



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103347955 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201180067140. 5

伊格内修斯·A·卡多马

(22) 申请日 2011. 12. 08

西格蒙德·帕帕 吴永康

(30) 优先权数据

杰伊·M·杰嫩 萨沙·B·迈尔斯

61/423, 266 2010. 12. 15 US

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 08

代理人 张爽 郭国清

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/063924 2011. 12. 08

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02012/082516 EN 2012. 06. 21

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迈克·D·克兰德尔

鲁道夫·J·达姆斯

米歇尔·M·休伊特

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

可降解材料

(57) 摘要

本发明涉及可降解材料,其包含:(a)按所述可降解材料的总重量计约60重量%至约97重量%的第一材料,以及(b)按所述可降解材料的总重量计约3重量%至约40重量%的第二材料,其中所述第二材料为包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物。在另一方面,本发明提供可降解材料,其包含:(a)聚乳酸,以及(b)包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中所述可降解材料的T_g小于56°C。在又一方面,本发明提供可降解材料,其包含:(a)聚乳酸,以及(b)包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中所述可降解材料的tan δ峰小于65°C。令人惊讶地发现,根据本发明的所述可降解材料提供单独的聚乳酸非固有的物理特性。还令人惊讶地发现,本文所公开的所述可降解材料在可加工性、生产成本、柔性和延展性方面实现改善,而不降低其可降解性。

1. 一种可降解材料,其包含:
 - (a) 按所述可降解材料的总重量计约 60 重量% 至约 97 重量% 的第一材料,以及
 - (b) 按所述可降解材料的总重量计约 3 重量% 至约 40 重量% 的第二材料,其中所述第二材料为包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物。
2. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述第一材料为聚乳酸。
3. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其还包含:
 - (c) 增塑剂。
4. 根据权利要求 3 所述的可降解材料,其中所述增塑剂选自聚乙二醇、淀粉、葡萄糖、聚丙二醇和它们的醚和酯以及它们的组合。
5. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述第二材料包含 25 重量% 至 75 重量% 的乳酸酯和 25 重量% 至 75 重量% 的乙醇酸酯,其中所述重量% 按所述第二材料的总重量计。
6. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述第一材料为无定形态的。
7. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述第一材料为结晶态的。
8. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述第一材料为结晶态和无定形态的混合物。
9. 根据权利要求 1 所述的可降解材料,其中所述材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按所述可降解材料的总重量计为至少 7 重量%。
10. 一种可降解材料,其包含:
 - (a) 聚乳酸,以及
 - (b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中所述可降解材料的 T_g 小于 56°C。
11. 一种可降解材料,其包含:
 - (a) 聚乳酸,以及
 - (b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中所述可降解材料的 $\tan \delta$ 峰小于 65°C。

可降解材料

[0001] 本发明涉及可降解材料。

背景技术

[0002] 可降解材料因其能够降解和 / 或产生所需的降解产物而已用于多种应用。一种这样的应用是将可降解材料用作包装材料和其他一次性材料,以利于可摄取材料的销售和 / 或消费。此类一次性材料是消费者和零售商所期望的,因为它们在使用后可简单地处置,不必像餐盘、餐具等一样进行洗涤和清洁。遗憾的是,此类包装和一次性材料的广泛和日益增长的使用造成了越来越多的垃圾和废物需要进行处理。这种垃圾或废物被投进垃圾焚烧炉或堆积在垃圾场。这些废弃物处置方法会导致许多环境问题。

[0003] 聚(乳酸)(“PLA”)已用作可降解材料,因为它能在大多数环境中分解。然而,PLA 就其本身而言不能在环境条件下快速降解。相反,PLA 能通过仔细控制的堆肥过程降解。然而,其只在高温例如高于 80°C 下才能大量水解降解。为此,不能将 PLA 分类为投放到垃圾场或填埋场,在垃圾场或填埋场中的条件对于生物降解是厌氧的,并且温度对于水解降解不够高。

[0004] 存在对可以在多种条件下实现其降解的相对低成本的可降解材料的需求。

发明内容

[0005] 在一个方面,本发明提供可降解材料,其包含:(a) 按可降解材料的总重量计约 60 重量%至约 97 重量%的第一材料,以及(b) 按可降解材料的总重量计约 3 重量%至约 40 重量%的第二材料,其中第二材料为包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物。

