

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08L 3/02

C08L 87/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93112699.1

[45]授权公告日 1999年7月7日

[11]授权公告号 CN 1044002C

[22]申请日 93.11.6 [24]颁证日 99.2.13

[21]申请号 93112699.1

[30]优先权

[32]92.11.6 [33]DE [31]P4237535.5

[73]专利权人 生物技术生物自然包装有限公司

地址 德国·埃默里布

[72]发明人 I·汤卡

审查员 郭 俭

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 制备可生物降解的组合物的方法及制得的
组合物和有关薄膜

[57]摘要

本发明提供了一种基本上由可热塑加工的淀粉和至少一种疏水聚合物组成的可生物降解的组合物、它们的制备方法以及以由所述的组合物构成其至少一层为特征的单层或多层薄膜。

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备可生物降解的组合物的方法，其特征在于，使可热塑加工的淀粉与至少一种可生物降解的疏水聚合物和一种相介质或分散剂或一种可溶于疏水聚合物相并具有对所述淀粉是活性的基团的其它聚合物共同在熔体中混合，其中，所述淀粉的含量为最多 70% 重量，其余的为疏水聚合物，而相介质的含量就所述的疏水聚合物而言为 2 - 100% 重量；其中在混合前或混合时将水含量降低到混合物重量的 1.0% 以下，并且所述的其它聚合物通过与所述淀粉反应而生成相介质；上面所述的疏水聚合物选自：

- 纤维素衍生物，选自取代度小于或等于 2 的纤维素醚、纤维素酯或纤维素 - 醋酸酯 - 丁酸酯混合酯；

- 脂族聚酯，多羟基丁酸，多羟基丁酸/羟基戊酸共聚物和/或聚乳酸；

- 疏水蛋白质，和/或

- 非 100% 水解的聚乙烯醇。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的可热塑加工的淀粉是通过用至少一种增溶剂或膨胀剂使天然淀粉增溶并使之成为熔体而进行混合制备的，其中在混合前或混合时将水含量降低到小于 1% 重量，然后用最多 70% 重量的该可热塑加工的淀粉与疏水聚合物和基于疏水聚合物重量计 2 至 100% 重量的相介质和/或其它聚合物混合。

3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于，其中在混合前或混合时将水含量降低到小于 0.5% 重量，然后用最多 70% 重量的该可热塑加工淀粉与疏水聚合物和基于疏水聚合物重量计 5 至 50% 重量的相介质和/或其它聚合物混合。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是, 所述的可热塑加工淀粉与疏水聚合物和相介质或其它聚合物的混合在 150 至 230°C 温度下进行。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是, 使所述可热塑加工的淀粉与至少一种疏水聚合物和其量为疏水聚合物重量 5 至 50% 重量的一种嵌段共聚物作为相介质混合, 该嵌段共聚物至少由一种在所述淀粉相中可溶的段节和一种在疏水聚合物相中可溶的段节组成。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是, 将活性基团通过与一种缩水甘油醚或至少一种脂族二或多羧酸酐反应借助于乙烯基聚合或缩合接枝到疏水聚合物上, 以便生成该其它聚合物, 然后使生成的该其它聚合物和疏水聚合物与所述可热塑加工的淀粉在水含量小于 0.5% 重量的条件下在熔体中在塑料加工设备或机器中密切混合。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征是, 其中所述的水含量小于 0.1% 重量, 混合是在捏和机或挤压机中进行。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是, 用一种分子链中含酯基的聚合物作疏水聚合物, 该酯基在高温下分解而活化, 它既可以引起疏水聚合物的酯基交换, 也可能间接地作为其它聚合物出现, 部分地与一部分所述可热塑加工的淀粉反应生成相介质, 其中使该含有链内酯基的疏水聚合物与淀粉在水含量小于 0.5% 重量的条件下于熔体中在一塑料加工设备或机器中密切混合。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征是, 其中所述的水含量小于 0.1% 重量, 混合是在一台捏和机或挤压机中进行的。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是, 通过用混合物重量 25 至 35% 重量的一种增塑剂或膨胀剂使水含量最多 6% 重量的天然淀粉增溶, 接着将水含量降低到小于 0.5% 重量并加热到 170 至 190°C 温

度，使之混合来制备所述的可热塑加工的淀粉，然后向该可热塑加工的淀粉熔体中掺入以包括该淀粉在内的混合物总量为基准计 30 至 45 % 重量的疏水聚合物和 5 至 15 % 重量的相介质或 5 至 20 % 重量的其它聚合物，并在熔体中于 150 至 230℃ 温度下在水含量小于 0.5 % 重量条件下混合。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征是，被增溶的天然淀粉的水含量为 1 至 4 % 重量；所述的增塑剂或膨胀剂是山梨醇或甘油；而最后混合的水含量小于 0.1 % 重量。

12. 根据权利要求 1 的方法，其特征是，疏水聚合物和该其它聚合物是相同的。

13. 根据权利要求 1 的方法，其特征是，该疏水聚合物在与所述的可热塑加工淀粉混合前先与一种增塑剂混合，其中该增塑剂只与该疏水相混溶或混合并降低该疏水聚合物的熔体粘度。

14. 由权利要求 1 的方法制备的可生物降解的组合物，它基本上由可热塑加工的淀粉和至少一种疏水聚合物组成，通过将熔融的可热塑加工的淀粉与一种可热塑加工的可生物降解的疏水聚合物和相介质、大分子分散剂或者一种在所述疏水聚合物中可溶的具有对淀粉活性基团的其它聚合物混合得到，混合时水含量降到基于混合物总重的 1 % 重量以下，疏水聚合物作为连续相，而相介质或分散剂使两相进行分子偶合，或者所述的其它聚合物的活性基团与所述的可热塑加工的淀粉的至少一部分反应在混合物中形成相介质，该相介质负责两相的分子偶合。

15. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征在于，所述的可热塑加工的淀粉用下述方法得到：使天然淀粉与其量为混合物重量 15 至 40 % 的至少一种增塑剂或膨胀剂和天然淀粉或其衍生物在基本无水条件下相混合，其中的增塑剂或膨胀剂适于至少轻微浸泡或

降解该淀粉或该衍生物。

16. 根据权利要求 15 的可生物降解的组合物，其特征在于，其中所述的增塑剂或膨胀剂的量为混合物重量的 20 至 36%。

17. 根据权利要求 15 的可生物降解的组合物，其特征在于，可热塑加工的淀粉含有下列物质中至少一种作为膨胀剂或增塑剂：山梨醇，甘油，羧基酸和/或其盐，和/或聚乙烯醇。

18. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征是由下述方法得到：使可热塑加工的淀粉与一种所述类型的疏水聚合物和一种其它聚合物一起在基本上无水的条件下相混合，其中所述的其它聚合物对所述的淀粉是活性的，至少基本上溶于疏水聚合物相，并具有对淀粉呈活性的基团，它与至少一部分可热塑加工的淀粉反应，在混合物中形成相介质，由它负责两相的分子偶合。

19. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征在于，由下述方法得到：在基本无水条件下使可热塑加工的淀粉与一种在分子链中含有酯基的所述类型的疏水聚合物混合，该酯基在高温下分解活化并至少部分地与至少一部分可热塑加工的淀粉反应，已与可热塑加工淀粉反应的疏水聚合物的分子链在混合物中生成相介质，该相介质负责两相的分子偶合。

20. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征在于，由所述的可热塑加工淀粉与在其上接枝的脂族聚酯生成相介质。

21. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征在于，所述的可热塑加工淀粉的含量占混合物总重量的 30 至 70%。

22. 根据权利要求 21 的可生物降解的组合物，其特征在于，所述的可热塑加工淀粉的含量占混合物总重量的 50 至 65%。

23. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物，其特征在于，相介质含量为疏水聚合物重量的 5 至 50% 重量。

24. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物, 其特征在于, 用一种聚己内酯/聚乙烯醇共聚物作相介质。

25. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物, 其特征在于, 混合物含有一种由可热塑加工淀粉与一种具有对所述淀粉活性的环氧基、酯基或酸酐基的其它聚合物得出的反应产物作相介质。

26. 根据权利要求 25 的可生物降解的组合物, 其特征在于, 该用来与对所述淀粉是活性的基团生成反应产物的其它聚合物基本是由权利要求 24 的一种聚合物组成, 通过乙烯基聚合或通过缩合将活性环氧基、酯基或酸酐基接枝到该聚合物上。

27. 根据权利要求 14 的可生物降解的组合物, 其特征是, 疏水相或疏水聚合物含有一种增塑剂, 该增塑剂仅与疏水相相容并选择性降低其熔体粘度。

28. 以由权利要求 14-27 之一所述的组合物构成其中至少一层为特征的单层或多层薄膜。

说 明 书

制备可生物降解的组合物的方法 及制得的组合物和有关薄膜

本发明涉及一种基本上由淀粉和至少一种疏水性聚合物组成的可生物降解的聚合混合物(组合物)，一种制备基本上由淀粉和至少一种疏水性聚合物组成的可生物降解的聚合混合物的方法，以及一种单层或多层薄膜。

为了解决垃圾问题，时间越长，就越多地要考虑塑料，这首先是因为应用塑料作为材料及半工具(Halbwerkzeuge)或废物利用时的原料的情况持续上升所致。与其它材料例如玻璃和金属相反，尽管重复试验过，塑料的重复利用却很困难，因为几乎不可能将不同种类的塑料分开还原，而分开还原对于塑料合理的重新利用是必不可少的。

由于这种原因，必须认识到，越来越大量的塑料需要处理，因此所称可降解塑料及聚合物的重要性越来越大。其中有意义的首先是可生物降解聚合物，它们可在微生物、细菌、真菌、酶或类似物的作用下降解，成为几乎不成负担的低分子产物。

应用最广泛的生物聚合物在大多数情况下在淀粉上生成，但淀粉几乎不适于作工业应用性聚合物。含淀粉的聚合混合物已经公知，其中淀粉或其它生物聚合物基于其可生物降解性、其有利的价格和不依赖于石油产物而优先得到应用。

许多专利说明书描述了生物聚合物作为工程塑料的应用。EP-0118240、EP-282451、EP-288920、EP-304401、EP-326514、GB-

2214919 和 EP-327505 描述了怎样对天然淀粉、明胶、或其它生物聚合物改性尤其是破坏结构，以便可用作工程聚合物。其中这通过挤压或捏合淀粉或生物聚合物并借助于生物聚合物或淀粉中所吸收的水分或另添加的水来实现，但在挤压破坏了结构的生物聚合物时存在的较高水含量则是极不需要的。

与此相反，PCT/WO90/05161 提出，使天然淀粉在无水和使用添加物特别是增塑剂或膨胀剂如甘油条件下转化成工业应用性聚合物，也即可热塑性加工的淀粉。该淀粉聚合物的可加工性和阻水性(Wasserresistenz)明显优于由上述制备方法所得淀粉聚合物，然而，其机械性能和特别是阻水性仍然不能满足许多工业应用例如特别是制造薄膜。

因此，许多专利文献建议将淀粉与其它聚合物相混合，以得到工业应用所需的性能。CH-644880、CH-644881、DE-PS-2462802 和 DE-2455732 提出，先用某种添加物对淀粉进行表面处理，然后与热塑性聚合物如聚乙烯混合。在 DE-OS-4038732 中提出了一种以淀粉为基料并加入水和增塑剂以及一种热塑性聚合物水分散液的物质。

与上述文献相反，在专利文献 EP-402826、EP-404723、EP-404727、EP-402728、EP-407350、EP-409788、EP-417828、EP-032802、US-3952347、US-5095054 和 AT-365619 中，代替天然淀粉，以破坏结构的淀粉、凝胶化的淀粉或增塑的淀粉为原料，与热塑性塑料如聚烯烃、多元醇、ABS 共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯基吡咯烷共聚物、含氨基的共聚物等相混合。在所有上述以淀粉为基础的聚合混合物中，都存在淀粉与其它聚合物间相容性不够、或者各聚合物相混合差的问题。已知淀粉是强亲水性的，而一般用来混合

的聚合物则是疏水的。而且，所有所述聚合混合物的生物降解性能仍然不够，因为所用聚合物(一般为合成聚合物)的降解时间太长，所以几乎谈不上可生物降解性。

为了改进机械性能，许多专利文献如 WO90/10671、WO91/02023 和 WO91/02025 提出，首先在高水含量条件下分解淀粉，接着在制备聚合混合物时在与乙烯共聚物的混合过程中将水含量降低到 6%以下。WO92/02363 提出向聚合混合物混入一种高沸点增塑剂，而同一申请人又在 WO92/01743 中向聚合混合物掺入一种硼化物。DE-3939721 进一步建议，向用于制备薄膜的聚乙烯-醇-淀粉混合物另加一种交联剂。

为了提高可生物降解性，WO88/06609 提出，向由聚乙烯和淀粉或改性淀粉组成的聚合混合物掺入一种铁化合物及一种脂肪酸。EP-282368 又提出了一种由聚氨基甲酸酯、含增塑剂的 PVC、碳水化合物如淀粉以及一种脂族聚酯制成的可生物降解的混合物，其中建议聚氨酯以聚己内酯为基础。在上述所有提出的现有技术文献中都清楚地表明，所选择的解决方案都改进了几种性质，而容忍其它较差性质。所以，总是要在如阻水性、可生物降解性及机械性能这些性质之间选择一折衷方案，以便能够改进几种性质。

