



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102131855 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 200980132850. 4

(22) 申请日 2009. 07. 31

(30) 优先权数据

2008903922 2008. 07. 31 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 02. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2009/000979 2009. 07. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/012041 EN 2010. 02. 04

(73) 专利权人 特里斯塔诺私人有限公司

地址 澳大利亚维多利亚州

(72) 发明人 陈昌平 J·沙伊尔斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08L 3/02(2006. 01)

C08L 3/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1113918 A, 1995. 12. 27, 说明书第 5 页第

5-19 行, 第 7 页第 12-21 行, 第 8 页第 5 段, 第 11 页第 9-13 行.

CN 1113918 A, 1995. 12. 27, 说明书第 5 页第 5-19 行, 第 7 页第 12-21 行, 第 8 页第 5 段, 第 11 页第 9-13 行.

CN 1099399 A, 1995. 03. 01, 权利要求 1 的步骤 2.

CN 1569937 A, 2005. 01. 26, 权利要求 1-3.

审查员 祖胜臻

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

包含热塑性淀粉的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物, 该组合物包含密度小于 0. 905 克 / 立方厘米的极低密度聚乙烯、乙烯丙烯酸共聚物和热塑性淀粉和 / 或其组成组分。

1. 一种组合物,其包含选自如下的组分:190℃/2.16 千克下的熔体指数为 0.5 克/10 分钟至 10 克/10 分钟的密度小于 0.905 克/立方厘米的极低密度聚乙烯、190℃/2.16 千克下的熔体指数为 10 克/10 分钟至 20 克/10 分钟的乙烯丙烯酸共聚物、一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物和热塑性淀粉和/或其组成组分。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述极低密度聚乙烯的密度为 0.85 克/立方厘米至 0.905 克/立方厘米。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其为物理共混物形式。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其为熔融加工共混物形式。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述极低密度聚乙烯的存在量为 5 重量%至 25 重量%,乙烯丙烯酸共聚物的存在量为 5 重量%至 25 重量%,热塑性淀粉和/或其组成组分的存在量为 50 重量%至 80 重量%。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其进一步包含 1 重量%至 10 重量%的乙烯醋酸乙烯酯共聚物。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物选自低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物的存在量为 5 重量%至 20 重量%。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其进一步包含选自硬脂酸钙、硬脂酸、硬脂酸镁、硬脂酸钠、氧化聚乙烯、油酰胺、硬脂酰胺或芥酸酰胺的一种或多种添加剂。

10. 一种制备聚烯烃和热塑性淀粉共混物的方法,该方法包括将组合物熔融加工,所述组合物包含密度小于 0.905 克/立方厘米的极低密度聚乙烯、190℃/2.16 千克下的熔体指数为 10 克/10 分钟至 20 克/10 分钟的乙烯丙烯酸共聚物、一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物和热塑性淀粉和/或其组成组分。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述极低密度聚乙烯的密度为 0.85 克/立方厘米至 0.905 克/立方厘米。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法,其中所述极低密度聚乙烯的存在量为 5 重量%至 25 重量%,乙烯丙烯酸共聚物的存在量为 5 重量%至 25 重量%,热塑性淀粉的组成组分的存在量为 50 重量%至 80 重量%。

13. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法,其中待熔融加工的所述组合物进一步包含 1 重量%至 10 重量%的乙烯醋酸乙烯酯共聚物。

14. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法,其中所述一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物选自低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

15. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法,其中所述一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物的用量为 5 重量%至 20 重量%。

16. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法,其中将如此形成的聚烯烃和热塑性淀粉共混物进一步与一种或多种密度大于 0.905 克/立方厘米的聚乙烯聚合物熔融加工。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中与所述如此形成的聚烯烃和热塑性淀粉共混物

熔融加工的所述一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物选自低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法, 其中将所述如此形成的聚烯烃和热塑性淀粉混合物与所述一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物分别以 40 重量%至 60 重量%和 40 重量%至 60 重量%的量一起熔融加工。

19. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法, 其中热塑性淀粉的组成组分包含淀粉和增塑剂, 其中增塑剂的存在量为相对于淀粉和增塑剂的总质量的 5 重量%至 50 重量%。

