公开了适宜的聚羧酸基聚合物，包括乳酸、乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸和 6-羟基己酸的聚合物。

Satoh 等人在 Polymer, Vol. 35 (2), pp. 286-290 (1994)中教导道，将(羟基丁酸酯-戊酸酯)共聚物加到聚(羟基丁酸酯)的薄膜中可降低共混物的结晶度，薄膜的初始结晶度越低，水解降解率就越高。

Holmes 的美国专利 4,620,999 和 EP 0142950A 教导了用于身体废物的一次性袋，该袋包括一种 3-羟基丁酸酯聚合物和一种碱性物质，该碱性物质用于将袋内物质的 pH 调节到至少为约 12。Holmes 教导道，调节袋内物质的 pH 提高了聚合物的降解率。

Noda 的美国专利 5,918,747 公开了一种由生物来源回收聚羟基链烷酸酯的方法。Noda 还教导道，聚羟基链烷酸酯可用于形成一次性卫生保健产品，如绷带、伤口敷料、伤口清洁垫、手术衣、手术盖单、外科垫布以及床上用品，如床单、枕套和泡沫床垫。

不幸的是，许多先前技术的塑料用品包括增塑剂，它们缺乏强度或者防水渗透性差和/或防油脂渗透性差。再者，许多可生物降解用品具有脆性，它们在需氧和厌氧条件下不能降解，或者不易消化为非粘性可生物降解的液体。

此外，先前技术的聚合物，如聚羟基丁酸酯和羟基丁酸-羟基戊酸共聚物常具有令人不满意的特性。聚羟基丁酸酯趋向于热不稳定，同时聚羟

基丁酸酯和羟基丁酸-羟基戊酸酯共聚物常具有较缓慢的结晶速率和流动特性，这使加工变得困难。例如，羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物在长时间内仍发粘，当将其加工为薄膜时，可自身粘着。

其它聚合物，如聚乳酸和聚羟基辛酸酯，甚至在低于80℃的中等温度下也变得非常软。这限制了它们在许多应用中的使用。

可溶于热水的许多聚合物，如聚乙烯醇聚合物，将形成高度粘性的难以操作和处理的溶液。其它聚合物，如聚己酸内酯或琥珀酸共聚物，当用碱性溶液进行处理时，消化较缓慢或程度有限。其它聚合物仅在极高的温度下，例如高于约 170℃，以适当的速率进行碱性消化。一些简单的蒸汽系统，如蒸汽高压釜不能达到这样的高温。因此，需要一种能形成具有弹性和柔韧性制品的聚合物，并且它可快速而方便地被消化成一种非粘性的液体，其中液体本身是可生物降解的。

发明概述

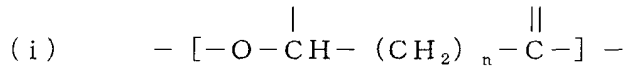
因此，本发明的目的是避免先前技术的各种问题。

本发明的另一个目的是提供使用热的碱性溶液可至少部分消化的、优选基本上消化的制品。

本发明的另一个目的是提供减少固体废物制品体积的方法。

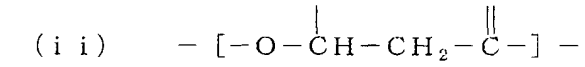
本发明的另一个目的是提供减少医疗废物的体积、并同时去除废物的病原性生物污染的方法。

本发明一方面提供可生物降解材料的处理方法，该方法包括将可生物降解材料与热的碱性溶液接触的步骤。可生物降解塑料包括具有两种无规重复的单体单元的聚羟基链烷酸酯共聚物，其中第一种无规重复的单体单元具有下式结构:

(i) 

式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

第二种无规重复的单体单元具有下式结构:

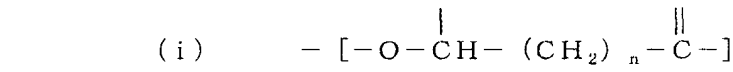
(ii) 

式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基；并且

其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构。

本发明另一方面提供将至少部分固体制品转化为可生物降解的液体的方法，该方法包括以下步骤:

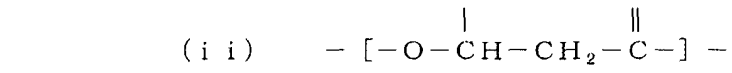
(a) 提供一种包括聚羟基链烷酸酯共聚物的固体制品，该共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



(i)

式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:



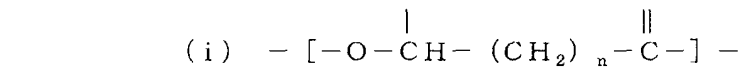
(ii)

式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基；和

其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构；和

(b) 将所述固体制品与热的碱性溶液接触。

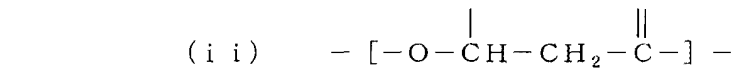
本发明另一方面提供通过与热的碱性溶液接触可至少部分被消化的制品。该制品包括聚羟基链烷酸酯共聚物，该共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



(i)

式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:

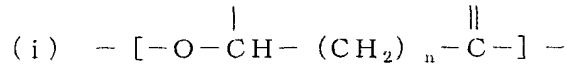


(ii)

式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基。

其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构。

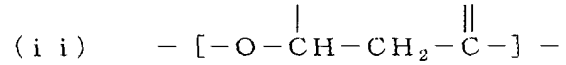
本发明另一方面提供去除卫生保健用品的污染并将其至少部分消化的方法，该方法包括提供卫生保健用品和将该卫生保健用品与热的碱性溶液接触的步骤。该卫生保健用品由包括聚羟基链烷酸酯共聚物的材料形成，所述共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



(i)

式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；和

具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:



(ii)

式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基；和

其中至少 50% 的无规重复的单体单元具有第一种无规重复的单体单元的结构。

发明详述

本发明人发现，本发明的聚羟基链烷酸酯共聚物(PHA)可被热的碱性溶液、优选热的碱性水溶液轻易地消化。不受理论的约束，据信热碱处理将聚合物水解为单体、可能是低分子量的低聚物和/或小微粒的混合物。所得液体，可以呈溶液、浆状物或悬浮液形式，是可生物降解的，因此可处理到下水道中。有利的是，该液体趋于具有低粘度，并且全部微粒趋于悬浮而非沉淀。因此，所得液体易于处理。

本发明中使用的 PHA 在需氧和厌氧条件下均可生物降解，因此由 PHA 形成的用品即使在水下也可生物降解，并且通过热的碱性溶液处理 PHA 形成的液体甚至经水稀释后也可生物降解。本发明的可生物降解用品具有极好的防液体和防油脂性能。用品由其软化温度高于其使用温度的 PHA 形成。用品由表现出极好的自我密封性和纸基质粘着性的 PHA 形成。