例如在由按上述多数文献提出的聚合混合物制备薄膜时显示出，用所提混合物中存在的非淀粉聚合物成分本身制成的薄膜，具有比由相应总聚合混合物制成的厚膜更薄有壁厚和显示更好的扯裂强度。其原因或者在于高吸水量，或者在于不同聚合物间不良的相混合。

专利文献 EP-400531 和 EP-400532 提出，类似于 WO90/05161 用高沸点增塑剂如甘油、尿素或山梨醇处理淀粉，以得到可热塑性

加工的淀粉，并可使其进而与乙烯—丙烯酸和/或聚乙烯醇共聚物混合。由这些淀粉/聚合混合物制成的薄膜虽有较好的扯裂强度，但仍对湿气敏感。

这也适用于按 WO90/14388 制备的淀粉聚合混合物，其中这里将其混入甘油—淀粉—聚乙烯和乙烯—丙烯酸共聚物中。

WO91/16375 又提出了一种制造薄膜用的聚合混合物，该混合物应用了 WO90/06161 的可热塑性加工的淀粉和聚烯烃及一种相介质或粘合助剂，以改进淀粉与聚烯烃间的相混合。尚未公开的 PCT/CH92100091 提出一项类似的建议，使可热塑加工的淀粉与至少一种聚烯烃及至少一种乙烯—丙烯酸酯—马来酸酐共聚物混合，其中淀粉与所加共聚物间的酯化产物起粉淀粉相与聚合物相间的相介质(Phasevermittler)作用。这种聚合混合物的优点在于，由于淀粉相与其它聚合物相例如疏水的聚烯烃相的良好均混，在制造例如薄膜时可以得到优异的机械性能。

然而，所有这些聚合混合物都有一个严重的缺点，其生物降解性都不能满足今天对这种可降解性的要求。

一段时间以来，与可生物降解聚合物有关的是由淀粉剥离的接合方向，这时例如脂族聚酯产生己内酯或多羟基丁酸/羟基戊酸共聚物(生物聚合物)，它可以顺利地生物降解。这种产物的问题是制备成本高，所以不能考虑用作大规模工程塑料。

在这方面可参考杂志 Capital 6/92，280 页的一篇文章“神奇塑料减少塑料垃圾”，文章描述这类新发展。这种新开发材料的另一个大的优点在于它是疏水的并因而防水的，这与非常亲水的淀粉相反。这种区别是固有的，所述昂贵的生物降解聚合物与淀粉的“距离”包含了存在两个不混溶相的难题。淀粉与所述疏水生物降解聚

合物的这种不混溶性又会导致这样制得的混合聚合物具有低劣的机械性能，这又回到了上述原始难题，即在水溶性、生物降解和机械性能之间进行折衷。

本发明的任务在于，提出上述问题的一种解决方案，研制一种既有良好的阻水性、又可顺利地生物降解、另外还有良好的机械性能、从而可用作大规模塑料的聚合混合物。适合作为大规模塑料的另一个前提还在于，作为任务提出的聚合混合物的价格应在可接受的范围内。按照本发明，由权利要求 1 所述的可生物降解聚合混合物完成了前面提出的任务。

提出了一种基本上由淀粉和至少一种疏水聚合物组成的可生物降解聚合混合物，其中该疏水聚合物至少可在极大程度上生物降解和顺利地热塑加工，该混合物还含有一种聚合物相介质或一种高分子分散剂，其中混合物中淀粉为分散相而疏水聚合物为连续相，相结合剂或分散剂对两相的分子偶合。

因此，所述聚合混合物基于与尚未公开的 PCT/CH 92/00091 相同的原理，其中令人惊奇的是在所述国际专利申请中提出的相介质同样适合用来实现两相间的分子偶合。

此外，类似于 PCT/CH 92/00091 优选以可热塑加工的淀粉为原料，如同例如 WO 90/05161 或 WO 91/16375 所提出的那样。所以，本发明以类似的方式提同以如下得到的淀粉作所说的可热塑加工淀粉(TPS)：使天然淀粉与 15 至 40%(重量，以混合物总重计)的增塑剂或膨胀剂在基本无水条件下混合，其中所用的增塑剂或膨胀剂适于使淀粉或其衍生物至少泡胀或使其溶解。

适合用作制备热塑加工淀粉的膨胀剂或增塑剂有山梨醇、甘油、羟羧酸如乳酸和其盐以及聚乙烯醇。此外，在上述两份国际专

利申请中提到的所有膨胀剂或增塑剂及添加物都适于用来制备热塑性加工淀粉。

与现有技术所公开的所有已知聚合混合物相比，本发明生产的聚合混合物的基本优点在于，可提供一种对水极不敏感的淀粉基可热塑加工的工程“塑料”，因为疏水聚合物在混合物中为连续相或为基质，另一方面，该聚合混合物可以顺利地合理的时间内生物降解，因为疏水聚合物本身的生物降解性良好。

为了使亲水性淀粉相和疏水性聚合物相具有良好的可混匀性或使淀粉在疏水聚合物中顺利分散，本发明使用了相介质或高分子分散剂，其中相介质一方面可为至少有两种段节的嵌段共聚物，其中一种段节在疏水的聚合物相至少可良好溶解，另一种段节至少可在淀粉相中良好溶解。

相介质也可由一种反应性聚合物生成，该聚合物可良好地溶于疏水性聚合物相并且对淀粉有活性基团，该基团至少与一部分淀粉反应并在混合物中生成相介质，它负责上面提到的两相间的分子偶合。

按照本发明的另一个方案，为了形成相介质，以上述类型的疏水性聚合物为原料，该聚合物含有位于分子链中的酯基，该基在高温下分解后具有活性，至少部分地与至少一部分淀粉或可热塑加工淀粉反应。这样，与淀粉或可热塑加工淀粉反应的疏水聚合物的分子链就在混合物中形成了相介质，它再用来完成两相的分子偶合。

按本发明制备的聚合混合物中，重要的是在任何情况下可热塑加工淀粉都呈分散相状态，所以淀粉在混合物中有一最大含量，超过这一含量则疏水性聚合物就不再呈现广泛连结在一起的连续相了。如果例如两相在混合物中的功能相同，也就是说，既为连续相

也为分散相，该聚合混合物就不再具有阻水性了。实践证明，可热塑性加工的淀粉在混合物中的最大含量可为混合物总重量的70%(W)，其中淀粉总是作为分散相。若淀粉含量太低，也会出现，即高价格的疏水性生物降解聚合物所占比重太大。按混合物总重量计，本发明聚合混合物中可热塑加工淀粉有意义的含量范围为30至70%(W)，优选50至65%(W)。

