

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2019/228273 A1

(43) 国际公布日

2019 年 12 月 5 日 (05.12.2019)

(51) 国际专利分类号:

C08L 67/02 (2006.01) C08K 3/20 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/088370

(22) 国际申请日: 2019 年 5 月 24 日 (24.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201810522059.5 2018 年 5 月 28 日 (28.05.2018) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号 陈志凤, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 欧阳春平 (OUYANG, Chunping); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 焦建 (JIAO, Jian); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 麦开锦 (MAI, Kaijin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 董学腾 (DONG, Xuoteng); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 杨晖 (YANG, Hui); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科

丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 区伟达 (QU, Weida); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 熊凯 (XIONG, Kai); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 卢昌利 (LU, Changli); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 曾祥斌 (ZENG, Xiangbin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 蔡彤旻 (CAI, Tongmin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 黄险波 (HUANG, Xianbo); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU WISON I.P. LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区东风东路 767 号东宝大厦 1501-02 黄烁, Guangdong 510600 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITION AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种可生物降解聚合物组合物及其应用

(57) Abstract: Disclosed is a biodegradable polyester composition, comprising the following components in percentage by weight: i) 58-80 parts of aliphatic-aromatic copolyester; ii) 20-32 parts of starch; and iii) 0-10 parts of processing assistant agents. According to the present invention, it can be unexpectedly found during studies that the aliphatic-aromatic copolyester in which the aromatic carboxylic acid is 44 mol%-48 mol% as the total amount of diacid is used as a base resin, the crystalline peak width D of the aliphatic-aromatic copolyester is 5°C-6°C, and the starch having the particle size D(50) of 2 μm-12 μm is used as another phase; meanwhile, a processing assistant agent having the particular content is added, the polyester composition obtained by preparing has excellent transverse and longitudinal tear strength, meets industrial compost, and has more than 90% of biodegradation rate in a 12-week degradation test process.

(57) 摘要: 本发明公开了一种可生物降解的聚酯组合物, 其特征在于, 按重量份计, 包括如下组分: i) 58 重量份~80 重量份的脂肪族-芳香族共聚酯; ii) 20 重量份~32 重量份的淀粉; iii) 0~10 重量份的加工助剂。本发明通过研究意外的发现, 以芳香族羧酸占二酸的总量为 44 摩尔%~48 摩尔%的脂肪族-芳香族共聚酯为基体树脂, 且所述脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5°C~16°C, 以粒径 D(50) 为 2 μm~12 μm 的淀粉作为另外一相, 同时, 添加特定含量的加工助剂, 制备得到的聚酯组合物具有优异的横纵向撕裂强度, 并且所述聚酯组合物满足工业堆肥, 在 12 周的降解测试过程中, 生物降解率达到 90% 以上。



WO 2019/228273 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种可生物降解聚合物组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料改性技术领域，具体涉及一种可生物降解聚合物组合物及其应用。

背景技术

[0002] 可生物降解聚酯是以生物资源为原料的一类高分子材料，相对于以石化资源为原料的石油基高分子，可生物降解聚酯能够在生物或生物化学作用过程中或生物环境中发生降解，是目前生物降解塑料研究中非常活跃和市场应用最好的降解材料之一。

[0003] 目前以脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯为基础树脂的聚酯组合物，广泛应用于购物袋、厨余垃圾袋等领域。而薄膜的纵横向撕裂性能则是评估所制备的购物袋、厨余垃圾袋等产品性能优劣的重要指标。如中国专利 CN 101522797 B 所述，市场上目前存在的基于淀粉的可生物降解的袋子的一个缺陷在于缺乏机械性能的均一性，特别是在横向和纵向的撕裂强度。由基于淀粉的可生物降解聚酯组合物制备的薄膜在厚度 $18\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ 的情况下，所述的膜仍过于柔顺或者过于脆性，以致不能经受住一定极限重量。这些性能方面的局限性在低湿度条件下，由于组合物中水分的缺失而尤为明显。

