



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101885869 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200910146604. 6

(22) 申请日 2009. 05. 15

(71) 申请人 金伯利-克拉克环球有限公司  
地址 美国威斯康星州

(72) 发明人 王洪学 P·M·克拉克 管亦武  
王岩 郝学恩 张彤彤

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理  
有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 3/02 (2006. 01)

C08L 3/04 (2006. 01)

C08K 5/053 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

B29C 47/00 (2006. 01)

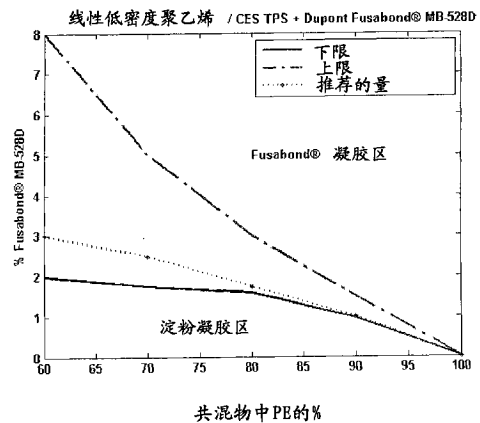
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 8 页

(54) 发明名称

挠性热塑性膜和制品

(57) 摘要

本发明描述了一种具有掺入其中的热塑性淀粉颗粒的生物可降解的聚烯烃基材料组合物。所述材料包含约 5% -45% 的热塑性淀粉 (TPS)、约 55% -95% 的聚烯烃或聚烯烃的混合物、和约 0. 5% -8% 的增容剂, 该增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物。本发明还描述了一种形成膜的方法和用所述聚合物材料制备的包装组件。



1. 一种挠性聚合物膜,包含:约 5% -45%的热塑性淀粉 (TPS)、约 55% -95%的聚烯烃或聚烯烃的混合物、和约 0.5% -8%的增容剂,该增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物、或者极性单体和非极性单体的无规共聚物。

2. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉和增容剂各自以约 7.5 : 1-95 : 1 的比例的量存在。

3. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉和增容剂各自的比例为约 10 : 1-55 : 1。

4. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉和增容剂各自的比例为约 15 : 1-50 : 1。

5. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括天然淀粉或含增塑剂的改性淀粉。

6. 根据权利要求 5 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括一种淀粉,该淀粉选自玉米、小麦、马铃薯、大米、木薯淀粉 (tapioca)、木薯 (cassava)。

7. 根据权利要求 5 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括一种增塑剂或者两种或更多种增塑剂的混合物,所述增塑剂选自多元醇,该多元醇包括甘油、丙三醇、乙二醇、聚乙二醇、山梨醇、柠檬酸和柠檬酸酯、氨基乙醇。

8. 根据权利要求 5 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括约 55-95%的淀粉和 5-45%的增塑剂。

9. 根据权利要求 5 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括约 55-95%的淀粉、5-45%的增塑剂和 0.5-5%的表面活性剂。

10. 根据权利要求 5 的聚合物膜,其中,所述热塑性淀粉包括一种改性淀粉,该改性淀粉是淀粉酯、淀粉醚、氧化淀粉、水解淀粉或羟烷基化的淀粉。

11. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述聚烯烃包括:低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,聚烯烃弹性体,乙烯与乙酸乙烯酯或甲基丙烯酸酯的共聚物。

12. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述增容剂包括:乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯乙烯醇共聚物 (EVOH)、乙烯丙烯酸共聚物 (EAA)、以及聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物。

13. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述极性官能单体是马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、乙烯醇、氨基、酰胺或丙烯酸酯。

14. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述极性官能单体的含量为按重量计 0.1% -40%。

15. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述矿物填料的含量为按重量计约 5% -35%。

16. 根据权利要求 14 的聚合物膜,其中,所述矿物填料包括:滑石粉、碳酸钙、碳酸镁、粘土、二氧化硅、氧化铝、氧化硼、二氧化钛、氧化铈或氧化锆。

17. 根据权利要求 1 的聚合物挠性膜,其中,所述膜的厚度为约 10 微米 -100 微米。

18. 根据权利要求 1 的聚合物挠性膜,其中,所述膜的厚度为约 15 微米 -35 微米。

19. 根据权利要求 1 的聚合物挠性膜,其中,所述膜在原始尺寸的约 200% -1000%的伸长率下具有约 50MPa-300MPa 的模量和约 15MPa-50MPa 的峰值应力。

20. 一种挠性聚合物膜,包含:约 5% -45%的热塑性淀粉浓缩物或母料、约 40% -55%的聚烯烃或聚烯烃的混合物、和约 1% -15%的浓色母料。

21. 根据权利要求 1 的聚合物膜,其中,所述膜具有微质地的表面,该表面具有约 0.5 微米 -8 微米的地形特征。

22. 根据权利要求 20 的聚合物挠性膜,其中,所述淀粉浓缩物包含约 50% -90%的淀粉。

23. 根据权利要求 20 的聚合物挠性膜,其中,所述淀粉浓缩物包含约 0.5% -8%的增容剂,该增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物、或者极性单体和非极性单体的无规共聚物。

24. 根据权利要求 20 的聚合物挠性膜,其中,所述淀粉浓缩物包含约 0.5% -25%的聚烯烃或聚烯烃的混合物。

25. 一种用于消费产品的包装组件,所述包装包括至少一个由根据上述权利要求中任何一项的聚合物膜制备的部分,其中所述消费产品是一种吸收性制品,该吸收性制品包括尿布、短裤衬垫 (pantiliner)、女性垫、成人尿失禁产品、擦巾 (wiper) 或纸巾。

26. 一种消费产品,包括一个用根据上述权利要求中任何一项的挠性聚合物膜制备的部分,所述聚合物膜包含约 5% -45%的热塑性淀粉 (TPS)、约 55% -95%的聚烯烃或聚烯烃的混合物、和约 0.5% -8%的增容剂,该增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物、或者极性单体和非极性单体的无规共聚物,所述热塑性淀粉和增容剂各自以约 7.5 : 1-95 : 1 的比例的量存在。

27. 一种形成聚合物膜的方法,该方法包括:制备一种聚烯烃混合物,使所述聚烯烃混合物与热塑性淀粉和增容剂共混,挤出所述共混的聚烯烃混合物的膜,所述增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物或者无规共聚物,所述热塑性淀粉和增容剂各自以约 7.5 : 1-95 : 1 的比例的量存在。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中,所述增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物。

29. 根据权利要求 28 的方法,其中,所述增容剂是聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物。

30. 一种形成聚合物膜的方法,该方法包括:制备一种聚烯烃混合物,使所述聚烯烃混合物与淀粉浓缩物共混,和挤出所述共混的聚烯烃混合物的膜,所述淀粉浓缩物和聚烯烃各自以约 1 : 1-0.1 : 1 的比例的量存在。

## 挠性热塑性膜和制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于包含热塑性淀粉的挠性聚烯烃基膜的组合物。特别是,本发明涉及包含聚烯烃、可再生聚合物和增容剂的包装膜,并描述了一种克服它们材料不相容性以制备具有期望的物理和机械性能的包装膜的方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着石油资源变得更加缺乏或昂贵,并且制造者和消费者等更加了解环境可持续性的需要,对于用于各种用途的包含可再生和/或天然聚合物的生物可降解和可再生膜的兴趣增加了。然而,现今可获得的可再生聚合物如聚乳酸(PLA)、聚羟基链烷酸酯(PHA)、热塑性淀粉(TPS)等,在制备薄的挠性包装膜方面均具有缺陷,这些包装膜一般用作浴巾纸、面巾纸、湿纸巾和其它消费者纸巾产品的包装膜,个人护理产品、户外产品和保健产品用的产品袋。例如,PLA薄膜显示高的刚度和很低的延展性,有时使用昂贵的双轴拉伸工艺来制备PLA薄膜,这导致处理时较高的沙沙声噪声水平和很脆的膜,使得该材料不适合挠性薄膜包装用途。PHA难以制成薄膜。差的膜加工性(即缓慢结晶、固化前极其的粘)延缓了生产线速度,导致较昂贵的生产成本。一些PHA如聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、聚-3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯共聚物(PHBV)膜具有高的刚度和低的延展性,使得它们不适合挠性薄膜应用。TPS膜具有低的拉伸强度、低的延展性,并且还具有严重的湿度敏感性。由于其低的熔体强度和伸长度,TPS也难以制备薄膜,使得TPS不适合独立的包装膜应用,除非使用昂贵的与相容生物可降解聚合物的共混物,如Ecoflex™,一种BASF AG的脂族-芳族共聚酯。

[0003] 普通的现有包装设备对于转化聚乙烯基膜是最佳的,努力替换或升级包装装备以运行100%的可再生聚合物会要求高的资金支出。100%可再生聚合物的差的加工性还由于降低的线速度等而增加了生产成本。因此,需要包含可再生聚合物的包装薄膜,从而以花费得起的成本降低碳印迹和改善环境益处。所述包装膜必须具有在热封和拉伸性能方面用于包装应用所需的好的性能,不含任何可见的缺陷,并且适合高速包装应用。

### 发明内容

[0004] 本发明满足了挠性聚合物膜的需要,该挠性聚合物膜比常规的聚烯烃膜在其环境影响方面更好或改善。可再生材料在膜中的应用和利用天然的或新的碳或通过从大气中去除而最近固定的CO<sub>2</sub>,能够稍微降低全球变暖效应。本发明膜的制备能够降低能量输入和温室气体排放。生物降解的相对程度部分取决于膜中存在的生物可降解组分的量,但是它比纯的聚烯烃薄膜更加生物可降解。

[0005] 一般地,本发明描述了一种挠性聚合物膜,其具有约5%-45%的热塑性淀粉(TPS)、约55%-95%的聚烯烃或聚烯烃的混合物、和约0.5%-8%的增容剂,该增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物、或者非极性单体和极性单体的无规共聚物。所述热塑性淀粉和增容剂各自可以以约7.5:1-95:1

的比例的量存在。一般地,所述热塑性淀粉和增容剂各自的比例为约 10 : 1-55 : 1。更一般地,所述热塑性淀粉和增容剂各自的比例为约 15 : 1-50 : 1。