20. 一种包含根据权利要求 1 至 9 任一项所述的组合物的制品或由根据权利要求 1 至 9 任一项所述的组合物制得的制品。

21. 根据权利要求 20 所述的制品, 其以挤出产品或模制产品的形式。

22. 根据权利要求 21 所述的制品, 其以膜的形式。

23. 根据权利要求 10 至 19 任一项所述的方法制得的制品。

包含热塑性淀粉的组合物

技术领域

[0001] 本发明主要涉及包含热塑性淀粉 (TPS) 的组合物。特别地, 本发明涉及包含 TPS 和聚烯烃的组合物、其制备方法以及由其形成的产品。

背景技术

[0002] 随着对可持续性和环境的日益重视, 朝向开发源自或包含可再生生物衍生组分的聚合材料的研究相应增加。

[0003] 迄今为止开发这类聚合材料的大部分研究集中在利用天然存在的生物聚合物如淀粉。淀粉有吸引力之处在于其源自于可再生资源 (即植物产品), 易于获取并且相对廉价。然而, 相比于石油衍生 (即“合成的”) 聚合物的机械性能, 天然形式的淀粉的机械性能较差。

[0004] 淀粉的机械性能可通过使其与增塑剂如多元醇熔融混合从而形成 TPS 而得以改进。然而, TPS 的改进的机械性能与石油衍生聚合物的机械性能相比仍相对较差。

[0005] 因此, 淀粉或 TPS 本身并不被认为是石油衍生聚合物的可行替代品。

[0006] 为了获得淀粉和石油衍生聚合物的益处, 相当数量的研究朝向开发这两类聚合物材料的共混物。然而, 实践证明将相对亲水的淀粉与通常疏水的石油衍生聚合物结合以制得具有良好机械性能的共混物是困难的。特别地, 将淀粉或 TPS 与石油衍生聚合物熔融加工通常导致形成具有多相不连续形态的聚合物共混物。这类形态通常不稳定并表现出高界面张力, 通常这种情况至少对所得聚合物共混物的机械性能产生负面影响。

[0007] 尽管如此, 已经开发出淀粉或 TPS 与石油衍生聚合物的有用共混物。例如, 已显示聚酯 /TPS 共混物表现出良好的机械性能, 并且可配制使得可完全生物降解。然而, 由于聚酯基体的水解敏感性, 它们的应用受到限制, 例如这类共混物通常不适合熔融再生。

[0008] 也已经开发了聚烯烃 /TPS 共混物 (例如聚乙烯 /TPS 共混物)。由于聚烯烃基体的非水解敏感性, 期望这类共混物至少比它们的聚酯 /TPS 对应物更适合再生。然而, 已证明聚烯烃的高疏水性与 TPS 的亲水性之间固有的不相容性对于获得具有有用性能的共混物是成问题的。

[0009] US 6,605,657 公开了一种制备聚烯烃 /TPS 共混物的方法, 其中相对不含水分的 TPS 在第一挤出设备中制得, 随后以熔融体形式与在第二挤出设备中制得的聚烯烃熔融体结合。所得共混物据称呈现良好的机械性能。然而, 至少制备共混物的方法并未克服其缺陷。

[0010] 尽管已经开发出包含 TPS 和石油衍生聚合物两者的聚合物共混物, 但仍存在机会解决或改善与该类共混物和 / 或制备该类共混物的方法相关的一个或多个劣势或缺点, 或者至少提供有用的替代聚合物共混物和 / 或其制备方法。

发明内容

[0011] 因此, 本发明提供一种组合物, 其包含密度小于 0.905 克 / 立方厘米的极低密度聚

乙烯、乙烯丙烯酸共聚物和热塑性淀粉和 / 或其组成组分。

[0012] 现已发现,根据本发明的组合物在以共混物形式的聚合物组分之间呈现极好的相容性,并可用于提供表现出极好性能的聚合物产品。

[0013] 通常,根据本发明的组合物包含约 5-25 重量%的极低密度聚乙烯 (VLDPE)、约 5-25 重量%的乙烯丙烯酸共聚物 (EAA) 和约 50-80 重量%的 TPS 和 / 或其组成组分。

