



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898325 B

(45) 授权公告日 2013.03.06

(21) 申请号 200480038413.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.12.17

C08L 67/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 67/02 (2006.01)

60/531,599 2003.12.22 US

C08L 67/04 (2006.01)

60/531,723 2003.12.22 US

11/005,266 2004.12.06 US

11/005,587 2004.12.06 US

(56) 对比文件

US 6573340 B1, 2003.06.03, 说明书第3栏第6至7段, 第7栏第6段至第8栏第3段, 第10栏第2段, 第18栏第4至5段第19栏第5段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.22

审查员 张金毅

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/042433 2004.12.17

(87) PCT申请的公布数据

W02005/063881 EN 2005.07.14

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 W·R·哈尔 C·M·坦纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 范赤 邹雪梅

权利要求书 5 页 说明书 29 页

(54) 发明名称

具有提高的切口冲击强度的聚合物共混物

(57) 摘要

本发明涉及可生物降解的聚合物的共混物, 其包含:(A) 大约70%到大约80%重量的至少一种柔性可生物降解的聚合物(A), 其玻璃化转变温度为低于大约0℃, (B) 大约30%到大约20%重量的至少一种刚性可生物降解的聚合物(B), 其玻璃化转变温度高于大约10℃; 所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量; 其中, 所述聚合物共混物按照ASTMD256的切口伊佐德冲击强度为至少7.5ft-lbs/in。

1. 一种包括聚合物共混物的注射模塑制品,该聚合物共混物包含:

(A) 60%到小于80%重量的至少一种柔性可生物降解的聚合物(A),其玻璃化转变温度为低于0℃;和

(B) 40%到20%重量的至少一种刚性可生物降解的聚合物(B),其玻璃化转变温度高于10℃;

所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;

其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

2. 权利要求1的注射模塑制品,其中的聚合物共混物包含:

(A) 至少一种所述可生物降解的聚合物(A),其 T_g 低于 -10℃;和

(B) 至少一种所述可生物降解的聚合物(B),其 T_g 高于 20℃。

3. 权利要求2的注射模塑制品,其中的聚合物共混物包含:

(A) 至少一种所述可生物降解的聚合物(A),其 T_g 低于 -20℃;和

(B) 至少一种所述可生物降解的聚合物(B),其 T_g 高于 30℃。

4. 权利要求3的注射模塑制品,其中的聚合物共混物包含:

(A) 至少一种所述可生物降解的聚合物(A),其 T_g 低于 -30℃;和

(B) 至少一种所述可生物降解的聚合物(B),其 T_g 高于 40℃。

5. 权利要求1的注射模塑制品,其中的聚合物共混物包含1%到50%重量的至少一种可生物降解的添加剂(C),所述百分比是基于聚合物共混物的总重量。

6. 权利要求1的注射模塑制品,其中所述聚合物(A)选自脂族-芳族聚酯、包含具有至少5个碳原子的重复单元的脂族聚酯、聚己内酯和琥珀酸酯-基脂族聚合物。

7. 权利要求1的注射模塑制品,其中所述聚合物(A)选自脂族-芳族聚酯、聚羟基戊酸酯、聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯、聚己内酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯和聚琥珀酸乙二醇酯。

8. 权利要求1的注射模塑制品,其中所述至少一种聚合物(A)是脂族-芳族聚酯。

9. 权利要求8的注射模塑制品,其中所述至少一种聚合物(A)是脂族-芳族共聚酯,其包含:

(1) 二酸残基,其包含1到65摩尔百分数的一种或多种芳族二羧酸残基;和99到35摩尔百分数的一种或多种非芳族二羧酸残基,该非芳族二羧酸残基选自包含4到14个碳原子的脂族二羧酸残基和包含5到15个碳原子的脂环族二羧酸残基;其中二酸残基的总摩尔百分数等于100摩尔百分数;和

(2) 二醇残基,所述二醇选自一种或多种包含2到8个碳原子的脂族二醇,包含2到8个碳原子的多亚烷基醚二醇,和包含4到12个碳原子的脂环族二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于100摩尔百分数。

10. 权利要求9的注射模塑制品,其中芳族二羧酸残基选自对苯二甲酸、间苯二甲酸或者其混合物的芳族二羧酸的残基。

11. 权利要求10的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含25到65摩尔百分数的对苯二甲酸残基。

12. 权利要求11的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含35到65摩尔百分

数的对苯二甲酸残基。

13. 权利要求 12 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40 到 60 摩尔百分数的对苯二甲酸残基。

14. 权利要求 9 的注射模塑制品,其中所述一种或多种非芳族二羧酸残基选自己二酸、戊二酸或者其混合物的二羧酸的残基。

15. 权利要求 14 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 75 到 35 摩尔百分数的一种或多种选自己二酸或者戊二酸的非芳族二羧酸的残基。

16. 权利要求 15 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 65 到 35 摩尔百分数的一种或多种选自己二酸或者戊二酸的非芳族二羧酸的残基。

17. 权利要求 16 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40 到 60 摩尔百分数的所述一种或多种选自己二酸或者戊二酸的非芳族二羧酸的残基。

18. 权利要求 9 的注射模塑制品,其中聚酯(A)的一种或多种二醇残基选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代二乙醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、三甘醇或者四甘醇的残基。

19. 权利要求 9 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二醇残基基本上由脂族二醇残基组成。

20. 权利要求 9 的注射模塑制品,其中所述二醇残基是选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇或者 1,4-环己烷二甲醇的二醇的残基。

21. 权利要求 20 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含一种或多种二醇的残基,所述二醇选自 1,4-丁二醇、乙二醇或者 1,4-环己烷二甲醇。

22. 权利要求 21 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二醇残基包括 1,4-丁二醇残基。

23. 权利要求 22 的注射模塑制品,其中二醇残基包含 80 到 100 摩尔百分数的 1,4-丁二醇残基,其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数。

24. 权利要求 9 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 25 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 75 到 35 摩尔百分数的非芳族二羧酸残基;和

(2) 二醇残基,其由脂族二醇残基组成。

25. 权利要求 24 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 25 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 75 到 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

(2) 二醇残基,其由 1,4-丁二醇残基组成。

26. 权利要求 25 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 35 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 65 到 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

(2) 二醇残基,其由 1,4- 丁二醇残基组成。

27. 权利要求 26 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 40 到 60 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 60 到 40 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

(2) 二醇残基,其由 1,4- 丁二醇残基组成。

28. 权利要求 1 的注射模塑制品,其中所述聚合物 (B) 选自聚酯酰胺、改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、基于聚乳酸的生化聚合物、聚羟基链烷酸酯、聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯和聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物。

29. 权利要求 28 的注射模塑制品,其中所述至少一种聚合物 (B) 是基于聚乳酸的生化聚合物。

30. 一种包含聚合物共混物的注射模塑制品,所述聚合物共混物包含:

(A) 60% 到小于 80% 重量的至少一种聚合物 (A),其玻璃化转变温度低于 0°C,其中所述聚合物 (A) 是脂族-芳族共聚酯,该共聚酯包含:

(1) 二酸残基,其包含 1 到 65 摩尔百分数的芳族二羧酸残基;和 99 到 35 摩尔百分数的非芳族二羧酸残基,该非芳族二羧酸残基选自包含 4 到 14 个碳原子的脂族二羧酸残基和包含 5 到 15 个碳原子的脂环族二羧酸残基;其中二酸残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数;和

(2) 二醇残基,所述二醇选自一种或多种包含 2 到 8 个碳原子的脂族二醇、包含 2 到 8 个碳原子的多亚烷基醚二醇和包含 4 到 12 个碳原子的脂环族二醇;

其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数;

(B) 30% 到 20% 重量的至少一种聚合物 (B),其玻璃化转变高于 10°C,其中所述聚合物 (B) 是基于聚乳酸的生化聚合物;

所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;和

其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

31. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中的聚合物共混物包含 1% 到 50% 重量的至少一种可生物降解的添加剂 (C),所述百分比是基于聚合物共混物的总重量。

32. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 25 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基。

33. 权利要求 32 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 35 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基。

34. 权利要求 33 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40 到 60 摩尔百分数的对苯二甲酸残基。

35. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述非芳族二羧酸残基是选自己二酸、戊二酸或者其混合物的二羧酸的残基。

36. 权利要求 35 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 75 到 35 摩尔百分数的非芳族二羧酸的残基,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸或者其混合物。

37. 权利要求 36 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 65 到 35 摩尔百分

数的非芳族二羧酸的残基,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸或者其混合物。

38. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯包含 40 到 60 摩尔百分数的非芳族二羧酸的残基,所述非芳族二羧酸选自己二酸、戊二酸或者其混合物。

39. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代乙二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、三甘醇或者四甘醇的二醇的残基。

40. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基基本上由脂族二醇残基组成。

41. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基是选自以下的二醇的残基:1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇或者 1,4-环己烷二甲醇。

42. 权利要求 41 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基是选自以下的二醇的残基:1,4-丁二醇、乙二醇或者 1,4-环己烷二甲醇。

43. 权利要求 42 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的一种或多种二醇残基包含 1,4-丁二醇残基。

44. 权利要求 43 的注射模塑制品,其中所述二醇残基包含 80 到 100 摩尔百分数的 1,4-丁二醇残基;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数。

45. 权利要求 44 的注射模塑制品,其中所述二醇残基包含 95 到 100 摩尔百分数的 1,4-丁二醇残基;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数。

46. 权利要求 30 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 25 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 75 到 35 摩尔百分数非芳族二羧酸残基;和

(2) 二醇残基,其由脂族二醇残基组成。

47. 权利要求 46 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 25 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 75 到 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

(2) 二醇残基,其由 1,4-丁二醇残基组成。

48. 权利要求 47 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 35 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基和 65 到 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

(2) 二醇残基,其由 1,4-丁二醇残基组成。

49. 权利要求 48 的注射模塑制品,其中所述脂族-芳族共聚酯的二酸和二醇残基基本上由以下物质组成:

(1) 40 到 60 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 60 到 40 摩尔百分数的己二酸残基、戊二

酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物 ;和

(2) 二醇残基,其由 1,4- 丁二醇残基组成。

50. 一种包含聚合物共混物的注射模塑制品,其中所述聚合物共混物包含 :

(A) 70%到小于 80%重量的至少一种聚合物 (A),其中所述聚合物 (A) 是脂族 - 芳族共聚酯,该共聚酯包含 :

(1) 二羧酸残基,其包含 35 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 65 到 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物 ;和

(2) 二醇残基,其由 1,4- 丁二醇残基组成 ;和

(B) 30%到 20%重量的至少一种聚合物 (B),其中所述聚合物 (B) 是基于聚乳酸的生化聚合物 ;

所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量 ;

其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

51. 权利要求 50 的注射模塑制品,其中所述脂族 - 芳族共聚酯包含 40 到 60 摩尔百分数的所述一种或多种非芳族二羧酸的残基,所述非芳族二羧酸选自己二酸或者戊二酸。

52. 权利要求 9、30 或者 50 的注射模塑制品,其中所述脂族 - 芳族共聚酯是支化的。

53. 权利要求 1、30 或者 50 的注射模塑制品,其中所述聚合物共混物包含增塑剂。

54. 权利要求 53 的注射模塑制品,其中所述增塑剂选自 :N- 乙基 -o, p- 甲苯磺酰胺、磷酸 2- 乙基己基二苯基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、含有 60%氯的氯化石蜡、含有 50%氯的氯化石蜡、琥珀酸二乙酯、马来酸二正丁酯、二 (2- 乙基己基) 马来酸酯、硬脂酸正丁基酯、乙酰基三乙基柠檬酸酯、柠檬酸三乙酯、三正丁基柠檬酸酯、乙酰基三正丁基柠檬酸酯、油酸甲酯、富马酸二丁酯、己二酸二异丁酯、壬二酸二甲酯、氧化的亚麻子油、甘油单油酸酯、甲基乙酰基蓖麻醇酸酯、正丁基乙酰基蓖麻醇酸酯、丙二醇蓖麻醇酸酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁基酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯或者甘油三乙酸酯。

具有提高的切口冲击强度的聚合物共混物

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及可生物降解的聚合物共混物。

[0002] 优选, 本发明涉及两种生化聚合物的共混物, 例如可生物降解的聚酯和聚酯酰胺, 以便生产具有提高的切口伊佐德冲击强度的共混物。可生物降解的聚合物共混物适合于大量应用。