[0006] 在另一方面,本发明提供可降解材料,其包含:(a) 聚乳酸,以及(b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中该可降解材料的 T_g 小于 56°C。

[0007] 在又一方面,本发明提供可降解材料,其包含:(a) 聚乳酸,以及(b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,其中该可降解材料的 $\tan \delta$ 峰小于 65°C。

[0008] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其他特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0009] 如本文所用,术语:

[0010] “一个”和“所述”可互换使用并意指一个或多个;以及“和 / 或”用于表示一个或两个描述的情况都可能发生,例如 A 和 / 或 B 包括(A 和 B)和(A 或 B)。另外,本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1 至 10 包括 1.4、1.9、2.33、5.75、9.98 等)。另外,本文中“至少一个”的表述包括一个及以上的所有数目(如至少 2 个、至少 4 个、至少 6 个、至少 8 个、至少 10 个、至少 25 个、至少 50 个、至少 100 个等等)。

[0011] “可降解材料”是指除纤维或颗粒之外的任何类型的可降解材料。

[0012] 在本文结合聚合物使用的“结晶态的”是指具有确切熔点的聚合物。

[0013] 在本文结合聚合物使用的“无定形态的”是指非结晶态的,因为非结晶态化合物无熔点或至少无确切的熔点。

[0014] “低聚物”是指具有至少 4 个相同或不同结构或化学组成的重复单元但具有不超过 500 个相同或不同结构或化学组成的重复单元的任何化合物。

[0015] “聚合物”是指具有至少 1000 个相同或不同结构或化学组成的重复单元的任何化合物。

[0016] “共聚物”是指衍生自两种或更多种单体物质的聚合物,包括(例如)三聚物、四聚物等等。

[0017] 令人惊讶地发现,根据本发明的可降解材料提供单独的聚乳酸非固有的物理特性。还令人惊讶地发现,本文所公开的可降解材料在可加工性、生产成本、柔性和延展性方面实现改善,而不降低其可降解性。

[0018] 可用于本发明的第一材料为聚乳酸。聚合物的降解速率至少部分地取决于聚合物主链结构。例如,聚合物可按不同的速率降解,具体取决于重复单元的类型、组成、序列、长度、分子几何、分子量、形态(例如,结晶度、球粒大小和取向)、亲水性、疏水性、表面积和添加剂。关于丙交酯单体,应该指出的是,丙交酯以三种不同的形式存在:立体异构体 L- 丙交酯和 D- 丙交酯以及外消旋 D, L- 丙交酯(内消旋丙交酯)。丙交酯单元的手性提供了调节降解速率以及物理和机械特性等的方法。聚 L- 丙交酯 (PLLA) 是由 L- 丙交酯的聚合所得的产物。PLLA 是结晶度为约 37%、玻璃化转变温度在 50–80°C 之间以及熔融温度在 173–178°C 之间的半结晶聚合物。PLLA 具有相对慢的降解速率。L- 和 D- 丙交酯的外消旋混合物的聚合通常导致合成聚 DL- 丙交酯 (PDLLA), 其为无定形聚合物,并因此具有快于 PLLA 的降解速率。使用立体定向催化剂可导致据发现表现出结晶度的杂同立构 PLA。

[0019] 聚合物的结晶度并因此所得的化学和物理特性由所用的 D 与 L 对映异构体的比率控制。乳酸的立体异构体可根据本发明单独地或组合地使用。另外,乳酸立体异构体可通过共混高和低分子量的聚(丙交酯)而改性。可用于本发明的聚乳酸的市售例子包括(例如)均从明尼苏达州明尼通卡蔡琪沃克公司 (NatureWorks, Minnetonka, MN) 以商品名“PLA4060”商购获得的无定形聚乳酸和以商品名“PLA4032”商购获得的结晶聚乳酸。

[0020] 用于本发明的第二材料为包含乳酸酯和乙醇酸酯重复单元的低聚物。术语“乳酸酯”和“乳酸”在本文可互换使用。术语“乙醇酸酯”和“乙醇酸”在本文可互换使用。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 25 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 30 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 35 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 40 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 45 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 50 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 55 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 60 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 65 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比大于或等于约 70 重量%。

[0021] 在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 75 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 70 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 65 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 60 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 55 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 50 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 45 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 40 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 35 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比小于或等于约 30 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乳酸酯的重量百分比在约 25 至约 75 重量% 的范围内。