[0004] 中国专利 CN 101522797 B 通过选用平均尺寸小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 的淀粉作为分散相，以模量大于 1000MPa 的刚性且脆性的聚合物作为另外的分散相；同时，通过将所述组合物在这种减小的温度和剪切条件的挤出机或其他机器中加工，而获得小颗粒尺寸的淀粉分散相和典型层状结构的刚性且脆性的聚合物的分散相。上述方法虽然很好的提升了材料纵横向撕裂性能的均一性，但存在如下问题，以纳米淀粉作为分散相，一方面由于淀粉颗粒小而易发生团聚，为了解决尺寸稳定性问题，需要特定的加工设备和加工工艺，不具有普适性；另一方面，纳米淀粉较普通尺寸的淀粉价格更高，导致产品性价比偏低。

[0005] 中国专利 CN 102639594 B 采用芳族酸的含量为二羧酸总摩尔含量的 48 至 70 摩尔%的脂族-芳族共聚酯为基础树脂，以平均尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 的淀粉作为分散相，也在一定程度上提升了聚酯组合物的机械性能。

[0006] 中国专利 CN 102597105 B 报道了，目前市售的聚酯通常具有小于 48 摩尔%的芳香族羧酸的量，因为在该阈值以上，这类聚酯的生物降解百分比会显著降低，在工业堆肥或家庭堆肥的条件下，难以有效的降解。

[0007] Muller 等人 (Angew. Chem., Int. Ed (1999), 38,1438-1441) 中报道了对苯二甲酸的

摩尔分数为 42%的聚丁二酸己二酸酯—共聚—对苯二甲酸酯类型的共聚物在堆肥中在 12 周内完全生物降解，而具有 51%的对苯二甲酸酯摩尔分数的产物具有低于 40%的生物降解百分比。

[0008] 中国专利 CN02804139.9 报道了为了遵循 CEN 13432 方法的可生物降解的特性，对于可生物降解的脂肪族-芳香族聚合物，含有对苯二甲酸的量（基于总酸的摩尔数）必须不超过 55%，优选不超过 50%。

[0009] 本发明通过研究意外的发现，以芳香族羧酸占二酸的总量为 44 摩尔%~48 摩尔%的脂肪族-芳香族共聚酯为基体树脂，且所述脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5°C~16°C，以粒径 D（50）为 2 μ m~12 μ m 的淀粉作为另外一相，同时，添加特定含量的加工助剂，制备得到的聚酯组合物具有优异的横纵向撕裂强度，并且所述聚酯组合物满足工业堆肥，在 12 周的降解测试过程中，生物降解率达到 90%以上。

发明内容

[0010] 为了克服现有技术的缺陷或不足，本发明的首要目的旨在提供一种可生物降解的聚酯组合物，该聚酯组合物具有优异的横纵向撕裂强度，并且所述聚酯组合物满足工业堆肥，在 12 周的降解测试过程中，生物降解率达到 90%以上。

[0011] 本发明是通过以下技术方案实现的：

一种可生物降解的聚酯组合物，按重量份数计，包括如下组分：

- i) 58 重量份~80 重量份的脂肪族-芳香族共聚酯；
- ii) 20 重量份~32 重量份的淀粉；
- iii) 0~10 重量份的加工助剂。

[0012] 优选地，所述可生物降解的聚酯组合物，按重量份数计，包括如下组分：

- i) 62 重量份~80 重量份的脂肪族-芳香族共聚酯；
- ii) 20 重量份~30 重量份的淀粉；
- iii) 0~8 重量份的加工助剂。

[0013] 其中，组分 i) 中，所述脂肪族-芳香族共聚酯中，芳香族羧酸占二酸的总量为 44 摩尔%~48 摩尔%，且所述脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5°C~16°C，优选为 8°C~12°C。

[0014] 本发明通过选择芳香族羧酸含量为二酸总摩尔含量的 44 摩尔%—48 摩尔%的脂肪族-芳香族共聚酯作为基体树脂，既不会因为对苯二甲酸含量过低导致聚酯组合物机械性能变差，也不会因为对苯二甲酸含量过高，而较大程度的影响聚酯组合物的生物降解性能。另外，通过选择脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5°C~16°C，制备得到的聚酯组合物具有较好的