背景技术

[0003] 可生物降解的材料由这样的组分组成, 它们借助于微生物催化的降解作用, 通过从聚合物尺寸减小到单体或者短链而在强度方面降低, 然后被微生物吸收。在含氧环境中, 这些单体或者短链最终氧化为 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物资源 (biomass)。在缺氧环境中, 所述单体或者短链最终被氧化为 CO_2 、 H_2O 、乙酸酯、甲烷和细胞生物资源。成功的生物降解要求在可生物降解材料和活性微生物群体或者由活性微生物群体产生的酶之间建立直接物理接触。可用于降解薄膜和本发明共混物的活性微生物群体通常可以从任何城市或者工业废水处理设备中获得, 其中流入液 (废水流) 含有高含量的纤维素材料。此外, 成功的生物降解要求满足某些最基本的物理和化学要求, 例如适合的 pH、温度、氧浓度、适当的营养素和水分含量。

[0004] 为了满足对生化聚合物的需要, 已经开发了大量新的生化聚合物, 它们在被废弃到环境中时显示生物降解性能。

[0005] 目前已知的生化聚合物具有独特的性能、益处和弱点。例如, 某些生化聚合物虽然是坚固的, 但是也是相当刚性的和脆性的。在柔韧的片材或者薄膜是所希望的时候, 例如对于用于制造要求良好的弯曲和折叠能力的包装、袋及其他包装材料, 这使得它们是差的选择物。对于其他生化聚合物, 据信不能从它们吹制薄膜。

[0006] 另一方面, 生化聚合物例如 PCL, 以及目前在市场上可得到的某些脂族芳族聚酯, 与以上讨论的更为刚性的生化聚合物相比要柔韧许多倍。然而, 它们具有相对低的熔点, 使得它们在重新加工和 / 或暴露于热时倾向于自身粘着。虽然易于吹制成薄膜, 但是这类薄膜难以在批量规模被加工, 因为它们在被卷到卷轴上时倾向于自身粘着, 而这些卷形物对于销售和运输到其他的场所和公司通常是需要的。为了防止这类薄膜的自粘作用 (或者“粘连”), 通常必需引入二氧化硅或者其他填料。与上述吹塑薄膜的例子所说明的情况类似, 较厚的部件的模塑、挤出和成型同样是极其困难的。

[0007] 对于注射模塑、挤出或者成型的部件, 另一个重要的指标是温度稳定性。“温度稳定性”是甚至当暴露于在运输或者贮存期间可能会遇到的提高或者降低的温度或者大的温度范围时, 保持希望的性能的能力。例如, 当被加热到大大高于室温时, 许多更柔韧的生化聚合物倾向于变软和变粘, 因此损害其保持希望的包装性能的能力。

[0008] 其他的聚合物在被冷却到大大低于冰点 (即 0°C) 时可能变成僵硬和脆性的。因此, 单纯的均聚物或者共聚物在大的温度范围之内可能本身不具有足够的稳定性。

[0009] 鉴于上述原因, 提供具有提高的切口伊佐德冲击强度的可生物降解的聚合物共混

物,该共混物可以容易地被注射模塑,或者成型为薄膜和片材,它们与现有生化聚合物相比具有提高的温度稳定性,这在本领域中将是一种进步。

发明内容

[0010] 本发明公开了特定的可生物降解的聚合物共混物组成范围,所述共混物具有提高的切口伊佐德冲击强度。这样的聚合物共混物可以被注射模塑,或者成型成薄膜和片材,它们可以被用于要求刚性、韧性和生物降解性的各种各样的应用。

[0011] 本发明的聚合物混合物包含:

[0012] (A) 大约 60% 到大约 80% 重量的至少一种柔性可生物降解的聚合物 (A),其玻璃化转变温度为低于大约 0°C ;和

[0013] (B) 大约 40% 到大约 20% 重量的至少一种刚性可生物降解的聚合物 (B),其玻璃化转变温度高于大约 10°C ;

[0014] 所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;

[0015] 其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

[0016] 在本发明另一个实施方案中,提供了聚合物共混物,其包含:

[0017] (A) 大约 60% 到大约 80% 重量的至少一种聚合物 (A),其玻璃化转变温度低于大约 0°C,其中所述聚合物 (A) 包含:

[0018] (1) 二酸残基,其包含大约 1 到 65 摩尔百分数的芳族二羧酸残基;和 99 到大约 35 摩尔百分数的非芳族二羧酸残基,该非芳族二羧酸残基选自包含大约 4 到 14 个碳原子的脂族二羧酸残基和包含大约 5 到 15 个碳原子的脂环族二羧酸残基;其中二酸残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数;和

[0019] (2) 二醇残基,其选自一种或多种包含大约 2 到 8 个碳原子的脂族二醇、包含大约 2 到 8 个碳原子的多亚烷基醚和包含大约 4 到 12 个碳原子的脂环族二醇;其中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔百分数;和

[0020] (B) 大约 40% 到大约 20% 重量的至少一种聚合物 (B),其中所述聚合物 (B) 是衍生自聚乳酸的生化聚合物;

[0021] 所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;

[0022] 其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

[0023] 在本发明的又一个实施方案中,提供了聚合物共混物,其包含:

[0024] (A) 大约 70% 到大约 80% 重量的至少一种聚合物 (A),其玻璃化转变温度低于大约 0°C,其中所述聚合物 (A) 基本上由以下物质组成:

[0025] (1) 芳族二羧酸残基,其包含大约 35 到 65 摩尔百分数的对苯二甲酸残基,和 65 到大约 35 摩尔百分数的己二酸残基、戊二酸残基或者己二酸残基和戊二酸残基的混合物;和

[0026] (2) 二醇残基,其由 1,4- 丁二醇组成;和

[0027] (B) 大约 30% 到大约 20% 重量的至少一种聚合物 (B),其中所述聚合物 (B) 是衍生自聚乳酸的生化聚合物;

[0028] 所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;

[0029] 其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

[0030] 对于所有描述的实施方案,聚合物共混物可以包含大约 1 到大约 50 重量%的可生物降解的添加剂,基于聚合物共混物的总重量。

[0031] 这些可生物降解的聚合物共混物提供了提高的切口伊佐德冲击强度,其可以被容易地成型为模塑、挤出或者成型的部件,它们与现有生化聚合物共混物相比在宽温度范围中具有升高的温度稳定性。

[0032] 详细说明

[0033] 本发明通过共混至少一种具有较高的劲度(刚性的)生化聚合物(以下还被称为“生化聚合物(B)”)与至少一种具有较高的柔性的生化聚合物(A)(以下还被称为“生化聚合物(A)”)而获得了上述改进。所述新颖的共混物在与单独的聚合物组分相比时具有提高的切口伊佐德冲击强度。此外,这类共混物优于常规的塑料,这些常规的塑料在被废弃时不能降解。

[0034] 除非另有陈述,在说明书和权利要求中使用的所有表达成分、性能例如分子量、反应条件等等的量的数字被理解为在所有情况下由术语“大约”修饰。因此,除非相反地指明,在下面说明书和所附权利要求中提出的数字参数是近似值,其可以根据本发明所要获得的希望的性能而变化。至少,每个数字参数应该至少按照报告的有效数字并且通过应用普通的舍入技术来解释。此外,在本说明书和权利要求中叙述的范围用来特别地包括整个范围,而不是仅仅端点。例如,叙述为 0 到 10 的范围是用来公开所有在 0 和 10 之间的整数,例如 1、2、3、4 等等,所有在 0 和 10 之间的分数,例如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等等,以及端点 0 和 10。此外,与化学取代基团有关的范围,例如“C1 到 C5 烃”,是用来特别地包括和公开 C1 和 C5 烃,以及 C2、C3 和 C4 烃。

[0035] 尽管阐述本发明的宽范围的数值范围和参数是近似值,但是在特定的实施例中提出的数值是被尽可能精密地报告的。然而,任何数值固有地包含某些必然地来自其相应的试验测定中所存在的标准偏差的误差。

[0036] 在此对于一个实施方案描述的任何重量百分数可以被组合地用于其他的实施方案。

[0037] 本发明的聚合物共混物通常包含以下实施方案以及在此描述的其它的实施方案:

[0038] (A) 大约 60%到大约 80%重量的至少一种柔性可生物降解的聚合物(A),其玻璃化转变温度为低于大约 0°C ;和

[0039] (B) 大约 40%到大约 20%重量的至少一种刚性可生物降解的聚合物(B),其玻璃化转变温度高于大约 10°C ;

[0040] 所述百分数是基于所述聚合物共混物的总重量;

[0041] 其中,所述聚合物共混物按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度为至少 7.5ft-lbs/in。

[0042] 为了满足对生化聚合物的需要,已经开发了大量新的生化聚合物,它们在被废弃到环境中时显示生物降解性能。这些中的某些是脂族-芳族共聚酯、聚酯酰胺、改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯、基于聚乳酸的聚合物、被称为聚羟基链烷酸酯(PHA)的聚合物,其包括

聚羟基丁酸酯 (PHB)、聚羟基戊酸酯 (PHV) 和聚羟基丁酸酯 - 羟基戊酸酯共聚物 (PHBV) 以及聚己内酯 (PCL)。

[0043] 本发明的聚合物共混物包含至少一种具有较高的劲度的生化聚合物和至少一种具有较高的柔性的生化聚合物。当以正确的比例被共混在一起时,可以从每种聚合物得出有益的性能,同时抵销或者消除每种聚合物在分别地用于模塑、挤出或者成型用于各种应用的部件时具有的不利性能。通过以某种比例将相对刚性聚合物与相对柔性聚合物共混,发明人已经发现共混物的切口伊佐德冲击强度超过在单独地使用时每种聚合物的所希望的性能。因此,显示出出乎意料的协同效应的令人惊奇的结果。

[0044] 可以具有一般地“柔性”特征的生化聚合物 (A) 包括玻璃化转变温度低于大约 0°C 的那些聚合物。在一个实施方案中,柔性生化聚合物 (A) 将具有低于大约 -10°C 的玻璃化转变温度。在本发明的其他实施方案中,所述柔性生化聚合物具有的玻璃化转变温度低于大约 -20°C,并且甚至更优选低于大约 -30°C。

[0045] 软的或者柔性生化聚合物 (A) 的例子包括,但是不局限于:脂族-芳族共聚酯(例如由 BASF 制造的那些和由 Eastman 化学公司过去制造的那些),包含具有至少 5 个碳原子的重复单元的脂族聚酯,例如聚羟基戊酸酯、聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物和聚己内酯(例如由 Daicel Chemical, Monsanto, Solvay 和 Union Carbide 制造的那些),以及琥珀酸酯基脂族聚合物,例如聚琥珀酸丁二醇酯 (PBS)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯 (PBSA) 和聚琥珀酸乙二醇酯 (PES) (例如由 Showa High Polymer 制造的那些)。

[0046] 正如在此使用的,术语“聚酯”试图包括“共聚酯”,并且被理解为是指通过一种或多种双官能羧酸与一种或多种双官能羟基化合物的缩聚制备的合成聚合物。通常所述双官能羧酸是二羧酸,并且所述双官能羟基化合物是二元醇,例如二醇和二酚。正如在此使用的,术语“残基”指任何通过包括相应单体的缩聚反应引入聚合物或者增塑剂的有机结构。正如在此使用的,术语“重复单元”指具有通过羰氧基基团键接的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,二羧酸残基可以衍生自二羧酸单体或者其相关的酰卤、酯、盐、酸酐或者其混合物。因此,正如在此使用的,术语二羧酸试图包括可用于与二醇缩聚制造高分子量聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或者其混合物。

[0047] 包含在本发明内的聚酯包含基本上相等摩尔比例的酸残基(100 摩尔%)和二醇残基(100 摩尔%),它们以基本上相等的比例反应,使得重复单元的总摩尔数等于 100 摩尔%。因此,在本公开中提供的摩尔百分数可以是基于酸残基的总摩尔数,二醇残基的总摩尔数,或者重复单元的总摩尔数。例如,基于总酸残基包含 30 摩尔%己二酸的共聚酯指所述共聚酯在总共 100 摩尔%酸残基中包含 30 摩尔%己二酸残基。因此,在每 100 摩尔的酸残基当中存在 30 摩尔的己二酸残基。在另一个例子中,基于总二醇残基包含 30 摩尔%的 1,6-己二醇的共聚酯指所述共聚酯在总共 100 摩尔%二醇残基中包含 30 摩尔% 1,6-己二醇。因此,在每 100 摩尔的二醇残基当中存在 30 摩尔的 1,6-己二醇残基。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,本发明的聚合物共混物包含构成本发明组分 (A) 的脂族-芳族共聚酯(在此被称为 AAPE),其包括在以下文献中描述的那些:美国专利 5,661,193、5,599,858、5,580,911 和 5,446,079,其中的公开在此引入作为参考。