下列举出的聚合物特别适于用作疏水性生物降解热塑加工聚合物：

- 取代度 ≤ 2 的纤维素衍生物，如纤维素醚、纤维素酯或混合酯，
- 脂族聚酯，如己内酯、多羟基丁酸、多羟基丁酸/羟基戊酸共聚物和聚乳酸，
- 疏水性蛋白质如玉米醇溶蛋白，和/或
- 聚乙烯醇，通过非百分之百水解聚醋酸乙烯酯制得，优选水解度为约88%。

作为纤维素醚的例子可提出纤维素二乙醚(CdE)，它例如可在约190℃以酒石酸二乙酯为增塑剂热塑加工并可生物降解。20℃时在水中的最大吸水量仅为0.04%(重量)。

作为纤维素酯的例子可提出纤维素二醋酸酯(CdA)或作为混合酯提出纤维素酯酸酯—丁酸酯，它们可在180℃用增塑剂热塑加工并可生物降解。其在水中20℃时最大吸水量为0.05%重量。所述两种纤维素衍生物的例子现在均可从市场上购得，其价格约为12瑞士法郎1kg。

己内酯可在没有增塑剂的情况下于120℃加工，有熔点为60至80℃的分晶，在-50℃时凝固为玻璃状。机械性能与低密度聚乙烯相当。在20℃时的最大吸水量 $< 0.01\%$ (重量)，且己内酯可生物降解。

其价格在 10 至 12 法朗 1kg 之内。多羟基丁酸/羟基戊酸共聚物是可热塑加工的，具有良好的机械性能及<0.01%(重量)的低吸水量，并可很好地生物降解。但其较高的价格 30 至 50 法朗 1kg 限制了该聚合物的应用。

这也同样适用于聚乳酸，它具有良好的热塑加工性和良好的机械性能并可生物降解，但几乎没有得到应用，原因是其价格高达 1000 至 3000 法朗 1kg。

作为疏水性蛋白提出玉米醇溶蛋白，它含 0.2 重量百分数月桂酸或酒石酸二乙酯时在 130℃可热塑加工。玉米醇溶蛋白还是可生物降解的，其成本为 20 至 30 法朗 1kg。玉米醇溶蛋白的一个缺点是吸水率较高，明显超过 0.1%(重量)。

最后提出已知商品名为 Moviol 的聚乙烯醇，其中优选使制备所用的聚醋酸乙烯酯水解 88%。

如上已经提到，可以应用两种不同类组的相介质。一种建议用可热塑加工淀粉和疏水性聚合物同时均可接受的相介质。由于淀粉和疏水性聚合物的内聚能密度不同，只能考虑那些由一种溶粉可溶段和一种疏水聚合物相可容段组成的嵌段共聚物。重要的当然是，该相介质必须可以生物降解和顺利地热塑加工。对此的例子提出一种聚己内酯/聚乙烯醇共聚物。以疏水性聚合物重量计，这样的相介质的含量最多可达 100%，但本发明聚合混合物制备中优选使用 5 至 50%(重量)的这类聚合物。

其它类的相介质包括另一种可生物降解聚合物与淀粉的反应产物，它具有对淀粉的反应活性基团并可与疏水聚合物相混溶，其中该活性基团例如可包括环氧基团或也有酸酐基团。该活性基团与一部分淀粉反应，在聚合混合物中生成对两相分子偶合负责的相介

质。

以疏水性聚合物为基准计，这种相介质在聚合混合物中最多可达 100%(重量)，其中聚合混合物优选含有 5 至 50%(重量，以疏水性聚合物重量为基准)相介质。

用于制备这种相介质的该其它聚合物可以是一种疏水聚合物，选自上面列出的用于该聚合混合物的一系列疏水聚合物。其中所述聚合物的一种含有活性基团，例如有环氧基团或酸酐基团，该基团在制备聚合混合物时与淀粉发生反应。原则上当然可设想以这类其它聚合物完全取代疏水聚合物，这样最终的聚合混合物就会仅仅由可热塑加工淀粉和相介质组成。

该活性基团可以下述方式引入：即借助于乙烯聚合或缩合使活性基接枝到一种疏水聚合物例如上表列出的一种聚合物上，其中对环氧基团可用缩水甘油醚实现这一点，对酸酐基团例如可用于二酸酐。当然也可以含有其它可与淀粉分子反应的活性基团。

此外，也可以在不另加相介质的条件下制备本发明定义的聚合混合，而在制备聚合混合物过程中由其本身产生相介质。对此本发明提议，用一种分子链中含有酯基的聚合物作疏水聚合物，这些酯基在高温下分解活化，既可以引起疏水聚合物酯基交换，又可以部分地作为其它聚合物出现，与部分淀粉或热塑加工性淀粉反应。这些与淀粉反应的分子链的反应产物构成相介质，负责两相的分子偶合。当然，理论上是可能实现疏水性聚合物的所有分子链与淀粉反应的，但一般可以认为，酯基交换优先于与淀粉的酯化反应，这样仅有部分疏水聚合物转化成相介质。最终制成的聚合混合物含有大约 5 至 50%(重量，以疏水聚合物总重为基准)的相介质。

作为例子提出聚己内酯，它在分子链中含有酯基，该酯基可在

例如约 190℃ 的温度下发生与淀粉的酯基交换反应。

总体来说，由上述可以得出，本发明聚合混合物中的相介质可由淀粉或热塑加工性淀粉与接枝的脂族聚酯构成，例如通过聚己内酯与淀粉反应制得。业已证明，带接枝聚酯的淀粉越多，聚合混合物的阻水性提高得越多。

本发明提议的聚合混合物当然也可以掺入 X 任意的添加剂、助剂、填充物、色料等等，就像在聚合物中一般公知、在热塑加工性塑料中尤其公知的那样。由于它们的加入与用途关系密切，且这些助剂在实践中已众所周知，因此，除了增塑剂外，不再详述它们在本发明定义的聚合混合物中的应用。不言而喻，在使用这些助剂和添加剂时，当然要同样注意考虑关于聚合混合物生物降解性的要求，否则就只能容忍较差的生物降解性。

作为添加物值的提及的特别是混入一种增塑剂，它可与疏水性聚合物互溶，并最好降低其融化粘度。一方面，增塑剂的优点在于，用增塑剂使疏水性生物降解聚合物变的不脆了，另一方面，在制备聚合混合物时，由于降解了粘度，热塑加工性淀粉更容易被疏水相所包裹。