[0022] 在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 25 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 30 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 35 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 40 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 45 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 50 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 55 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 60 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 65 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比大于或等于约 70 重量%。

[0023] 在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 75 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 70 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 65 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 60 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 55 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 50 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 45 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 40 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 35 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比小于或等于约 30 重量%。在一些实施例中,按单体的总重量计乙醇酸酯的重量百分比在约 25 至约 75 重量% 的范围内。

[0024] 第二材料也可包含一种或多种附加组分。这些组分包括但不限于低聚乳酸衍生物、聚乙二醇;聚环氧乙烷;低聚乳酸;柠檬酸酯(例如,柠檬酸三丁酯低聚物、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三乙酯);葡萄糖单酯;部分脂肪酸酯;PEG 单月桂酸酯;甘油三乙酸酯;聚([ϵ]-己内酯);聚(羟基丁酸酯);甘油-1-苯甲酸-2,3-二月桂酸酯;甘油-2-苯甲酸-1,3-二月桂酸酯;淀粉;双(丁基二甘醇)己二酸酯;乙基邻苯二酰乙基乙醇酸酯;甘油二醋酸单辛酸酯;二乙酰基单酰基甘油;聚丙二醇(及其环氧化物、衍生物);聚(丙二醇)二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯;甘油;乙基邻苯二酰乙基乙醇酸酯;聚(己

二酸乙二醇)二硬脂酸酯;己二酸二异丁酯;以及它们的组合。

[0025] 根据本发明的可降解材料可通过化学和物理两种方式降解。不受理论的束缚,据信,第二材料表现为降解添加剂,并通过催化第一材料(例如聚乳酸)的水解而引发降解过程。例如,乳酸和乙醇酸的低聚物将快速降解,在原位分别形成酸性化合物:乙醇酸和乳酸的混合物。

[0026] 第一和第二材料可像大多数热塑性材料一样加工成膜和其他类型的材料。将第一和第二材料例如以粒料形式、以各种重量比率或重量百分比混合。在一些实施例中,第一材料以主要的量存在。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第一材料的重量百分比大于 50 重量%、大于 60 重量%、大于 70 重量%、大于 80 重量%、大于 90 重量%或甚至大于 95 重量%。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第一材料的重量百分比大于 50 重量%并小于 99 重量%。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第一材料的重量百分比在约 60 重量%和约 97 重量%之间。

[0027] 在一些实施例中,第二材料以次要的量存在。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第二材料的重量百分比小于 50 重量%、小于 40 重量%、小于 30 重量%、小于 20 重量%、小于 10 重量%或甚至小于 5 重量%。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第二材料的重量百分比小于 50 重量%并大于 1 重量%。在一些实施例中,按可降解材料的总重量计,第二材料的重量百分比在约 4 重量%和约 30 重量%之间。

[0028] 在一个实施例中,可降解材料可通过将第一和第二材料以所需的量混合或共混而制备。这可根据技术人员已知的任何方法进行。例如,包含乳酸酯和乙醇酸酯重复单元的聚乳酸聚合物和低聚物可按纯形式混合,例如通过轧辊共混而共混,并加热到根据本领域的一般知识选择的温度,使得上述组分中的至少一种部分地或基本上完全地熔化。在一些实施例中,将第一和/或第二材料干燥,然后一起混合。例如,在一些实施例中,将第一材料在干燥温度例如 41°C 下过夜干燥。

[0029] 在一个实施例中,将第一材料和第二材料在挤出机中混合,例如 25mm 双螺杆挤出机(以商品名“Ultraglide”从德国汉诺威贝尔斯托夫公司(Berstorff, Hannover, Germany)商购获得)。然后根据选择用作第一和第二材料的材料类型对挤出机加热。例如,在一些实施例中,将挤出机加热到约 190°C 至约 230°C 范围内的温度。在一些实施例中,将挤出机加热到约 150°C。然后通过将可降解材料的熔融股线拉制通过冷却介质例如冷水,然后将冷却的股线切成粒料,从而制备可降解材料的粒料。在一些实施例中,可降解材料的粒料具有圆柱形形状。然后对粒料进行干燥。例如,在一些实施例中,将粒料在约 40mmHg 至 50mmHg 的真空和 41°C 下过夜干燥。在一些实施例中,将水下造粒机直接连到挤出机的出口。