[0014] 在一个具体实施方案中,该组合物进一步包含一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物。在此情况下,所述一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物的存在量通常为约 5-20 重量%。

[0015] 除了一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物外,根据本发明的组合物还可以进一步包含乙烯醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)。在此情况下,EVA 的存在量通常为约 1-10 重量%。

[0016] 根据本发明的组合物旨在涵盖组合物的熔融加工前(即组分的物理共混物)和熔融加工后(即组分的整体均质共混物)两种形式。尽管如此,应该理解根据本发明以熔融加工前形式的组合物通常仅为了后续被熔融加工为熔融加工产品的目的而制备。

[0017] TPS 本身可以存在在熔融加工前组合物中,或者其可有利地在组合物的熔融加工过程中由其组成组分原位制得。因此,根据本发明的熔融加工前组合物可以包含 VLDPE、EAA、TPS 和 / 或 TPS 的组成组分,即淀粉和一种或多种增塑剂。经过熔融加工,在组合物中的淀粉和一种或多种增塑剂将转化为 TPS,所得熔融加工组合物将包含 VLDPE、EAA 和 TPS。换言之,在根据本发明的熔融加工后组合物中,旨在将在熔融加工前组合物中的 TPS 的任何组成组分在熔融加工过程中基本上转化为 TPS。

[0018] 本发明还提供了一种制备聚烯烃和热塑性淀粉共混物的方法,该方法包括将组合物熔融加工,所述组合物包含密度小于 0.905 克 / 立方厘米的极低密度聚乙烯、乙烯丙烯酸共聚物和热塑性淀粉和 / 或其组成组分。

[0019] 根据本发明方法待熔融加工的组合物可进一步包含一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物。除了一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物外,根据本发明方法待熔融加工的组合物还可包含 EVA。

[0020] 在本发明的一个具体实施方案中,聚烯烃和 TPS 共混物通过将 (1) 根据本发明制备的聚烯烃和 TPS 共混物,和 (2) 一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物一起熔融加工制得。

[0021] 已经发现根据本发明的经熔融加工的聚合物组合物表现出所需的属性如对湿度的低敏感性、适合印刷的表面、淀粉含量高、极好的机械性能(例如伸长百分比)和易于熔融再生。此外,可在相对高 TPS 含量下获得这些性能,这又使得组合物中石油衍生聚合物的量降至最低。

[0022] 不希望受理论所限,认为由根据本发明的组合物形成的产品的极好性能至少部分由于组合物能够提供高度相容形式的 TPS 和聚乙烯组分。在本发明的一些具体实施方案中,认为组合物的 TPS 和聚乙烯组分形成稳定的双连续相形态。

[0023] 本发明的更多方面在下文中更详细地描述。

具体实施方式

[0024] 就 TPS 和聚乙烯相畴而言,在本文中使用的表述“双连续相形态”意指其中经过任一相畴的连续通路可以接近所有相畴边缘但是不穿过任何相畴边缘的拓扑情况。双连续相形态“稳定”是指各相畴在熔融加工过程中或熔融加工后抗聚结。

[0025] 根据本发明的组合物包含密度小于 0.905 克 / 立方厘米的 VLDPE。通常,所述 VLDPE 具有的密度为约 0.85 克 / 立方厘米至 0.905 克 / 立方厘米,例如约 0.88 克 / 立方厘米至 0.905 克 / 立方厘米。VLDPE 在本领域也被称为超低密度聚乙烯 (ULDPE),其通常是乙烯与一种或多种 α -烯烃如 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的共聚物。

[0026] VLDPE 在 190℃ /2.16 千克下的熔体指数通常为约 0.5 克 /10 分钟至约 10 克 /10 分钟。

[0027] 可用于本发明的合适 VLDPE 包括但不限于具有的密度为约 0.904 克 / 立方厘米和在 190℃ /2.16 千克下的熔体指数为约 4 克 /10 分钟的乙烯 / 辛烯共聚物、具有的密度为约 0.884 克 / 立方厘米和在 190℃ /2.16 千克下的熔体指数为约 0.7 克 /10 分钟的乙烯 / 丁烯共聚物,以及具有的密度为约 0.8985 和在 190℃ /2.16 千克下的熔体指数为约 5 克 /10 分钟的乙烯 / 丁烯共聚物。