此外，与均聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)或羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物(PHBV)不同，本发明中使用的 PHA 具有韧性且不脆。因此包括 PHA 的用品不容易爆裂或碎裂。本发明人发现，与聚羟基丁酸酯和羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物相比，本发明中使用的聚羟基链烷酸酯具有较低的熔化温度、较低的结晶度和改善的熔融流变学性质。由于本发明的 PHA 具有较低的软化温度，因此 PHA 容易加工为薄膜和覆膜。使用 PHA 可制备柔韧的制品。本发明中使用的 PHA 具有比其分解温度低得多的融化温度。

本发明使用的“烷基”是指含碳的饱和链，其可以是直链或支链的，并且可以是取代的（单取代的或多取代的）或未取代的，同时“链烯基”是指不饱和单键的(即，链中具有一个双键)或者不饱和多键的(即，链中具有两个或两个以上双键)的含碳链，其可以是直链或支链的，并且可以是取代的（单取代的或多取代的）或未取代的。

本发明使用的“PHA”是指本发明的聚羟基链烷酸酯，“RRMU”是指一种无规重复的单体单元，“RRMUs”是指多种无规重复的单体单元。

本发明使用的“可生物降解”是指通过微生物和/或自然环境因素，化合物最终可被完全降解为 CO_2、CH_4 和水或者生物质的能力。

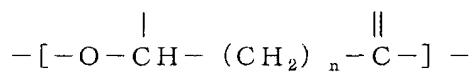
除非另外具体说明，本发明所述的所有共聚物组成比例均是指摩尔比。除非另外具体说明，所有百分数和份数均以重量计。

本发明中使用的聚羟基链烷酸酯可通过合成制备，或者可通过各种生物有机体，如细菌或藻类生产。

聚羟基链烷酸酯可以是无规立构的、全同立构的或间同立构聚合的。本发明中使用的聚羟基链烷酸酯优选基本上是全同立构的(约 90%至约 100%重量全同立构的)或者是完全全同立构的(约 100% 重量全同立构的)。完全全同立构的聚羟基链烷酸酯可由生物有机体获得。

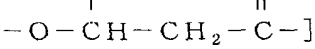
聚羟基链烷酸酯是包括至少大约 2 种不同单体的共聚物。在某些实施方案中，聚羟基链烷酸酯是包括至少大约 3 种不同单体的共聚物。

在一个实施方案中，聚羟基链烷酸酯包括至少两种无规重复的单体单元(RRMUs)。第一种无规重复的单体单元具有下式结构:



式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2。在一个特定的实施方案中，第一种无规重复的单体单元选自下列单体：其中 R^1 是 C_1 烷基并且 n 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基丁酸酯)；其中 R^1 是 C_2 烷基并且 n 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基戊酸酯)；其中 R^1 是 H 并且 n 是 2 的单体(重复单体单元 4-羟基丁酸酯)；其中 R^1 是 H 并且 n 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基丙酸酯)；及其混合物。

第二种无规重复的单体单元具有下式结构：



式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基。适宜的第二种 RRMUs 包括如下那些单体，其中 R^2 是 C_{3-7} 烷基或链烯基、C_5 烷基或链烯基、C_7 烷基或链烯基、C_{8-11} 烷基或链烯基、C_8 烷基或链烯基、C_9 烷基或链烯基、C_{12-19} 烷基或链烯基、C_{3-11} 烷基或链烯基或者 C_{4-19} 烷基或链烯基。

在本发明的一个实施方案中，至少约 50% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在另一个实施方案中，至少约 60% 的 RRMUs 的具有第一种 RRMU 的结构。在另一个实施方案中，至少约 70% 的 RRMUs 的具有第一种 RRMU 的结构。在本发明的另一个实施方案中，至少约 80% 或者至少约 85% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

本发明中使用的聚羟基链烷酸酯可加工为模塑制品(如注塑或吹塑制品)。在本发明的一个实施方案中，当将 PHA 加工为模塑制品时，PHA 的约 80% 至约 99.5% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在另一个实施方案中，当将本发明的聚羟基链烷酸酯加工为模塑制品时，PHA 的约 90% 至约 99.5% 或者约 92% 至约 97% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在本发明的一个实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为热成型制品时，PHA 的约 70% 至约 98% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在本发明的另一个实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为热成型制品时，PHA 的约 75% 至约 97% 或者约 80% 至约 96% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

本发明中使用的聚羟基链烷酸酯可加工为泡沫。在一个实施方案中，当将本发明中使用的 PHA 加工为泡沫时，PHA 的约 70% 至约 97% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在另一个实施方案中，当将本发明中使用的 PHA

加工为泡沫时，PHA 的约 80% 至约 96% 或者约 86% 至约 95% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在一个实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为薄膜、薄片或软弹性纤维时，PHA 的约 50% 至约 99.9% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在其它实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为薄膜、薄片或软弹性纤维时，PHA 的约 80% 至约 99.5% 或者约 90% 至约 99% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

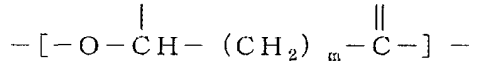
本发明中使用的聚羟基链烷酸酯可加工为普通纤维。在一个实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为普通纤维时，PHA 的约 80% 至约 99.5% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。在其它实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为普通纤维时，PHA 的约 90% 至约 99.5% 或者约 95% 至约 99.5% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在另一个实施方案中，当将本发明中使用的聚羟基链烷酸酯加工为弹性体或粘合剂如绷带粘合剂时，PHA 的约 50% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在另一个实施方案中，当将本发明的聚羟基链烷酸酯加工为无纺织物时，PHA 的约 85% 至约 99.5% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。 在其它实施方案中，当将本发明的聚羟基链烷酸酯加工为无纺织物时，PHA 的约 90% 至约 99.5% 或者约 95% 至约 99.5% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在一个实施方案中，第一种无规重复单体单元选自：3-羟基丁酸酯、3-羟基戊酸酯、4-羟基丁酸酯、3-羟基丙酸酯及其混合物，并且至少约 50% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在另一个实施方案中，本发明中使用的聚羟基链烷酸酯包括一种或多种具有下式结构的其它 RRMUs:

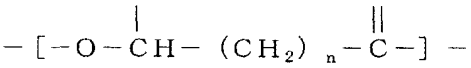


式中 R^3 是 H、C_{1-19} 烷基或 C_{1-19} 链烯基，并且 m 是 1 或 2；并且其中其它的 RRMUs 不同于第一种 RRMU 或第二种 RRMU。在一个实施方案中，该共