[0030] 本发明所公开的可降解材料可用于生产多种制品,例如挤出制品。如本文所用的术语“挤出制品”包括根据挤出工艺制备的制品。挤出制品可以是另一物体的一部分。示例性挤出制品为膜、垃圾袋、杂货袋、容器密封膜、管材、吸管、纺粘非织造材料和片材。根据本发明的制品可由型材挤出配方制成(例如,吸管和管材)。根据本发明的制品还可由热成形挤出方法制成(例如,杯子生产用片材、板材和其他可能不属于食品服务行业的物体)。

[0031] 在一些实施例中,此类挤出制品通过将可降解材料的粒料喂入单螺杆挤出机而制备,例如以商品名“Intelli-Torque 型”从新泽西州南哈肯萨克 C. W. Brabender 公司(C. W. Brabender, South Hackensack, NJ)商购获得的挤出机,其具有 3 个温度区。可以使用

不同尺寸和形状的模头,具体取决于所得挤出制品的所需应用和物理特性。例如,在一些实施例中,可以使用 6 英寸 (15.24cm) 的平片膜模头(以商品名“Ultraflex-40”从威斯康辛州奇珀瓦福尔斯挤出模头公司 (Extrusion Die Inc. Chippewa Falls, WI) 商购获得)。然后根据选择用作第一和第二材料材料类型以及所制备的挤出制品的类型对挤出机加热。例如,在一些实施例中,将挤出机加热到约 149°C 的温度。可在挤出机上设置各种模隙,具体取决于所得挤出制品的所需厚度。在一个示例性实施例中,将模隙设为 0.127mm,并模铸厚度为 0.025mm 的膜形式的挤出制品。挤出机上的旋转速度和扭矩设置也可根据所制备的挤出制品的类型而改变。例如,单螺杆挤出机的旋转速度可以为 90rpm,扭矩可以为 46%。

[0032] 添加剂

[0033] 可将改性剂和其他添加剂加到本文所公开的可降解材料中。例如,可将增塑剂加到本发明所公开的可降解材料中。增塑剂是改变其所添加到的聚合物的物理特性的材料,例如改变聚合物的玻璃化转变温度。通常,增塑剂需要与聚合物相容以产生显著的效果。在一些实施例中,可用于本发明的增塑剂包括聚环氧乙烷;柠檬酸酯;柠檬酸三乙酯;柠檬酸乙酰基三丁酯;柠檬酸乙酰基三乙酯;葡萄糖单酯;部分脂肪酸酯;PEG 单月桂酸酯;甘油三乙酸酯;聚([ε]-己内酯);聚(羟基丁酸酯);甘油-1-苯甲酸-2,3-二月桂酸酯;甘油-2-苯甲酸-1,3-二月桂酸酯;双(丁基二甘醇)己二酸酯;甘油二醋酸单辛酸酯;二乙酰基单酰基甘油;聚(丙二醇)二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯;甘油;乙基邻苯二酰乙基乙醇酸酯;聚(己二酸乙二醇)二硬脂酸酯;己二酸二异丁酯;邻苯二甲酸二乙酯;对甲苯基磺酰胺;磷酸三苯酯;丙三羧酸三乙酯;甲基邻苯二酰乙基乙醇酸酯;蔗糖八乙酸酯;山梨醇六乙酸酯;甘露醇六乙酸酯;季戊四醇四乙酸酯;三亚乙基二醋酸酯;二亚乙基二丙酸酯;二亚乙基二醋酸酯;甘油三丁酸酯;甘油三丙酸酯等等以及它们的组合。

[0034] 在一些实施例中,可用于本发明的增塑剂包括来源于大豆、玉米、蓖麻油、棕榈、椰子、花生、亚麻籽、向日葵、巴巴苏棕榈、棕榈仁、低芥酸菜子、橄榄、巴西棕榈蜡、桐、荷荷巴、葡萄籽、安迪拉木、杏仁、甜杏仁、棉花、核桃、小麦胚芽、大米、澳洲坚果、芝麻、榛子、可可(黄油)、腰果、古布阿苏、罂粟的“天然”(存在于自然界中的)植物油或其酯或环氧衍生物,以及它们可能的氢化衍生物等等。衍生自烃例如石油或天然气的合成材料也是合适的。这些材料的例子包括邻苯二甲酸酯,例如 2-乙基己基邻苯二甲酸酯;己二酸酯,例如己二酸二辛酯;偏苯三酸酯,例如偏苯三酸三甲酯;以及马来酸酯,例如马来酸二辛酯。