[0028] 本文中提及的聚乙烯共聚物的密度或熔体指数分别意指根据 ASTM D792 和 ASTM D1238 测得的密度或熔体指数。

[0029] 根据本发明的组合物还包含 EAA。本领域技术人员应该理解 EAA 是乙烯和丙烯酸共聚物。通常,共聚物的丙烯酸含量为约 5-20%,例如 8-15%。EAA 还通常具有在 190℃ /2.16 千克下约 10 克 /10 分钟至约 20 克 /10 分钟的熔体指数。

[0030] 可用于本发明的合适等级的 VLDPE 和 EAA 可市购获得。

[0031] 根据本发明的组合物还包含 TPS 和 / 或其组成组分。本领域技术人员应该理解 TPS 是包含一种或多种增塑剂的淀粉的变构 (destructured) 形式。因此,在本文中使用的表述“其组成组分”就 TPS 而言意指用于制备 TPS 的各成分。

[0032] 淀粉主要存在于植物的种子、果实、块茎、根部和茎髓中,其是由在 1-4 碳位通过糖苷键连接的重复葡萄糖基构成的天然衍生聚合物。淀粉由两种类型的 α -D-葡萄糖聚合物组成:直链淀粉(分子量约为 1×10^5 的基本线性聚合物)和支链淀粉(具有 1×10^7 量级的极高分子量的高度支化聚合物)。每个重复葡萄糖单元通常具有 3 个自由羟基,因而为聚合物提供了亲水性能和反应性官能团。大多数淀粉包含 20 至 30% 的直链淀粉和 70 至 80% 的支链淀粉。但是,取决于淀粉的来源,直链淀粉与支链淀粉的比例可显著变化。例如,一些杂交玉米提供的淀粉具有 100% 的支链淀粉(蜡质玉米淀粉),或含量从 50 至 95% 逐渐提高的直链淀粉。淀粉通常具有约 15 重量% 的含水量。然而,淀粉的含水量可以通过干燥降至 1% 以下。

[0033] 淀粉通常以具有的结晶度为约 15 至 45% 的小颗粒存在。颗粒尺寸可因淀粉的来源而不同。例如,玉米淀粉通常具有约 5 微米至约 40 微米的颗粒直径,而马铃薯淀粉通常具有约 50 微米至约 100 微米的颗粒直径。

[0034] 也可对该“天然”形式的淀粉进行化学改性。化学改性淀粉包括但不限于氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉、交联淀粉或者这些化学改性淀粉的组合(例如醚化和酯化淀粉)。化学改性淀粉通常通过使淀粉的羟基与一种或多种试剂反应而制备。反应程度(通常被称作取代度(DS))可显著改变改性淀粉相比于相应天然淀粉的生化性质。天然淀粉的 DS 指

定为 0, 完全取代的改性淀粉的 DS 可达 3。取决于取代基类型和 DS, 化学改性淀粉可以呈现与天然淀粉相比差异显著的亲水 / 疏水特征。

[0035] 天然淀粉和化学改性淀粉通常均表现出差的热塑性能。为了改善该性能, 可以通过本领域公知的方法将淀粉转化为 TPS。例如, 天然淀粉或化学改性淀粉可以与一种或多种增塑剂熔融加工。多元醇通常用于制造 TPS 的增塑剂。

[0036] 因此, 本文提到的 TPS 的重量%旨在包括 TPS 中淀粉和增塑剂组成组分的总质量。

[0037] 可制备 TPS 的淀粉包括但不限于玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉、大豆淀粉、木薯淀粉、高直链淀粉或其组合。

[0038] 在对淀粉进行化学改性时, 通常将其醚化或酯化。适合的醚化淀粉包括但不限于用乙基和 / 或丙基取代的那些。适合的酯化淀粉包括但不限于用乙酰基、丙酰基和 / 或丁酰基取代的那些。