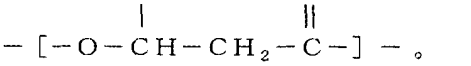
聚物包括至少大约 3 种不同的 RRMUs，但在另一个实施方案中，该共聚物包括约 3 至约 20 种不同的 RRMUs。

在一个实施方案中，R^3 是 C_{1-19} 烷基或 C_{1-19} 链烯基，并且 m 是 1，但在另一个实施方案中，R^3 是 H、C_{1-2} 烷基或 C_{1-2} 链烯基，并且 m 是 1 或 2。在一种优选的实施方案中，第三种 RRMU 选自下列单体：其中 R^3 是 C_1 烷基并且 m 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基丁酸酯)；其中 R^3 是 C_2 烷基并且 m 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基戊酸酯)；其中 R^3 是 H 并且 m 是 2 的单体(重复单体单元 4-羟基丁酸酯)；其中 R^3 是 H 并且 m 是 1 的单体(重复单体单元 3-羟基丙酸酯)及其混合物。

在另一个实施方案中，本发明中使用的一种聚羟基链烷酸酯包括两种 RRMUs，其中第一种 RRMU 具有下式结构：

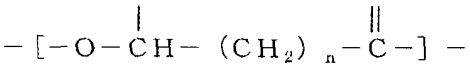


式中 R^1 是 H 或 C_2 烷基，并且 n 是 1 或 2；第二种 RRMU 具有下式结构：

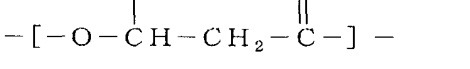


优选至少约 50% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

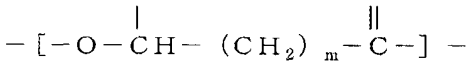
在另一个实施方案中，本发明中使用的一种聚羟基链烷酸酯包括三种 RRMUs，第一种 RRMU 具有下式结构：



式中 R^1 是 H 或 C_{1-19} 烷基，并且 n 是 1 或 2；第二种 RRMU 具有下式结构：

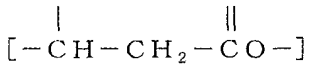


式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基，优选 C_{4-19} 烷基或 C_{4-19} 链烯基；第三种 RRMU 具有下式结构：

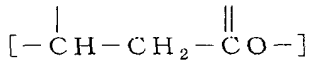


式中 R^3 是 H、C_{1-19} 烷基或 C_{1-19} 链烯基，并且 m 是 1 或 2；并且其中第三种 RRMU 不同于第一种 RRMU 或第二种 RRMU。优选至少 50% 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。

在另一个实施方案中，聚羟基链烷酸酯共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:



和具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:



式中 R 是 $(CH_2)_q$-CH_3 并且 q 至少是 2、优选为约 2 至约 18、更优选为约 4 至约 16、甚至更优选为约 4。第一种 RRMU 与第二种 RRMU 的摩尔比为约 50:50 至约 99:1、优选约 80:20 至约 96:4、更优选约 88:12 至约 93:7。

适当地，聚羟基链烷酸酯的分子量取决于聚合物的所需特性。在一个实施方案中，该分子量大于约 25,000。在另一个实施方案中，其重均分子量不超过约 400,000。在另一个实施方案中，重均分子量大于约 400,000、优选大于 500,000。

半结晶聚合物(或共聚物)的体积百分结晶度(M_c)常决定了聚合物具有何种最终使用特性。例如，高(大于 50%)结晶性聚乙烯聚合物坚而硬，因此适合于例如塑料杯类的产品。另一方面，低结晶性聚乙烯柔而韧，因此适合于例如袋类的产品。结晶度可通过多种方式进行测定，包括 x-射线衍射、示差扫描量热法(DSC)、密度测量法和红外吸收法，正如 Noda 在美国专利 5,618,855 中讨论的那些，该文献引入本文以供参考。

适当地，本发明的 PHA 优选具有取决于聚合物的所需特性的体积百分结晶度。当通过 x-射线衍射测定时，本发明的 PHA 通常具有约 0.1% 至约 99% 的结晶度。在一个实施方案中，该体积百分结晶度为约 2% 至约 80%；但在另一个实施方案中，体积百分结晶度为约 20% 至约 70%。在另一个实施方案中，本发明中使用的 PHA 的体积百分结晶度不超过 50%。

在一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为薄膜时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值为约2%至约65%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值为约5%至约50%，或者为约20%至约40%。

在另一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为薄片时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值为约0.1%至约50%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值为约5%至约50%，或者为约20%至约40%。

在另一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为普通纤维或无纺织物时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值为约60%至约99%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值为约70%至约99%，或者约80%至约99%。

在另一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为软弹性纤维时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值为约30%至约80%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值为约40%至约80%或者为约50%至约80%。

在一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为模塑的或热成型的制品时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值为约10%至约80%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值为约20%至约70%，或者为约30%至约60%。

在另一个实施方案中，当本发明中使用的PHA被加工为弹性体或粘合剂时，经x-射线衍射测定，这类PHA的结晶度值小于约50%。在其它实施方案中，这类PHA的结晶度值小于约30%，或者小于约20%。

在一个实施方案中，本发明中使用的可生物降解的PHA的熔化温度(Tm)为约30℃至约160℃。在另一个实施方案中，PHA的Tm为约60℃至约140℃，但在另一个实施方案中，PHA的Tm为约90℃至约120℃。

适合的聚羟基链烷酸酯包括下列文献中公开的那些：Noda的美国专利5,498,692；5,502,116；5,536,564；5,602,227；5,618,855；5,685,756和5,747,584，它们引入本文以供参考。

虽然固体制品的聚羟基链烷酸酯共聚物组分在需氧和厌氧条件下均可进行生物降解，但有时减少固体废品的体积仍是合宜的。此外，有时需要在减少固体废品体积的同时，破坏存在于固体废品之中或表面上的任何病原性生物，如细菌、病毒和真菌孢子。有利地是，现在已发现使用热的碱

性溶液处理将至少部分地、优选完全地将聚羟基链烷酸酯制品消化为可生物降解的液体或浆状物。

碱性溶液可用任何适宜的碱制备，如一种或多种碱金属，如钾和钠的氢氧化物、氧化物和/或碳酸盐，以及碱土金属，如钙、镁和钡的氢氧化物、氧化物和/或碳酸盐。优选的碱包括氢氧化钠和氢氧化钾。除了碱以外，碱性溶液还包括液体载体，优选水。