[0035] 天然填料也可添加到本发明所公开的可降解材料中。可用于本发明的天然填料包括木质纤维素填料,例如木粉或木屑、淀粉和米糠等等。其他可用的填料包括滑石和碳酸钙。加工助剂/分散剂可用于本发明所公开的可降解材料。可用于本发明的示例性加工助剂/分散剂包括含有热塑性材料的组合物,例如可以商品名“Struktol”获得的组合物(从美国 Struktol 公司 (Struktol Company of America) 商购获得)。

[0036] 例如氮化硼或以商品名“HPN”获得的成核剂(从美利肯 (Milliken) 商购获得)的成核剂是另一种类型的可添加到本发明所公开的可降解材料中的添加剂。增容剂是另一类可用于本发明的添加剂。示例性增容剂包括用马来酸酐官能化或接枝的聚烯烃;基于用钠中和的乙烯-丙烯酸共聚物或乙烯-甲基丙烯酸共聚物的离聚物(例如,以商品名“Surlyn”得自杜邦 (DuPont) 的那些)。可用于本发明的其他添加剂包括热稳定剂,例如主抗氧化剂和辅助抗氧化剂;颜料;低聚 HALS 型(受阻胺光稳定剂)紫外稳定剂。

[0037] 如下为本发明的示例性实施例：

[0038] 实施例 1：一种可降解材料，包含：

[0039] (a) 按可降解材料的总重量计约 60 重量% 至约 97 重量% 的第一材料，以及

[0040] (b) 按可降解材料的总重量计约 3 重量% 至约 40 重量% 的第二材料，

[0041] 其中第二材料为包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物。

[0042] 实施例 2：实施例 1 的可降解材料，其中第一材料为聚乳酸。

[0043] 实施例 3：前述实施例任一项的可降解材料，还包含：

[0044] (c) 增塑剂。

[0045] 实施例 4：实施例 3 的可降解材料，其中增塑剂选自聚乙二醇、淀粉、葡萄糖、聚丙二醇和它们的醚和酯以及它们的组合。

[0046] 实施例 5：任何前述实施例的可降解材料，其中第二材料包含 25 至 75 重量% 的乳酸酯和 25 至 75 重量% 的乙醇酸酯，其中重量% 按第二材料的总重量计。

[0047] 实施例 6：任何前述实施例的可降解材料，其中第一材料为无定形态的。

[0048] 实施例 7：实施例 1、2、3、4 或 5 的可降解材料，其中第一材料为结晶态的。

[0049] 实施例 8：实施例 1、2、3、4 或 5 的可降解材料，其中第一材料为结晶态和无定形态的混合物。

[0050] 实施例 9：实施例 6 的可降解材料，其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 3 重量%。

[0051] 实施例 10：实施例 7 的可降解材料，其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 5 重量%。

[0052] 实施例 11：实施例 8 的可降解材料，其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 7 重量%。

[0053] 实施例 12：一种可降解材料，包含：

[0054] (a) 聚乳酸，以及

[0055] (b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物，

[0056] 其中可降解材料的 T_g 小于 56°C。

[0057] 实施例 13：实施例 12 的可降解材料，还包含：

[0058] (c) 增塑剂。

[0059] 实施例 14：实施例 13 的可降解材料，其中增塑剂选自聚乙二醇、淀粉、葡萄糖、聚丙二醇和它们的醚和酯以及它们的组合。

[0060] 实施例 15：实施例 12、13 或 14 的可降解材料，其中第二材料包含 25 至 75 重量% 的乳酸酯和 25 至 75 重量% 的乙醇酸酯，其中重量% 按第二材料的总重量计。

[0061] 实施例 16：实施例 12、13、14 或 15 的可降解材料，其中第一材料为无定形态的。

[0062] 实施例 17：实施例 12、13、14 或 15 的可降解材料，其中第一材料为结晶态的。

[0063] 实施例 18：实施例 12、13、14 或 15 的可降解材料，其中第一材料为结晶态和无定形态的混合物。

[0064] 实施例 19：实施例 16 的可降解材料，其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 3 重量%。