[0006] 本发明部分涉及形成聚合物膜的方法,该方法包括:制备一种聚烯烃混合物,使所述聚烯烃混合物与热塑性淀粉和增容剂共混,挤出所述共混的聚烯烃混合物的膜,所述增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物,所述热塑性淀粉和增容剂各自以约 7.5 : 1-95 : 1 的比例的量存在。

[0007] 另一方面,本发明涉及由所述聚合物膜组合物制备的包装材料或组件。所述膜可以制造成包装组件的部分。所述包装组件可以用于包裹消费产品如吸收性制品,包括尿布、成人尿失禁产品、短裤衬垫 (pantiliner)、女性卫生垫或纸巾。换句话说,本发明涉及一种消费产品,该消费产品具有使用一种挠性聚合物膜制备的部分,所述挠性聚合物膜例如是上文所述的挠性聚合物膜。该聚合物膜可以作为消费产品的部分而掺入,例如用于成人和女性护理垫和衬垫的限流膜,尿布或训练裤的外罩。

[0008] 在下列的详细描述中将揭示本发明的另外的特征和优点。以上的概述和以下的详述以及实施例均仅代表本发明,并意在提供用于理解要求保护的本发明的概述。

#### [0009] 定义

[0010] 本文所用的术语“生物可降解的”一般是指由天然存在的微生物如细菌、真菌、酵母菌和藻类,环境热、湿度或其它环境因素的作用可以降解的材料。如果期望的话,生物降解性的程度可以由 ASTM 试验方法 5338.92 来测定。

[0011] 本文所用的术语“可再生的”是指可以由天然来源制备或可来自天然来源的材料,所述天然来源通过陆地、水生或海洋生态系统的植物(例如农业作物、可食用和不可食用的草类、森林产品、海藻或藻类)或微生物(例如细菌、真菌或酵母菌)的作用,被周期性地(例如每年或永久地)补充。

#### [0012] 描述

[0013] 本发明使得制造者能够利用大多数聚烯烃化合物,从而以低成本实现好的加工特性和机械性能。本发明描述了一种用于制备包装薄膜的组合物和制备包装薄膜的方法,所述包装薄膜用于消费者包装商品,具有合适的性能、可再生的聚合物含量,从而以有吸引力的成本降低它们的环境印迹。所述组合物掺入了可再生聚合物如热塑性淀粉作为可再生组分。可再生聚合物的量必须处于体积少数,使得聚烯烃性质将主导共混物性质。必须采用一种恰当含量的适当类型的增塑剂来增容所述两相,以产生足够的分散和好的膜性质。

[0014] 令人惊奇地发现,多种中间体组合物使得所述共混物被增容并具有好的物理和机械性能。发现一种出乎预料区域的三元组合物具有好的机械性能、好的加工性,且不含任何可见的缺陷。在该组合物范围之外,形成的 TPS 或增容剂的凝胶相导致差的机械性能、可见的缺陷,使得该膜不适合包装应用。在该区域之外,具有太少的增容剂,所述可再生的聚合物 (TPS) 作为未分散的凝胶存在,导致不适合包装薄膜应用的粒状缺陷和可见的空隙/孔;在该最佳增容剂组合物的范围之上,增容剂形成其自己的凝胶相和缺陷。本发明的其它方面是膜材料中的聚烯烃可以被相对容易地加工,实现好的拉伸强度和粘结性能,使得包装膜在没有生产率代价下被制备或者在转化过程中被延缓。本发明还公开了多层共挤出的挠性包装膜,其具有一层或更多层上述膜和一层或更多层聚乙烯或混合的聚乙烯层,聚乙烯层的存在提供优异的密封性、适印性以及包装消费者包装商品所需要的机械性能。

[0015] 与常规的聚烯烃基膜相比,本发明聚合物膜要柔软得多,预期对于湿度更加透气,以保持使用者的皮肤更加干燥。当本发明的膜用于吸收性制品如尿布中的限流膜时,该膜将由于更加微粒状的或微质地的表面而对使用者的皮肤感觉更加舒适,并且不会具有象常规的聚乙烯基膜那样的光滑或橡胶状感觉。

[0016] 聚合物膜中的热塑性淀粉包括天然淀粉或含增塑剂的改性淀粉。天然淀粉可以选自玉米、小麦、马铃薯、大米、木薯淀粉(tapioca)、木薯(cassava)等。改性淀粉可以是淀粉酯、淀粉醚、氧化淀粉、水解淀粉、羟烷基化的淀粉等。还可以使用基因改性的淀粉;这种改性的淀粉可能具有与直链淀粉和支链淀粉不同的比例。两种或更多种不同类型或改性的混合物也可以用于本发明中。热塑性淀粉和聚烯烃彼此不化学键合。

[0017] 热塑性淀粉可包括一种增塑剂或者两种或更多种增塑剂的混合物,所述增塑剂选自多元醇,该多元醇包括甘油、丙三醇、乙二醇、聚乙二醇、山梨醇、柠檬酸和柠檬酸酯、氨基乙醇。在某些实施方案中,淀粉在膜中的浓度可以为约 45wt. % 或 50wt. % 至约 85wt. % 或 90wt. %。可以包含适当量的不同来源/类型的混合淀粉(例如,选自玉米、小麦、马铃薯、大米、木薯淀粉(tapioca)、木薯(cassava)等的淀粉)。根据某些其它实施方案,存在的热塑性淀粉和增塑剂的量可包括约 60 或 65wt. % 至约 70 或 75wt. % 的淀粉,和约 10 或 15wt. % 至约 30 或 40wt. % 的增塑剂,包括这些范围中间的任意组合。

[0018] 热塑性淀粉生物可降解的塑料(TPS)的淀粉(直链淀粉)含量大于 70%,并且所述塑料是基于胶凝化的植物淀粉。利用特殊的增塑溶剂,所述热塑性淀粉生物可降解的塑料能够制备具有好的性能特性和固有生物降解性的热塑性材料。淀粉一般被增塑、变构和/或与其它材料共混以形成有用的机械性能。重要的是,这种 TPS 化合物可以在现有的塑料加工设备上进行加工。

[0019] 高淀粉含量塑料是高度亲水性的,与水接触时容易分解。这可以通过共混来克服,因为淀粉具有容易进行许多反应如乙酰化、酯化和醚化等的游离羟基。

[0020] 所得的挠性膜包含约 5% -45% 的可再生聚合物如热塑性淀粉(TPS),55% -95% 的聚烯烃或聚烯烃的混合物,和 0.5% -8% 的增容剂,该增容剂具有非极性骨架和接枝的极性官能单体或者非极性嵌段和极性嵌段二者的嵌段共聚物。

[0021] 根据供选择的实施方案,所述挠性聚合物膜可作为母料的部分而掺入约 5% -45% 的热塑性淀粉浓缩物、约 40% -55% 的聚烯烃和约 1% -15% 的浓色母料。可以加入该浓色母料以使否则透明的膜不透明或成白色。该着色剂可包括例如各种染料、二氧化钛、碳酸钙或遮光剂如粘土等。热塑性淀粉浓缩物可含有按重量计约 50% -90% 的淀粉,约 5-40% 的聚烯烃和约 0.5-5% 的增容剂。

[0022] 可以被掺入的聚烯烃的实例包括低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,聚烯烃弹性体如来自 Exxon Mobil 的 Vistmaxx,或乙烯与乙酸乙烯酯或甲基丙烯酸酯的共聚物,等等。所述增容剂可包括:乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯乙烯醇(EVOH)、乙烯丙烯酸共聚物、和用极性单体接枝的非极性聚合物的接枝共聚物如用马来酸酐接枝的聚乙烯。所述极性官能单体是马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、乙烯醇、氨基、酰胺或丙烯酸酯。所述极性官能单体的含量可以为按重量计约 0.1% 或 0.3% 至约 40% 或 45%;优选为约 0.5wt. % 或 1wt. % 至约 35wt. % 或 37wt. %,端点值包括在内。混合的聚乙烯或聚乙烯/聚丙烯共混物也可以用于本发明中。所述组合物还可以包含约 0.5-30% 的生物可降解的聚合

物。

[0023] 所述聚合物膜可以包括矿物填料,该矿物填料的含量为按重量计约 5%或 8%至约 33%或 35%,端点值包括在内。典型地,所述矿物填料的含量为按重量计约 10%或 12%至约 25%或 30%。所述矿物填料可以选自下述物质中的任何一种或其组合:滑石粉、碳酸钙、碳酸镁、粘土、二氧化硅、氧化铝、氧化硼、二氧化钛、氧化铈、氧化锆等。

[0024] 所述聚合物膜和包装可以具有多层,例如 1 到 7 或 8 层;或者在一些实施方案中,约 2 或 3 到约 10 层。结合的聚合物膜层的厚度可以为约 0.5 密耳-约 5 密耳,一般地约 0.7 或 1 密耳-约 3 或 4 密耳。每层可具有不同的组成,但是至少一层是由本发明的膜组合物形成。所述至少一层是用热塑性淀粉浓缩物如热塑性淀粉的共混物、聚乙烯和具有高热塑性淀粉含量的增容剂形成的,在一些情况下,所述 TPS 含量可以为按重量计 50-90%。所述层中的聚乙烯可以为低密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,高密度聚乙烯或乙烯共聚物,或聚烯烃的混合物。所述密封侧上的至少一层是聚乙烯层。供选择地,聚合物挠性膜层的厚度为约 10 或 15 微米 (micrometer) 至约 90 或 100 微米。典型地,所述膜的厚度为约 15 或 20 微米至约 45 或 50 微米。期望的是,所述膜厚度为约 15 至约 35 微米。

[0025] 通常,根据本发明的挠性聚合物膜在原始尺寸的约 200%至约 1000%的伸长率下显示约 50MPa 至约 300MPa 的模量和约 15MPa 至约 50MPa 的峰值应力。典型地,所述模量为约 55 或 60MPa 至约 260 或 275MPa,更典型地为约 67 或 75MPa 至约 225 或 240MPa,包括其中的范围的任何组合。典型地,所述峰值应力可以为约 20 或 23MPa 至约 40 或 45MPa,包括其中的范围的任何组合。

[0026] 所述聚合物膜会倾向于具有微质地的表面,该表面具有地形特征 (topographic feature),如尺寸为约 0.5 或 1 微米到最高至约 10 或 12 微米的脊或凸起。典型地,该特征将具有约 2 或 3 微米至约 7 或 8 微米的尺寸,或平均约 4、5 或 6 微米。所述地形特征的颗粒大小将倾向于取决于单个淀粉颗粒和 / 或它们的附聚物的尺寸。