[0049] 在一个实施方案中,可以用于制造本发明聚合物共混物的“柔性”聚合物包括由

BASF 制造并且以商品名 ECOFLEX 销售的脂族 - 芳族共聚酯。由 BASF 制造的脂族 - 芳族共聚酯包含衍生自 1,4- 丁二醇、己二酸和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 的统计的共聚酯。在某些情况下,二异氰酸酯被用作扩链剂。

[0050] 本发明的共聚酯组合物可以包含一种或多种 AAPE,其可以是线性、无规共聚酯或者支化和 / 或扩链共聚酯,其包含二醇残基,该二醇残基包含一种或多种被取代的或者未被取代的、直链或者支链的二醇的残基,该二醇选自包含 2 到大约 8 个碳原子的脂族二醇、包含 2 到 8 个碳原子的多亚烷基醚二醇,和包含大约 4 到大约 12 个碳原子的脂环族二醇。通常,被取代的二醇包含 1 到大约 4 个取代基,该取代基独立地选自卤素、C6-C10 芳基和 C1-C4 烷氧基。可以被使用的二醇的例子包括,但是不局限于,乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,3- 丙二醇、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、聚乙二醇、二甘醇、2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二醇、硫代二乙醇、1,3- 环己烷二甲醇、1,4- 环己烷二甲醇、2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、三甘醇和四甘醇。在一个实施方案中,脂族二醇是优选的。在另一个实施方案中,更优选的二醇包含一种或多种选自以下的二醇:1,4- 丁二醇;1,3- 丙二醇;乙二醇;1,6- 己二醇;二甘醇;和 1,4- 环己烷二甲醇。在又一个实施方案中,单独的或者混合的 1,4- 丁二醇、乙二醇和 1,4- 环己烷二甲醇是优选的,但不是要求的。

[0051] AAPE 还包含二酸残基,该二酸残基包含基于酸残基的总摩尔数为大约 35 到大约 99 摩尔%、优选大约 35 到大约 75 摩尔%、更优选大约 35 到大约 65 摩尔%、并且甚至更优选大约 40 到大约 60 摩尔%的一种或多种被取代的或者未被取代的、直链或者支链的、非芳族二羧酸的残基,该非芳族二羧酸选自包含 2 到大约 12 个碳原子的脂族二羧酸和包含大约 5 到大约 10 个碳原子的脂环族二羧酸。被取代的非芳族二羧酸通常包含 1 到大约 4 个取代基,其选自卤素、C6-C10 芳基和 C1-C4 烷氧基。脂族和脂环族二羧酸的非限制性例子包括丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2- 二甲基戊二酸、辛二酸、1,3- 环戊烷二羧酸、1,4- 环己烷二羧酸、1,3- 环己烷二羧酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸和 2,5- 降冰片烷二羧酸。除非芳族二羧酸之外,AAPE 包含基于酸残基的总摩尔数为大约 1 到大约 65 摩尔%、优选大约 25 到大约 65 摩尔%、更优选大约 35 到大约 65 摩尔%、并且甚至更优选大约 60 到大约 40 摩尔%的一种或多种被取代的或者未被取代的包含 6 到大约 10 个碳原子的芳族二羧酸的残基。在使用被取代的芳族二羧酸的情况下,它们通常包含 1 到大约 4 个取代基,其选自卤素、C6-C10 芳基和 C1-C4 烷氧基。可以用于本发明 AAPE 中的芳族二羧酸的非限制性例子是对苯二甲酸、间苯二甲酸、5- 磺基间苯二甲酸盐和 2,6- 萘二甲酸。在另一个实施方案中,AAPE 包含二醇残基,该二醇残基包含以下的一种或多种残基:1,4- 丁二醇;1,3- 丙二醇;乙二醇;1,6- 己二醇;二甘醇;或者 1,4- 环己烷二甲醇;和二酸残基,该二酸残基包含:(i) 基于酸残基的总摩尔数大约 35 到大约 99 摩尔%、优选大约 35 到大约 75 摩尔%、更优选大约 35 到大约 65 摩尔%、并且甚至更优选大约 40 到大约 60 摩尔%的一种或多种非芳族二羧酸的残基,该非芳族二羧酸选自戊二酸、二甘醇酸、琥珀酸、1,4- 环己烷二羧酸和己二酸(优选戊二酸和己二酸,单独地或者混合地);(ii) 基于酸残基的总摩尔数大约 5 到大约 65 摩尔%、优选大约 25 到大约 65 摩尔%、更优选大约 35 到大约 65 摩尔%、并且甚至更优选大约 60 到大约 40 摩尔%的一种或多种芳族二羧酸残基,其选自对苯二甲酸和间苯二甲酸。更优选,非芳族二羧酸可以包括己二酸,并且芳族二羧酸

可以包括对苯二甲酸。在一个实施方案中,二醇将包含大约 95 到大约 100 摩尔%、优选 100 摩尔%的 1,4- 丁二醇。

[0052] 在一个实施方案中,优选的是 AAPE 包含对苯二甲酸,其量为大约 25 到大约 65 摩尔%、优选大约 35 到大约 65 摩尔%、并且甚至更优选大约 40 到大约 60 摩尔%。此外,优选的是 AAPE 包含己二酸,其量为大约 75 到大约 35 摩尔%、优选大约 65 到大约 35 摩尔%、并且甚至更优选大约 60 到大约 40 摩尔%。

[0053] 对于本发明的 AAPE,其他优选的组合物是从以下二醇和二羧酸(或者其形成共聚酯的同等物例如二酯)以以下的摩尔百分数(基于 100 摩尔百分数的二酸组分和 100 摩尔百分数的二醇组分)制备的那些:

[0054] (1) 戊二酸(大约 30 到大约 75%);对苯二甲酸(大约 25 到大约 70%);1,4- 丁二醇(大约 90 到 100%);和改性二醇(0 到大约 10%);

[0055] (2) 琥珀酸(大约 30 到大约 95%);对苯二甲酸(大约 5 到大约 70%);1,4- 丁二醇(大约 90 到 100%);和改性二醇(0 到大约 10%);和

[0056] (3) 己二酸(大约 30 到大约 75%);对苯二甲酸(大约 25 到大约 70%);1,4- 丁二醇(大约 90 到 100%);和改性二醇(0 到大约 10%)。

[0057] 在一个实施方案中,一种或多种改性二醇选自 1,4- 环己烷二甲醇、三甘醇、聚乙二醇和新戊二醇。某些 AAPE 可以是直链、支链或者扩链的共聚酯,其包含大约 50 到大约 60 摩尔百分数己二酸残基、大约 40 到大约 50 摩尔百分数对苯二甲酸残基和至少 95 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基。更优选,己二酸残基的存在量为大约 55 到大约 60 摩尔百分数,对苯二甲酸残基的存在量为大约 40 到大约 45 摩尔百分数,和 1,4- 丁二醇残基的存在量为大约 95 到 100 摩尔百分数。这类组合物近来可以商标 **Eastar Bio®** 共聚酯购自 Eastman 化学公司, Kingsport, TN。

[0058] 此外,优选的 AAPE 的特定的例子包括聚(四亚甲基戊二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含:(a) 50 摩尔百分数戊二酸残基,50 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基,(b) 60 摩尔百分数戊二酸残基,40 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基,或者(c) 40 摩尔百分数戊二酸残基,60 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基;聚(四亚甲基琥珀酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含(a) 85 摩尔百分数琥珀酸残基,15 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基,或者(b) 70 摩尔百分数琥珀酸残基,30 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基;聚(亚乙基琥珀酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含 70 摩尔百分数琥珀酸残基,30 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数乙二醇残基;和聚(四亚甲基己二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含(a) 85 摩尔百分数己二酸残基,15 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基,或者(b) 55 摩尔百分数己二酸残基,45 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 100 摩尔百分数 1,4- 丁二醇残基。

[0059] AAPE 优选包含大约 10 到大约 1,000 个重复单元,并且优选大约 15 到大约 600 个重复单元。AAPE 还优选具有大约 0.4 到大约 2.0,更优选大约 0.7 到大约 1.4dL/g 的特性粘度,该特性粘度在 25°C 的温度下使用 0.5 克共聚酯在 100ml 的 60/40 重量苯酚/四氯乙烷中的溶液浓度来测量。

[0060] 此外,“柔性”(A) 聚合物优选具有的浓度为可生物降解的聚合物共混物的大约

60%到大约 80%重量,并且在另一个实施方案中,刚性聚合物 (B) 优选具有的浓度基于聚合物共混物总重量为大约 70 到大约 80%重量。

[0061] 任何生化聚合物,包括但是不限于 AAPE,可以任选地包含支化剂残基。在一个实施方案中,支化剂的重量百分数范围为大约 0 到大约 2 重量(本发明中重量%指重量%),优选大约 0.1 到大约 1 重量%,并且最优选大约 0.1 到大约 0.5 重量%,基于 AAPE 总重量。支化剂优选具有的重均分子量为大约 50 到大约 5000,更优选大约 92 到大约 3000,和官能度为大约 3 到大约 6。例如,支化剂可以是具有 3 到 6 个羟基的多元醇、具有 3 或者 4 个羧基基团(或者形成酯的相当的基团)的多元羧酸或者具有总共 3 到 6 个羟基和羧基基团的羟基酸的酯化的残基。

[0062] 可以用作支化剂的代表性的低分子量多元醇包括甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨糖醇、1,1,4,4-四(羟甲基)环己烷、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯和二季戊四醇。较高分子量多元醇(MW400-3000)的特定支化剂例子是通过具有 2 到 3 个碳的环氧烷、例如环氧乙烷和环氧丙烷与多元醇引发剂缩合得到的三醇。可以用作支化剂的代表性的多羧酸包括苯连三酸、苯偏三酸(1,2,4-苯三羧酸)和酸酐、苯均三酸(1,3,5-苯三羧酸)、苯均四酸和酸酐、苯四羧酸、二苯甲酮四羧酸、1,1,2,2-乙烷四羧酸、1,1,2-乙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸和 1,2,3,4-环戊烷四羧酸。虽然可以以本身形式使用所述酸,优选它们以其低级烷基酯或者其环酐(在可以形成环酐的情况下)的形式使用。作为支化剂的代表性的羟基酸包括苹果酸、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸、粘酸、三羟基戊二酸、4-羧基邻苯二甲酸酐、羟基间苯二甲酸和 4-(β -羟乙基)邻苯二甲酸。这样的羟基酸包含 3 个或以上的羟基和羧基基团的混合物。特别优选的支化剂包括苯偏三酸、苯均三酸、季戊四醇、三羟甲基丙烷和 1,2,4-丁三醇。

[0063] 本发明的脂族-芳族聚酯还可以包含一种或多种含离子的单体,以提高其熔体粘度。优选的是含离子的单体选自磺基间苯二甲酸盐或者其衍生物。这类单体的典型实例是钠磺基间苯二甲酸或者钠磺基间苯二甲酸二甲酯。含离子的单体的优选的浓度范围为大约 0.3 到大约 5.0 摩尔%、更优选大约 0.3 到大约 2.0 摩尔%,基于酸残基的总摩尔数。

[0064] 本发明的支化 AAPE 的一个例子是聚(四亚甲基己二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含 100 摩尔百分数 1,4-丁二醇残基,43 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 57 摩尔百分数己二酸残基,并且用大约 0.5 重量百分数季戊四醇支化。这种 AAPE 可以通过己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、季戊四醇和 1,4-丁二醇的酯交换和缩聚生产。AAPE 可以通过本领域中已知的任何常规方法制备,例如在真空下,在最初作为钛四异丙醇盐存在的 100ppm 的 Ti 存在下,在 190°C 下加热单体 1 小时,200°C 下 2 小时,210°C 下 1 小时,然后在 250°C 下 1.5 小时。

[0065] 支化 AAPE 的另一个例子是聚(四亚甲基己二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),其包含 100 摩尔百分数 1,4-丁二醇残基,43 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 57 摩尔百分数己二酸残基,并且用 0.3 重量百分数苯均四酸二酐支化。这种 AAPE 通过线性的聚(四亚甲基己二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯)与苯均四酸二酐使用挤出机的反应挤出生产。

[0066] 本发明的 AAPE 还可以包含 0 到大约 5 重量%,并且在一个实施方案中,0.1 到 5 重量%的一种或多种增链剂,基于组合物的总重量。示例性的增链剂是二乙烯基醚,例如在 U.S. 专利 5,817,721 中公开的那些,或者二异氰酸酯,例如在 U.S. 专利 6,303,677 中公