结晶性能，同时，本发明根据不同应用领域对材料机械性能要求的不同，对脂肪族-芳香族共聚酯的添加量进行了筛选。

[0015] 本发明所述的组分 i) 中，所述脂肪族-芳香族共聚酯选自聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 PBAT、聚癸二酸对苯二甲酸丁二醇酯 PBSeT 中的一种或其混合物。

[0016] 本发明采用淀粉作为聚酯组合物的组分 ii)，考虑的是淀粉作为天然来源的聚合物，成本低，毒性小的特点，以淀粉与脂肪族-芳香族共聚酯共混，不仅能提升聚酯组合物的机械性能，而且可以极大地降低组合物的成本；同时，淀粉作为天然来源的聚合物，有助于改善所述聚酯组合物的生物降解性能。

[0017] 本发明所述的组分 ii) 中，所述淀粉的粒径 $D(50)$ 为 $2\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ ，优选为 $3\ \mu\text{m} \sim 11\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ；淀粉的粒径越大，越不易团聚，有利于在聚酯组合物的分散；但当淀粉粒径 $D(50)$ 超过 $12\ \mu\text{m}$ 时，由于淀粉颗粒过大，影响薄膜产品的表面特性（粗糙），导致聚酯组合物在加工过程中需要更高的加工温度来实现材料的塑化，而过高的加工温度会导致脂肪族-芳香族共聚酯的降解，而影响了材料的性能；同时，过高的加工温度，也会导致过高的能耗和加工成本。

[0018] 所述加工助剂选自水、甘油、聚甘油、环氧大豆油、柠檬酸酯、乙酰柠檬酸酯、乙二醇、聚乙二醇中的一种或几种的混合，优选水、甘油或聚甘油中的一种或几种的混合。

[0019] 所述的一种可生物降解聚合物组合物，按重量份数计，所述可生物降解聚合物组合物还包括 0 至 20 重量份的有机或无机填料。

[0020] 所述有机填料选自天然纤维、秸秆、木粉中的一种或几种的混合；所述无机填料选自滑石粉、蒙脱土、高岭土、白垩、碳酸钙、石墨、石膏、导电炭黑、氯化钙、氧化铁、白云石、二氧化硅、硅灰石、二氧化钛、硅酸盐、云母、玻璃纤维或矿物纤维中的一种或几种的混合。

[0021] 根据实际性能需要，本发明所述的一种可生物降解的聚合物组合物，按重量份数计，还包括 0 至 4 重量份的下述其他助剂：脱模剂、表面活性剂、蜡、防静电剂、染料、抗 UV 助剂或其他塑料添加剂。

[0022] 所述脱模剂为：硅酮母粒、蒙坦蜡、芥酸酰胺、油酸酰胺；

所述表面活性剂为聚山梨醇酯、棕榈酸酯或月桂酸酯中的一种或者两种及以上的混合物；

所述蜡为硬脂酰胺、山嵛酸酰胺、蜂蜡或蜂蜡酯中的一种或者两种及以上的混合物；

所述防静电剂为永久性抗静电剂，具体可以列举出 PELESTAT-230、PELESTAT-6500、SUNNICO ASA-2500 中的一种或者两种及以上的混合物；

所述染料为炭黑、黑种、钛白粉、硫化锌、酞青蓝、荧光橙中的一种或者两种及以上的混合物。

[0023] 抗 UV 助剂包括 UV 吸收剂和 UV 稳定剂；

所述 UV 吸收剂为 UV-944、UV-234、UV531、UV326 中的一种或几种；

所述 UV 稳定剂为 UV-123、UV-3896、UV-328 中的一种或几种；

所述其他塑料添加剂可以为成核剂、防雾剂、润滑剂（如硬脂酸钙）、主抗氧剂、辅抗氧剂、增塑剂等。

[0024] 本发明所述的聚酯组合物制备的 $12\ \mu\text{m} \pm 1\ \mu\text{m}$ 薄膜，根据标准 ASTM D-882/88 测试，具有优异的横纵向撕裂强度，纵向撕裂强度 $\geq 1000\ \text{mN}$ ；优选 $\geq 1100\ \text{mN}$ ，更优选 $\geq 1200\ \text{mN}$ ；横向撕裂强度 $\geq 2400\ \text{mN}$ ；优选 $\geq 2600\ \text{mN}$ ，更优选 $\geq 2800\ \text{mN}$ ；