碱性溶液还可包括一种或多种添加剂，例如表面活性剂、助洗剂、染料、香料、漂白剂(如氯漂白剂或过氧化氢源)、漂白剂活化剂(如 TAED 和/或漂白催化剂)、抑泡剂、分散剂聚合物、银品护理剂、防晦暗剂和/或防腐剂、填料、杀菌剂、水溶助长剂、抗氧化剂、酶、酶稳定剂、增溶剂、加工助剂、颜料、pH 调节剂，及其混合物。碱性溶液可用简便易得的清洁组合物配制，如自动餐具洗涤组合物，其限制条件是当其被稀释时，得到的液体具有碱性 pH。适合的热的碱性溶液包括但不限于约 0.01N 至约 1N、优选约 0.1N 的氢氧化钠溶液；或者包括约 0.1% 至约 10%、优选约 5% 的自动餐具洗涤组合物的水溶液(如 CASCADE®, Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio)。

热的碱性溶液的 pH 大于约 7、优选至少约 8.5。在一个实施方案中，热的碱性溶液的 pH 为至少约 10。在另一个实施方案中，该 pH 为约 8.5 至约 14、优选约 8.5 至约 12。当碱性溶液包括自动餐具洗涤组合物时，其 pH 通常为至少约 10、优选在约 10 至约 12 的范围内。

在升高的足以使 PHA 发生消化的温度下，将包括 PHA 的制品与碱性溶液接触。虽然消化可在低于 100℃下进行，但为快速消化，优选将热的碱性溶液的温度升高到高于水的沸点的温度。因此，在一个实施方案中，碱性溶液的温度至少为约 100℃、优选至少约 120℃、更优选高于约 140℃、甚至优选高于约 150℃。

一种方便的可同时用来去除病原性生物的消化方法是，如同医院中常用的那样，在蒸汽高压釜中用热的碱性溶液对含聚羟基链烷酸酯的制品进行高压灭菌。虽然没有最高极限温度，即超过此温度消化将不发生，但许多高压釜的操作温度不超过 170℃，经常在 120℃ 至 170℃的范围内。因此，在一个实施方案中，热的碱性溶液的温度为至少约 120℃、优选至少 140℃、更优选至少 150℃，并且通常不超过约

170℃。在另一个实施方案中，热的碱性溶液的温度为约 120℃至约 170℃、优选约 140℃至约 170℃、更优选约 150℃至约 170℃；但在另一种实施方案中，热的碱性溶液的温度为约 120℃至约 170℃、优选约 120℃至约 150℃、更优选约 120℃至约 140℃。

包括 PHA 的制品可通过在自动洗碗机中用碱性溶液，如包括水和自动餐具洗涤组合物的溶液洗涤进行消化。大多数洗碗机使用低于 100℃的温度的水。因此，在一个实施方案中，碱性溶液的温度通常为至少约 45℃、优选至少约 50℃、更优选至少约 60℃，并且通常小于约 100℃。

通常，将含聚羟基链烷酸酯的制品与碱性溶液混合，固体制品与碱性溶液的重量比为约 1:1000 至约 1:5、优选约 1:100 至约 1:10。如果需要，在与热的碱性溶液接触处理前，可将聚羟基链烷酸酯制品破裂、压碎、打碎、削成碎片、撕碎、撕裂或进行其它机械处理。此外，如果需要，在消化期间可搅拌或搅动热的碱性溶液。所得的液体是可生物降解的，该液体可呈浆状物、悬浮液或水性液体。因此，所得液体可处理到下水道中。

使用热的碱性溶液可以部分地、优选基本上、更优选完全地将聚羟基链烷酸酯共聚物消化。可通过调节消化处理的时间获得预期的消化水平。本发明使用的部分被消化是指至少部分、优选至少约 15% 重量的聚羟基链烷酸酯被消化。本发明中使用的基本上被消化是指至少约 50%、优选至少约 70%、更优选至少约 85% 重量的聚羟基链烷酸酯被消化。本发明中使用的完全被消化是指约 100% 重量的聚羟基链烷酸酯被消化。可将用热的碱性溶液处理后获得的液体通过 0.2 毫米筛目的筛子来测定消化程度。不能通过该筛的 PHA 被认为是未消化的，而通过该筛的 PHA 则被认为是消化了的。

要消化的制品可以呈薄膜、薄片、纤维、泡沫或者模塑或热成型的制品形式。本发明中使用的“薄膜”是指具有高长度-厚度比和高宽度-厚度比的极薄的连续片状物质。虽然对厚度的精确上限没有要求，但优选的上限为约 0.254 毫米、更优选约 0.01 毫米，并且甚至更优选约 0.005 毫米。薄膜可在常规薄膜制造装置上，使用生产单层或多层薄膜的常规方法进行加工。

本发明中使用的“薄片”是指具有高长度-厚度比和高宽度-厚度比的非常薄的连续片状物质，其中材料的厚度超过约 0.254 毫米。在性能和加工方面，薄片具有许多与薄膜相同的特性，不同的是薄片较硬，并且具有自架式特性。

本发明中使用的“纤维”是指柔韧的、目视均质的物体，该物体具有高的长宽比和小的横截面。

本发明使用的“泡沫”是指由于分布在整个物体中的许多孔的存在致使其表观密度大大降低的本发明的共聚物。

本发明中使用的“模塑的”是指由组合物借助气体注塑、压制或吹制形成模子所限定的形状而制成的制品，而“热成型制品”是指通过加热聚羟基链烷酸酯的板或薄片直至其变软，然后将该聚羟基链烷酸酯冲压或真空牵引形成适合的形状而制成的制品。

在本发明的一个实施方案中，包括聚羟基链烷酸酯共聚物的制品可被热的碱性溶液至少部分消化、优选基本上消化、更优选完全消化。可使用本发明方法处理的制品包括卫生保健制品和食品用制品。这些制品可在最高达至少约 80℃、优选最高达至少约 100℃的温度下使用而不会丧失其尺寸的完整性。因此，用于消化这类制品的热的碱性溶液的温度应高于不使制品丧失尺寸完整性的最高温度。在一个实施方案中，制品是柔韧且不脆的。

本发明中使用的“卫生保健制品”是指在提供牙齿、医疗或兽医的护理中使用的制品，包括手套、医用管、血压计袖带、衣服松紧带、面罩、缝合线、麻醉接口管、牙刷、牙签、牙线、牙齿咬合块、牙齿围堰、牙齿固定器、牙齿保护套、呼吸机风箱、胶带、绷带、床单、垫、便盆、垃圾袋、灌肠器袋和灌肠器接头、静脉输液袋、注射器、床上用品及其混合物。本发明中使用的“医用管”是指包括用于医疗过程的管，例如静脉管、导气管、导液管、吻合分流器、引流管、透析管和肠胃外给养管，而“床上用品”包括床单、枕套、枕巾、浴巾和泡沫床垫。

“食品用制品”指用于制作和/或服务于食品的制品，如器具、盘、杯、托盘、杯托架、餐巾、桌布、毛巾、牙签、吸管，以及用于食品如棒棒糖和冰冻小吃的棒，例如 POPSICLE® 和花样冰淇淋中的棒。食品用制品