开的那些。代表性的二乙烯基醚是 1,4- 丁二醇二乙烯基醚、1,5- 己二醇二乙烯基醚和 1,4- 环己烷二甲醇二乙烯基醚。

[0067] 代表性的二异氰酸酯是甲苯 2,4- 二异氰酸酯、甲苯 2,6- 二异氰酸酯、2,4'- 二苯甲烷二异氰酸酯、亚萘基 -1,5- 二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双 (2- 异氰酸根合环己烷)。优选的二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。重量百分数范围优选为大约 0.3 到大约 3.5 重量%，基于 AAPE 总重量，并且最优选大约 0.5 到大约 2.5 重量%。原则上还可以使用三官能异氰酸酯化合物，其可以包含异氰脲酸酯和 / 或联二脲基团，官能度为不小于三，或者用三或者多异氰酸酯部分地替换所述二异氰酸酯化合物。

[0068] 本发明的 AAPE 易于从适当的二羧酸、酯、酸酐或者盐、适当的二醇或者二醇混合物以及任何支化剂，使用典型的缩聚反应条件制备。它们可以通过连续的、半连续的和间歇的操作方法生产，并且可以利用各种反应器类型。适合的反应器类型的例子包括，但是不局限于，搅拌槽、连续搅拌槽、浆液、管状、擦膜、降膜或者挤出反应器。正如在此使用的，术语“连续的”指其中以连续的方式引入反应物和取出产品的工艺。“连续的”其指所述工艺的操作是基本上或者完全连续的，与“间歇”工艺相反。“连续的”不以任何方式指阻止正常的工艺连续性的中断，例如由于启动、反应器维护或者计划关闭周期而正常中断。正如在此使用的，术语“间歇”工艺指其中所有反应物被加入反应器，然后按照预定的反应过程进行加工，其间不将原料进料到反应器中或者从反应器中除去。术语“半连续式”指其中某些反应物在工艺开始时加料，而剩余的反应物在反应进行时连续地进料。可选择地，半连续过程还可以包括类似于间歇法的工艺，其中所有反应物在工艺开始时加入，除了一种或多种的产品在反应进行时连续地除去。出于经济考虑和为了生产优良的颜色的聚合物，所述工艺有利地作为连续过程操作，因为如果允许在高温下在反应器中停留太长时间，共聚酯的外观可能变坏。

[0069] 本发明的 AAPE 通过本领域的技术人员已知的过程制备，这样的过程描述在例如 U. S. 专利 2,012,267 中。这类反应通常在 150℃ 到 300℃ 的温度下在缩聚催化剂存在下进行，所述催化剂例如是烷氧基钛化合物、碱金属氢氧化物和醇化物、有机羧酸盐、烷基锡化合物、金属氧化物等等。所述催化剂基于反应物的总重量通常以 10 到 1000ppm 的量使用。

[0070] 二醇和二羧酸的反应可以使用常规的共聚酯聚合条件进行。例如，当通过酯交换反应制备共聚酯时，即从二羧酸组分的酯形式开始，反应过程可以包括两个步骤。在第一步中，二醇组分和二羧酸组分例如对苯二甲酸二甲酯在升高的温度（通常大约 150℃ 到大约 250℃）下、在大约 0.0kPa 表压到大约 414kPa 表压（60 磅 / 平方英寸，“psig”）的压力下反应大约 0.5 到大约 8 小时。优选，酯交换反应温度范围为大约 180℃ 到大约 230℃，时间为大约 1 到大约 4 小时，而优选的压力范围为大约 103kPa 表压（15psig）到大约 276kPa 表压（40psig）。其后，在更高的温度下和在降低的压力下被加热，以形成 AAPE，消除二醇，所述二醇在这些条件下易于挥发和从体系中除去。该第二步骤，或者缩聚步骤，在更高的真空和温度下继续，温度一般为大约 230℃ 到大约 350℃，优选大约 250℃ 到大约 310℃，最优选大约 260℃ 到大约 290℃，时间为大约 0.1 到大约 6 小时，或者优选大约 0.2 到大约 2 小时，直到获得具有希望的聚合度（如通过特性粘度测定的）的聚合物。缩聚步骤可以在降低的压力下进行，压力范围为大约 53kPa（400 托）到大约 0.013kPa（0.1 托）。在两个步骤中使

用搅拌或者适当的条件,以保证充分的传热和反应混合物的表面更新。两个步骤的反应速率通过适当的催化剂提高,例如四氯化钛、双醋酸锰、氧化锑、二丁基锡双醋酸盐、氯化锌或者其混合物。还可以使用三级制造程序,特别是当混合的酸和酯的单体进料被使用时,这类似于 U. S. 专利 5,290,631 中的描述。例如,典型的脂族-芳族共聚酯,包含 30 摩尔百分数对苯二甲酸残基的聚(四亚甲基戊二酸酯-共聚-对苯二甲酸酯),可以通过以下过程制备:首先在 200°C 下将戊二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇加热 1 小时,然后在 245°C 下、在真空下、在 100ppm 最初作为钛四异丙醇盐存在的 Ti 存在下加热 0.9 小时。

[0071] 为了保证二醇组分和二羧酸组分通过酯交换反应的反应趋于完成,有时对于一摩尔二羧酸组分希望使用大约 1.05 到大约 2.5 摩尔的二醇组分。然而,本领域技术人员将理解,二醇组分与二羧酸组分的比通常由其中发生所述反应过程的反应器的设计决定。

[0072] 在通过直接酯化制备共聚酯中,即从二羧酸组分的酸形式开始,聚酯通过二羧酸或者二羧酸混合物与二醇组分或者二醇组分混合物以及支化单体组分反应来生产。反应在大约 7kPa 表压 (1psig) 到大约 1379kPa 表压 (200psig)、优选低于 689kPa (100psig) 的压力下进行,以生产具有大约 1.4 到大约 10 的平均聚合度的低分子量共聚酯产品。直接酯化反应期间使用的温度通常为大约 180°C 到大约 280°C、更优选大约 220°C 到大约 270°C。这种低分子量聚合物可以通过缩聚反应被聚合。目前以名称 ECOFLEX 由 BASF 销售的聚合物具有 -33°C 的玻璃化转变温度,以及 105 到 -115°C 的熔化范围。

[0073] 聚己内酯 (PCL) 也是可用于本发明的可生物降解的软脂族聚酯,聚合物 (A),其具有相对低的熔点和很低的玻璃化转变温度。其如此得名是因为通过 ϵ -己内酯聚合形成。PCL 的玻璃化转变温度使 -60°C,熔点仅仅为 60°C。因此,PCL 及其他相似的具有低熔点的脂族聚酯难以通过传统方法例如薄膜吹制和吹塑进行加工。由 PCL 制造的薄膜在挤压出来时是粘性的并且在 130°C 时具有低的熔体强度。此外,这种聚合物的慢结晶引起性能随时间改变。共混 PCL 与其他的聚合物改善了 PCL 的加工性能。一种普通的 PCL 是由 Union Carbide 制造的 TONE。PCL 的其他制造商包括 Daicel Chemical, Ltd. 和 Solvay。

[0074] ϵ -己内酯是七元环状化合物,其特征是具有反应性。断裂通常在羰基基团处发生。 ϵ -己内酯通常由环己酮通过过氧化反应工艺制造。PCL 是通过聚合 ϵ -己内酯制造的聚酯。较高分子量的 PCL 可以在各种各样的催化剂影响下制备,例如烷基铝,有机金属组合物,例如族 Ia、IIa、IIb 或者 IIIa 金属烷基化合物,格利雅试剂,族 II 金属二烷基化合物,钙或者其他金属的氮化物或者烷基氮化物,碱土金属 hexamoniates 的反应产品,碱性氧化物和乙腈,铝三烷氧基化物,碱土铝或者硼氢化物,碱金属或者碱土金属氢化物或者单独的碱金属。PCL 通常通过用脂族二醇 (HO-R-OH) 引发来制备,该二醇形成末端基团。

[0075] 另一种可以用于制造本发明聚合物共混物的“柔性”脂族聚酯,聚合物 (A),是聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物 (PHBV),其使用微生物-诱导的发酵制造。一种这类 PHBV 共聚酯由 Monsanto 公司制造,并且具有大约 0°C 的玻璃化转变温度和大约 170°C 的熔点。

[0076] 在制造 PHBV 的发酵过程中,单一的细菌种将谷物和马铃薯原料转化成聚羟基丁酸酯和羟基戊酸酯组分的共聚物。通过控制原料,两种聚合物链段的比例可以变化,以制造不同级别的材料。所有级别都是抗湿的,但是仍然是可生物降解的。世界上 PHBV 的生产者是 Monsanto,产品为 BIOPOL,和 METABOLIX,产品是各种品级的聚羟基-链烷酸酯 (PHAs)。

[0077] 另一类别的“柔性”脂族聚酯,聚合物 (A),是基于重复琥珀酸酯单元,例如聚琥珀

酸丁二醇酯 (PBS)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯 (PBSA) 和聚琥珀酸乙二醇酯 (PES)。这些琥珀酸酯基脂族聚酯的每种由 ShowaHigh Polymer, Ltd. 制造并且以商品名 BIONELLE 销售。PBS (Bionolle1001) 具有 -30°C 的玻璃化转变温度和 114°C 的熔点。PBSA (Bionolle3001) 具有 -35°C 的玻璃化转变温度和 95°C 的熔点。PES (Bionolle 6000) 具有 -4°C 的玻璃化转变温度和 102°C 的熔点。

[0078] 琥珀酸酯基脂族聚酯的应用目标包括薄膜、片材、长丝、泡沫-模塑制品和泡沫-膨胀产品。琥珀酸酯基脂族聚酯在堆肥、潮湿的土壤、具有活性污泥的水和海水中是可生物降解的。PBSA 在堆肥环境中迅速地降解, 因此其类似于纤维素, 而 PBS 降解不太迅速并且在生物降解方面类似于报纸。

[0079] 琥珀酸酯基脂族聚酯按照制备具有高分子量和有用的物理性能的琥珀酸酯基脂族聚酯的专利两步工艺制造。在第一步中, 由二醇和脂族二羧酸制造羟基-封端的脂族聚酯预聚合物。该聚合由钛催化剂催化, 例如四异丙基钛酸酯、四异丙氧基钛、二丁氧基二乙酰乙酰氧基钛或者四丁基钛酸酯。在第二步中, 通过二异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 与聚酯预聚合物反应制造高分子量聚酯。某些制造商制造 PBS 是通过首先在缩合反应中反应 1,4-丁二醇与琥珀酸形成预聚合物, 然后反应预聚合物与作为增链剂的 MDI 来进行的。

[0080] PBSA 共聚物通过首先缩合 1,4-丁二醇、琥珀酸和己二酸形成预聚合物, 然后反应所述预聚合物与作为增链剂的 HMDI 来制造。

[0081] PES 均聚物通过反应乙二醇和琥珀酸, 并且使用 HMDI 或者二苯甲烷二异氰酸酯作为增链剂来制备。

[0082] 通常, 那些可以具有一般地“刚性”或者较少的柔性的特征的生化聚合物 (B) 包括具有高于大约 10°C 的玻璃化转变温度的那些聚合物。刚性的生化聚合物 (B) 具有的玻璃化转变温度高于大约 20°C 。在本发明其他的实施方案中, 刚性的生化聚合物 (B) 具有的玻璃化转变温度高于大约 30°C , 并且最优选高于 40°C 。

[0083] 此外, “刚性的” (B) 聚合物通常与聚合物 (A) 相比是更结晶的。刚性聚合物 (B) 优选具有的浓度为可生物降解的聚合物共混物的大约 40% 到大约 20% 重量、优选大约 30% 到大约 20% 重量, 基于聚合物共混物的总重量。

[0084] 刚性生化聚合物 (B) 的例子包括, 但是不局限于: 聚酯酰胺 (例如由 Bayer 制造的那些), 改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 例如由 DuPont 制造的那些, 基于聚乳酸 (PLA) 的生化聚合物 (例如由 Cargill-Dow Polymers 和 Dianippon Ink 制造的那些), 基于聚乳酸的三元共聚物, 聚羟基乙酸, 聚碳酸亚烷基酯 (例如由 PAC Polymers 制造的聚碳酸亚乙基酯), 聚羟基链烷酸酯 (PHA), 聚羟基丁酸酯 (PHB), 聚羟基戊酸酯 (PHV), 聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物 (PHBV)。本发明范围内的生化聚合物 (B) 优选是合成的聚酯或者聚酯酰胺。

[0085] 在一个实施方案中, 可以用于制造本发明的聚合物共混物的刚性聚合物包括聚乳酸 (PLA)。PLA 是坚固的热塑性材料, 其可以被注射模塑、挤出、热成型或者用作纺丝或者熔体-喷射纤维来生产非织造的商品。这些乳酸聚合物 ($M_n = 50,000-110,000$) 是坚固的热塑性塑料, 其可以被制造成有用的产品, 所述产品可以被普通的土壤细菌破坏。PLA 的潜在的应用包括用于包装 (食品和饮料纸盒) 的纸张涂层, 用于方便食品的泡沫塑料, 可微波加