[0027] 与描述刚性注塑产品的其它方案相对比,本发明可用于制造基于聚乙烯和 TPS(预成型的)和一种增塑剂的挠性聚烯烃基膜,该膜更适合包装膜的特殊要求。

[0028] 另一方面,本发明描述了一种形成聚合物膜的方法。该方法包括:制备一种聚烯烃混合物,使所述聚烯烃混合物与热塑性淀粉和增容剂共混,挤出所述共混的聚烯烃混合物的膜,所述增容剂具有非极性骨架和极性官能单体、或者一种非极性嵌段和极性嵌段两者的嵌段共聚物或一种无规共聚物,所述热塑性淀粉和增容剂各自以约 7.5 : 1-95 : 1 的比例的量存在。期望的是,所述增容剂包括聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物。

[0029] 可供选择地,所述形成聚合物膜的方法可包括以下步骤:制备一种聚烯烃混合物;使所述聚烯烃混合物与热塑性淀粉浓缩物共混;和挤出所述混合物以形成所述共混的聚烯烃混合物的膜。所述淀粉浓缩物和聚烯烃各自以约 1 : 1-0.1 : 1 的比例的量存在。

[0030] 与制备热塑性淀粉和合成聚合物共混物的其它方法相对比,在本发明中不需要水基悬浮液和蒸发步骤。还有,本发明不使用淀粉-聚酯接枝共聚物。

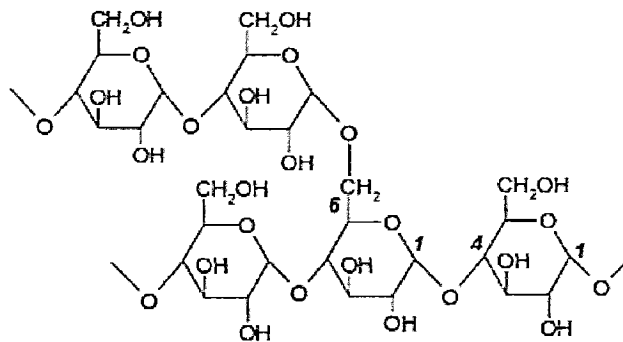
[0031] 以下详述和实施例将进一步说明本发明。应理解,这些具体的实施方案代表一般的发明构思。

[0032] A. 聚乙烯和热塑性淀粉 (TPS) 的共混物

[0033] 为了说明目的,热塑性淀粉样品是用双螺杆配混挤出机制备的。作为一个实例,玉

米淀粉以约 50 或 70wt. % 至约 85 或 90wt. % 的量掺入, 和增塑剂如甘油或山梨醇以最高至约 30 或 33wt. % 的量加入。加入一种表面活性剂如 Excel P-40S 以帮助润滑所述热塑性混合物。将所述混合物在热和机械剪切下挤出以形成 TPS。将该 TPS 与马来酸酐改性的聚烯烃 (例如, LLDPE, LDPE, HDPE, PP, 等等) 聚合物共混, 产生在膜中具有未分散的 TPS 聚集体的膜。观察到 TPS 和聚烯烃在任一种 TPS 源体中均互相不相容。一种解释似乎见于各材料的分子结构中。所述淀粉由两种组分构成: 支链淀粉, 其以玉米淀粉的组合物的约 70-80% 而存在, 是一种高度支化的淀粉组分。它的结构如图 1 所示。

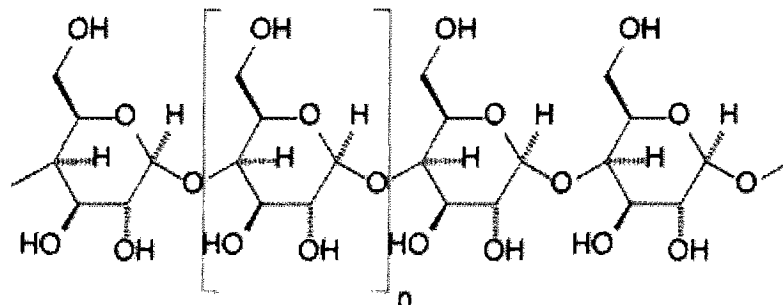
[0034]



[0035] 支链淀粉的分子结构

[0036] 淀粉组合物的其余百分比 (20-30%) 是直链淀粉, 它是淀粉的最线性的组分。它的结构如图 2 所示。

[0037]



[0038] 直链淀粉的分子结构

[0039] 支链淀粉和直链淀粉均包含大量的羟基, 并且葡萄糖衍生的单元通过氧原子 (即醚键) 连接。来自不同植物类型的植物淀粉可能具有不同的直链淀粉对支链淀粉的比例。

[0040] 相反, 聚乙烯的分子结构是简单的饱和烃。聚乙烯不包含任何极性官能团如羟基, 它们也不通过氧原子连接。这两种组分的混合不是完全均匀的, 因为聚乙烯不包含任何会使淀粉均匀分散于整个膜材料中的极性官能团。由于它们的不相容性, 仅由热塑性淀粉和聚乙烯制造的膜显示许多未分散的淀粉聚集体和孔。

[0041] 图 3 显示 80% 聚乙烯 (PE) 和 20% TPS 共混的膜。由于在铸塑过程中由骤冷辊形成的沿纵向的取向, 形成了许多未分散的 TPS (白点) 和孔。聚乙烯将拉伸, 但是当遇到未分散的淀粉的组块 (chunk) 时, 淀粉不会拉伸, 会撕裂薄膜膜中的孔。与图 3 所示的膜类似, 图 4 显示包含与 70% PE 共混的 30% TPS 的膜。可以容易地观察到在膜中的未分散的淀粉聚集体和大量的孔。加入膜中的 TPS 的量越大, 膜变得越差, TPS 分散变得越重要。

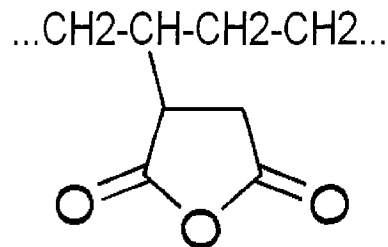
[0042] B. 增容剂



[0043] 为了改善聚烯烃中 TPS 的相容性和分散特性,几种具有极性和非极性基团两者的增容剂引入本发明中。所述增容剂可包括几种不同种类的共聚物,例如,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA)、和基于分子结构考虑的聚烯烃(聚乙烯)和马来酸酐的接枝共聚物(例如 DuPont **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D)。EVA、EVOH、EAA 等,在它们的骨架中均具有非极性聚乙烯亚单元。所述乙酸乙烯酯亚单元包含酯基,其与支链淀粉和直链淀粉的羟基缔合。代替来自乙酸乙烯酯的酯基,EVOH 具有乙烯醇基团,该乙烯醇基团具有如在淀粉中那样的羟基。EVA 中的酯基和 EVOH 中的羟基均不与淀粉分子的羟基起化学反应。它们仅通过氢键或极性-极性分子相互作用而与淀粉缔合。这些是两种物理增容剂。TPS 和 EVA 或 EVOH 共混物比未增容的 PE/TPS 共混物显示改善的相容性。

[0044] 作为聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物,**Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 具有图 5 所示的结构:

[0045]



[0046] DuPont **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的分子结构

[0047] 在一端的环状酐直接化学键合入聚乙烯链中。在熔融挤出过程中,所述分子的极性酐基团会通过氢键和极性-极性分子相互作用和化学反应与淀粉中的羟基结合而形成酯键。淀粉的羟基会经历与酐的酯化作用,实现开环反应,以将 TPS 化学连接到接枝聚乙烯的马来酸酐上。该反应是在挤出过程的高温度和压力下完成的。

[0048] 例如,浓度为约 1-5% 的 DuPont **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 使热塑性淀粉完全分散于膜中。EVA 和 EVOH 足够好地起作用,以分散淀粉颗粒。但是,与聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物相比,甚至约 10 或 15% 的更高百分比的 EVA 和 EVOH 没有使 TPS 充分分散于膜中。因此,聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物似乎是更有效的增容剂。

[0049] 根据本发明制备的膜的一个实例示于图 6 中,其包含与 1% **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 共混的约 90% 的 PE、10% 的 TPS, **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 是一种增容剂。该增容剂有助于 TPS 充分分散入聚烯烃共混物中。先前在膜中见到的未分散的 TPS 不存在,因为淀粉已充分分散入聚乙烯中。另一个实例是图 7 所示的膜,其包含与 5% **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 共混的约 60% 的 PE、40% 的 TPS。与图 6 类似,所示的膜显示几乎不存在未分散的淀粉聚集体和没有孔。所述淀粉充分均匀化到最高至 40%。

[0050] 当共混的树脂是由 ZSK-30 双螺杆挤出机制备时,聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物似乎更好地增容共混物。相比之下,与增容剂的干共混物没有给出与混合树脂相同的均匀化作用。将所述干共混物直接放置在 HAAKE 单螺杆挤出机的料斗中,但是该机器没有显示与 ZSK-30 挤出机上的双螺杆提供的相同的剪切。该双螺杆与螺杆的特殊混合能力一起提供远远更有效的所有成分的混合。该相同的混合不能在 HAAKE 上完成。

[0051] C. 分散

[0052] 当聚乙烯和马来酸酐的接枝共聚物 - Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 分散 TPS 时,它这样做部分是通过化学反应。因此,化学计量量的 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 将给膜提供充足的均匀化作用。通常,加入共混物中的 TPS 含量越大,需要加入越多的 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 来提供用于淀粉分子羟基的足够的键合位点。当尝试不同的 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 比例时,倾向于形成两类未分散的聚合物聚集体:TPS 聚集体,其是热塑性淀粉在膜中的黄色积聚,和 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 聚集体。当太多的 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 加入膜中时形成所述第二种聚集体;Fusabond<sup>®</sup> 将不会被充分分散。进行了对照实验来说明该效果。将 LLDPE 与 2.5% 的 Fusabond<sup>®</sup> MB-528D 混合。制备的膜显示明显的聚合物聚集体和条纹,这是未反应的 Fusabond<sup>®</sup> 的迹象。对于每个具体的 PE : TPS 比,存在会对所有膜组分提供成功分散的具体量的增容剂 Fusabond<sup>®</sup>。