[0039] 在本发明的一个具体实施方案中, 用于制备 TPS 的淀粉是玉米淀粉或者 $DS > 0.1$ 的玉米淀粉醋酸酯。

[0040] TPS 通常还包含一种或多种多元醇增塑剂。合适的多元醇包括但不限于甘油、乙二醇、丙二醇、二乙二醇 (ethylene diglycol)、二丙二醇 (propylene diglycol)、三乙二醇 (ethylene triglycol)、三丙二醇 (propylene triglycol)、聚乙二醇、聚丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、1,2,6-己三醇、1,3,5-己三醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘露糖醇、山梨醇, 及其乙酸酯、乙氧基化物和丙氧基化物衍生物。

[0041] 在一个具体实施方案中, TPS 包含甘油和 / 或山梨醇增塑剂。

[0042] 相对于淀粉和增塑剂组分的总质量, TPS 的增塑剂含量通常为约 5 重量%至约 50 重量%, 例如约 10 重量%至约 40 重量%, 或者约 10 重量%至约 30 重量%。

[0043] 根据本发明的组合物可以以熔融加工前组合物 (例如 VLDPE、EAA 和 TPS 和 / 或其组成组分的物理共混物) 或熔融加工后组合物 (例如 VLDPE、EAA 和 TPS 的整体均质共混物) 的形式提供。

[0044] 当根据本发明的组合物以熔融加工前形式提供时, 应该理解通常制备该组合物是为了最终熔融加工并形成其中各个组分的经熔融加工的共混物。在此情况下, 部分或所有的 TPS 可有利地被用于制备 TPS 的组成组分 (即淀粉和一种或多种增塑剂) 取代。特别地, 已经发现淀粉和一种或多种增塑剂可以在 VLDPE 和 EAA 的存在下熔融加工从而制得包含 VLDPE、EAA 和 TPS 的经熔融加工的组合物。

[0045] 根据本发明的组合物通常包含约 5 重量%至约 25 重量%的 VLDPE (例如约 15 重量%)、约 5 重量%至约 25 重量%的 EAA (例如约 15 重量%) 和约 50 重量%至约 80 重量%的 TPS 和 / 或其组成组分 (例如约 70 重量%)。

[0046] 当根据本发明的组合物包含 TPS 的组成组分时, 可认为这些组分的总质量与 TPS 本身的质量相等, 所以本文中给出的 TPS 的重量百分比范围同样适用于这些组分的集合。本文中也给出了 TPS 的各个组成组分的相对重量百分比范围。

[0047] 根据本发明的组合物也可以包含一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物。例如, 该组合物可以包含低密度聚乙烯 (LDPE), 其特征通常在于具有的密度为 0.910 至 0.940 克 / 立方厘米。合适等级的 LDPE 包括但不限于在 190°C / 2.16 千克下具有

的熔体指数为约 0.2 克 /10 分钟至约 7 克 /10 分钟的那些。

[0048] 除了 LDPE 外,组合物可以包含线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (其特征通常在于具有的密度为 0.915 克 / 立方厘米至 0.925 克 / 立方厘米)、中密度聚乙烯 (MDPE) (其特征通常在于具有的密度为 0.926 克 / 立方厘米至 0.940 克 / 立方厘米) 和 / 或高密度聚乙烯 (HDPE) (其特征通常在于具有的密度为大于或等于 0.941 克 / 立方厘米)。

[0049] 用于本发明的合适等级的 LDPE、LLDPE、MDPE 和 HDPE 可市购获得。

[0050] 所述一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物,如果包含的话,在组合物中的存在量通常为约 5 重量%至约 20 重量%。

[0051] 例如,根据本发明的组合物可以包含约 10 重量%的 VLDPE、约 10 重量%的 EAA、约 65 重量%的 TPS 和 / 或其组成组分和约 15 重量%的 LDPE。

[0052] 除了一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物外,根据本发明的组合物还可以包含约 1 重量%至约 10 重量%的 EVA。

[0053] 例如,组合物可以包含约 10 重量%的 VLDPE、约 10 重量%的 EAA、约 65 重量%的 TPS 和 / 或其组成组分、约 10 重量%的 LDPE 和约 5 重量%的 EVA。