权利要求 16 所述的方法特别适于用来制备上述本发明的可生物降解聚合混合物。

本发明方法优选的实施方案如从属权利要求 17 至 24 所示。

为了制备本发明的可生物降解聚合混合物，可以用天然淀粉作原料，也可以用可热塑加工淀粉作原料，如由国际专利申请 WO 90/05161 所定义的淀粉。

在用天然淀粉的情况下，必然先用至少一种增塑剂或膨胀剂使其增溶，为了增溶，该天然淀粉应当含有 <10% 的水，<6%(W) 更好。

水含量在所述 $<6\%(W)$ 范围内对于例如用甘油或山梨醇增溶淀粉是非常有利的。接着使所得混合物熔化以形成可热塑加工淀粉，并机械搅拌，这时水含量降低 $1\%(W)$ (以混合物总重为基准)以下，优选 $<0.5\%(W)$ ，然后继续处理，直到得到一种均匀的物料。

现在使该可热塑加工淀粉与至少一种可热塑加工的生物降解疏水聚合物和一种相介质或分散剂或一种可溶于疏水聚合物相的含对淀粉的活性基团的其它聚合物一起在熔体中混合，其中在所述组份混合前或混合时将水含量降到 $1.0\%(W)$ 以下， $<0.5\%(W)$ 更好(以混合物总重为基准)，以得到本发明定义的可生物降解聚合混合物，其中用一种其它聚合物时聚合混合物中的相介质由该其它聚合物与一部分可热塑加工的淀粉反应生成。

重要的是该聚合混合物制备基本上在排除水的条件下进行，否则在相介质作用下淀粉在疏水聚合物中的分散就不能正确进行。例如在水存在时酸酐基就不能与淀粉反应生成相介质，而是发生水解。从而阻止了相介质的生成，并如提到的那样，不可能进行顺利的分散。但是，在聚合混合物进行广泛而顺利的分散是实现混合物所要求的良好机械性能的一个前提条件。此外，在聚合混合物加工时还存在起泡的危险。在聚合混合物制成后再干燥不适合用来补充改进由于水分而造成的所制有缺陷的聚合混合物。

为制造本发明的聚合混合物，可使用以混合物的总重量为基最多 70% (重量)的热塑性可加工淀粉，如上所要求的；为安全起见，疏水聚合物总是尽可能以连续相存在。本发明的聚合混合物中剩余部分一方面由疏水聚合物构成而另一方面由相介质构成，其中相介质以疏水聚合物相的重量为基共计 $2\sim 100\%$ (重量)，优选 $5\sim 50\%$ (重量)。相应地在聚合混合物制造时，添加以疏水聚合物相为基 $2\sim$

100%(重量)的相介质或者也可以是相同重量百分数的其它聚合物，该聚合物包含反应基团，以通过与部分淀粉反应在聚合混合物中形成相介质。

在制造热塑性可加工淀粉时，在温度范围为 150 至 190℃将淀粉与膨胀剂或增塑剂混合，热塑可加工淀粉与疏水聚合物和相介质的或者说与其他聚合物在温度范围为 150 至 230℃进行混合。此外，选择的混合温度基本上取决于所选疏水聚合物的加工温度，例如在使用纤维素衍生物时，所以定原使用 190 至 220℃温度范围，在使用聚己酸内酯的情况下，优选在范围大约 150℃至 190℃进行本发明聚合混合物的制造。对使用疏水聚合物，可参阅与本发明聚合混合物特性有关的所列举有关适宜的疏水聚合物的一览表。

同样，如在不同的本发明聚合混合物的特性中所列举的，原则上可生产含两种不同类型相介质聚合物混合物。根据第一种实施方案，热塑性可加工淀粉掺入以疏水聚合物重量为基 5-50%(重量)的一种嵌段共聚物作为相介质，其中该相介质至少由一种在淀粉相中可溶解的嵌段和一种在疏水聚合物相中可溶解的嵌段所构成，例如一种聚己内酯/聚乙烯醇共聚物，其中最后至少一种疏水聚合物(如聚己内酯)与相介质一起混合。当然还可使用与上述不同的其它相介质，例如部分水解的聚醋酸乙烯酯或聚醋酸乙烯酯/聚乙烯基吡咯烷嵌段共聚物，其中重要的是，使用的相介质至少含有一种嵌段共聚物，它要在两相之一中溶解。

另一种情况，对制造本发明聚合混合物合适的是，或是首先在一种疏水聚合物中借助乙烯基聚合或缩合通过与缩水甘油醚或至少一种脂族二或多碳酸酐(例如四重氢丁二酸酐)的转化使反应基团进行接枝，其中在水含量<0.5、优选<0.1%的熔融条件下将如此形

成的其它聚合物与疏水聚合物和热塑性可加工淀粉一起充分混合。或是也可使用一种在其分子链中嵌有酯基的疏水聚合物，该酯基升高温度分解后具有反应能力，并且不仅导致疏水聚合物的再酯化，而且也作为其它聚合物的中间体出现，部分地与部分淀粉或热塑性可加工淀粉反应生成相介质。相应地在熔融和上述低水含量条件下将一种在其分子链中嵌有酯基的疏水聚合物同样与热塑性可加工淀粉充分混合。该混合例如在塑料加工设备或机器(像捏和机或挤出机)中进行。其中在该混合过程中，所述其它聚合物的反应基团或脱变的嵌入酯基与部分淀粉或热塑性可加工淀粉反应生成相介质。对此而言重要的是，使用一种含反应基团的其它聚合物即是一种这样聚合物，它在疏水聚合物相中是尽可能地溶解的或是与之是良好混合的。在使用一种在其分子链中嵌有酯基的聚合物的情况下该结果得自于其自身。

为制造一种其它聚合物，例如可由乙基纤维素开始，它与油酸混合或通常与一种不饱和脂肪酸或一种适当的甘油三酸酯混合。借助乙烯基的基团反应使马来酸酐基团接枝到乙烯基纤维素上，如上所述，该中间体能与淀粉反应生成相介质。

作为在其分子链中嵌有酯基的疏水聚合物的例子应该提到的是聚己内酯，它的酯基从一定的温度起可与淀粉再酯化反应。

根据本发明的另一实施方案，可以通过热塑性可加工淀粉与疏水聚合物混合生产本发明的聚合混合物，该疏水聚合物至少几乎仅由大分子构成，这些大分子对淀粉有反应基团。在这种情况下本发明聚合混合物中的疏水聚合物和相介质是尽可能地相同的。当然在这种情况下，自然在聚合物混合物中的疏水聚合物或相介质显示这样的部分，如本发明所要求的，淀粉始终作分散相存在和疏水聚合