[0053] 根据本发明,存在于组合物中的聚烯烃和增容剂的各自量可以表达为约 7.5 : 1 或 8 : 1 至约 90 : 1 或 95 : 1 的比例,或其中比例值的任何组合或排列。供选择地,该比例可以为例如约 10 : 1 或 12 : 1 至约 60 : 1 或 70 : 1,或优选约 15 : 1 或 17 : 1 至约 50 : 1 或 55 : 1,或更优选约 20 : 1 或 22 : 1 至约 40 : 1 或 45 : 1 (例如,25 : 1、27 : 1、30 : 1、33 : 1 或 35 : 1)。

[0054] 图 8 是显示在几种不同的共混物中用于增容剂( Fusabond<sup>®</sup> )的相对掺入量的分散区域作为聚烯烃含量的函数的图。上面的点划线和下实线代表增容剂溶解度各自的上限和下限。在上面的点划线和下实线之间的区域表示可接受的区域,其中增容剂可以以最好的结果掺入。换句话说,如果加入的增容剂的量大于上限线的量,则增容剂不会均匀分散在整个共混物组合物中。如果增容剂含量小于下限线的量,则未分散的热塑性淀粉颗粒的区域将倾向于在膜中聚集。在可接受区域中的虚线表示将倾向于制备最好质量的本发明膜的增容剂的相对百分比。

[0055] D. 聚合物膜的物理性质

[0056] 使聚合物膜经受拉伸试验以评价它们的物理性质。图 9 显示不同含量 TPS 掺入的五种膜的模量。在这些图表上有两套数据,因为在该膜上的试验有两个方向。MD 是纵向,其是与离开挤出机的膜运动平行的方向。CD 是横向,其垂直于膜运动的方向。沿两种方向(MD 和 CD),随着掺入更多的 TPS,膜变得更加刚性。热塑性淀粉固有地非常脆,其分子结构决定其低延展性。因此,共混物中的 TPS 越多,预期其越呈刚性。当加入最多至 40% 的 TPS 时,两种方向的模量超过作为对照的 LLDPE 的模量的两倍。还有,在对照和 90/10PE/TPS 共混物数据之间几乎没有区别。这表明,当少量的 TPS 加入膜中时,它几乎没有效果。一旦加入最多至 20% 的 TPS,在模量上有大的跳越。甚至随着该模量增加,该膜仍然较软。

[0057] 图 10 显示与图 9 相同的五种膜的峰值应力。再一次,90/10 共混物与对照非常接近。随着更多的 TPS 加入膜中,膜变得更软弱。这是由于淀粉再次没有制备很强的挠性塑料膜的事实。60/40 共混物在两个方向上大约是 LLDPE 膜对照强度的一半。

[0058] 图 11 显示图 9 和 10 的五种膜样品的伸长率。随着更多的 TPS 加入 LLDPE 中,膜的断裂伸长率降低。如先前的数据所示,90/10 共混物的伸长率不接近于对照。然而,其伸长率仍然很高。随着加入 10% 更多的淀粉,在各共混物之间存在一般的恒定的差别。在 30%

和 40% 淀粉下, 伸长率大约是 LLDPE 对照的伸长率的 2/3 至 1/2。当与 LLDPE 对照膜比较时, 这两种共混物的物理数据显著地低。500-700% 的这些伸长率, 尽管远低于 LLDPE 对照膜数据, 仍然显著地高, 可用于其它包装膜应用。

[0059] 图 12 显示沿纵向 (MD) 和横向 (CD) 拉伸时断裂部分地可再生的膜所需的能量。以 20% 的热塑性淀粉开始, 需要显著较少的能量来断裂共混物。这与峰值应力图 (图 9) 成正比。80/20 和 70/30 共混物的大小在两幅图中很类似, 而在 60/40 共混物中存在大的下降。

[0060] E. 增容剂对膜物理性质的影响

[0061] 加入 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 作为增容剂, 对膜的物理性质有影响。它使接枝的 LLDPE 化学键合至 TPS。在膜中形成的键越多, 膜会变得越刚性。该增容剂的影响可以从下列的拉伸数据看出。

[0062] 图 13 显示与不同百分含量的增容剂 (**Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D) 共混的四种 60% PE, 40% TPS 膜的模量。各比例示于图例中。随着加入更多的增容剂, 由于增加的反应水平, 膜变得更加刚性。具有 1% **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的条线图所示的共混物比中间的两种共混物柔软得多。然而, 该比例不在分散的视窗 (window of dispersion) 内, 因此它不是推荐的共混物。8% 增容剂共混物不具有任何未分散的聚合物, 但是该共混物膜太刚性和昂贵, 而不被认为是可能的部分地可再生的膜候选物。

[0063] 图 14 是显示这些相同的四种共混物的峰值应力的图。趋势上类似, 随着更多的 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 加入膜中, 膜的强度增加。图 15 是概述图 13 的四种共混物的相对比较伸长率的图。随着膜变得更加刚性, 它们不拉伸得那么多。当 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的量为 1wt. % 和 8wt. % 时, 膜性质存在显著的差别。1wt. % 的 60/40 共混物没有使所有的淀粉分散在整个膜中, 所以未分散的热塑性淀粉没有成为膜的部分。当拉伸膜时, 未分散的聚集体倾向于弱化该膜。在更高的浓度下 (例如,  $\geq 5$ wt. %), 膜可见地更加挠性和柔顺。该图显示, 与 PE 混合的增容剂和淀粉的量越低, 它变得越象对照样品那样, 所述对照样品是纯的 PE。由于是成比例地, PE 相是聚合物基体中在对膜性质的贡献方面比增容剂更占主导的组分。但是, 如所显示的, 甚至在共混物中混合少量 (例如, 约 1-2%) 的增容剂, 与没有增容剂相比, 膜显示更加挠性和均匀的外观。图 16 是显示这些膜的断裂能的图。沿横向, 随着增加增容剂的量, 需要较少的能量来断裂膜。

[0064] F. 说明性的消费产品

[0065] 本发明热塑性膜材料可用于制备用于通常意义上的各种消费产品的包装。为了说明目的, 某些包装实施方案可以是针对消费产品如吸收性制品 (例如, 婴儿尿布或女性卫生制品)。该包装可以具有一种或多种置于其中的吸收性制品。如本文所使用的, 术语“吸收性制品”是指吸收和 / 或容纳物质如身体渗出物的设备。一般的吸收性制品可以相对于或邻近穿戴者的身体放置, 从而吸收和容纳各种身体分泌物。如本文所使用的, 术语“女性卫生制品”是指如可以被妇女穿着用于月经和 / 或轻度尿失禁控制的一次性吸收制品的制品, 比如, 例如卫生巾、止血垫、唇间产品 (interlabial products)、尿失禁制品和衬垫。如本文所使用的, 术语“女性卫生制品”也可以指用于阴部区域的其它制品如擦试物和 / 或粉末。如本文所使用的, 术语“女性卫生制品”可包括通常可能与女性卫生制品相结合的任何相关的包装和 / 或涂药器。例如, 女性卫生制品可以是可包含或不包含涂药器的止血垫和 / 或可以是可包含或不包含包装纸的卫生巾, 所述包装纸比如是例如单独封装卫生巾

的包装纸。女性卫生制品不包括婴儿尿布。

#### 附图说明

[0066] 图 1 表示支链淀粉的分子结构。

[0067] 图 2 表示直链淀粉的分子结构。

[0068] 图 3 显示由 80% 聚乙烯和 20% TPS 的共混物形成的膜（即，80% PE、20% TPS 共混膜）的比较实施例的照片，所述膜具有未分散的 TPS 聚集体（白点）和由于沿纵向拉伸而形成的孔。

[0069] 图 4 显示类似于图 3 的膜的另一个比较实施例的照片。该膜具有与 70% 聚乙烯共混的 30% TPS（即，70% PE、30% TPS 共混膜），显示在膜中的更大量的未分散的淀粉聚集体和大孔。

[0070] 图 5 是聚烯烃的接枝共聚物（DuPont **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D）的分子结构。

[0071] 图 6 显示根据本发明的膜的一个实施例的照片，该本发明的膜共混有增容剂。图 6 显示的是含有 1% **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的 90% PE、10% TPS 共混膜。先前在图 3 和 4 的膜中所看见的未分散的 TPS 在膜组合物的该实施例中不存在。

[0072] 图 7 显示根据本发明的膜的另一个实施例的照片，该本发明的膜共混有增容剂。图 7 显示的是含有 5% **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的 60% PE、40% TPS 共混膜。与图 6 类似，该膜显示几乎不存在未分散的淀粉聚集体，且没有孔。该淀粉被完全均质化最高至约 40-45%。

[0073] 图 8 是分散视窗图表，显示在几种不同的共混物中用于增容剂的相对掺入量的分散区域作为聚烯烃含量的函数的图。

[0074] 图 9 是具有不同含量 TPS 掺入的五种膜样品的模量的图。图 9 显示了 4 种 PE/TPS 膜和 LDPE 对照的模量比较。

[0075] 图 10 是概述图 9 的五种膜的峰值应力的图。图 10 显示了 5 种 PE/TPS 膜的峰值应力比较。

[0076] 图 11 是概述图 9 和 10 的五种膜的伸长率的图。图 11 显示了 5 种 PE/TPS 膜的伸长率比较。

[0077] 图 12 是表示沿纵向（MD）和横向（CD）拉伸时断裂本发明的膜样品所需的能量的图。图 12 显示了 5 种 PE/TPS 膜的总断裂能比较。

[0078] 图 13 是表示与不同百分含量的增容剂（**Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D）共混的四种 60% PE、40% TPS 膜的模量的图。图 13 显示了含有 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的四种 60/40 共混物的模量比较。

[0079] 图 14 是显示图 13 的四种共混物的峰值应力的图。图 14 显示了含有 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的四种 60/40 共混物的峰值应力比较。

[0080] 图 15 是显示图 13 的四种共混物的相对伸长率的图。图 15 显示了含有 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的四种 60/40 共混物的伸长率比较。

[0081] 图 16 是显示由图 13 的四种共混物制备的膜的断裂能的图。图 16 显示了含有 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的四种 60/40 共混物的断裂能比较。