[0054] 根据本发明的组合物还可以包含一种或多种添加剂。这些添加剂可以包括填料 (例如碳酸钙、滑石、粘土 (例如蒙脱土) 和二氧化钛)、颜料、抗静电剂和加工助剂 (例如硬脂酸钙、硬脂酸、硬脂酸镁、硬脂酸钠、氧化聚乙烯、油酰胺、硬脂酰胺和芥酸酰胺)。

[0055] 通常,添加剂的用量为约 0.5 重量%至约 2 重量%。

[0056] 根据本发明以熔融加工共混物形式提供的组合物可以根据本发明的方法制备。

[0057] 因此,根据本发明的方法,聚烯烃和 TPS 共混物通过熔融加工包含 VLDPE、EAA 和 TPS 和 / 或其组成组分的组合物而制得。

[0058] 熔融加工可以使用本领域公知的技术和设备来进行。通常,采用连续挤出设备如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、其它多螺杆挤出机或者法雷尔 (Farrell) 连续混炼机完成熔融加工。熔融加工在合适的温度下进行足够的时间以促进组合物的组分间的均质共混。本领域技术人员应该理解熔融加工通常在合适的温度范围内进行,该范围随待加工的聚合物的性质而变。通常,根据本发明的组合物在约 150℃至约 210℃的温度下熔融加工。

[0059] 如上所述,当待熔融加工的组合物包含 TPS 的组成组分时,根据本发明的方法有利地在熔融加工过程中将这些组分转化为 TPS。

[0060] 根据本发明的方法,可以首先将待熔融加工的组合物在高速混合器中进行物理共混。例如,该方法可以包括首先将淀粉、EAA、VLDPE 和一种或多种多元醇如甘油和 / 或山梨醇按顺序加入高速混合器中进行共混。当在组合物中使用一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物时,其可在 VLDPE 后直接加入。当在组合物中使用 EVA 时,其可在已经加入所有聚乙烯聚合物后直接加入。当在组合物中使用一种或多种添加剂时,其可在一种或多种增塑剂之前直接加入。

[0061] 当根据本发明的组合物包含一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物时,该聚乙烯组分可以形成根据本发明方法熔融加工的组合物的一部分,或者可以引入其部分或全部作为第二熔融加工步骤的一部分。例如,根据本发明的方法制备的聚烯烃和 TPS 共混物随后可以与密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物结合在一起,并将混合物熔融加工,从而向共混物中进一步引入聚乙烯聚合物。

[0062] 因此,在本发明的一个具体实施方案中,该方法进一步包括将如此形成的聚烯烃和 TPS 共混物与一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物熔融加工。在这种情况下,通常会将约 40 重量%至约 60 重量%的如此形成的聚烯烃和 TPS 共混物与约 60 重量%至约 40 重量%的一种或多种密度大于 0.905 克 / 立方厘米的聚乙烯聚合物熔融加工。

[0063] 已经发现,与常规聚烯烃 /TPS 共混物相比,根据本发明的聚烯烃和 TPS 共混物表现出许多有利性能。例如,即使在高(例如约 40-50 重量%)TPS 用量时,根据本发明的共混物仍然表现出极好的伸长百分比。因此,由组合物形成的产品如膜表现出改进的抗穿刺性和抗撕裂性。该共混物也可表现出对湿度降低的敏感性,以及不经表面改性技术如电晕处理就特别适合印刷的表面。特别地,共混物不经表面处理就可表现出可湿的表面(例如,具有等于约 42-55 达因的表面极性)。因此,由该组合物形成的膜不需要首先不得不经受表面处理即可被印刷。此外,根据本发明的共混物非常适合熔融再生。

[0064] 根据本发明的聚烯烃和 TPS 共混物非常适合制造膜和模制品。这些产品可容易地用于很多应用(如包装)中。

[0065] 不希望受理论所限,认为由根据本发明的共混物提供的改进的性能至少部分是由于共混物的 TPS 和聚乙烯相畴高度相容。特别地,认为 TPS 和聚乙烯相畴可具有双连续形态。认为聚乙烯和 TPS 相畴之间的高度相容性源于 VLDPE 与 EAA 和 TPS 结合的独特共混物。