热的容器,及其他消费产品例如一次性尿布或者庭院垃圾袋。PLA 可以是均聚物,或者其可以与乙交酯、内酯或者其他的单体共聚合。PLA 基聚合物的一个特别有吸引力的特征是它们衍生自可再生的农产品。

[0086] 因为乳酸难以在工业规模上在单一的步骤中直接聚合成高分子聚合物,大多数的公司使用两步工艺。乳酸首先通过除去水被低聚成具有低于 3000 的分子量的线型分子链。然后将低聚物解聚成丙交酯,其是由两个缩合的乳酸分子组成的环状二聚物。将该六元环纯化,并且进行开环聚合,产生具有 50,000-110,000 的分子量的聚乳酸。

[0087] 因为乳酸具有 α -对称碳原子,其以几种同分异构形式存在。大多数通常商业销售的乳酸包含相等部分的 L-(+)-乳酸和 D-(-)-乳酸,并且因此是非旋光性的,没有旋光力。外消旋混合物被称为 DL-乳酸。

[0088] 聚乳酸通常具有大约 59°C 的玻璃化转变温度和大约 178°C 的熔点。其具有低的伸长并且是相当硬的。

[0089] 另一种可以在本发明聚合物共混物中使用的刚性的聚合物 (B) 被称为 CPLA,其是 PLA 的衍生物,并且由 Dianippon Ink 销售。销售的 CPLA 有两种类型,并且被称为“CPLA 刚性”和“CPLA 柔性”,根据本文定义的术语,两者都是“刚性的”聚合物。CPLA 硬具有 60°C 的玻璃化转变温度,而 CPLA 软具有 51°C 的玻璃化转变温度。

[0090] Bayer 公司制造的聚酯酰胺以名称 BAK 销售。BAK 的一种形式是从己二酸、1,4-丁二醇和 6-氨基己酸制备。BAK1095,聚酯酰胺,Mn 为 22,700 和 Mw 为 69,700,并且包含芳族组分,具有 125°C 的熔点。BAK2195 的熔点为 175°C。虽然 BAK1095 和 BAK2195 的玻璃化转变温度难以测量,因为可以通过共混 BAK 与软的聚合物来获得改进的性能,在此意义上 BAK 看来似乎具有刚性的聚合物的性质,因此发明人相信 BAK 聚合物的玻璃化转变温度实质上为至少大约 10°C。

[0091] 可以在本发明聚合物共混物中使用的另一种刚性的聚合物 (B) 包括一系列由 DuPont 制造并且以商品名 BIOMAX 销售的改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 聚酯。DuPont 的改性的 PET 聚合物更详细地描述在以下文献中:Tietz 的 U. S. 5,053,482, Gallagher 等的 U. S. 5,097,004,Tietz 的 U. S. 5,097,005,Gallagher 等的 U. S. 5,171,308,Gallagher 等的 U. S. 5,219,646,和 Romesser 等的 U. S. 5,295,985。为了公开可以用于制造本发明的聚合物共混物的适合的“刚性的”聚合物,在此特别地将上述专利引为参考。

[0092] 通常, DuPont 的改性的 PET 聚合物可以被认为具有这样的特征:包含交替的对苯二甲酸酯和脂族成分单元,所述脂族成分包括统计分布的两种或多种不同的衍生自两种或多种不同的二醇的脂族单元,例如乙二醇、二甘醇、三环氧乙烷 (triethylene oxide)、聚乙二醇、低级烷烃二醇,其可以是支链的和无支链的,以及上述的衍生物。脂族单元的一部分还可以衍生自脂族二酸,例如己二酸。此外,在重复的对苯二甲酸酯单元内,小百分比的亚苯基基团是磺化物并且用碱金属或者碱土金属碱中和。改性的 PET 聚合物的脂族部分以及统计上显著量的磺化的对苯二甲酸酯单元两者是 BIOMAX 聚合物具有生物降解性的主要原因。

[0093] 某些 BIOMAX 品级的聚合物的熔点为 200-208°C 并且玻璃化转变温度为 40-60°C。BIOMAX 6926 是一种这样的品级。其是相对坚固的和刚性的聚合物,并且当与较软的聚合物共混时,产生适合于包装纸及其他包装材料的优良的片材和薄膜。

[0094] Mitsui Chemicals Inc. 制造一种三元共聚物,其包括衍生自已经被缩合在一起的聚丙交酯、聚乙交酯和聚己内酯的单元。因此,这种聚合物是脂族聚合物,并且可以表征为 PLA/PGA/PCL 三元共聚物。三个品级的这种聚合物是可利用的: H100J、S100 和 T100。已经分析了 H100J 品级 PLA/PGA/PCL 三元共聚物,其具有 74°C 的玻璃化转变温度和 173°C 的熔点。

[0095] FAC Polymers Inc. 制造聚碳酸亚乙基酯 (PEC),其玻璃化转变温度范围为 10 到 28°C。对制造本发明的聚合物共混物来说,PEC 是刚性的聚合物。

[0096] 聚合物 (A) 和聚合物 (B) 两者可以具有大约 0.2 到大约 3.0 分升/克特性粘度,所述特性粘度在 25°C 的温度下对 0.5 克样品在 100 毫升 60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液测量。

[0097] 本发明还可以包含 0.25 到 10 重量%的量的相容剂。虽然可以使用本领域中已知的任何相容剂,本发明的一个实施方案包含的相容剂是与聚乳酸可溶混的聚丙烯酸酯。在另一个实施方案中,相容剂包括甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0098] 在本发明的范围内,还可以包含各种天然的聚合物和其衍生物,例如衍生自淀粉、纤维素、其他的聚糖和蛋白质的聚合物和衍生物。在本发明的范围内,还可以引入无机填料以便降低自粘作用,降低成本,和提高聚合物共混物的弹性模量(杨氏模量)。此外,可以使用各种各样的增塑剂,以便提供希望的软化和伸长性能。

[0099] 共聚酯组合物还可以包含含磷阻燃剂,虽然阻燃剂的存在对于本发明而言不是关键的。阻燃剂可以包括各种各样的本领域中众所周知的磷化合物,例如磷、亚磷酸酯、phosphinites、亚磷酸酯、次膦酸盐、膦酸酯、氧化膦和磷酸酯。

[0100] 含磷阻燃剂的例子包括磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三月桂基酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、间苯二酚双(磷酸二苯酯)、磷酸三苄基酯、磷酸苯基乙基酯、硫羰基磷酸三甲基酯、硫羰基磷酸苯基乙基酯、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二乙基酯、戊基膦酸二乙基酯、甲基膦酸二月桂基酯、甲基膦酸二苯基酯、甲基膦酸二苄基酯、甲苯基膦酸二苯基酯、甲苯基膦酸二甲基酯、甲基硫羰基膦酸二甲基酯、二苯基次膦酸苯基酯、二苯基次膦酸苄基酯、二苯基次膦酸甲基酯、氧化三甲基膦、氧化三苯基膦、氧化三苄基膦、氧化 4-甲基二苯基膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三苄酯、亚磷酸苯基二乙基酯、亚磷酸苯基二甲基酯、亚磷酸苄基二甲基酯、二甲基甲基亚膦酸酯、二乙基戊基亚膦酸酯、二苯基甲基亚膦酸酯、二苄基甲基亚膦酸酯、二甲基甲苯基亚膦酸酯、甲基二甲基 phosphinite、甲基二乙基 phosphinite、苯基二苯基 phosphinite、甲基二苯基 phosphinite、苄基二苯基 phosphinite、三苯基膦、三苄基膦和甲基二苯基膦。

[0101] 在描述可用于本发明的含磷阻燃剂时,术语“含磷酸”包括无机酸,例如磷酸,具有直接的碳-磷键的酸,例如膦酸和次膦酸,以及部分酯化的含磷酸,其包含至少一个剩余的未酯化的酸基,例如磷酸的一和二酯等等。可以用于本发明的典型的含磷酸包括,但是不局限于:二苄基磷酸、二丁基磷酸、二(2-乙基己基)磷酸、二苯基磷酸、甲基苯基磷酸、苯基苄基磷酸、己基膦酸、苯膦酸、甲苯基膦酸、苄基膦酸、2-苄乙基膦酸、甲基己基次膦酸、二苯基次膦酸、苯基萘基次膦酸、二苄基次膦酸、甲基苯基次膦酸、苯基亚膦酸、甲苯基亚膦酸、苄

基亚磷酸、丁基磷酸、2-乙基己基磷酸、苯基磷酸、甲苯基磷酸、苄基磷酸、苯基亚磷酸、甲苯基亚磷酸、苄基亚磷酸、二苯基亚磷酸、苯基苄基亚磷酸、二苄基亚磷酸、甲基苯基亚磷酸、苯基苯基磷酸、甲苯基甲基磷酸、乙基苄基磷酸、甲基乙基亚磷酸、甲基苯基亚磷酸、和苯基苯基亚磷酸。阻燃剂通常包括一种或多种磷酸的单酯、二酯或者三酯。在另一个例子中，阻燃剂包括间苯二酚双(磷酸二苯酯)，在此缩写为“RDP”。

[0102] 阻燃剂可以基于共聚酯组合物的总重量为大约 5 重量%到大约 40 重量%的浓度加入所述聚合物共混物。阻燃剂水平的其他实施方案是大约 7 重量%到大约 35 重量%、大约 10 重量%到大约 30 重量%和大约 10 重量%到大约 25 重量%。本发明的阻燃剂共聚酯组合物通常在 UL94 燃烧试验中给出 V2 或者更大的级别。此外，我们的阻燃剂共聚酯组合物通常在 Federal Motor Vehicle Safety Standard 302(通常被称为 FMVSS 302)中给出 0 的燃烧速率。

[0103] 氧化稳定剂也可以被包含在本发明的聚合物共混物内，以防止熔融或者半熔融材料在辊子上加工期间发生氧化降解。这样的稳定剂包括酯，例如硫代二丙酸二硬脂酯或者硫代二丙酸二月桂酯；酚类稳定剂例如**IRGANOX®** 1010，可. 得自 Ciba-Geigy AG，**ETHANOX®** 330，可得自 Ethyl 公司，和丁基化羟基甲苯；和含磷稳定剂例如**Irgafos®**，可得自 Ciba-Geigy AG 和**WESTON®**；可得自 GE Specialty Chemicals 的稳定剂。这些稳定剂可以单独使用或者混合使用。

[0104] 此外，根据需要，所述聚合物共混物可以包含染料、颜料和加工助剂，例如填料、消光剂、防粘连剂、抗静电剂、发泡剂、切短纤维、玻璃、冲击改性剂、炭黑、滑石、TiO₂ 等等。可以加入着色剂，有时被称为调色剂，以为共聚酯和最终使用的产品提供希望的中性的色彩和 / 或明亮度。优选，共聚酯组合物还可以包含 0 到大约 30 重量%的一种或多种加工助剂，以改变组合物的表面性质和 / 或提高流动性。加工助剂的代表性的例子包括碳酸钙、滑石、粘土、TiO₂、NH₄Cl、二氧化硅、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。在本发明的共聚酯组合物内加工助剂量的其他例子是大约 5 到大约 25 重量%和大约 10 到大约 20 重量%。优选，加工助剂还是生物降解促进剂，也就是说，加工助剂提高或者促进在环境中的生物降解速度。在本发明的范围内，已经发现，还可以改变堆肥环境的 pH 的加工助剂，例如碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙、氧化钡、氢氧化钡、硅酸钠、磷酸钙、氧化镁等等，还可以加速生物降解过程。对于本发明，优选的加工助剂是碳酸钙。

[0105] 优选的是本发明的聚合物共混物所具有的按照 ASTM D256 的切口伊佐德冲击强度，在 0℃或者 23℃下，为至少 7.5ft-lbs/in。

[0106] 本发明的聚合物 (A) 和 (B) 是可生物降解的，并且还可以包含可生物降解的添加剂，以提高其在环境中崩解和生物降解性。共聚酯组合物可以包含大约 1 到大约 50 重量%的可生物降解的添加剂。可生物降解添加剂的含量的其他实例是大约 5 到大约 25 重量%和大约 10 到大约 20 重量%。这样的添加剂的一种作用是提高共聚酯组合物的生物降解性和补偿由高浓度的各种添加剂导致的降低的生物降解性。