将包括婴儿食品用制品，包括奶嘴、奶瓶和瓶的衬里层、磨牙环和橡皮奶头。

制品，如静脉输液袋可由聚羟基链烷酸酯共聚物的薄膜或薄片制成。袋的边缘可使用包括聚羟基链烷酸酯共聚物的粘合剂密封。薄膜可在常规薄膜制造装置上，使用生产单层或多层薄膜的常规方法进行加工。

制品，如缝合线和牙线通常由纤维制成。本发明中使用的“纤维”是指一种柔韧的、目视均质的物体，该物体具有高的长宽比和小的横截面。床上用品可包括纺织的或无纺的织物，并且可包括至少部分地、优选完全地由 PHA 制成的纤维。

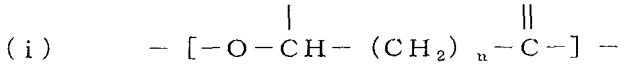
卫生保健制品，如面罩、麻醉接口管、牙用器具(包括牙刷、咬合块、围堰和固定器)、管式注射器和便盆可以是模塑的或热成型的制品。某些制品，如医用管可以是模塑的或挤压成型的。

食品用制品，如盘、杯、杯盖、杯托架、托盘可由包括 PHA 的泡沫制成，它们可以是模塑的或热成型的制品，也可以由涂敷了 PHA 的木质基材或纸质基材制成。通常，制品，如盘和杯的厚度为约 2.5 毫米至约 0.1 毫米、优选约 2 毫米至约 0.1 毫米、更优选约 0.5 毫米，但器具，如叉、小刀和勺的厚度为约 5 毫米至约 0.2 毫米、优选约 4 毫米至约 0.5 毫米、更优选约 1 毫米。

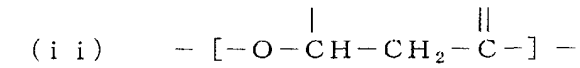
食品用制品，如奶嘴、奶瓶、吸管、牙签和棒通常是模塑制品，但某些制品，如吸管也可以是挤压成型。制品，例如牙签也可以由涂敷了 PHA 的木材制成。制品，例如餐巾、桌布和毛巾可以是纺织的或无纺的织物，并且可包括至少部分地、优选完全地由 PHA 制成的纤维。

制品可包括一种 PHA 组分和至少一种其它组分。例如，塑料层压制品可包括一层以上，其中至少一层包括 PHA。塑料层压制品通常包括一种粘合剂、优选包括 PHA 的粘合剂。纺织的或无纺织物可包括一种以上的纤维，其中至少一种纤维包括 PHA。其它复合制品可包括通过含 PHA 的一种粘结剂或粘合剂粘结在一起的纤维或者颗粒。卫生保健制品，如麻醉接口管、面罩和牙齿固定器除一种 PHA 组分外，还可包括金属组分，而棒状物可包括用 PHA 涂敷的木制品。

在一个实施方案中，制品由包括两种无规重复的单体单元的聚羟基链烷酸酯形成。第一种无规重复的单体单元具有下式结构:

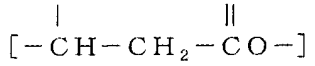


式中 R^1 是 H 或 C_{1-2} 烷基，并且 n 是 1 或 2；并且第二种无规重复的单体单元具有下式结构:

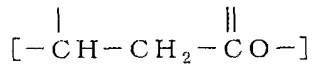


式中 R^2 是 C_{3-19} 烷基或 C_{3-19} 链烯基、优选 C_{4-19} 烷基或 C_{4-19} 链烯基。

在一个实施方案中，聚羟基链烷酸酯共聚物包括具有下式结构的第一种无规重复的单体单元:

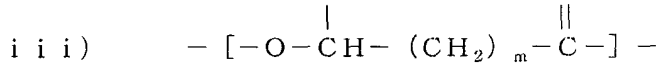


和具有下式结构的第二种无规重复的单体单元:



式中 R 是 $(CH_2)_q$-CH_3 并且 q 至少是 2、优选为约 2 至约 18、更优选为约 4 至约 16、甚至更优选为约 4。第一种 RRMU 与第二种 RRMU 的摩尔比为约 50:50 至约 99:1、优选约 80:20 至约 96:4、更优选约 88:12 至约 93:7。

在另一个实施方案中，聚羟基链烷酸酯包括具有下式结构的第三种无规重复的单体单元:



式中 R^3 是 H、C_{1-19} 烷基或 C_{1-19} 链烯基，并且 m 是 1 或 2；并且第三种 RRMU 不同于第一种 RRMU 或第二种 RRMU。

按重量计，包括三种 RRMUs 的聚羟基链烷酸酯共聚物，通常包括至少约 50% 的第一种 RRMU 和通常不超过约 20% 的第三种 RRMU。该组合物，按重量计，可包括至少约 4%、更优选至少约 5%、甚至更优选至少约 8%，并

且不超过约 15%、优选不超过约 12%、更优选不超过约 10% 的第三种 RRMU。单体的优选含量取决于制品所需的特性，即，制品是否是泡沫制品、模塑制品、热成型制品、挤压成型制品或者制品是否包括具有共聚物覆膜的木质基材或纸质基材。

在优选的实施方案中，制品是包括 PHA 的模塑的或热成型的制品。模塑的或热成型的制品的厚度一般不超过约 3 毫米、优选不超过约 2 毫米、更优选不超过约 1 毫米厚、甚至更优选不超过约 0.7 毫米。在一个实施方案中模塑的或热成型的制品的厚度为约 2.5 毫米至约 0.1 毫米、优选约 2 毫米至约 0.1 毫米、更优选约 0.5 毫米；而在另一个实施方案中，制品的厚度为约 5 毫米至约 0.2 毫米、优选约 4 毫米至约 0.5 毫米、更优选约 1 毫米。

用于形成模塑的或热塑成型的制品的 PHA 的重均分子量通常将大于约 200,000、优选大于约 300,000、更优选大于约 400,000、甚至更优选大于约 500,000。该 PHA 优选包括上式(i)的第一种 RRMU 和上式(ii)的第二种 RRMU。在一个实施方案中，模塑的或热成型的制品包括不超过以 PHA 总重量计的约 20%、优选约 5% 至约 20%、更优选约 6% 至约 18% 的上式(iii)的第三种 RRMU。

在一个实施方案中，用于形成模塑的或热成型的制品的共聚物的重均分子量大于约 200,000、优选大于约 300,000。制品可包括不超过以 PHA 总重量计的约 3% 至约 14%、更优选约 5% 至约 8% 的上式(iii)的第三种 RRMU。