本发明所述的聚酯组合物制备的 $12\ \mu\text{m} \pm 1\ \mu\text{m}$ 薄膜，根据标准 ISO 16929（2013）测试，12 周后的生物降解率大于 90%。

[0025] 本发明所述的聚酯组合物根据标准 EN 13432 在工业堆肥中是可生物降解的。

[0026] 本发明还公开了上述可生物降解的聚酯组合物在制备购物袋、堆肥袋、地膜、保护性覆盖膜、筒仓膜、薄膜带、织物、非织物、纺织品、渔网、承重袋或垃圾袋中的应用。

[0027] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

本发明通过研究意外的发现，以芳香族羧酸占二酸的总量为 44 摩尔%~48 摩尔%的脂肪族-芳香族共聚酯为基体树脂，且所述脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5°C ~ 16°C ，以粒径 D（50）为 $2\ \mu\text{m}$ ~ $12\ \mu\text{m}$ 的淀粉作为另外一相，同时，添加特定含量的加工助剂，制备得到的聚酯组合物具有优异的横纵向撕裂强度，并且所述聚酯组合物满足工业堆肥，在 12 周的降解测试过程中，生物降解率达到 90%以上。

具体实施方式

[0028] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明，以下实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

[0029] 本发明实施例和对比例采用的原料如下：

组分 i) 选用 PBAT-1：芳香族羧酸占二酸的总量 46 摩尔%，结晶峰宽度 D 为 11°C ；

PBAT-2：芳香族羧酸占二酸的总量 44 摩尔%，结晶峰宽度 D 为 8°C ；

PBAT-3：芳香族羧酸占二酸的总量 48 摩尔%，结晶峰宽度 D 为 15°C ；

PBAT-4：芳香族羧酸占二酸的总量 38 摩尔%，结晶峰宽度 D 为 11°C ；

PBAT-5：芳香族羧酸占二酸的总量 58 摩尔%，结晶峰宽度 D 为 11°C ；

PBAT-6: 芳香族羧酸占二酸的总量 46 摩尔%, 结晶峰宽度 D 为 4℃;

PBAT-7: 芳香族羧酸占二酸的总量 46 摩尔%, 结晶峰宽度 D 为 25℃;

PBAT-8: 芳香族羧酸占二酸的总量 58 摩尔%, 结晶峰宽度 D 为 25℃;

PBSeT: 芳香族羧酸占二酸的总量 46 摩尔%, 结晶峰宽度 D 为 11℃;

组分 ii) 选用淀粉-1, 粒径 D (50) 4 μ m;

淀粉-2, 粒径 D (50) 8 μ m;

淀粉-3, 粒径 D (50) 12 μ m;

淀粉-4, 粒径 D (50) 16 μ m;

淀粉-5, 粒径 D (50) 1 μ m;

组分 iii) 选用加工助剂: 水、甘油;

填料选用: 滑石粉、碳酸钙;

其他助剂: 增塑剂选用柠檬酸酯; 表面活性剂选用棕榈酸酯;

其它组分均来源于市购产品。

[0030] 各性能指标的评价方法:

脂肪族-芳香族共聚酯的结晶峰宽度 D 的测试方法:

通过差示扫描量热仪 (DSC) 测定, 具体测试方法如下: 采用高纯度标准物 (钢) 校准差示扫描量热仪, 将 5~10mg 脂肪族-芳香族共聚酯放入铝制坩埚中, 以 10℃/min 的速度 (第一次扫描) 加热到 220℃, 恒温 5min, 然后以 10℃/min 的速度冷却到-30℃, 从第一次扫描的差示热分析图降温曲线上获得脂肪族-芳香族共聚酯的结晶峰。取结晶峰起始端和终止端做切线, 两切线端点的温差即结晶峰宽度。

[0031] 淀粉的粒径 D (50) 的测试方法:

本发明所述淀粉的粒径 D (50) 测试方法参照 GB/T 19077.1《粒度分析激光衍射法》方法测定。

[0032] 聚酯组合物的纵向和横向撕裂强度: 将所述聚酯组合物制备成 12 μ m ± 1 μ m 薄膜, 根据标准 ASTM D-882/88 测试得到;

聚酯组合物的 12 周后的生物降解率: 将所述聚酯组合物制备成 12 μ m ± 1 μ m 薄膜, 根据标准 ISO 16929 (2013) 测试得到。

[0033]

实施例 1-11 及对比例 1-4:

按照表 1 所述的重量份配比, 将脂肪族-芳香族共聚酯、淀粉、加工助剂、填料、其他助

剂混匀后投入单螺杆挤出机中,于 140℃-240℃挤出、造粒,得到可生物降解的聚酯组合物。
所得聚酯组合物的各项性能测试数据如表 1 所示。

[0034] 表 1 实施例和对比例中各组分配比及性能测试结果 (重量份)

组分		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11
脂肪族-芳香族共聚酯	PBAT-1	70										
	PBAT-2		70	70								
	PBAT-3											
	PBAT-4					70						
	PBAT-5						70					
	PBAT-6							70				
	PBAT-7								70			
	PBAT-8									70	70	70
	PBS-eT				70							
淀粉	淀粉-1			25								
	淀粉-2		25									
	淀粉-3	25			25	25	25	25	25	25		
	淀粉-4										25	
	淀粉-5											25
加工助剂	水	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	甘油	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
填料	滑石粉	2		2		2		2		2	2	2
	碳酸钙		2		2		2		2			
其他助剂	增塑剂		0.1		0.1		0.1		0.1			
	表面活性剂	0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	0.1	0.1
纵向撕裂强度		1098	1273	1156	1063	989	963	952	921	889	867	844
横向撕裂强度		2793	3123	2901	2682	2374	2263	2193	2223	2102	2011	2000
12 周后的生物降解率 (%)		96.7	98.3	97.1	96.2	95.3	94.2	93.6	93.1	92.4	91.2	91.1

续表 1

组分		对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
脂肪族-芳 香族共聚酯	PBAT-1	50	90	70	70
	PBAT-2				
	PBAT-3				
	PBAT-4				
	PBAT-5				
	PBAT-6				
	PBAT-7				
	PBAT-8				
	PBSeT				
淀粉	淀粉-1	25	25	10	40
	淀粉-2				
	淀粉-3				
	淀粉-4				
	淀粉-5				
加工助剂	水	3	3	3	3
	甘油	3	3	3	3
填料	滑石粉	2		2	
	碳酸钙		2		2
其他助剂	增塑剂		0.1		0.1
	表面活性剂	0.1		0.1	
纵向撕裂强度		782	801	712	698
横向撕裂强度		1912	1908	1954	1783
12周后的生物降解率 (%)		90.7	90.4	90.1	90.3

权 利 要 求 书

1. 一种可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，按重量份计，包括如下组分：
 - i) 58 重量份~80 重量份的脂肪族-芳香族共聚酯；
 - ii) 20 重量份~32 重量份的淀粉；
 - iii) 0~10 重量份的加工助剂。
2. 根据权利要求 1 所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，按重量份计，包括如下组分：
 - i) 62 重量份~80 重量份的脂肪族-芳香族共聚酯；
 - ii) 20 重量份~30 重量份的淀粉；
 - iii) 0~8 重量份的加工助剂。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，组分 i) 中，所述脂肪族-芳香族共聚酯中，芳香族羧酸占二酸的总量为 44 摩尔%~48 摩尔%，且所述脂肪族-芳香族共聚酯结晶峰宽度 D 为 5℃~16℃，优选为 8℃~12℃。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，组分 ii) 中，所述淀粉的粒径 D (50) 为 2 μm~12 μm，优选为 3 μm~11 μm，更优选为 5 μm~10 μm。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，所述聚酯组合物制备的 12 μm±1 μm 薄膜根据标准 ASTM D-882/88 测试的纵向撕裂强度≥1000 mN；优选≥1100 mN，更优选≥1200 mN；所述聚酯组合物制备的 12 μm±1 μm 薄膜根据标准 ASTM D-882/88 测试的横向撕裂强度≥2400 mN；优选≥2600 mN，更优选≥2800 mN；所述聚酯组合物制备的 12±1 μm 薄膜根据标准 ISO 16929 (2013) 测试的 12 周后的生物降解率大于 90%。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，组分 i) 中，所述脂肪族-芳香族共聚酯选自聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 PBAT、聚癸二酸对苯二甲酸丁二醇酯 PBSeT 中的一种或其混合物。
7. 根据权利要求 1-2 任一项所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，所述加工助剂选自水、甘油、聚甘油、环氧大豆油、柠檬酸酯、乙酰柠檬酸酯、乙二醇、聚乙二醇中的一种或几种的混合，优选水、甘油或聚甘油中的一种或几种的混合。
8. 根据权利要求 1-2 任一项所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，按重量份数计，所述可生物降解的聚酯组合物还包括 0 至 20 重量份的有机或无机填料。
9. 根据权利要求 8 所述的一种可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，所述有机填料选自天然纤维、秸秆、木粉中的一种或几种的混合；所述无机填料选自滑石粉、蒙脱土、高岭土、