[0065] 实施例 20：实施例 17 的可降解材料，其中该材料的降解程度在存在水分的情况下

经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 5 重量 %。

[0066] 实施例 21 : 实施例 18 的可降解材料, 其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 7 重量 %。

[0067] 实施例 22 : 一种可降解材料, 包含 :

[0068] (a) 聚乳酸, 以及

[0069] (b) 包含乳酸酯和乙醇酸酯的低聚物,

[0070] 其中该可降解材料的 $\tan \delta$ 峰小于 65°C。

[0071] 实施例 23 : 实施例 22 任一项的可降解材料, 还包含 :

[0072] (c) 增塑剂。

[0073] 实施例 24 : 实施例 23 的可降解材料, 其中增塑剂选自聚乙二醇、淀粉、葡萄糖、聚丙二醇和它们的醚和酯以及它们的组合。

[0074] 实施例 25 : 实施例 22、23 或 24 的可降解材料, 其中第二材料包含 25 至 75 重量 % 的乳酸酯和 25 至 75 重量 % 的乙醇酸酯, 其中重量 % 按第二材料的总重量计。

[0075] 实施例 26 : 实施例 22、23、24 或 25 的可降解材料, 其中第一材料为无定形态的。

[0076] 实施例 27 : 实施例 22、23、24 或 25 的可降解材料, 其中第一材料为结晶态的。

[0077] 实施例 28 : 实施例 22、23、24 或 25 的可降解材料, 其中第一材料为结晶态和无定形态的混合物。

[0078] 实施例 29 : 实施例 26 的可降解材料, 其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 3 重量 %。

[0079] 实施例 30 : 实施例 27 的可降解材料, 其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 5 重量 %。

[0080] 实施例 31 : 实施例 28 的可降解材料, 其中该材料的降解程度在存在水分的情况下经受约 38°C 的温度七天时按可降解材料的总重量计为至少 7 重量 %。

[0081] 实例

[0082] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例, 但是这些实例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非特别指出, 否则在这些实例中, 所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0083] 以下实例中使用这些缩写 : g= 克, min= 分钟, cm= 厘米, mm= 毫米, ml= 毫升, Pa= 帕, 以及 mmHg= 毫米汞柱。

[0084] 在以下实例中, 所示的结果使用以下测试方法获得 :

[0085] 动态机械分析 (DMA) : 使用得自德克萨斯州奥斯汀精工仪器 (Seiko Instruments, Austin, TX) 的 DMS6100 型 EXSTAR6000 进行 DMA。每个测试样品均由约 40 微米厚的薄膜制成。使用冲模, 从该膜中冲出 12mm×20mm 尺寸的样品。在实验开始时, 将测试样品固定在 DMS6100 的两个振荡夹钳之间, 并封闭在良好密封的环境舱中, 其包括液氮杜瓦瓶, 用于控制实验过程中的温度。在舱内, 让样品同时经受 1Hz 频率的 10 克力振荡张力和 -30°C 至 130°C 的温度扫描。温度扫描以 3°C /min 的速率运行。测量了每个样品的拉伸弹性模量 (55°C) 和 $\tan \delta$ 峰。

[0086] 结晶 PLA 共混物的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融峰热 : 使用得自特拉华州纽卡斯尔 TA 仪器公司 (TA Instruments, New Castle, DE) 的 Q2000DSC 型调制式差示扫描量热仪

(MDSC) 测量了 T_g 和熔融峰热 ($\Delta H_{\text{结晶}}$)。每个测试样品均由约 40 微米厚的薄膜制成。使用冲模, 切出 4.8mm 直径的圆形样品, 卷曲到 DSC 铝盘中。调制式 DSC (MDSC) 以 $3^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的加热速率、约 1.0°C 的温度调制、60 秒的调制周期以及从 0°C 加热到 300°C 而运行。将热分析软件用于生成热流与温度和玻璃化转变温度 (T_g) 值的关系图线。

[0087] 下列材料用于以下实例中:

[0088] 第一材料:

[0089] “PLA4060”: 从明尼苏达州明尼通卡蔡琪沃克公司 (NatureWorks, Minnetonka, MN) 商购获得的无定形聚乳酸。

[0090] “PLA4032”: 从蔡琪沃克公司 (NatureWorks) 商购获得的结晶聚乳酸。

[0091] 第二材料:

[0092] 根据以下说明制备的 75 摩尔 % 乳酸和 25 摩尔 % 乙醇酸 (OLGA) 的低聚共聚物: 将大约 106.2g 乳酸水溶液 (从伊利诺伊州迪凯特 ADM 公司 (ADM, Decatur, IL) 商购获得) 和 37.6g 乙醇酸 (从特拉华州威尔明顿杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE) 商购获得) 加入 250ml 反应器中。在 55°C 的温度和 50mmHg 的真空下将大约 24g 水蒸馏出。之后, 将批料温度升至 125°C , 然后将反应保持在这些条件下 4 小时。将氮气通入混合物中, 抽出样品用 0.5N 的氢氧化钾 (KOH) 甲醇溶液滴定。当达到 350g/ 当量的滴定值时, 停止反应, 从反应器中取出 OLGA 材料。

[0093] 比较例 A:

[0094] 使用具有 3 个温度区的单螺杆挤出机 (以商品名 “Intelli-Torque 型” 从新泽西州南哈肯萨克 C. W. Brabender 公司 (C. W. Brabender, South Hackensack, NJ) 商购获得) 制备了非降解膜。将 6 英寸 (15.24cm) 的平片膜模头 (以商品名 “Ultraflex-40” 从威斯康辛州奇珀瓦福尔斯挤出模头公司 (Extrusion Die Inc. Chippewa Falls, WI) 商购获得) 安装到挤出机上。将之前在 41°C (105°F) 的干燥温度和真空 (约 100mmHg-500mmHg (13.32Pa-66.7Pa)) 下过夜干燥的 PLA4060 粒料喂入单螺杆挤出机, 将模头和挤出机加热到约 149°C (300°F)。设置 0.127mm (5 密耳) 的模隙, 模铸了厚度为 0.025mm (1 密耳) 的膜。单螺杆挤出机的旋转速度为 90rpm, 扭矩为 46%。

[0095] 比较例 B:

[0096] 除了将 PLA4032 用于替代 PLA4060 外, 如比较例 1 中所述制备了非降解膜。将 PLA4032 的粒料在 77°C (170°F) 下过夜干燥, 然后喂入单螺杆挤出机。

[0097] 下表 1 汇总了比较例 1 和 2 的工艺条件。

[0098] 表 1. 比较例 A 和 B 的工艺条件。

实例	挤出机 (rpm)	挤出机扭 矩(%)	温度($^\circ\text{C}$)				
			区 1	区 2	区 3	适配器	模头
[0099] 比较例 A	90	46	165	171	182	193	193
比较例 B	90	45	196	204	204	204	204

[0100] 实例 1:

[0101] 通过共混第一和第二材料制备可降解母料。将 PLA4060 和 OLGA 的

粒料在 25mm 双螺杆挤出机(以商品名“Ultraglide”从德国汉诺威贝尔斯托夫公司 (Berstorff, Hannover, Germany) 商购获得) 中以 80/20 的重量比混合。在共混第一和第二材料前, 将 PLA4060 在 41 °C (105 °F) 的干燥温度和真空 (100mmHg-500mmHg (13.3Pa-66.7Pa)) 下过夜干燥。将双螺杆挤出机加热到约 150 °C, 通过冷水拉制材料的熔融股线, 并切成圆柱形粒料。将粒料在真空 (13.3 至 66.7Pa) 和 41 °C 下过夜干燥。

[0102] 除了挤出机扭矩为 36% 外, 如比较例 1 中所述, 通过将可降解母料的粒料喂入单螺杆挤出机而模铸可降解膜。

[0103] 表 2. 实例 1 的组成和工艺条件。

实例	挤出机 (rpm)	挤出机扭矩 (%)	温度(°C)				
			区 1	区 2	区 3	适配器	区 1
实例 1	90	36	138	143	149	149	149

[0105] 实例 2-4 :

[0106] 以下描述用于实例 2 至 4 : 如实例 1 中所述, 通过共混第一和第二材料制备了可降解母料。然后如比较例 1 中所述, 通过将可降解母料的粒料与 PLA4060 的粒料在单螺杆挤出机中混合而制备可降解膜。下表 3 显示了实例 2-4 的组成和工艺条件。

[0107] 表 3. 实例 2-4 的组成和工艺条件。

实例	母料/PLA 4060 重量比	挤出机 (rpm)	挤出机扭 矩(%)	温度(°C)				
				区 1	区 2	区 3	适配器	区 1
实例 2	75/25	90	31	149	154	160	165	165
实例 3	50/50	90	33	154	160	165	177	177
实例 4	25/75	90	40	160	165	171	185	185