[0107] 可以包含在本发明共聚酯组合物内的可生物降解添加剂的代表性的实例包括微晶纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯、聚乙烯醇、热塑性淀粉或者其他的碳水化合物，或者其混合物。优选，可生物降解添加剂是热塑性淀粉。热塑性淀粉是已经经过挤压蒸煮以提供瓦解的晶体结构被糊化的淀粉。正如在此使用的，热塑性淀粉试图包括“变性淀

粉”以及“糊化淀粉”，例如在 Bastioli C., 降解性高分子, 1995, Chapman & Hall : 伦敦, 第 112-137 页中描述的。糊化是指淀粉颗粒被充分地溶胀和分散, 使得它们在水中形成均匀粘稠的分散体。糊化通过任何已知的过程进行, 例如在水或者水溶液存在下在大约 60°C 的温度下加热。已知强碱的存在能促进这一过程。热塑性淀粉可以从任何改性淀粉制备, 这些改性淀粉来自谷粒或者根茎作物, 例如玉米、小麦、大米、马铃薯和木薯, 从淀粉的直链淀粉和支链淀粉组分制备, 从改性淀粉产品制备, 例如部分解聚的淀粉和衍生淀粉, 以及从淀粉接枝共聚物制备。热塑性淀粉可购自 National Starch Company。

[0108] 共聚酯组合物的各种组分, 例如阻燃剂、剥离添加剂、其他加工助剂和调色剂, 可以在分批、半连续或者连续过程中共混。小规模批料可以容易地在本领域技术人员众所周知的任何高强度混合设备中制备, 例如密炼机, 然后进行压延或者其他的热处理。所述组分也可以在适当的溶剂中在溶液中共混。熔融共混方法包括在足以至少部分地熔融所述共聚酯的温度下将共聚酯、添加剂和任何附加的非聚合的组分共混。可以将共混物冷却和制粒, 用于进一步的应用, 或者可以从这种熔融共混物直接加工所述熔融共混物, 形成例如薄膜或者片材或者模塑制品。正如在此使用的, 术语“熔体”包括, 但是不局限于, 仅仅软化的 AAPE。对于在聚合物领域中通常已知的熔体混合方法, 参考“聚合物的混合和配混”(I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor 编辑, Carl Hanser Verlag 出版社, 1994, 纽约, N.Y.)。当着色的产品(例如片材、模塑制品或者薄膜)是希望的时, 可以在二醇和二羧酸反应期间将颜料或者着色剂包括在共聚酯组合物中, 或者它们可以与预先形成的共聚酯熔融共混。引入着色剂的优选的方法是使用具有热稳定的有机着色化合物的着色剂, 该着色化合物具有反应性基团, 使得着色剂被共聚合和引入共聚酯中, 以改进其色彩。例如, 具有反应性的羟基和 / 或羧基基团的着色剂例如染料, 包括但不限于, 蓝色和红色取代蒽醌, 可以被共聚合到聚合物链中。当染料被用作着色剂时, 它们可以在酯交换或者直接酯化反应之后加入共聚酯反应过程。

[0109] 本发明的聚合物组合物包含与在此描述的聚合物结合的增塑剂。增塑剂的存在对提高得到的薄膜或者片材或者模塑物件的柔性和良好的机械性能是有用的。增塑剂还有助于降低聚酯的加工温度。增塑剂通常包含一个或多个芳族环。优选的增塑剂可溶于聚酯, 如在 160°C 或者以下的温度下将 5- 密耳 (. 127 毫米) 厚的聚酯薄膜溶解得到透明溶液所显示的。更优选, 增塑剂可溶于聚酯, 如在 150°C 或者以下的温度下将 5- 密耳 (. 127 毫米) 厚的聚酯薄膜溶解得到透明溶液所显示的。增塑剂在聚酯中的溶解度可以按照以下测定:

[0110] 1. 在小瓶中放入 1/2 英寸部分的标准参比薄膜, 其厚度为 5 密耳 (. 127mm), 并且大约等于小瓶的宽度。

[0111] 2. 将增塑剂加入小瓶, 直到薄膜被完全覆盖。

[0112] 3. 将小瓶与薄膜和增塑剂一起放在架子上, 在一小时之后进行观察, 并且在 4 小时之后再次观察。记录薄膜和液体的外观。

[0113] 4. 在环境观察之后, 将小瓶放在加热器中, 并且将温度保持恒定在 75°C 一小时, 并且观察薄膜和液体的外观。

[0114] 5. 对于以下每一种温度 (°C) 重复步骤 4: 100、140、150 和 160。

[0115] 潜在地可用于本发明的增塑剂的实例如下:

[0116] 表 A- 增塑剂

[0117]

己二酸衍生物
己二酸二辛酯
二 (2- 乙基己基己二酸酯)
二 (正庚基, 正壬基) 己二酸酯
己二酸二异丁酯
己二酸二异癸酯

[0118]

己二酸二壬酯
二 (十三烷基) 己二酸酯
壬二酸衍生物
二 (2- 乙基己基壬二酸酯)
壬二酸二异癸基酯
壬二酸二异辛基酯
壬二酸二甲酯
壬二酸二正己酯
苯甲酸衍生物
二苯甲酸二甘醇酯 (DEGDB)
二苯甲酸二丙二醇酯
二苯甲酸丙二醇酯
二苯甲酸聚乙二醇 200 酯
二苯甲酸新戊二醇酯
柠檬酸衍生物
乙酰基柠檬酸三正丁基酯
乙酰柠檬酸三乙酯

柠檬酸三正丁基酯
柠檬酸三乙酯
二聚酸衍生物
双(2-羟乙基二聚酸酯)
环氧衍生物
环氧化亚麻子油
环氧化豆油
2-乙基己基环氧树脂酸酯
富马酸衍生物
富马酸二丁酯
甘油衍生物
甘油三苯甲酸酯
甘油三乙酸酯

[0119]

甘油二乙酸酯单月桂酸酯
异丁酸酯衍生物
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯
Texanol 二异丁酸酯
间苯二甲酸衍生物
间苯二甲酸二甲酯
间苯二甲酸二苯酯
邻苯二甲酸二正丁基酯
月桂酸衍生物
月桂酸甲酯

亚油酸衍生物
亚油酸甲酯, 75%
马来酸衍生物
马来酸二 (2- 乙基己基) 酯
马来酸二正丁酯
偏苯三酸酯
偏苯三酸三辛基酯
偏苯三酸三异癸基酯
偏苯三酸三 (正辛基正 - 癸基) 酯
偏苯三酸三异壬基酯
肉豆蔻酸衍生物
肉豆蔻酸异丙酯
油酸衍生物
油酸丁酯
甘油单油酸酯
甘油三油酸酯
油酸甲酯
油酸正丙酯
四氢糠基油酸酯

[0120]

棕榈酸衍生物
棕榈酸异丙酯
棕榈酸甲酯
石蜡衍生物

氯化石蜡,41%氯
氯化石蜡,50%氯
氯化石蜡,60%氯
氯化石蜡,70%氯
磷酸衍生物
磷酸 2- 乙基己基二苯基酯
磷酸异癸基二苯基酯
磷酸叔丁基苯基二苯基酯
间苯二酚双 (磷酸二苯酯) (RDP)
100% RDP
75% RDP,25% DEGDB(重量) 共混物
50% RDP,50% DEGDB(重量) 共混物
25% RDP,75% DEGDB(重量) 共混物
磷酸三丁氧基乙基酯
磷酸三丁酯
磷酸三甲苯酯
磷酸三苯酯
邻苯二甲酸衍生物
邻苯二甲酸丁基苯基酯
邻苯二甲酸 Texanol 苯基酯
邻苯二甲酸丁辛酯
邻苯二甲酸二辛酯
邻苯二甲酸二环己酯
邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯

[0121]

邻苯二甲酸二乙酯
邻苯二甲酸二己基酯
邻苯二甲酸二异丁酯
邻苯二甲酸二异癸酯
邻苯二甲酸二异庚酯
邻苯二甲酸二异壬酯
邻苯二甲酸二异辛酯
邻苯二甲酸二甲酯
邻苯二甲酸双十三烷酯
邻苯二甲酸双十一酯
蓖麻醇酸衍生物
蓖麻醇酸丁基酯
甘油三（乙酰基）蓖麻醇酸酯
甲基乙酰基蓖麻醇酸酯
甲基蓖麻醇酸酯
正丁基乙酰基蓖麻醇酸酯
丙二醇蓖麻醇酸酯
癸二酸衍生物
癸二酸二丁酯
癸二酸二（2-乙基己基）酯
癸二酸二甲酯
硬脂酸衍生物
单硬脂酸乙二醇酯

单硬脂酸甘油酯
异硬脂酸异丙基酯
硬脂酸甲酯
硬脂酸正丁基酯
单硬脂酸丙二醇酯
琥珀酸衍生物
琥珀酸二乙酯

[0122]

磺酸衍生物
N- 乙基 o, p- 甲苯磺酰胺
o, p- 甲苯磺酰胺

[0123] 增塑剂的溶解度还可以使用溶解度参数测定进行预测,如 Michael M. Coleman, John E. Graf, 和 Paul C. Painter 描述的,在其书“聚合物共混物的特定的相互作用和溶混性”中,溶解度值被给予试验中的各种增塑剂。可以给予 EASTAR™ BIO 的溶解度值为 $10.17(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。Coleman 及其他人对试验数据的评价,与每种增塑剂的溶解度值进行对比,建议如果溶剂 / 增塑剂处于为聚合物提供的值加或减 $2(\text{cal/cc})^{1/2}$,则溶剂 / 增塑剂将是与聚合物在某种水平上相容的。此外,增塑剂溶解度值与 AAPE 共聚酯的越接近,其将是越相容的。然而,溶解度参数不是绝对的,因为当两个分子相遇时有许多力相互作用,特别地,增塑剂 / 溶剂与聚合物的大分子相比是极其小的,并且简单地存在某些物质,它们不是纯粹的指出的材料。例如,在二苯甲酸二丙二醇酯情况下,商业上制备的材料可能包含各种含量的二丙二醇单苯甲酸酯、丙二醇二苯甲酸酯和其单苯甲酸酯,并且具有存在多个聚丙二醇基团的可能性。

[0124] 与以上所述相似的试验描述于 J. Kern Sears 和 Joseph R Darby 的“增塑剂技术”中,由 Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York 出版,1982,第 136-137 页。在该试验中,将聚合物颗粒放在一滴增塑剂中,所述增塑剂处于加热的显微镜载物台上。如果聚合物消失,则其被溶液化。增塑剂也可以按照其溶解度参数分类。增塑剂的溶解度参数,或者内聚能密度的平方根,可以通过 Coleman 等,聚合物 31,1187(1990) 中描述的方法计算。最优选的增塑剂具有在大约 8.17 到 $12.17(\text{cal/cc})^{1/2}$ 范围内的溶解度参数 (δ)。通常理解,增塑剂的溶解度参数应该在聚酯的溶解度参数的 2.0 单位之内,优选小于聚酯溶解度参数的 1.5 单位,并且更优选小于聚酯溶解度参数的 1.0 单位。

[0125] 按照本发明,可以使用的增塑剂的实例是酯,其包含:(i) 酸残基,其包括一种或多种以下物质的残基:邻苯二甲酸、己二酸、苯偏三酸、苯甲酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、丁酸、戊二酸、柠檬酸或者磷酸;和(ii) 醇残基,其包括一种或多种以下物质的残基:

包含最多大约 20 个碳原子的脂族、脂环族或者芳族醇。此外,增塑剂的醇残基的非限制性实例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、硬脂醇、月桂醇、苯酚、苯甲醇、氢醌、儿茶酚、间苯二酚、乙二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇和二甘醇。增塑剂还可以包括一种或多种苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、磷酸酯或者间苯二甲酸酯。

[0126] 在一个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡 (60% 氯)、氯化石蜡 (50% 氯)、琥珀酸二乙酯、马来酸二正丁酯、二 (2-乙基己基) 马来酸酯、正丁基硬脂酸酯、乙酰三乙基柠檬酸酯、柠檬酸三乙酯、三正丁基柠檬酸酯、乙酰基三正丁基柠檬酸酯、油酸甲酯、富马酸二丁酯、己二酸二异丁酯、壬二酸二甲酯、环氧化亚麻子油、甘油单油酸酯、甲基乙酰基蓖麻酸酯、正丁基乙酰基蓖麻酸酯、丙二醇蓖麻酸酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁基酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯或者甘油三乙酸酯。

[0127] 在第二个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡 (60% 氯)、氯化石蜡 (50% 氯)、琥珀酸二乙酯、马来酸二正丁酯、二 (2-乙基己基) 马来酸酯、硬脂酸正丁基酯、乙酰基三乙基柠檬酸酯、柠檬酸三乙酯、三正丁基柠檬酸酯、壬二酸二甲酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁基酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯或者甘油三乙酸酯。