## 具体实施方式

### [0082] 实验

#### [0083] A. 材料

[0084] Dowlex 2244G 聚乙烯树脂

[0085] 由 The Dow Chemical Company, Midland, MI 生产的线性低密度聚乙烯。该树脂用作部分地可再生膜的主要的非可再生组分。

[0086] 玉米淀粉

[0087] 由 Cargill, Inc. Hammond, IN 生产。这是用于制备自制 TPS 的天然玉米淀粉源。

[0088] D- 山梨醇

[0089] 购自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO 的增塑剂。山梨醇以 30% 的量与玉米淀粉一起使用,同时配混热塑性淀粉。

[0090] Excel P-40S

[0091] 由 The Kao Corporation, Tokyo, Japan 生产的表面活性剂。以 2% 的量加入表面活性剂以润滑聚合物并降低挤出机螺杆的扭矩。

[0092] DuPont **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D

[0093] 由 DuPont Canada Company, Mississauga, Ontario 生产的增容剂。**Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 是 > 99% 的马来酸酐改性的聚乙烯 (LLDPE)。用作增容剂。

[0094] **Escorene**<sup>®</sup> 超乙烯乙酸乙烯酯 (Ultra Ethylene Vinyl Acetate)

[0095] 由 ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas 生产。试验 EVA 作为潜在的增容剂。它包含 < 0.2% 的乙酸乙烯酯。

[0096] 乙烯乙烯醇共聚物

[0097] 由 EVAL Company of America, Houston, Texas 生产。这是乙烯和乙烯醇通过 EVA 的共聚物。

#### [0098] B. 配混

[0099] 共混的树脂在 ZSK-30 双螺杆挤出机上制备。TPS 通过一个进料器进料,而 2244G LLDPE 和 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 通过另一个进料器进料。LLDPE 和 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D 的干共混物是通过加入增容剂使得当与 TPS 充分混合时获得期望的比例而制备的。

[0100] TPS 经常通过进料器 2 进料,而 LLDPE/ **Fusabond**<sup>®</sup> 共混物通过进料器 3 进料。ZSK-30 在 20 磅 / 小时下运行。对于 90/10 共混物,进料器 2 设定至 2 磅 / 小时,而进料器 3 设定至 18 磅 / 小时。调节质量流速比以获得期望的 LLDPE 和 TPS 比,同时保持总的流速为 20 磅 / 小时。在 ZSK-30 挤出机上的温度分布示于表 1 中。

[0101] 表 1 用于共混物的 ZSK-30 上的温度分布

[0102]

| 区 | 温度 (°C) |
|---|---------|
| 1 | 100     |
| 2 | 130     |

| 区 | 温度(°C) |
|---|--------|
| 3 | 175    |
| 4 | 175    |
| 5 | 175    |
| 6 | 175    |
| 7 | 175    |

[0103] 熔融温度  $T_m = 197^\circ\text{C}$ , 其是对于所有共混物的近似值。压力范围为 350-500psi, 扭矩范围为 60-80%。配混螺杆和 3-孔口模用于每个试验。螺杆速度设定至 200rpm。由 ZSK-30 制备的树脂股通过一系列风扇在冷却带上冷却。一旦树脂冷却, 就将其造粒, 并置于袋中以便运输。

[0104] 单独 TPS 的加工条件不同于 LLDPE/TPS 共混的加工条件。在 ZSK-30 挤出机上的温度分布示于表 2 中。

[0105] 表 2 用于 TPS 的 ZSK-30 上的温度分布

[0106]

| 区 | 温度(°C) |
|---|--------|
| 1 | 95     |
| 2 | 110    |
| 3 | 115    |
| 4 | 120    |
| 5 | 120    |
| 6 | 120    |
| 7 | 115    |

[0107] 螺杆速度设定至 150rpm, 压力范围为 700-1300psi。熔融温度  $T_m$  为  $130^\circ\text{C}$ , 扭矩范围为 30-47%。使用粉末进料器, 并在 20 磅 / 小时下运行该进料器。利用辊隙牵伸 TPS 的股, 然后造粒。

[0108] C. 铸膜

[0109] 所有的膜在 HAAKE Rheomex 252 单螺杆挤出机上浇铸。当聚合物由铸膜口模产生时, 使用骤冷辊来冷却聚合物, 并整平该聚合物以形成膜。挤出机的加工条件与所有膜浇铸相同。它们如下表 3 所示。

[0110] 表 3 用于铸膜的 HAAKE 上的温度分布

[0111]

| 区 | 温度(°C) |
|---|--------|
| 1 | 150    |
| 2 | 160    |
| 3 | 170    |
| 4 | 170    |
| 5 | 150    |

[0112] 螺杆速度设定至 50-60rpm。压力保持在约 1000psi, 扭矩范围为 3000-4000m • g。根据需要, 调节骤冷辊设置以获得厚度为 2.0 密耳的膜。如果膜太厚, 则使骤冷辊加速, 以更快地将聚合物从口模中拉伸出来, 制得更薄的膜。如果膜太薄, 则使骤冷辊减速。

[0113] HAAKE 挤出机比 ZSK-30 挤出机具有较少的温度区。这是因为 ZSK-30 的螺杆远长于 HAAKE, 所以需要更多的区来获得相同精确的温度分布。

[0114] D. 分散视窗 (dispersion window)

[0115] 图 8 中的图表上的每个数据点代表在实验室中浇铸的膜。如果膜没有未分散的聚合物, 则该比例置于分散视窗内。如果看见明显的聚合物聚集体, 则该共混物置于视窗外。类似地, 如果看见黄色的聚集体, 那意味着淀粉没有充分分散, 将该共混物置于视窗外。对于每个 PE 量 (60%、70%、80% 和 90%), 试验大约四种共混比。作为对照的 LLDPE 不包含任何其它组分, 因此不需要增容剂。通过眼睛判断这些共混物, 得出这些数据点。在其中未分散的聚合物可见的比例下划线。通过考虑两种因素: 价格和分散, 形成推荐量的线。

[0116] 60/40 共混物的上限从未达到。以不高于 8% 的量加入 **Fusabond**<sup>®</sup> MB-528D。未分散的 **Fusabond**<sup>®</sup> 由于共混物中存在高含量的淀粉而可能看不见。淀粉羟基仍然能够为马来酸酐提供连接点, 尽管淀粉被充分分散。在图上的此点, 上限更多是由于价格因素, 而不是成功的均匀化作用。

[0117] E. 拉伸性能试验

[0118] 所有的拉伸性能在 MTS Sintech 1/D 拉伸试验装置上进行测试。用于试验的样品是通过下述方法制备的: 取一部分膜, 并沿每个方向 (即纵向 (MD) 和横向 (CD)) 切取 5 个狗骨形状样品。每个狗骨的试验长度是 18mm, 试验区域的宽度是 3mm, 厚度围绕约 2 密耳而变化。独立试验每个狗骨。在试验过程中, 将样品以 5.0 英寸 / 分钟的十字头速度拉伸, 直至出现断裂。在试验过程中, 计算机程序 TestWorks 4 收集数据点, 产生应力 (MPa) 对应变 (%) 曲线, 由此曲线确定各种性质: 模量、峰值应力、伸长率和韧度。

[0119] 实验检验

[0120] 比较实施例 1

[0121] 将 60% 的热塑性淀粉母料 (BL-F, 由 Biograde, Nanjing, China 生产)、32% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (熔体流动速率为 1.0 克 / 10 分钟, 密度为 0.918g/cc, 等级: 118W, 由 SABIC 提供) 和 8% 的白色母料 (Shanghai Ngai Hing Plastic Materials Co., Ltd.) 的

混合物进料至三层的多层吹塑薄膜线。挤出机的螺杆直径为 250mm, 长度 / 直径比为 30/1。模具间隙为 2.2mm。

[0122] 膜挤出条件列在下表中：

[0123]

| 温度 (°C) | 螺杆<br>部分 I | 螺杆<br>部分 II | 螺杆<br>部分 III | 螺杆<br>部分 IV | 模具  |
|---------|------------|-------------|--------------|-------------|-----|
| 外层      | 155        | 165         | 165          | 164         | 165 |
| 中间层     | 155        | 165         | 165          | 165         | 160 |
| 内层      | 155        | 165         | 165          | 165         | 160 |

[0124] 不像常规的聚乙烯基膜, 本发明的生物可降解的聚合物膜显示更加微质地的表面。

[0125] 1. 拉伸试验结果：

[0126]

| 拉伸试验 | 拉伸强度<br>MD<br>(N/15mm) | 拉伸强度<br>CD<br>(N/15mm) | % 断裂点伸<br>长率 MD | % 断裂点伸<br>长率 CD |
|------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
|      | 12                     | 14                     | 213             | 16              |

[0127] 比较膜的拉伸性能对于包装膜应用而言很差。膜容易撕开。

[0128] 实施例 1

[0129] 将 17% 的热塑性淀粉母料 (BL-F, 由 Biograde, Nanjing, China 生产)、38% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (熔体流动速率为 1.0 克 / 10 分钟, 密度为 0.918g/cc, 等级: 118W, 由 SABIC 提供)、38% 的低密度聚乙烯 (LDPE) (熔体流动速率为 2.8 克 / 10 分钟, 密度为: 0.925g/cc, 等级: Q281, 由 SINOPEC Shanghai, Shanghai, China 提供) 和 7% 的白色母料 (Shanghai Ngai Hing Plastic Materials Co., Ltd.) 的混合物进料至单螺杆挤出机吹塑薄膜机器。螺杆直径为 150mm, 长度 / 直径比为 30/1。模具间隙为 1.8mm。

[0130] 其它工艺条件列在下表中：

[0131]

| 温度    | NO.8<br>加热器<br>(°C) | NO.7<br>加热器<br>(°C) | NO.6<br>加热器<br>(°C) | NO.5<br>加热器<br>(°C) | NO.4<br>加热器<br>(°C) | NO.3<br>加热器<br>(°C) | NO.2<br>加热器<br>(°C) | 模具<br>温度<br>(°C) |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| 实施例 1 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160.1               | 146.5               | 184              |
| 实施例 2 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160.1               | 146.5               | 180              |
| 实施例 3 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160.1               | 146.5               | 180              |