在另一个实施方案中，用于形成模塑的或热成型的制品的共聚物的重均分子量大于约 300,000、优选大于约 500,000。制品可包括不超过以 PHA 总重量计的约 5% 至约 15% 的上式(iii)的第三种 RRMU。

在另一个实施方案中，制品由 PHA 泡沫形成，该泡沫包括上式(i)的第一种 RRMU 和上式(ii)的第二种 RRMU。通常，该 PHA 的重均分子量大于约 300,000、优选大于约 400,000。在一个实施方案中，PHA 泡沫包括以 PHA 总重量计的约 3% 至约 16%、优选约 4% 至约 16%、甚至更优选约 5% 至约 12% 的上式(iii)的第三种 RRMU。

在一个实施方案中，挤压成型制品包括含有上式(i)的第一种 RRMU 和上式(ii)的第二种 RRMU 的一种 PHA。该共聚物的优选重均分子量大于约

400,000。在一个实施方案中，挤压成型的食品用制品包括以 PHA 总重量计的约 6% 至约 15%、更优选约 8% 至约 12% 的上式(iii)的第三种 RRMU。

在一个实施方案中，制品包括具有含 PHA 的覆膜的基材。该基材通常是木质基材或纸质基材。本发明中使用的“纸质基材”是指由纤维素纤维形成的不同于木材的基材，包括纸和纸板。包括 PHA 的覆膜改善了纸质基材的防水和防油脂性能，并使基材具有更光滑的表面。

用作覆膜的 PHA 优选包括上式(i)的第一种 RRMU 和上式(ii)的第二种 RRMU。该共聚物的优选重均分子量大于约 50,000、优选大于约 100,000。在一个实施方案中，用作覆膜的 PHA 包括以 PHA 总重量计约 4% 至约 20%、优选至少约 5% 的上式(iii)的第三种 RRMU。为使制品具有更吸引人的外观，覆膜还可包括着色剂。覆膜可以以任何便利的方式，如喷雾、浸渍或挤压涂敷应用于预制品。

在一个实施方案中，薄膜或薄片包括 PHA。这类薄膜或薄片可用于层制基材，如纸，并且所得的层压制品可用于形成如覆膜纸板或纸杯制品。优选薄膜或薄片包括含有上式(i)的第一种 RRMU 和上式(ii)的第二种 RRMU 的一种 PHA。优选约 50% 至约 99.9%、更优选约 80% 至约 99.5%、甚至更优选约 90% 至约 99% 的 PHA 的 RRMUs 具有第一种 RRMU 的结构。该 PHA 的重均分子量大于约 100,000、优选大于 200,000、更优选大于约 300,000。在一个实施方案中，薄膜或薄片含有不超过以 PHA 总重量计约 20%、优选约 20% 至约 0.1%、更优选约 10% 至约 0.5% 重量的上式(ii)的第二种 RRMU 和任选的上式(iii)的第三种 RRMU。

在一个实施方案中，纤维包括 PHA。该含 PHA 的纤维可与其它纤维，优选可生物降解的纤维，如棉、人造丝、麻、羊毛和丝结合形成织物、线或纱。

制品可包括添加剂，如着色剂、抗菌剂、矫味剂和芳香剂。优选，这类添加剂是不易消散的。本发明中使用的“不易消散的”是指一种添加剂不会以快于共聚物生物降解的速率从聚羟基链烷酸酯共聚物中消散。该制品可以由包括可生物降解的聚羟基链烷酸酯共聚物和着色剂的组合物制成。或者，可将颜色和图案印制到加工后的制品上。优选着色剂是无毒的。

许多塑料制品包括增塑剂，如邻苯二甲酸酯增塑剂或己二酸衍生物，如二-2-乙基己基己二酸酯。邻苯二甲酸酯增塑剂是指用作增塑剂的包括

一个邻苯二甲酸酯基的化合物。这类增塑剂包括双-2-乙基己基邻苯二甲酸酯，也称为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和二-2-乙基己基邻苯二甲酸酯(DEHP)，和邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)。其它邻苯二甲酸酯增塑剂包括邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸丁基辛基酯、邻苯二甲酸二正丁基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二环己基酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二己基酯、邻苯二甲酸二异丁基酯、邻苯二甲酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二异庚基酯、邻苯二甲酸二异辛基酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二十三烷基酯、邻苯二甲酸二十一烷基酯、邻苯二甲酸十一烷基十二烷基酯及其混合物。

但是，存在着一种担忧，即增塑剂，尤其是邻苯二甲酸酯增塑剂可从塑料制品中沥出。 因此，本发明使用的制品，优选卫生保健制品和食品用制品，可基本上不含、更优选不含增塑剂，尤其是不含邻苯二甲酸酯增塑剂。本发明中使用的基本上不含是指，以制品重量计，优选不超过 20%、更优选不超过 10%、甚至更优选小于 5% 的是增塑剂。在一个实施方案中，制品不含增塑剂。

含有 PHA 的制品可采用任何本领域已公认的方法进行制造，如 Noda 的美国专利 5,618,885、5,602,227 和 5,489,470 中公开的那些，这些专利引入本文以供参考。例如，本发明的泡沫可使用本领域专业技术人员熟知的那些常规方法加工。生产泡沫的一种主要方法包括使聚合物（或共聚物）流体相膨胀为低密度多孔相，然后保持该状态。其它方法包括滤出预先分散在聚合物（或共聚物）中的物质，烧结小颗粒并将多孔颗粒分散到聚合物（或共聚物）中。这三个步骤构成了膨胀过程。这些步骤使泡孔产生、生长和稳定。可使用许多方法使泡孔产生、生长和稳定。

膨胀的形成取决于初生泡孔内的压力相对于周围压力的增加。泡孔通过化学(如交联、聚合)或物理手段(如结晶、玻璃化转变)来稳定。通过加热使发泡剂渗入聚合物；或者通过在发泡剂存在下聚合聚苯乙烯，来使一种发泡剂，如同分异构的戊烷和己烷或卤代烃与聚合物（或共聚物）混合。通常用多个步骤来制造制品，第一步使用蒸汽、热水或热空气使聚合物膨胀为低密度的预制珠粒。使这些预制珠粒老化，有时用多步来修正泡孔大小，然后使其充满模具并通过加热和进一步的膨胀熔融在一起。通过将聚合物的温度冷却到低于其玻璃化转变温度实现稳定。

减压膨胀方法通过降低加工过程中的外部压力产生泡孔并使其生长。泡沫聚乙烯和聚丙烯常以这种方式制备。将分解性发泡剂与聚合物（或共聚物）预先混合，然后在升高的温度和压力下将其加入挤压机以使发泡剂部分分解。当该物料从挤压机中出来时，进入低压区。膨胀和冷却同时发生，使得聚合物快速结晶而得到稳定的多孔结构。