[0128] 在第三个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡 (60% 氯)、氯化石蜡 (50% 氯)、琥珀酸二乙酯、马来酸二正丁酯、正丁基硬脂酸酯、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁基酯、邻苯二甲酸二异丁酯或者邻苯二甲酸丁基苄基酯。

[0129] 在第四个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三丁酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、氯化石蜡 (60% 氯)、聚乙二醇 200 二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁基酯或者邻苯二甲酸丁基苄基酯。

[0130] 在第五个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸三甲苯酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯或者邻苯二甲酸丁基苄基酯。

[0131] 在第六个实施方案中,优选的增塑剂选自 N-乙基-o,p-甲苯磺酰胺、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯或者邻苯二甲酸二甲酯。

[0132] 在第七个实施方案中,二苯甲酸二甘醇酯是优选的增塑剂。

[0133] 正如在此关于本发明的 AAPE、聚合物 (A) 和 (B)、聚合物共混物、薄膜和片材、阻燃剂和添加剂所使用的,术语“可生物降解的”指本发明的聚酯组合物、薄膜、和片材在环境影响下在适当的和可论证的时间长度中被降解,如例如由 ASTM 标准方法, D6340-98 定义的,

该标准方法的题目为“测定放射性标记的塑料材料在含水或者堆肥环境中的曝气生物降解的标准试验方法”。本发明的 AAPE、聚合物 (A) 和 (B)、薄膜和片材、阻燃剂和添加剂还可以是“可生物崩解的”，这是指这些材料在堆肥环境中易于破碎，如由 DIN 方法 54900 确定的。AAPE、组合物、薄膜和片材最初在环境中在热、水、空气、微生物及其他因素的作用下在分子量方面降低。分子量这种降低导致物理性能（薄膜强度）损失，并且常常导致薄膜破裂。一旦 AAPE 的分子量足够低，单体和低聚物则被微生物吸收。在含氧环境中，这些单体或者低聚物最终被氧化为 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物资源。在缺氧环境中，单体或者低聚物最终被氧化为 CO_2 、 H_2 、乙酸酯、甲烷和细胞生物资源。成功的生物降解要求在可生物降解材料和活性微生物群体或者由活性微生物群体产生的酶之间建立直接物理接触。可用于降解本发明的薄膜、共聚酯和共聚酯组合物的活性的微生物群体可以一般地从任何城市或者工业废水处理设备或者堆肥设备中获得。此外，成功的生物降解要求满足某些最基本的物理和化学要求，例如适合的 pH、温度、氧浓度、适当的营养素和水分含量。

[0134] 堆肥可以被定义为微生物降解和固体有机废物向土壤中的转化。堆肥堆的一个关键的特征是它们是自动加热的；热量是有机物质的新陈代谢分解的自然的副产物。取决于堆的大小，或者其隔热的能力，所述热量可以被截留并且引起内部温度升高。堆肥堆内有效的降解取决于微生物群体的自然增长或者延续。最初，堆肥的微生物群体由喜中温生物种（最佳的生长温度在 20 到 45℃ 之间）占优势。

[0135] 所述过程开始时，固有的喜中温微生物群落发生增殖，并且有机物质发生代谢。这导致产生大量代谢热，其将堆内温度提高到大约 55–65℃。较高的温度起到选择的压力的作用，其一方面有利于喜温生物（最佳的生长介于 45–60℃ 之间），而另一方面抑制中温生物。

[0136] 虽然温度特征本质上常常是周期的，在喜中温生物和喜温生物之间交替，但是城市堆肥设备努力将其操作温度控制在 55–60℃ 之间，以便获得最佳的降解速率。城市堆肥单元还通常是需氧过程，其为微生物新陈代谢的需要提供足够的氧，从而加速生物降解速率。

[0137] 为了提供希望的性能，可以将大量任选的组分包括在本发明可生物降解的聚合物共混物内。这些包括，但是不局限于，增塑剂、阻燃剂、填料、天然聚合物和非生物降解的聚合物。

[0138] 可以任选地加入填料，其目的有很多，包括但不局限于：提高杨氏模量，和降低成本以及降低加工期间聚合物共混物“粘连”或者自身粘着的倾向。在本发明范围内，填料通常分为三个类别或者种类：(1) 无机颗粒填料，(2) 纤维和 (3) 有机填料。

[0139] 术语“颗粒”或者“粒状填料”应该被广泛地解释为包括具有任何各种不同的形状和纵横比的填料粒子。通常，“颗粒”是纵横比（即长度与厚度的比）小于大约 10 : 1 的固体。纵横比高于大约 10 : 1 的固体可以更好地被理解为“纤维”，正如在下文中将被定义和讨论的。

[0140] 事实上，可以将任何已知的填料，无论惰性的或者反应性的，引入所述可生物降解的聚合物共混物。通常，加入无机填料将倾向于大大地降低得到的聚合物共混物的成本。如果使用相对小量的无机填料，对最终组合物的强度的影响被最小化，而加入相对大量的无机填料将倾向于最大化这种影响。当加入无机填料将倾向于减损关键的物理参数时，例如拉伸强度或者柔性，为了降低得到的组合物的成本，应该仅仅加入这样的量的填料，使得仍能保持足够的由预定应用所要求的机械性能。然而，当加入无机填料将改进一种或多种对

于给定的应用所希望的物理性能时,例如劲度、压缩强度,可能希望使加入的填料的量最大化,以便提供这种希望的性能,同时还大大地降低成本。

[0141] 可以包括在可生物降解的聚合物共混物内的有用的无机填料的实例包括以下不同的材料,如砂子、砂砾、碎石、矾土、花岗岩、石灰石、砂岩、玻璃珠、气凝胶、干凝胶、云母、粘土、氧化铝、二氧化硅、高岭土、微球体、空心玻璃珠、多孔陶瓷球、石膏二水合物、不溶性盐、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、铝酸钙、碳酸镁、二氧化钛、滑石、陶瓷材料、凝硬性材料、盐、锆化合物、硬硅钙石(结晶的硅酸钙凝胶)、重量轻的膨胀粘土、珍珠岩、蛭石、水合的或者未水合的水硬水泥颗粒、浮石、沸石、剥落岩石、矿石、矿物质及其他地质材料。可以将各种各样的其他的无机填料加入所述聚合物共混物,包括以下材料,例如:金属和金属合金(例如不锈钢、铁和铜)、球或者中空的球状材料(例如玻璃、聚合物和金属)、锉屑、小球、薄片和粉末(例如微粒硅)。

[0142] 无机填料的粒子尺寸或者粒子尺寸范围将取决于薄膜、片材或者要由所述聚合物共混物制成的其他制品的壁厚。通常,壁厚越大,容许的粒子尺寸越大。在大多数情况下,优选的是在对于给定的应用可接受的粒子尺寸范围内,使粒子尺寸最大化,以便降低成本和减小无机填料的比表面积。对于希望具有相当的柔性、拉伸强度和耐弯曲性的薄膜(例如塑料袋),无机填料的粒子尺寸优选小于薄膜壁厚的大约10%。例如,对于具有40微米厚度的吹塑薄膜,优选的是无机填料粒子的粒子尺寸为大约4微米或者以下。

[0143] 加入聚合物共混物中的颗粒状填料的量取决于各种因素,包括其他加入的组分的量和种类,以及填料粒子本身的比表面积和/或堆积密度。因此,本发明聚合物共混物内的颗粒状填料的浓度可以处于宽的范围,从占聚合物共混物的低到大约5%体积到高达大约90%体积。因为各种无机填料的密度与可以被使用的相比存在差别,在有些情况下以重量百分数而不是体积百分数来表达无机填料的浓度可能是更正确的。鉴于此,无机填料组分可以以占聚合物共混物低至5%重量到高达95%重量的宽范围存在。

[0144] 当由于被制造的制品的要求的性能指标需要热塑性相的性能占优势时,无机填料优选以占聚合物共混物大约5%到大约50%体积的量加入。另一方面,如果希望制造高度无机物填充的体系,无机填料优选以大约50%到大约90%体积的量加入。

[0145] 由于这些不同的目的,真实优选的无机填料量可以在宽范围内变化。然而,一般地说,为了可观地降低得到的聚合物共混物的成本,无机填料组分优选的加入量高于聚合物共混物的大约15%重量,更优选高于大约25%重量,更特别地优选高于大约35%重量,并且最优选高于大约50%重量。然而,无机填料可以以任何量存在,例如占聚合物共混物高于大约3%重量,优选高于大约5%重量,并且更优选高于大约10%。

[0146] 可以任选地使用各种各样的纤维,以改进聚合物共混物的物理性能。与上述填料类似,纤维通常构成固相,其与热塑性相是分离的和不同的。然而,因为纤维具有的形状,即纵横比大于至少大约10:1,它们与颗粒状填料相比能更好地提供强度和韧性。正如在说明书和所附权利要求中使用的,术语“纤维”和“纤维状材料”包括无机纤维和有机纤维两者。可以将纤维加入可模塑的混合物,以提高柔性、延性、可弯曲性、内聚力、伸长能力、挠曲能力、韧性、死褶和断裂能,以及得到的片材和制品的挠曲和拉伸强度。

[0147] 可以引入聚合物共混物的纤维包括天然存在的有机纤维,例如从木材、植物叶子和植物茎提取的纤维素纤维。此外,由玻璃、石墨、二氧化硅、陶瓷、石棉或者金属材料制造

的无机纤维也可以被使用。优选的纤维包括棉花、木纤维（硬木或者软木纤维两者，其实例包括南方硬木和美国长叶松）、亚麻、马尼拉麻、剑麻、苧麻、大麻纤维和蔗渣，因为它们易于在正常情况下分解。甚至在许多情况下可以使用回收纸，回收纸是极其便宜和丰富的。纤维可以包括一种或多种长丝、织物、网筛或者垫料，并且其可以与本发明的聚合物共混物共挤出，或者相反地与本发明的聚合物共混物共混或者渗透到本发明的聚合物共混物中。

[0148] 用于制造本发明制品的纤维优选具有高长度与宽度比（或者“纵横比”），因为与较粗的纤维相比，较长的、较细的纤维可以为聚合物共混物提供更大的强度，同时使基质的体积和质量增加较少。纤维的纵横比为至少大约 10 : 1、优选大于大约 25 : 1、更优选大于大约 100 : 1，并且最优选大于大约 250 : 1。

[0149] 加入聚合物共混物的纤维的量根据最终模塑制品的希望的性能而变化，拉伸强度、韧性、柔性和成本是决定在任何配比设计中纤维加入量的主要依据。因此，在本发明聚合物共混物内纤维的浓度可以具有从 0% 到大约 90% 重量的宽的范围，基于聚合物共混物。优选，纤维加入的量占聚合物共混物为大约 3% 到大约 80% 重量，更优选大约 5% 到大约 60% 重量，并且最优选大约 10% 到大约 30% 重量。

[0150] 本发明的聚合物共混物还可以包含各种各样的有机填料。取决于聚合物共混物和加入的有机填料的熔点，有机填料可以作为离散颗粒存在并且构成与热塑性相分离的固相，或者其可以部分地或者完全地熔融并且变得部分地或者完全地与热塑性相有关。

[0151] 有机填料可以包括各种各样的天然存在的有机填料，例如 seagel、软木、种子、明胶、木粉、锯屑、研磨的聚合物材料、琼脂基材料等等。有机填料还可以包括一种或多种合成聚合物，其种类事实上是无穷尽的。因为有机填料具有多种多样的性质，因此对于任选的有机填料组分通常没有优选的浓度范围。

[0152] 天然聚合物可以用在本发明聚合物共混物中，包括淀粉和纤维素的衍生物，蛋白质和其衍生物，及其他聚糖，例如聚糖树胶和其衍生物，其中有一些在本申请中作为可生物降解的添加剂被描述。

[0153] 淀粉衍生物的实例包括，但是不局限于，改性淀粉，阳离子和阴离子淀粉，和淀粉酯例如淀粉乙酸酯，淀粉羟乙基醚，烷基淀粉，糊精，胺淀粉，磷酸酯淀粉和双醛淀粉。

[0154] 纤维素衍生物的实例包括，但是不局限于，纤维素酯（例如甲酸纤维素、乙酸纤维素、二乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、戊酸纤维素、混合酯和其混合物）和纤维素醚（例如甲基羟乙基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基丙基纤维素和其混合物）。

[0155] 可以引入本发明聚合物共混物的其他聚糖基聚合物包括藻酸、藻酸盐、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜耳胶、金合欢胶、角叉菜胶、flircellaran 树胶、茄替胶、车前草胶、椴梓属胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶和黄蓍胶以及其混合物或者衍生物。