[0109] 实例 5-8

[0110] 以下描述用于实例 5 至 8 : 除了将 PLA4032 用作第一材料外, 如实例 1 中所述, 通过将第一和第二材料共混制备了可降解母料。将 PLA4032 在 77 °C (170 °F) 下过夜干燥, 然后与第二材料 (OLGA) 配混。将可降解母料的粒料在真空和 77 °C 下过夜干燥。然后, 如比较例 1 中所述, 通过将母料的粒料与 PLA4032 的粒料混合进单螺杆挤出机而制备可降解膜。下表 4 显示了实例 5-8 的组成和工艺条件。

[0111] 表 4. 实例 5-8 的组成和工艺条件。

实例	母料/PLA 4032 重量比	挤出机 (rpm)	挤出机扭 矩(%)	温度(°C)				
				区 1	区 2	区 3	适配器	区 1
[0112] 实例 5	25/75	90	37	188	193	196	199	199
实例 6	50/50	90	40	171	177	182	182	182
实例 7	75/25	90	37	154	160	165	165	165
实例 8	100/0	90	33	154	160	165	165	165

[0113] 基于第一和第二材料的总量,比较例 A 和 B 以及实例 1-8 的汇总见下表 5。

[0114] 表 5. 比较例 A 和 B 以及实例 1-8 的汇总。

[0115]

实例	PLA	PLA/OLGA 重量比
比较例 A	PLA4060	100
比较例 B	PLA4032	100
实例 1	PLA4060	80/20
实例 2	PLA4060	85/15
实例 3	PLA4060	90/10
实例 4	PLA4060	95/5
实例 5	PLA4032	95/5
实例 6	PLA4032	90/10
实例 7	PLA4032	85/15
实例 8	PLA4032	80/20

[0116] 提交如比较例 A 和 B 中所述制备的非降解膜的样品以及如实例 1-8 中所述制备的可降解膜的样品进行如上所述结晶共混物的 DMA 测试、T_g 以及熔化热 ($\Delta H_{\text{结晶}}$) 测量。拉伸弹性模量 (55°C)、tan δ 峰、T_g 和熔化热的结果在下表 6 中报告。

[0117] 表 6. 比较例 A 和 B 以及实例 1-8 的拉伸弹性模量、tan δ 峰、T_g 和熔化热。

[0118]

实例	55°C 下的拉伸弹性模量 (Pa)	tan δ 峰 (°C)	T _g (°C)	$\Delta H_{\text{结晶}}$ (J/g)
比较例 A	2.92E+09	66	58.2	-
比较例 B	2.34E+08	70	60.5	39.4

实例 1	2.10E+06	43	39.0	-
实例 2	1.38E+05	52	43.8	-
实例 3	1.04E+05	56	47.9	-
实例 4	2.67E+09	60	50.3	-
实例 5	6.94E+08	63	52.3	37.7
实例 6	1.17E+08	60	48.9	38.2
实例 7	1.26E+05	54	43.7	38.0
实例 8	6.72E+04	51	38.9	37.6

[0119] 在 38°C (100 °F) 下七天后测量了如比较例 A 和 B 以及实例 1-8 中所述制备的膜的降解速率。向单独的容器中加入重约 1.0 克的膜和 100 克的去离子 (DI) 水。将容器置于测试温度设为约 38°C 的对流烘箱中七天。之后,将水从容器中排出,将膜在 65°C 过夜干燥(约 16 小时)。将膜从烘箱中取出,并让其在室内环境条件下冷却,再称重。然后计算重量损失百分比,并在下表 7 中报告。

[0120] 表 7. 38°C 下的重量损失百分比。

[0121]

实例	38°C 下的重量损失百分比 (%)
比较例 A	3.85
比较例 B	-0.48
实例 1	9.74
实例 2	9.20
实例 3	8.33
实例 4	5.91
实例 5	6.41
实例 6	7.73
实例 7	7.48
实例 8	9.38

[0122] 单独的 PLA4060 和 PLA4032 均未产生在 38°C 下七天后降解程度达至少 5% 的可降

解膜。根据本发明的可降解膜的降解程度明显高于比较例 A 和 B 的降解程度。

[0123] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。