分散方法通过如下方式生产泡沫：直接将固体或气体分散到聚合物（或共聚物）相，然后当需要时，稳定该混合物。在一种这样的方法中，发泡，即将一种气体机械地分散到聚合物或单体相中，产生暂时稳定的泡沫。然后通过交联或聚合的化学方式稳定该泡沫。胶乳泡沫橡胶是以这种方式制造的。

模塑制品可以是固体或中空的物体。热塑性塑料的注塑是一种多步骤的方法，通过该方法将本发明的 PHA 加热直至其熔化，然后加压使其进入密闭的模具中，PHA 在模具中成形，最后通过冷却固化。有各种用于注塑的机器。三种最常用的类型是冲压式、注入式螺杆塑化机和往复式螺杆装置。冲压式注塑机由缸筒、分布器和活塞构成。活塞施加压力使熔融物进入模具。两阶段注入式螺杠塑化机包括一个塑化机、定向阀、一个不带分布器的缸筒和通过螺杆进行的冲压塑化。冲压使熔融物进入模具。往复式螺杆调节注塑机由一个桶和螺杆构成。旋转螺杆以使物料熔融并混合，然后向前推进以使熔融物进入模具中。

热塑性塑料的压塑包括将一定量的本发明 PHA 装入一个开放式冲模的下半部分。在压力作用下，使冲模的上半部和下半部合在一起，然后熔融的 PHA 形成与冲模形状一致的成型。然后冷却模具，使塑料硬化。

吹塑法用于生产瓶和其它中空物体。在该方法中，将熔融的 PHA 的管（已知称为玻璃半成品）挤压进入密闭的中空模具中。然后用气体对着模具的壁强劲吹推 PHA，使玻璃半成品膨胀。随后使塑料冷却硬化。然后打开模具，取出制品。

与注塑相比，吹塑具有多种优点。其使用压力较注塑低得多。吹塑通常可在塑料与模具表面之间约 1.7 至约 7.0 千克/平方厘米的典型压力下完成。相比之下，注塑压力可达约 700 至约 1400 千克/平方厘米。在 PHA 具有过高分子量以至容易流出模具的情况下，选择吹塑技术。高分子量的聚合物（或共聚物）与低分子量的类似物相比常具有较好的性能，例如高

分子量材料更能抵抗环境致裂。使用吹塑方法可制造具有极薄壁的产品。这意味着使用较少的 PHA，固化时间较短，从而导致全过程的材料保存成本较低以及较高的产量。吹塑的另一个重要特征是由于其仅使用一个母体模具，在玻璃半成品喷嘴处挤压条件的微小变化就可改变壁的厚度。这对于那些必需壁厚不能提前确定的结构是十分有利的。

本发明中使用的“热成型的”是指这样一种方法，通过该方法将聚羟基链烷酸酯的板或薄片加热直至变软，然后压印或真空牵引形成适合的形状。通常将薄片加到烤箱中并加热使其达到可热成型的温度。该薄片加热至软化点，然后进入成形阶段。或者，可直接从挤压机中取出薄片，通过一系列轧辊成形，可将薄片加热或冷却至适合的热成型温度。成形阶段包括所需形状的模子或印模。

覆膜制品可使用任何常规的覆膜技术制成。覆膜技术包括挤压涂敷、辊涂、刷涂、浸涂、喷涂、静电覆膜、离心覆膜和浇注覆膜。制品可以用熔融的 PHA 进行涂敷，然后通过任何可使用的方法，如浸渍或喷雾，与冷却剂如水接触。本发明中使用的“覆膜制品”包括由纸质基材的层压制件和包括 PHA 的薄膜或薄片制成的制品。

覆膜装置可用于对基材进行表面涂敷。适合的基材包括多孔卷材，如纸或纸板。覆膜可用作阻挡层、装饰涂层或其它目的。覆膜还可用作粘合剂，用于一层卷材与另一层卷材的层压或者压敏胶带和标签的制造。也可用覆膜充满多孔卷材，如纸，以增强其防潮性或防油脂渗透性，或者增强其强度。

当应用时，覆膜必需具有足够的流动性以在卷材上分布形成均匀的薄层。因此，覆膜可以以有机溶剂的溶液、水溶液或乳状液、热的熔融物(通过加热熔融或软化的固体)形式应用，或者以反应性液体的形式应用，该反应性液体可通过加热或辐射引发的聚合反应固化。挤压覆膜类似于热熔融覆膜，下面对挤压覆膜进行了详细描述。

覆膜可直接应用于基材，或者可浇注于另一表面上，将其干燥后转移到基材上。该转移覆膜方法用于制造，例如压敏型标签材料：首先将粘合剂应用于涂有硅树脂的可脱模衬上，将其干燥，然后层压到标签原料的表面。覆膜可应用于卷绕在轧辊上的卷材上，或者预切割薄片上。制品，如

一次性的盘和托盘可通过在型模之间压制覆膜的毛坯纸板而形成，正如同美国专利 5,776,619 中公开的那样，该文献引入本文以供参考。

在挤压覆膜中，将熔融聚合物的薄膜置于由一个橡胶压辊和镀铬的冷钢辊形成的辊空隙中的两个运动的卷材之间。在这种连续操作中，材料辊从卷绕状态松开，与此同时新辊自动接合，基材的表面可通过化学预处理或其它表面处理方法来制备，使其能易于接受挤压的覆膜，并帮助在两种材料间形成粘合。

纤维可使用各种常规技术制造，例如熔纺、干纺和湿纺技术。这三种基本方法常组合使用。

在熔纺方法中，将本发明的 PHA 加热至其熔点以上，然后加压使熔融的 PHA 通过喷丝头。喷丝头是具有许多小孔的模子，小孔的数量、形状和直径可以不同。熔融 PHA 的喷射流通过冷却区，在这里 PHA 固化，然后转移到后期拉伸和绷紧装置中。

在干纺方法中，将本发明的 PHA 溶解，然后在压力下使 PHA 溶液挤出喷丝头。PHA 溶液的喷射流通过加热区，在这里溶剂蒸发，丝线固化。

在湿纺方法中，同样将本发明的 PHA 溶解，并加压使该溶液通过喷丝头，该喷丝头是浸入在凝固浴中的。因为 PHA 溶液从浸在凝固浴中的喷丝头的孔中出来，所以 PHA 形成沉淀或化学再生。为获得有用的性能，例如用作纺织品纤维，所有这些方法通常都需要另外的拉伸步骤。“拉伸”是指纤维的伸展和纤细化，以获得不可逆性伸长，这引发了分子定向化并发展了纤维的精细结构。这种精细结构的特征在于高度结晶性以及微晶的和非晶的 PHA 链段的定向。