[0156] 适合的蛋白质基聚合物包括，例如，Zein. RTM.（来源于玉米的醇溶谷蛋白）、胶原（从动物结缔组织和骨提取）和其衍生物，例如明胶和胶液，酪蛋白（牛乳中主要的蛋白质），向日葵蛋白，卵蛋白，大豆蛋白，植物胶，谷蛋白和其混合物或者衍生物。

[0157] 虽然所述聚合物共混物的重要特征是它们通常被认为是可生物降解的，但是无疑地，包括一种或多种不是可生物降解的的聚合物也在本发明范围内。如果非生物降解的聚合物一般地构成分散相而不是优势的连续相，则包含非生物降解的聚合物的聚合物共混物

将至少部分地仍然是可生物降解的。当降解时,聚合物共混物可以留下非生物降解的残余物,其仍然优于非生物降解的聚合物的完整的片材和薄膜。

[0158] 适合于形成片材和薄膜的普通的非生物降解聚合物包括,但是不局限于,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、用 1,4- 环己烷二甲醇改性的 PET (PETG)、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯 (PVDC)、聚苯乙烯、聚酰胺、尼龙、聚碳酸酯、聚硫化物、聚砜、包含一种或多种上述物质的共聚物,等等。

[0159] 本发明还包括用于注塑制品或者挤出或者压延薄膜或者片材的方法,所述薄膜或者片材包含在上文中描述的聚合物共混物,本发明还包括由该方法生产的薄膜或者片材或者注射模塑制品。在上文中已经描述了 AAPE、支化单体、添加剂、加工助剂和阻燃剂的各种实施方案。

[0160] 本发明的共混物还可用作模塑塑料部件,或者作为薄膜和 / 或片材。这类部件的实例包括眼镜框、牙刷柄、玩具、汽车边饰、工具柄、照相机部件、剃刀部件、墨水笔管、一次性注射器、瓶子、非织造织物、食品包装纸、包装薄膜等等。

[0161] 对于本发明,包括实施例,以下测量是适用的:伊佐德冲击强度通过 ASTM 方法 D256 测量。特性粘度 (IV) (单位: dL/g) 在 25°C 的温度下对 0.5 克样品在 100 毫升 60/40 重量苯酚 / 四氯乙烷 (PM95) 中的溶液进行测量。零剪切粘度通过扭矩流变测定法测量,并且以泊报告。玻璃化转变温度 (Tg) 和熔融温度 Tm 通过 DSC 在 20°C /min 的扫描速率下测量。在此使用的缩写如下:“IV”是特性粘度;“g”是克;“psi”是磅 / 平方英寸;“cc”是立方厘米;“m”是米;“rpm”是每分钟转数;“AAPE”是脂族芳族共聚酯,并且正如在此使用的,在实施例中指聚(己二酸-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯),其中己二酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔百分数是 55/45。PLA 是聚乳酸。热挠曲温度 (HDT),为在 455 千帕 (大约 66psi) 下的值,按照 ASTM D648 测定,并且以 psi 测量。切口和无切口伊佐德冲击强度按照 ASTM D256 在 23°C 下测定。挠曲模量 (弯曲模量)、屈服应变和屈服应力按照 ASTM D790 测定。拉伸性能按照 ASTM D638 测定。切口和无切口伊佐德值以英尺磅每英寸给出 (53 焦耳 / 米 = 1 英尺磅每英寸)。

[0162] 已经特别地参考优选的实施方案对本发明进行了详细描述,但是应当理解,在本发明的精神和范围内可以进行改变和修正。此外,以上提到的所有专利、专利申请 (出版的或者未出版的,外国的或者国内的)、参考文献或者其他的出版物,其中与本发明实践有关的任何内容在此引入作为参考。

[0163] 实施例

[0164] 通过以下实施例进一步举例说明本发明的聚合物共混物和其制备方法,包括代表性的聚酯的制备。共混物的玻璃化转变温度 (Tg) 使用 TA 仪器 2950 差示扫描量热计 (DSC) 在 20°C / 分钟的扫描速率下测定。

[0165] 在下面实施例中,共混物通过一般方法制备:通过在 Sterling 1.25 英寸单螺杆挤出机上配混,制备 PLA 和 AAPE 的共混物。典型的过程如下:在 60 到 70°C 之间的温度下将材料干燥一夜,达到小于 50ppm 的水分含量。将组分在袋中共混,然后使用精确进料器以希望的速率通过进料斗加入挤出机的机筒。在以下条件下,将制备的共混物在 Toyo 90 注射模塑机上模塑。这些条件不应该被认为是理想条件,但是是这种类型的共混物可以使用的典型的条件:管口温度 = 200°C;区 1 温度 = 200°C;区 2 温度 = 200°C;区 3 温度 = 200°C;

区 4 温度 = 200℃ ; 熔融温度 = 200℃ ; 注射和保持压力 -900psig ; 模具温度 -25℃ ; 螺杆速率 -150rpm。

[0166] 熔体压力和挤出机安培数根据组成而变化,但是分别介于 100 到 150psi 和 4 到 10 之间。

[0167] 然后,将从挤出机出来的材料的线料在水中骤冷,并且用制粒机斩碎。

[0168] 表 I

[0169] 起始材料表征

[0170] DSC (°C)

在 190℃ 下

[0171]	材料	级别	在 PM95	第一次加热	冷却	第二次加热	零剪切粘度
[0172]	中的 IV	Tg	Tm	Tcc	Tg	Tm	(泊)
[0173]	Eastar Bio						
[0174]	1.061						
[0175]	AAPE	POLYMER		-31	50, 111	25	-31 113 4323
[0176]	AAPE	Ecoflex	1.155	-33	104	16	-30 108 21110
[0177]	PLA	PLA 5429B	1.388	63	151		58 36460
[0178]	PLA	PLATE4000	1.105	66	167		62 165 10784
[0179]	填料浓缩物 B1008-A						
[0180]				-33	77, 112	64	-34 114

[0181] 注 - 填料浓缩物是作为与 50 重量%碳酸钙配混的浓缩物的 EastarBio POLYMER

[0182] (Eastar Bio polymer 被定义为包含 55 摩尔%己二酸、45 摩尔%对苯二甲酸和 100 摩尔% 1,4-丁二醇,其中二酸组分的总摩尔百分数等于 100 摩尔%,并且二醇组分的摩尔百分数等于 100 摩尔%。Ecoflex 聚合物由 BASF 销售,包含与 Eastar Bio 相同的组分,但是还被认为包含少量的支化剂。PLA 5429B 和 PLA TE-4000 两者是聚乳酸,但是具有不同的粘度,如表 I 所示。B1008A 是 50 重量% Eastar Bio 和 50 重量%碳酸钙)。

[0183] 表 II

[0184] 共混物表征

[0185] Izod

[0186]	0℃, 切口	0℃, 无切口	23℃, 切口	23℃, 无切口
[0187]	B100 所有的平	所有的平	所有的平	所有的平
[0188]	PLA 均能量	均能量	均能量	均能量
[0189]	实施例 AAPE % 8A 模式	模式	模式	模式
[0190]	% [ft-lb/in]	[ft-lb/in]	[ft-lb/in]	[ft-lb/in]
[0191]	1 65 25 10 10.73	14.06	8.45	11.62
[0192]	2 15 75 10 0.88	11.77	1	15.49
[0193]	3 75 25 0 9.92	12.51	8.46	8.76
[0194]	4 50 50 0 2.81	31.75	4.31	21.54
[0195]	5 25 75 0 1.67	9.27	1.93	20.71
[0196]	6 15 85 0 0.58	5.36	0.58	5.18

[0197]	7	65	25	10	10.13	11.82	7.95	8.97
[0198]	8	15	75	10	0.74	13.39	0.88	16.54
[0199]	9	75	25	0	8.05	13.11	6.16	8.76
[0200]	10	50	50	0	2.25	21.42	3.12	22.13
[0201]	11	25	75	0	1.07	10.65	1.19	22.7
[0202]	12	15	85	0	0.58	6.03	0.56	5.12
[0203]	13	65	25	10	11.74	14.38	10.09	11.65
[0204]	14	15	75	10	0.68	14.69	0.64	17.7
[0205]	15	75	25	0	11.24	16.93	9.05	12.81
[0206]	16	25	75	0	0.97	9.91	1.08	12.73
[0207]	17	15	85	0	0.58	5.8	0.57	5.32
[0208]	实施例 1-6 AAPE 是 Eastar Bio 和 PLA 是 Cargill-Dow 5429B							
[0209]	实施例 7-12 AAPE 是 Eastar Bio 和 PLA 是 Unitika TE4000							
[0210]	实施例 13-17 AAPE 是 ECOFLEX 和 PLA 是 Cargill-Dow 5429B							
[0211]	(Eastar Bio 聚合物是一种组合物,其包含 45 摩尔%对苯二甲酸、55 摩尔%己二酸和 100 摩尔% 1,4- 丁二醇,其中二醇的摩尔百分数等于总共 100 摩尔%,并且二酸的摩尔百分数等于总共 100 摩尔%。B1008A 是 50 重量%的 Eastar Bio 和 50 重量%的碳酸钙)							

表 III-模塑的样条—一般机械性能

共混物	Bio %	PLA %	B1008A %	弯曲性能, 23°C, ASTM D790				拉伸性能-ASTM D638, 23°C				HDT		伊佐德冲击强度-所有的平均能 量模式 [ft-lb/in]			
				设定温度 (°C)	挠曲模量 [psi]	屈服应变 [%]	屈服应力 [psi]	断裂时能量/面积 [lb/in ²]	屈服应变 [%]	屈服应力 [psi]	T [°C]	264psi	66psi	0°C	0°C	23°C	23°C
18	90	0	10	160	15,636	9	938		22.5	1,077	41	43		6.2	7.0	4.7	6.0
20	90	0	10	200	14,542	10	993		26.1	1,119	38	44		6.3	6.4	4.6	5.4
21	65	25	10	160	42,540	8	1,768		19.0	1,408	40	47		10.1	14.5	7.9	12.0
22	65	25	10	200	43,389	9	1,787	3,114	17.2	1,456	41	48		10.7	14.1	8.5	11.6
23	40	50	10	160	164,081	6	4,781	2,115	7.5	3,104	49	52		2.3	32.5	3.2	31.2
24	40	50	10	200	159,784	6	4,777	2,077	7.1	3,218	51	54		2.5	30.6	3.6	31.3
25	15	75	10	170	375,847	4	9,709	715	3.4	7,068	50	52		1.0	11.5	1.1	15.5
26	15	75	10	200	404,006	4	10,431	723	3.4	7,343	52	53		0.9	11.8	1.0	15.5
27	0	90	10	170	492,017	4	12,649	372	3.2	8,519	51	52		0.7	8.5	0.8	8.8
28	0	90	10	200	490,769	4	12,551	660	3.1	8,486	52	54		0.6	8.5	0.8	9.5
29	75	25	0	170	39,575	9	1,779		17.9	1,410	40	47		9.8	11.9	7.6	10.4
30	75	25	0	200	43,321	9	1,810	4,263	17.9	1,418	42	51		9.9	12.5	8.5	8.8
31	50	50	0	170	145,572	6	4,747	1,994	6.3	3,165	49	53		2.7	33.0	3.8	25.7
32	50	50	0	200	149,530	6	4,665	1,064	6.3	3,048	51	53		2.8	31.0	4.3	21.5
33	25	75	0	170	335,923	4	8,895	604	3.4	6,819	50	53		1.6	16.6	1.6	28.2
34	25	75	0	200	329,314	4	8,903	554	3.4	6,782	52	53		1.7	9.3	1.9	20.7
35	15	85	0	170	419,177	4	11,377	426	3.7	8,746	50	54		0.6	5.7	0.7	4.7
36	15	85	0	200	428,006	4	11,882	482	3.6	8,876	52	54		0.6	5.4	0.6	5.2
37	0	100	0	170	517,227	4	14,052	650	3.7	10,017	51	54		0.5	5.0	0.6	4.2
38	0	100	0	200	510,123	4	13,936	494	3.5	9,876	53	54		0.6	5.0	0.6	4.1

(实施例18-38-AAPE是Estar Bio并且PLA是Cargill-Dow5429B

B1008A是50重量%Estar Bio和50重量%碳酸钙)

[0212] 基于以上数据,显然在此使人感兴趣的组合物是独特的,并且取决于 AAPE/PLA 共混比,并且不取决于 PLA 或者 AAPE 本身的性质。

[0213] 已经特别地参考优选的实施方案对本发明进行了详细描述,但是应当理解,在本发明的精神和范围内可以进行改变和修正。