物或相介质作连续相存在，其中通过疏水聚合物和淀粉分子的一部分之间的键合产生两相的分子偶合。

为了回到上述中间油酸转化乙基纤维素的例子上，相应的使用乙基纤维素以制备聚合物的混合物，乙基纤维素包含有马来酸酐基团。按选择的加工温度、混合比例和加工时间情况，相应地生成或多或少的相介质，其中如上所述，在任何情况下应当注意，淀粉始终作为分散相存在。在这种思考方法下：疏水聚合物和其它聚合物尽可能地相同，自然这种情况可列为，如上所述，疏水聚合物分子链中嵌有酯基。

根据本发明方法的另一方案，证明有益的是，在与淀粉或热塑性可加工淀粉混合前向疏水聚合物中掺入一种增塑剂。对此有利的是，选择的增塑剂至少尽可能地只与疏水聚合物是相容的，就是说只在疏水相中是溶解的。此外，证明有益的是，选择的增塑剂降低了疏水聚合物的熔融粘度。可以想像，当疏水聚合物中掺入增塑剂时，其熔融粘度降低，另外有益于生成含淀粉作分散相和疏水聚合物作连续相的分散体。通常在分散体中低粘度相已知形成连续相。

还与本发明定义的方法有关，由于在塑料加工工业中这类聚合混合物的生产是很熟知的，因此不需要填充、着色、增强等聚合物的制备。

本发明前面定义的生物可分解的聚合混合物不仅适于注塑应用而且也适于挤出应用，其中在此处特别要参阅一层或多层薄膜的制造。对此这样薄膜的至少一层由权利要求 1 至 15 之一的聚合混合物构成。还可设想，可以制造单层薄膜，它完全由本发明的聚合混合物制造，或者可以制造例如一种三层薄膜，它包括例如仅由热塑性可加工淀粉制造的中间芯层，而两外面覆盖淀粉层的层是由本

发明所定义的聚合混合物制成。由此可制造尽可能防水的薄膜，该膜总计 80%(重量)或更多由热塑性可加工淀粉构成并且在生物可分解性方面该膜完全满足所要求的权利要求。

现接着部分地对有关附图并以理论考虑和实际例子更进一步说明本发明。

对此附图表示：

图 1：图示叙述本发明聚合混合物的形态学；

图 2：图示叙述本发明聚合混合物中相介质的作用机理；

图 3：图示叙述借助本发明聚合混合物制成试样由有代表性应力/延伸曲线图确定机械特性；

图 4 和 5：聚己内酯的分子量分布—未预处理的和已通过再酯化预处理的；

图 6：与纤维素相比本发明聚合混合物的生物可分解性；和

图 7：与不同的所谓生物可分解的聚合物相比纤维素的生物可分解性。

首先针对图 1 和 2 应再一次简要探讨基本难点或本发明的任务，由此导致制造本发明定义的聚合混合。

为在疏水材料的基质中分散，如在图 1 中的图示说明，可利用与疏水聚合物彼此不相容的热塑性可加工淀粉。在该结构中可预期，在水中存放或吸收水蒸汽作用下可限制热塑性可加工淀粉的膨胀。本发明聚合混合物的形态学的图示叙述说明一方面热塑性可加工淀粉 1 作为分散相和疏水聚合物 2 作为连续相。

其中出现的界面 3 被强烈增大并在图 2 中图示说明。在相介质 4 的作用下能使热塑性可加工淀粉 1 在疏水聚合物 2 中弥散分布，该相介质 4 包括与热塑性可加工淀粉 1 混合的部分 6 以及与疏水聚

合物 2 混合的部分 5。而一般低粘度相形成连续相，必要时表明向疏水聚合物中掺入粘度降低添加剂诸如增塑剂。对此有益的是，为了产生针对疏水相的粘度降低，该增塑剂只与疏水相是相容的。

如在图 1 中所述，通过单相的流变行为、混合过程的方式和通过界面能来确定单相的准确颗粒度。基于热塑性可加工淀粉与疏水聚合物的热动力学引起彼此不相容性，在相界只发生二聚合物的低混合，通常它导致两种材料混合物的机械特性变差。因此，需要通过图 2 中图示所述的嵌段共聚物或相介质的使用实现两相的足够的机械偶合或达到低界面能。该相界质渗透相界了。通常这些相介质由两种嵌段聚合物构成，它总是与二种聚合物的一种是足够相容的。

以下述实施例进一步说明本发明定义的聚合混合物的制造，其中要考虑上述的基本理论思想，以得到任务所要求的良好特性的热塑性可加工的生物可分解的聚合混合物。

1. 纤维素乙酸酯—丁酸酯和热塑性可加工淀粉构成的聚合混合物

用纤维素乙酸酯/丁酸酯(ZAB)作为纤维素酯与热塑性可加工淀粉(TPS)一起在布拉本他(Brabender)捏和机中于 160℃以不同的混合比例混合。其中使用用 30%(重量)甘油转化的淀粉作为 TPS，而且用例如在 WO 90/05161 和 WO 91/16375 中所公开的加工条件。作为纤维素乙酸酯—丁酸酯—混合酯可使用 Eastman Kodak 公司的 Tenite-Butyrat525。

首先将不含添加物的两种聚合物以 30 体积份 ZAB 至 80 体积份 ZAB 的范围与余数 TPS 混合，以由其制成的压板试验在水中的膨胀以及以试样进行拉伸试验。其中表明，从大约 55 体积百分率 ZAB 起只有少量膨胀，而且试样重量增加，由此得出结论，TPS 相不再

能从试样中浸出。

在拉伸试验时的断裂延伸和断裂能的数值可由下面表 1.1 中得知。由此看出，与 ZAB 的体积份数有关，在 ZAB 体积份数为大约 50 至 60 时断裂能和断裂延伸达最小，其中在 80 体积份时断裂能增加约 20 倍。由此得出结果，在该范围内由 TPS 至 ZAB 的过渡作为连续相存在。因此 TPS 和 ZAB 简单混合时只得到机械特性迅速的降低；无疑这是由于在 ZAB 基质中 TPS 相的不充分的分散和相之间很低的力偶合。

表 1.1

ZAB 体积份 (%v/v _总)	断裂延伸 (%)	断裂能 (KJ/mm ²)
30%	10%	10
40%	10%	37
50%	8%	35
60%	4%	28
70%	6%	66
80%	37%	800