**[0132] 实施例 2**

[0133] 将 37% 的热塑性淀粉母料 (BL-F, 由 Biograde, Nanjing, China 生产)、28% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (熔体流动速率为 1.0 克/10 分钟, 密度为 0.918g/cc, 等级: 118W, 由 SABIC 提供)、28% 的低密度聚乙烯 (LDPE) (熔体流动速率为 2.8 克/10 分钟, 密度为: 0.925g/cc, 等级: Q281, 由 SINOPEC Shanghai, Shanghai, China 提供) 和 7% 的白色母料 (Shanghai Ngai Hing Plastic Materials Co., Ltd.) 的混合物进料至单螺杆挤出机吹塑薄膜机器。螺杆直径为 150mm, 长度/直径比为 30/1。模具间隙为 1.8mm。

**[0134] 实施例 3**

[0135] 将 57% 的热塑性淀粉母料 (BL-F, 由 Biograde, Nanjing, China 生产)、18% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (熔体流动速率为 1.0 克/10 分钟, 密度为 0.918g/cc, 等级: 118W, 由 SABIC 提供)、18% 的低密度聚乙烯 (LDPE) (熔体流动速率为 2.8 克/10 分钟, 密度为: 0.925g/cc, 等级: Q281, 由 SINOPEC Shanghai, Shanghai, China 提供) 和 7% 的白色母料 (Shanghai Ngai Hing Plastic Materials Co., Ltd.) 的混合物进料至单螺杆挤出机吹塑薄膜机器。螺杆直径为 150mm, 长度/直径比为 30/1。模具间隙为 1.8mm。

[0136] 吹塑机条件:

[0137] 吹塑膜挤出机的工艺条件如下所述:

[0138]

| 温度    | NO.8<br>加热器<br>(°C) | NO.7<br>加热器<br>(°C) | NO.6<br>加热器<br>(°C) | NO.5<br>加热器<br>(°C) | NO.4<br>加热器<br>(°C) | NO.3<br>加热器<br>(°C) | NO.2<br>加热器<br>(°C) | 模具<br>温度<br>(°C) |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| 实施例 1 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160                 | 147                 | 184              |
| 实施例 2 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160                 | 147                 | 180              |
| 实施例 3 | 180                 | 180                 | 180                 | 173                 | 164                 | 160                 | 147                 | 180              |

[0139] 来自实施例 1、2 和 3 的所有膜均用用于包装的常规染料/油墨印刷。实施例 1 的印刷质量似乎是最好的。还将这些膜转化成用于吸收性制品的产品袋, 没有遇见物理或视觉问题。卷绕张力从 10.6kgf 降至 6.1kgf, 以克服折皱问题。进行了机械和其它物理试验, 结果列在下表中:

[0140]

|       | 拉伸强度 MD<br>(N/25.4mm) | 拉伸强度 CD<br>(N/25.4mm) | %断裂点伸<br>长率 MD | %断裂点<br>伸长率 CD |
|-------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| 实施例 1 | 28.7                  | 26.5                  | 687            | 735            |
| 实施例 2 | 24.1                  | 20.4                  | 591            | 624            |
| 实施例 3 | 18.4                  | 15.5                  | 316            | 214            |

[0141] 印刷试验中的印刷点损失:

[0142] 在经受油墨损失试验之后的实施例 2 中的印刷膜, 结果列在下表中:

[0143]

|       |      |     |     |     |     |     |     |
|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 原始点设计 | 100% | 90% | 80% | 75% | 70% | 60% | 50% |
| 损失%   | 0    | 0   | 5   | 7   | 10  | 15  | 20  |
| 原始点设计 | 40%  | 30% | 25% | 20% | 15% | 10% | 5%  |
| 损失%   | 30   | 50  | 60  | 70  | 80  | 90  | 100 |

[0144] 快速老化试验 (RAT) :

[0145] ◇试验条件

[0146]

|         | 试验条件               | 试验设备 | 试验样品  | 试验时间 |
|---------|--------------------|------|-------|------|
| RAT I   | 54-47°C            | 烘箱   | 实施例 1 | 14 天 |
|         | 54-47°C            | 烘箱   | 实施例 2 | 14 天 |
| RAT II  | 37-40°C            | 烘箱   | 实施例 1 | 3 个月 |
|         | 37-40°C            | 烘箱   | 实施例 2 | 3 个月 |
| RAT III | 54-47°C, >75% 相对湿度 | CTCH | 实施例 1 | 14 天 |
|         | 54-47°C, >75% RH   | CTCH | 实施例 2 | 14 天 |
| RAT IV  | 37-40°C, >75% RH   | CTCH | 实施例 1 | 3 个月 |
|         | 37-40°C, >75% RH   | CTCH | 实施例 2 | 3 个月 |

[0147] 注:CTCH:恒温恒湿。

[0148] ◇机械试验结果:

[0149]

| 性能          | 拉伸强度 MD<br>(N/25.4mm) | 拉伸强度 CD<br>(N/25.4mm) | %断裂点伸<br>长率 MD | % 断裂点<br>伸长率 CD |
|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| RAT I-80%   | 28.3                  | 26.0                  | 695            | 663             |
| RAT I-60%   | 20.8                  | 19.7                  | 348            | 270             |
| RAT II-80%  | 27.5                  | 24.0                  | 675            | 696             |
| RAT II-60%  | 21.1                  | 18.3                  | 451            | 467             |
| RAT III-80% | 24.2                  | 29.2                  | 692            | 712             |
| RAT III-60% | 22.3                  | 22.3                  | 338            | 201             |
| RAT IV-80%  | 25.0                  | 30.5                  | 718            | 726             |
| RAT IV-60%  | 20.2                  | 31.4                  | 303            | 424             |

[0150] 浸没试验：

[0151] 考虑到生物可降解的膜包装将储存或用于高湿度的地方，如盥洗室或浴室，进行热水蒸气和 / 或液体浸没试验以试验膜可能如何好地经受液体水或水蒸气。由于本发明的生物可降解的膜包含水溶性的淀粉，预期当暴露于或浸入水中时，膜的拉伸强度将会更易于受损。结果概括在下表中。一个感兴趣的发现是，MD/CD 拉伸强度和伸长率百分数值甚至优于未经受水蒸气或液体浸没的那些样品。

[0152] ◇试验条件

[0153]

|       | 试验条件              | 试验设备 | 试验样品                       | 试验时间  |
|-------|-------------------|------|----------------------------|-------|
| 试验 I  | 20°C 水蒸气          | 容器   | 55μm: 实施例 1<br>45μm: 实施例 1 | 24 小时 |
| 试验 II | 20°C 9% 的盐<br>水溶液 | 容器   | 55μm: 实施例 1<br>45μm: 实施例 1 | 24 小时 |

[0154] ◇性能试验结果

[0155]

| 性能                     | 拉伸强度 MD<br>(N/25.4mm) | 拉伸强度 CD<br>(N/25.4mm) | % 断裂点<br>伸长率 MD | %断裂点伸<br>长率 CD |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|----------------|
| 试验 I-55 $\mu\text{m}$  | 31.2                  | 31.3                  | 652             | 648            |
| 试验 I-45 $\mu\text{m}$  | 25.3                  | 25.8                  | 590             | 580            |
| 试验 II-55 $\mu\text{m}$ | 25.8                  | 24.8                  | 719             | 689            |
| 试验 II-45 $\mu\text{m}$ | 20.9                  | 20.2                  | 650             | 639            |

[0156] 随着将更多的玉米树脂掺入共混物中,膜变得更加生物可降解。尽管其中具有高含量淀粉的本发明膜材料的实施方案会倾向于比其它聚烯烃基包装膜材料具有更粗糙的膜表面(在微米尺度上),精细印刷的设计或图案细节外观上的任何差别实质上是肉眼觉察不到的。该膜的机械性能处于商业上容许的范围内。某些膜实施方案(例如实施例 1)的有利特征具有自然的大体无光泽的光洁度,并赋予消费者更喜欢的摸起来柔软的感觉。

[0157] 已经一般性地并通过实施例详细地描述了本发明。本领域技术人员理解,本发明不必限于具体公开的实施方案,而在不脱离本发明范围的情况下可以做出各种改进和改变,本发明的范围由下述权利要求或其等同物来限定,包括在本发明范围内可以使用的目前已知或要开发的其它等同组分。因此,除非变化否则脱离本发明的范围,所述变化应该解释为包括在本发明内。