[0066] 参照以下非限制性实施例进一步描述本发明的具体实施方案。

[0067] 实施例

[0068] 实施例 1

[0069] 首先将在下表 1(组合物 A)中所列组分按照淀粉、EAA、VLDPE、LDPE、硬脂酸钙、硬脂酸、甘油和山梨醇的顺序加入高速混合器中进行共混。所得物理共混物随后在排气式双螺杆挤出机中熔融加工以提供共混物 A,所述挤出机具有的熔融曲线为 140/170/175/175/165/155℃,扭矩<80%,螺杆速度为 320-350 转 / 分钟,真空度为 -0.05 巴,产量为 200 千克 / 小时。然后由 50 重量%的共混物 A 和 50 重量%的 LLDPE 的组合物吹塑膜。所得膜的规格为 15 微米、断裂拉伸强度为 14 兆帕和伸长率大于 200%(使用通用拉伸测试机测得)。

[0070] 表 1:组合物 A

[0071]

组分	等级和供应商	量	%
玉米淀粉	等级：食用或工业一等品 供应商：山东诸城淀粉有限公司 取代度：>0.1	50 千克/100.8 千克	49.60
甘油	等级：皂化甘油或植物甘油 供应商：南京肥皂厂 纯度：≥96% 沸点：>250°C	11 千克/100.8 千克	10.91
山梨醇	等级：工业山梨醇 供应商：江苏 Luo'er Gaici 有限公司 纯度：≥70% 沸点：≈100°C	5 千克/100.8 千克	4.96
EAA	等级：Primacor 3340 供应商：DOW MFI：10.5 克/10 分钟(190°C/2.16 千克) 密度：0.938 克/立方厘米 丙烯酸含量为 9.5%的乙烯-丙烯酸共聚物	12 千克/100.8 千克	11.91
VLDPE	等级：Attane 4404 供应商：DOW MFI：4 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.904 克/立方厘米	10 千克/100.8 千克	9.92
LDPE	等级：1FTB 供应商：北京燕山有限公司 MFI：7 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.92 克/立方厘米	12 千克/100.8 千克	11.91
硬脂酸	等级：1801 供应商：上海工厂	0.5 千克/100.8 千克	0.49
硬脂酸钙	等级：1801 供应商：上海工厂	0.3 千克/100.8 千克	0.30
总计		100.8 千克	100%

[0072] 实施例 2

[0073] 首先将在下表 2(组合物 B) 中所列组分按照淀粉、LDPE、VLDPE、EAA、硬脂酸钙、硬脂酸、甘油和山梨醇的顺序加入高速混合器中进行共混。所得物理共混物随后在排气式双螺杆挤出机中熔融加工以提供共混物 B, 所述挤出机具有的熔融曲线为 140/170/175/175/165/155°C, 扭矩 < 80%, 螺杆速度为 320-350 转/分钟, 真空度为 -0.05 巴, 产量为 200 千克/小时。然后使用共混物 B 吹塑膜。所得膜具有的断裂拉伸强度大于 10 兆帕, 伸长率大于 250% (使用通用拉伸测试机测得)。该膜表现出极好的抗粘结和抗静电性能。

[0074] 表 2: 组合物 B

[0075]

组分	等级和供应商	量	%
玉米淀粉	等级：食用或工业一等品 供应商：山东诸城淀粉有限公司 取代度：>0.1	42 千克/100.8 千克	41.66
甘油	等级：皂化甘油或植物甘油 供应商：南京肥皂厂 纯度：≥96% 沸点：>250°C	11 千克/100.8 千克	10.91
山梨醇	等级：工业山梨醇 供应商：江苏 Luo'er Gaici 有限公司 纯度：≥70% 沸点：≈100 °C	10 千克/100.8 千克	9.92
EAA	等级：Primacor 3340 供应商：DOW MFI: 10.5 克/10 分钟(190°C/2.16 千克) 密度：0.938 克/立方厘米 丙烯酸含量为 9.5%的乙烯-丙烯酸共聚物	12 千克/100.8 千克	11.91
VLDPE	等级：Attane 4404 供应商：DOW MFI: 4 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.904 克/立方厘米	10 千克/100.8 千克	9.92
LDPE	等级：1FTB 供应商：北京燕山有限公司 MFI: 7 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.92 克/立方厘米	15 千克/100.8 千克	14.89
硬脂酸	等级：1801 供应商：上海工厂	0.5 千克/100.8 千克	0.49
硬脂酸钙	等级：1801 供应商：上海工厂	0.3 千克/100.8 千克	0.30
总计		100.8 千克	100%