TPS/ZAB 掺混物的断裂能和断裂延伸与 ZAB 体积份有关，在 160 °C 捏和温度制造，以 0.3mm 压板进行拉伸试验。

由于聚合混合物不相容，由低粘度的组分形成连续相，如在我们的疏水聚合物或 ZAB 的情况下，将增塑剂掺到混合物中，该增塑剂仅与 ZAB 相是相容的，因此选择性地减少其粘度。以此方式可达到 TPS 相很好的分散。由于其生物可分解性使用乙酰基—三乙基—柠檬酸酯(ATZ)作为增塑剂。在 ATZ/ZAB 体积比例的变化下用 40%的 TPS 体积份制造混合物，并且得到的机械特性列在下面表 1.2

中。

表 1.2

ATZ 体积份 (%)v/v _总)	ZAB 体积份 (%)v/v _总)	断裂延伸 (%)	断裂能 (KJ/mm ²)
8.3%	91.7%	40%	670
20%	80%	50%	620
25%	75%	61%	450
33%	67%	61%	270
42%	58%	70%	160

TPS/ZAB/ATZ 掺混物的断裂能和断裂延伸与在 ATZ/ZAB 相中 ATZ 的体积份有关，在 60℃捏和温度制造混合物，以 0.3mm 压板进行拉伸试验。

在 ZAB 相中在 8.3ATZ 时，已经使断裂能比不含 ATZ 部分而含同样 TPS 份(40V%)的试样提高了 20 倍，此时可拉伸材料最多 70%。借助含有在 ZAB 相中 25V% ATZ 部份的聚合混合物的立体扫描显微镜术照像可以证明，已达到了所希望的形态学并 ZAB 形成连续相。当然由聚合混合物的照片可得知，TPS 微相的粒度依然是相当大的并且所达到的分散是不够的。由表 1.2 表明，ZAB 体积份在 75%以下时机械性能是不能令人满意的。

现可达到机械特性的更进一步改善，此时如本发明所建议，在聚合混合物中嵌入相介质。在由 ZAB 和 TPS 制造本发明聚合混合物时添加环氧化豆油，同时它用作 ZAB 相的增塑剂。含 40 重量份 TPS 的试样测得的机械性能列在下面表 1.3 中。

表 1.3

ESO 体积份 (%)v/v _总)	ZAB 体积份 (%)v/v _总)	断裂延伸 (%)	断裂能 (KJ/mm ²)
8.3%	91.7%	20%	600
20%	80%	53%	620
25%	75%	92%	880
33%	67%	93%	790
42%	58%	94%	600

由(1)40%v/v_总 TPS, (2)60%V/V_总 ZAB/EOS 构成的混合物的断裂能和断裂延伸, 表中的体积份是针对 ZAB/EOS 相, 用 0.3mm 压板确定断裂能和延伸, 于 160℃在布拉本他捏和机中制造该掺合物。

由该表中得知, 与 ATZ 相比, 通过加入环氧化豆油明显地提高了断裂能。如此制成的聚合混合物的立体扫描显微镜术照片表明, TPS 的微相基本很小并且仅有大约 3 至 4 μm 的颗粒度, 相反在含 ATZ 掺混物的 TPS 微相中, 部分微相还存在有 15 μm 颗粒度。因此, 与含 ATZ 作为增型剂的掺混物相比, 在使用环氧豆油时使分散的 TPS 微相的直径降低了因数 3 至 4。这再次证明两相间的总界面增加了同样因数 3 至 4。因为甚至在两种不相容掺混物的熔融粘度是最佳选择时, 也几乎不能达到这样长刻度的机械分散, 还必须采用环氧化豆油, 它另外还有作为 ZAB 的增塑剂的功能, 它造成了两相间界面能的降低。仅由此才可实现环氧基团部分与淀粉分子反应并因此制成本发明所要求的相介质。

使用由 40%TPS、15%环氧化豆油和 45%ZAB(体积份)组成的混合物可获得最佳机械性能, 其中借助 0.3mm 厚的压板存放在 24℃水中, 测定膨胀度表明状态稳定, 就是说该不离解。膨胀总共只不过 9%, 为达到该目的, TPS 在疏水聚合物的基质中被包围住。

实际上如此制备的聚合物掺混物可由重新生产的原料被制成100%，以此开展出一种原料，它的组分在很大程度上是生物可分解的。

在由纤维素—乙酸酯—丁酸酯混合酯和热塑性可加工淀粉制造聚合混合物中还表明，选择合适的相介质可得到具有良好机械性能的掺混物，同时得到所要求的形态学，就是说在 ZAB 基质中 TPS 相被包裹。该原料的成形件放在水中保持稳定并仅显示很有限的膨胀。特别是环氧化豆油可制成具有非常好性能的掺混物。在此情况下得到的形态学具有 TPS 微相颗粒度在 2 至 3 μm 以下的特征。如上所述，因此认为，环氧化豆油不仅影响 ZAB 相的粘度，而且在某种程度上降低了两相间的界面能。可以认为是环氧基与淀粉的化学反应(醚化作用)。所以在相界引起淀粉的化学改性，由此造成与 ZAB 相在一定程度上相容。

2. 由热塑性可加工淀粉和聚己内酯制成的聚合物掺混物

聚己内酯(PCL)证实适合于制造含热塑性淀粉(TPS)的聚合混合物。聚己内酯是 ϵ -己内酯的均聚物，并且根据制造商(union carbide)的说明是完全生物可分解的，无毒并适于制造薄膜和作为聚合物添加剂。

使用三种不同的 TPS 型制造不同的聚合物掺混物，虽然下面称为甘油 TPS，但代表一种热塑性可加工淀粉，含有 30%(重量)甘油；一种热塑性可加工淀粉作为 TPS-LSM1，含有 15%(重量)甘油和 15%(重量)山梨醇；以及一种热塑性可加工淀粉作为 TPS-LSM2，含有 30%(重量)山梨醇。

所有三种 TPS 型以 1: 1 比例与己内酯一起挤出，同时用 union Carbide 的两种类型 PCL 787 和 PCL767 进行了试验。

为在挤出时尽可能处于无水条件下，在掺入聚己内酯之前热塑性可加工淀粉进行大气脱气，由此存在的水含量明显低于 0.5%(重量)。在 They Sohn 双螺杆挤出机上进行挤出，其中用不同的温度分布制造各混合物的试样。在挤出机中平均选择下面温度分布：
80 至 160° /160 至 170° /180 至 190° /150 至 180° /130 至 140° /130° /100 至 140° 。

不同聚合混合物的物料通过量在 24Kg/h 至 40Kg/h 变化。挤出机的转数选择在 170 至 300 转/分范围内。因此引入的能表明为 270 至 440W/Kg 聚合混合物。测量的水含量为 0.26-0.6%(重量)H₂O。