在下列的实施例和整个说明书中，除非另有说明，量和百分数均以重量计。

实施例 1. 使用氢氧化钠溶液的可弯曲薄片的碱性消化

由包括约 10 摩尔% 羟基己酸酯单元的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯)制造一片 1 x 5 x 10 毫米尺寸的高度可弯曲薄片。将该可弯曲薄片、约 50 克的 0.1N 氢氧化钠水溶液和磁力搅拌棒放入 250-毫升 Pyrex 压力反应瓶中。将反应瓶用橡胶垫圈和瓶盖密封并放入设定在约 130℃温度的油浴中，同时进行磁力搅拌。在 NaOH 溶液中处理 2 小时后，放在溶液中的塑料薄片完全被消化，形成灰色水性浆状物。

实施例 2. 使用餐具洗涤溶液的软薄膜的碱性消化

通过将约 2.0 克包括约 7.8 摩尔% 3-羟基辛酸酯单元的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基辛酸酯)在约 150℃温度下压制为约 0.25 毫米厚来制造一种软塑薄膜。将约 95 克蒸馏水和 5 克餐具洗涤剂(CASCADE®, Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH)的混合物放入安装有加热器和搅拌装置的 300-毫升高压反应器中(Parr Pressure Reactor, Parr Instrument Company, Moline, IL)。将软塑薄膜切割为 10 x 15 毫米的小条并放入该反应器中。将加料后的并且密封的反应器从室温加热至约 150℃, 同时以约 400 转/分钟搅拌 20 分钟以上。一旦反应器的温度达到 150℃, 将搅拌速率提高到 1,750 转/分钟, 搅拌 30 分钟。然后将反应器在冰浴中冷却, 同时以 300 转/分钟的速率搅拌。然后将在餐具洗涤剂溶液中消化的浆状物滤过 0.2 毫米筛目的筛子, 以除去所有碎裂薄膜的未消化残余颗粒。通过该方法, 超过 85% 重量的聚合物薄膜被消化。

实施例 3. 可变形的 PHBO 杯的碱性消化

通过压模法, 在约 160℃温度下, 用约 2.0 克包括约 5.8 摩尔% 3-羟基辛酸酯单体的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基辛酸酯)(PHBO), 制备直径为 25 毫米并且高度为 15 毫米的可变形塑料杯。该杯子是可变形的, 并且具有韧性, 这样即使用手指对其用力挤压也不会破裂。将约 95 克蒸馏水和 5 克餐具洗涤剂(CASCADE® , Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH)以及该塑料杯的混合物放入安装有加热器和搅拌装置的 300-毫升高压反应器中(Parr Pressure Reactor, Parr Instrument Company, Moline, IL)。将加料后的并且密封的反应器从室温加热至约 150℃, 同时以约 400 转/分钟搅拌 20 分钟以上。一旦反应器的温度达到 150℃, 将搅拌速率提高到 1,750 转/分钟, 搅拌 30 分钟。然后将反应器在冰浴中冷却, 同时以 300 转/分钟的速率搅拌。该可变形塑料杯完全被消化为水性浆状物。

实施例 4. 脆性 PHBV 杯的制造

通过类似于实施例 3 的方法, 使用包括约 5.5 摩尔% 3-羟基戊酸酯单体的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基辛酸酯)(PHBV), 制备直径为 25 毫米并且高度为 15 毫米的脆性塑料杯。将塑料树脂在 180℃温度压模, 然后将产品从模具中取出, 使其冷却到室温。该杯子坚硬但易碎, 这样如果用手指对其进行甚至中等力量的挤压, 就会发生破裂。

实施例 5. PLA 杯的制造

采用类似于实施例 3 的方法，使用聚(乳酸)(PLA)(Cargill，Minneapolis，MN)制造数个直径为 25 毫米并且高度为 15 毫米的塑料杯。将塑料树脂在 140℃温度压模，然后在模具中使其冷却到室温。将一只塑料杯放入 80℃温度的热水中测试其热稳定性。构成杯子的材料变得非常软并且具有流动性，因此该塑料制品塌陷成为无用的熔融物。将另一只杯子在 90℃温度的烘箱中进行过夜退火，以提高结晶度。退火处理后的杯子变得坚硬而易碎，这样如果用手指对其进行甚至中等力量的挤压，就会破裂。

实施例 6. 聚己酸内酯的碱性处理

通过在约 150℃温度将约 2.0 克的聚己酸内酯压制为 0.25 毫米厚制备薄膜。将约 95 克蒸馏水和 5 克餐具洗涤剂(CASCADE®，Procter & Gamble Company，Cincinnati，OH)的混合物放入安装有加热器和搅拌装置的 300-毫升高压反应器中(Parr Pressure Reactor，Parr Instrument Company，Moline，IL)。将薄膜切割为 10 x 15 毫米的小条并放入该反应器中。将加料后的并且密封的反应器从室温加热至约 150℃温度，同时以约 400 转/分钟的速率搅拌 20 分钟以上。一旦反应器的温度达到 150℃温度，将搅拌速率提高到 1,750 转/分钟，搅拌 30 分钟。然后将反应器在冰浴中冷却，同时以 300 转/分钟的速率搅拌。然后通过滤过 0.2 毫米筛目的筛子收集悬浮在餐具洗涤剂溶液中的薄膜碎片。收集到了构成原薄膜的大部分塑性材料。不足 1% 重量的聚己酸内酯被消化。

实施例 7. 丁二醇/琥珀酸共聚物薄膜的碱性处理

通过在约 160EC，将约 2.0 克的丁二醇和琥珀酸的共聚物(BIONOLLE™，Showa High Polymers，Japan)压制为 0.25 毫米厚制作软薄膜。将约 95 克蒸馏水和 5 克餐具洗涤剂(CASCADE®，Procter & Gamble Company，Cincinnati，OH)的混合物放入安装有加热器和搅拌装置的 300-毫升高压反应器中(Parr Pressure Reactor，Parr Instrument Company，Moline，IL)。将薄膜切割为 10 x 15 毫米的小条并放入该反应器中。将加料后的并且密封的反应器从室温加热至约 150℃温度，同时以约 400 转/分钟搅拌 20 分钟以上。一旦反应器的温度达到 150℃温度，将搅拌速率提高到 1,750 转/分钟，搅拌 30 分钟。然后将反应器在冰浴中冷却，同时以 300 转/分钟的速率搅拌。然后通过滤过 0.2 毫米筛目的筛子收集悬浮在餐具洗

涤剂溶液中的薄膜碎片。收集到了构成原薄膜的大部分塑性材料。不足 25% 重量的丁二醇/琥珀酸薄膜被消化。

要求保护的本发明范围内的其它实施方案和改变对于本领域普通专业技术人员是显而易见的。因此，本发明的范围应根据下面的权利要求书认定，并且应该清楚其不限于本说明书中描述的细节或方法。