白垩、碳酸钙、石墨、石膏、导电炭黑、氯化钙、氧化铁、白云石、二氧化硅、硅灰石、二氧化钛、硅酸盐、云母、玻璃纤维或矿物纤维中的一种或几种的混合。

10. 根据权利要求 1-2 任一项所述的可生物降解的聚酯组合物，其特征在于，按重量份数计，所述聚合物组合物还包括 0 至 4 重量份的下述其他助剂：脱模剂、表面活性剂、蜡、防静电剂、染料、抗 UV 助剂或其他塑料添加剂。

11. 如权利要求 1-10 任一项所述的可生物降解的聚酯组合物在制备购物袋、堆肥袋、地膜、保护性覆盖膜、筒仓膜、薄膜带、织物、非织物、纺织品、渔网、承重袋或垃圾袋中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/088370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERC08L 67/02(2006.01)i; C08L 3/02(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08K 3/20(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i;
C08K 3/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; SIPOABS; CNKI: 淀粉, 芳香族共聚, 脂肪族, 可降解, 生物, 芳香族二酸, biodegradable, aliphatic, polyester, starch, aromatic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102492267 A (KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.; SHANGHAI KINGFA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.; ZHUHAI WANTONG CHEMICAL CO., LTD.) 13 June 2012 (2012-06-13) see claims	1, 2, 4-11
X	US 2012107527 A1 (AUFFERMANN, J. ET AL.) 03 May 2012 (2012-05-03) see claims	1, 2, 4-11
X	CN 101003646 A (LIU, JINPING) 25 July 2007 (2007-07-25) see claims	1, 2, 4-11
PX	CN 108795001 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) see claims	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2019

Date of mailing of the international search report

29 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/088370

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	102492267	A	13 June 2012	None	
US	2012107527	A1	03 May 2012	None	
CN	101003646	A	25 July 2007	None	
CN	108795001	A	13 November 2018	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/088370

A. 主题的分类

C08L 67/02(2006.01)i; C08L 3/02(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08K 3/20(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L; C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;DWPI;SIPOABS;CNKI:淀粉, 芳香族共聚, 脂肪族, 可降解, 生物, 芳香族二酸, biodegradable, aliphatic, polyester, starch, aromatic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102492267 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司 珠海万通化工有限公司) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 参见权利要求	1-2, 4-11
X	US 2012107527 A1 (AUFFERMANN JOERG等) 2012年 5月 3日 (2012 - 05 - 03) 参见权利要求	1-2, 4-11
X	CN 101003646 A (刘津平) 2007年 7月 25日 (2007 - 07 - 25) 参见权利要求	1-2, 4-11
PX	CN 108795001 A (金发科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 参见权利要求	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 7月 25日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 29日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李宗剑

电话号码 010-62084385

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/088370

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102492267	A	2012年 6月 13日	无	
US	2012107527	A1	2012年 5月 3日	无	
CN	101003646	A	2007年 7月 25日	无	
CN	108795001	A	2018年 11月 13日	无	