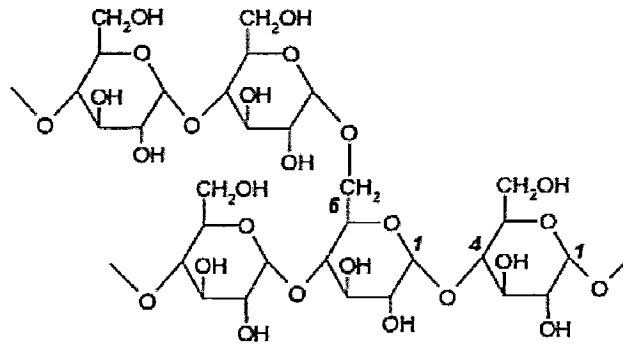


图 1

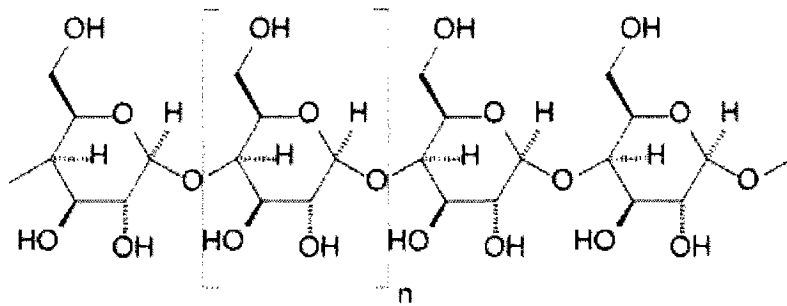


图 2



图 3

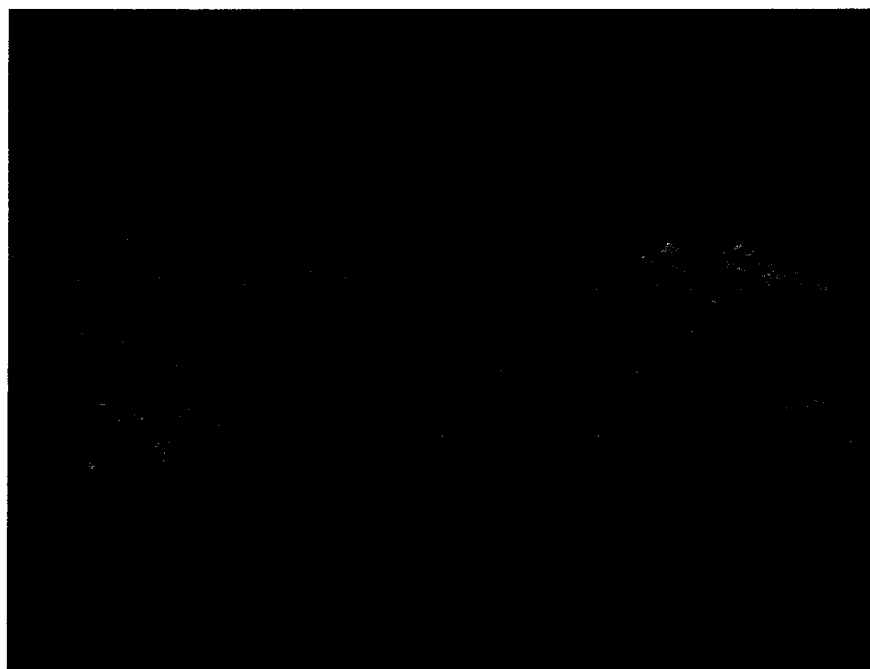


图 4

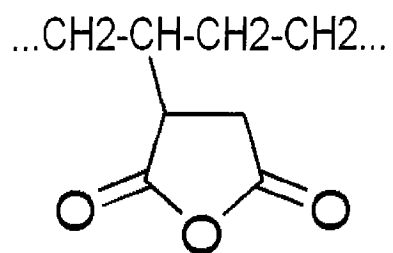


图 5



图 6

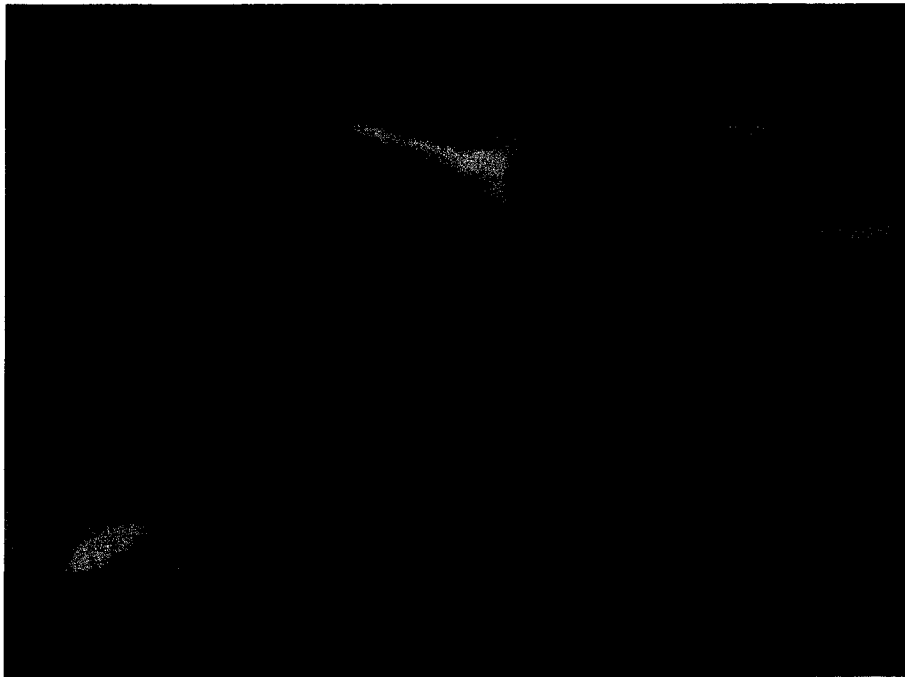


图 7

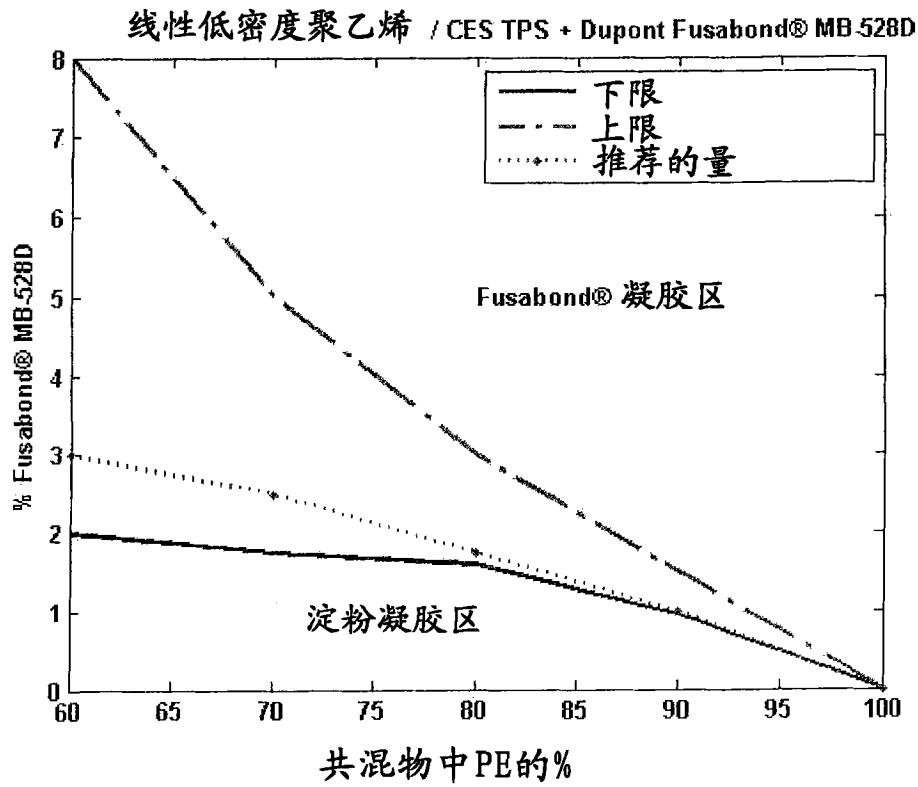


图 8

**模量比较**

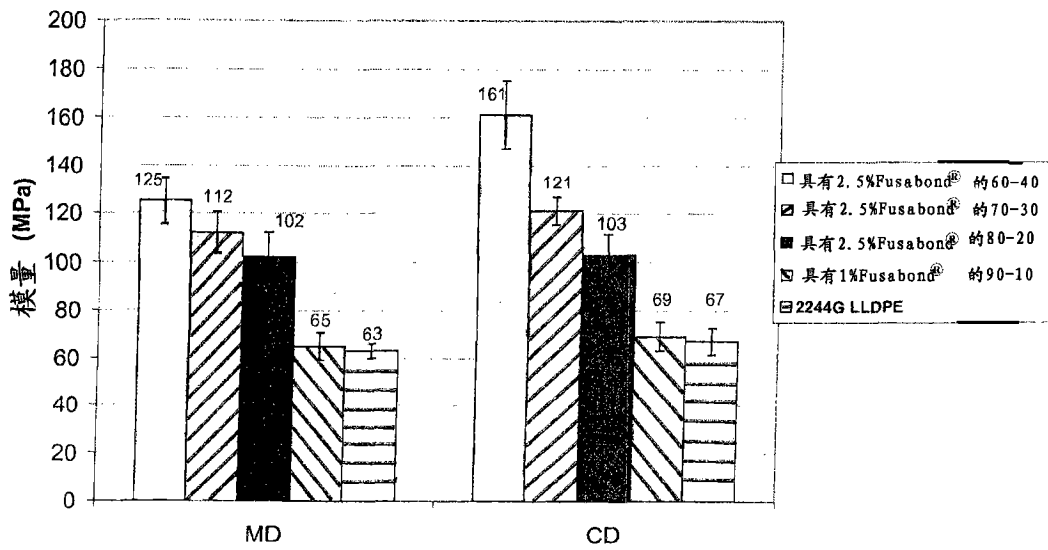


图 9