[0076] 实施例 3

[0077] 首先将在下表 3(组合物 C)中所列组分按照淀粉、EAA、VLDPE、EVALDPE、硬脂酸钙、硬脂酸、甘油和山梨醇的顺序加入高速混合器中进行共混。所得物理共混物随后在排气式双螺杆挤出机中熔融加工以提高共混物 C,所述挤出机具有的熔融曲线为 140/165/170/170/170/155°C,扭矩<80%,螺杆速度为 320-350 转/分钟,真空度为 -0.05 巴,产量为 200 千克/小时。通过将共混物 C 与常规发泡剂母料熔融加工而使得共混物 C 形成泡沫。所得泡沫适合作为软质泡沫包装材料,并具有极好的柔软度和柔软触感。

[0078] 表 3:组合物 C

[0079]

组分	等级和供应商	量	%
玉米淀粉	等级：食用或工业一等品 供应商：山东诸城淀粉有限公司 取代度：>0.1	50 千克/105.8 千克	47.23
甘油	等级：皂化甘油或植物甘油 供应商：南京肥皂厂 纯度：≥96% 沸点：>250°C	11 千克/105.8 千克	10.42
山梨醇	等级：工业山梨醇 供应商：江苏 Luo'er Gaici 有限公司 纯度：≥70% 沸点：≈100°C	5 千克/105.8 千克	4.72
EAA	等级：Primacor 3340 供应商：DOW MFI：10.5 克/10 分钟(190°C/2.16 千克) 密度：0.938 克/立方厘米 丙烯酸含量为 9.5%的乙烯-丙烯酸共聚物	12 千克/105.8 千克	11.34
VLDPE	等级：Attane 4404 供应商：DOW MFI：4 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.904 克/立方厘米	10 千克/105.8 千克	9.45
LDPE	等级：1FTB 供应商：北京燕山有限公司 MFI：7 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.92 克/立方厘米	11 千克/105.8 千克	10.42
EVA	等级：14-2, V4110J 供应商：北京燕山有限公司, 扬子有限公司 MFI：2 克/10 分钟(190°C, 2.16 千克) 密度：0.93 克/立方厘米	6 千克/105.8 千克	5.67
硬脂酸	等级：1801 供应商：上海工厂	0.5 千克/105.8 千克	0.47
硬脂酸钙	等级：1801 供应商：上海工厂	0.3 千克/105.8 千克	0.28
总计		105.8	100%

[0080] 实施例 4

[0081] 将共混物 B 与 20 重量%的 LDPE (熔体指数为 0.3 克/10 分钟, 密度为 0.922 克/立方厘米) 熔融加工, 并形成 0.380 毫米厚的片材。将所得片材热成型为尖形 (cuspatd) 片材。

[0082] 实施例 5

[0083] 将共混物 B 吹塑成 50 微米膜, 然后将其转化为承载能力为 6 千克的购物袋。发现该袋具有与由 HDPE 制成的袋相似的撕裂、拉伸和伸长性能。使用常规方法且不经电晕预处理, 该膜可容易地被印刷。

[0084] 实施例 6

[0085] 将共混物 B 与 10 重量%的 HDPE 熔融加工,并吹塑成适合用于购物袋应用的膜。发现所得膜比仅由共混物 B 制得的比较膜硬 100%。

[0086] 在整个说明书和权利要求书中,除非上下文另外要求,词语“包含”、“包括”应理解为指包括所述整数或步骤或者整数或步骤的组,但是不排除任何其它整数或步骤或者整数或步骤的组。

[0087] 在本说明书中对任何在先出版物(或由其获得的信息)或任何已知材料的引用,不视作且不应该视作承认或认可或以任何形式暗示在先出版物(或由其获得的信息)或已知材料形成本说明书所涉及领域的部分公知常识。