### 峰值应力比较

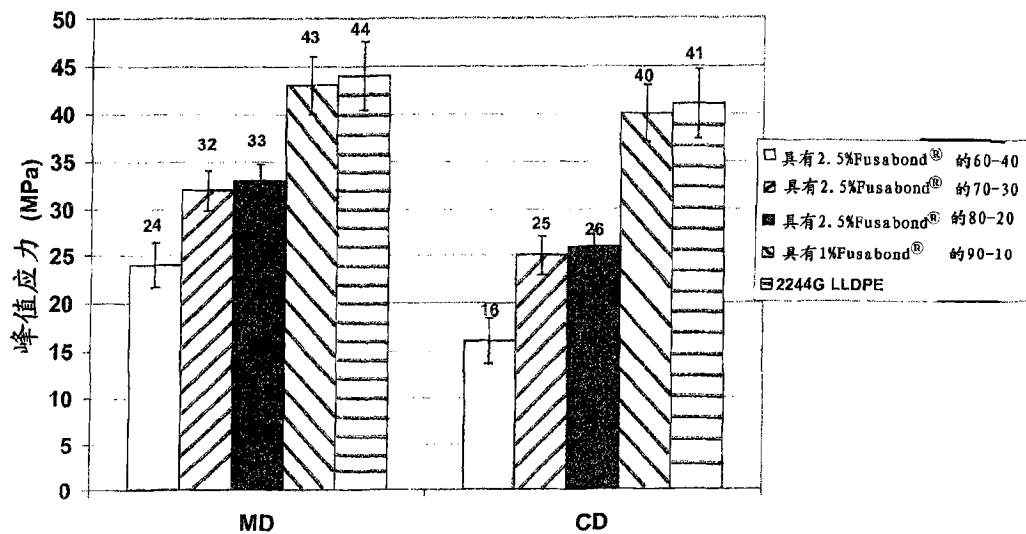


图 10

### 伸长率比较

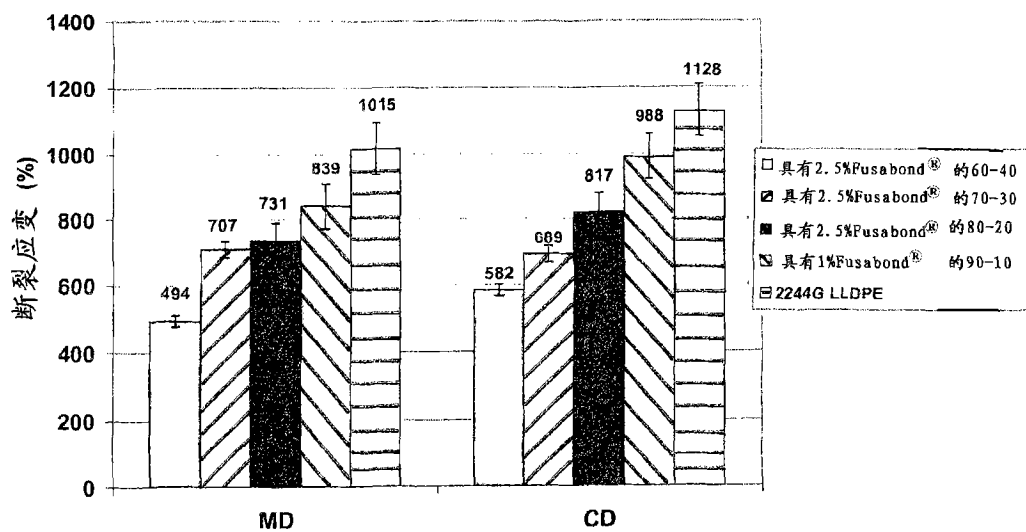


图 11

总断裂能比较

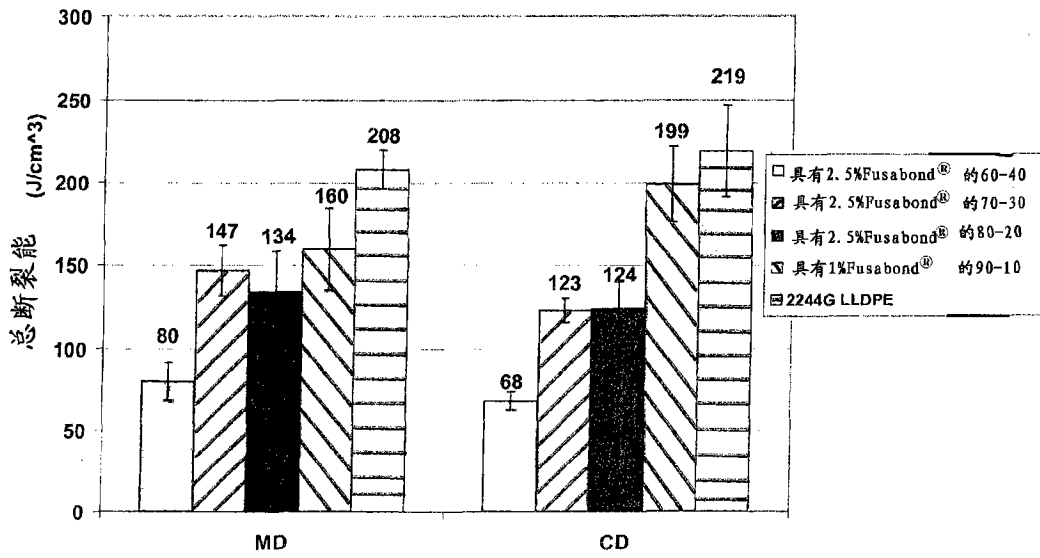


图 12

模量比较

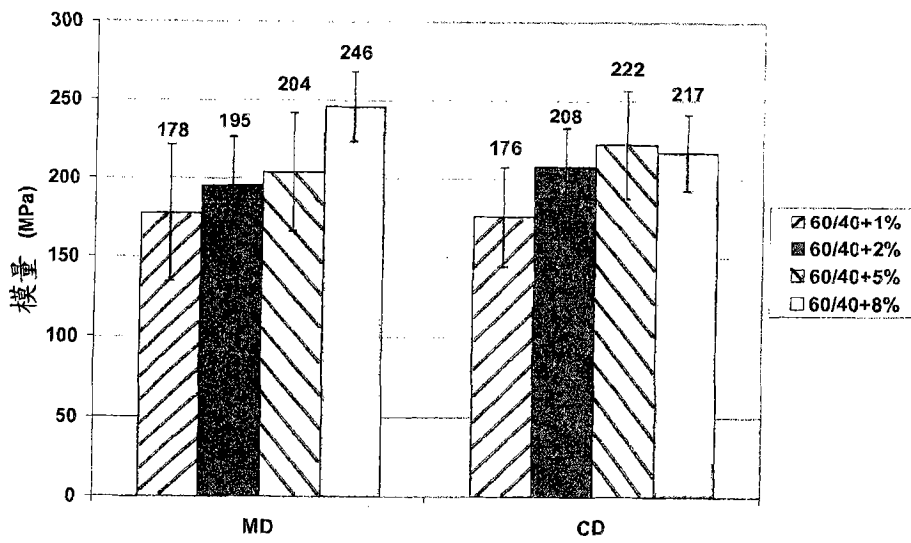


图 13

峰值应力比较

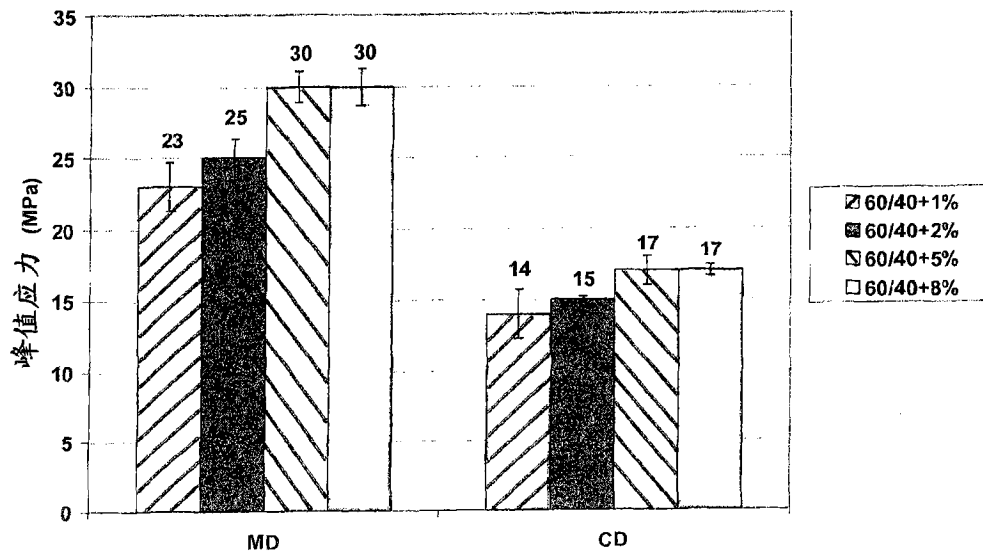


图 14

伸长率比较

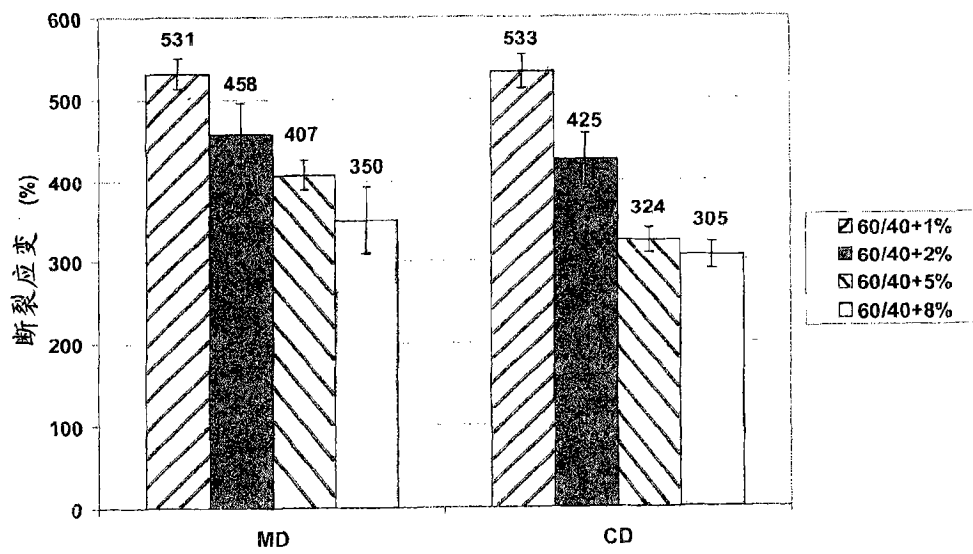


图 15

### 总断裂能比较

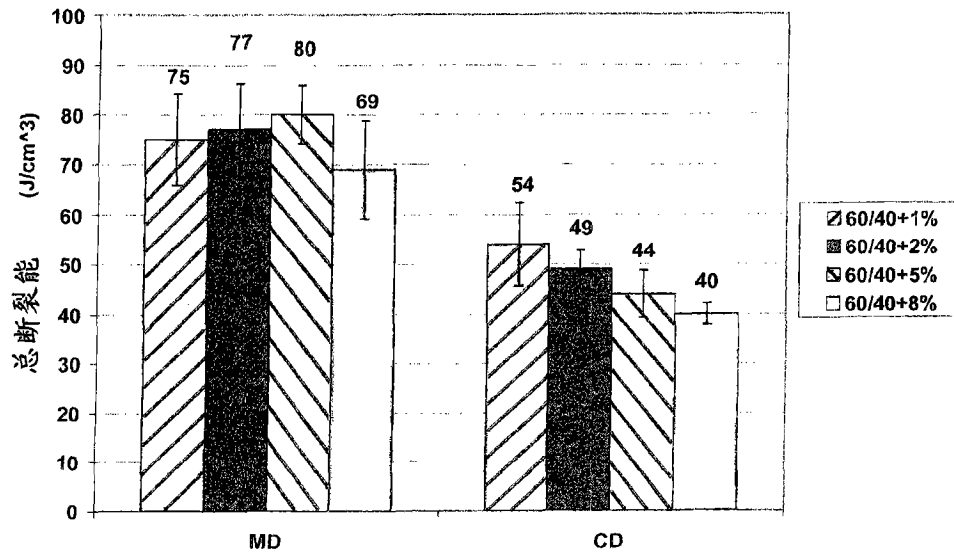


图 16