通过用三种 TPS 型和两种 PCL 型制造的混合物吹塑紧贴着的薄膜，其中基于 PCL 的低熔点(约 60°C)，取出滚筒是冷却的，并且还可通过高拉制造更好的薄膜。用如此制成的薄膜进行拉伸试验，以测量拉伸强度和断裂能。即对在室温下平衡湿度 24 小时后检测又对在水中放置 24 小时后得到的薄膜进行检测。

为了更好地说明下面表 2.1 中概述的拉伸试验测定值，首先应参阅图 3，其中图示说明应力/延伸曲线。在称为图 8 中所用的符号定义在下表中：

Rs	屈服极限
As	屈服极限时的相对延伸
Rm	最高应力
Am	在最高应力时的相对延伸
Rr	断裂应力
Ar	在断裂时的相对延伸
	在下面表 2.1 中表示的其它含意
d	薄膜厚度

- b 所有评价薄膜的薄膜宽度=15.0mm
- SO 薄膜截面(应力的基础尺寸)
- W 断裂能(与图 3 曲线下的面积成比例)
- N 测量薄膜试样的识别

对比表示

N=1 由甘油-TPS 和 PCL 制成的薄膜，其中表 2.1 中所述测量值为每次平均值，在由不同试样所得测量值上平均，一方面用 PCL 型 787 和 767E 两种及在上面引证的不同挤出条件下进行制造。

N=2 甘油 TPS 和 PCL 的试样，水中放置 24 小时后。

N=3 TPS、LSM1 和 PCL 的试样，室温湿度平衡 24 小时后得到的。

N=4 TPS、LSTM1/PCL 的试样，水中放置 24 小时后。

N=5 TPS、LSM2 和 PCL，室温湿度平衡 24 小时得到的。

N=6 TPS、LSTM2 和 PCL，水中放置 24 小时后。

表 2.1

N	Rs	As	Rm	Am	Rr	Ar	d	SO	W	E-模量
	N/mm	%	N/mm ²	%	N/mm	%	μ m	mm ²	J/m ²	N/mm ²
	2				2					
1	10,4	25,5	25,7	781	25,7	782	47,0	0,72	5,30	220
2	13,5	5,8	14,1	5,0	14,0	6,0	45,0	0,68	0,11	630
3	15,4	7,9	19,2	607	19,2	607	22,3	0,35	4,35	698
4	18,6	10,2	20,1	290	17,9	317	19,9	0,32	3,17	359
5	19,0	10,3	21,7	615	20,7	685	92,2	1,38	6,52	717
6	12,7	13,0	22,4	675	18,0	785	90,7	1,21	7,08	468

由表 2、1 可看到，干态甘油混合物显示抗断强度为大约 25N/mm^2 和断裂能为大约 5J/m^2 。然而 24 小时水溶后抗断强度降到大约 14N/mm^2 和断裂能甚至降到明显低于 1J/m 。该机械性能值的明显下降可能是由于甘油的洗掉。

与之相比由 TPS、LSM1 和 PCL 制成的薄膜在干态下显示抗断强度为大约 19N/mm^2 和断裂能为大约 4J/m^2 。还是在“浸泡”状态下相应的测量值与所称对应值有不很大的区别，断裂能单独下降到大约 3J/m^2 。

山梨醇薄膜大约 21N/mm^2 时拉断而此时的断裂能为大约 6.5N/mm 。令人满意的是在水浴中 24 小时后该值不变化，就是说还有点增加。

与所提到的相比，由纯聚己内酯制成的薄膜显示在约 18 至 20N/mm^2 的扯断强度并有 7 至 9J/m^2 的断裂能。

用热塑性淀粉和聚己内酯以 1:1 比例在双轴挤出机上制成的聚合混合物不仅适合于注塑、宽缝隙挤出而且还适合于薄膜吹塑。特别是用山梨醇淀粉制成的聚合混合物表明极好的机械性能，基于上述列举的关于含两种不同相聚合物的理论研究，应当认为在界面出现两相的力偶合。

还猜想，在聚己内酯的分子链中嵌入的酯基与热塑性淀粉进行酯化反应，如此反应的分子链与淀粉形成本发明所述的相介质。该猜想由这样情况证明，在聚己内酯中从某一一定温度起开始再酯化反应，这种情况可借助分子量分布来证明。借助图 4 和 5 中的分子量分布能更详细地说明该情况。

图 4 中的由 union Carbide 公司生产的未预处理的聚 E-己内酯 P787 的不同分子量分布。在此情况下确定的平均分子量为 215500，

测定的最小分子量为 212400 和最大平均分子量为 218600。

确定图 4 中曲线所用的聚己内酯接着被加热到 190℃并接着冷却。再次测量分子量分布，该分子量分布阐明在图 5 中。借助图 5 的说明清楚地认识到，分子量分布基本上是比较宽的，对此已经更加明确，已发生分子链内部重排，借助分子链中存在的酯基发生再酯化反应。

借助图 5 的分布确定的值得出下面数据：

重均分子量	280000
最大分子量	538400
最小分子量	146300

由于聚己内酯中分子链的内部重排存在与和淀粉相应的酯化反应竞争，因此显然，在聚己内酯与热塑性淀粉加工时，聚己内酯的一部分与淀粉反应，由此如本发明所要求的形成相介质，它负责两相的分子偶合。聚己内酯分子链与 TPS 间反应产物的存在可借助热流曲线图有说明力地证明，由此上述猜想可得到确定证明。

3. 一种例如按本发明制成的聚合混合的生物分解性或成肥性的测量

在例 2 中使用的本发明聚合混合物进行成肥试验或确定生物分解性，该混合物由聚己内酯和热塑性可加工淀粉以 1:1 混合构成，其中后者用 30%山梨醇改变结构。与之相比较，同样测量纤维素的生物分解性。

降解性的相应结果在图 6 中说明，其中以由碳转化成 CO₂ 百分数函数测量进一步分解。图 6 的曲线图还表明一方面说明己内酯/TPS 混合物的成肥，用曲线 10 表示。相比之下，说明纤维素的分解性，用曲线 11 表示。在此期间 30 天后 PCL/TPS 混合物已经完全

分解，而 30 天后纤维素的分解还未结束。该分解性测量通过“有机废弃物体系”(Organic Waste System Inc. in Gent, Belgien)进行并用美国标准 AFTM D5338 作为测量方法。

为了更进一步证明本发明制成的聚合混合物的突出分解性，图 7 中说明与不同的市场可得所谓的生物可分解聚合物相比纤维素的生物分解性。由此曲线 11 再次表明纤维素的分解。其中曲线 12 针对第一样品，也就是 NoVomont 公司的具有“Chart BI”标号的材料。该材料涉及一种混合物，它含有大约 50%热塑性可加工淀粉和水解量为大约 75%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物以及一部分聚乙烯作为共聚物。热塑性可加工淀粉此外还含有尿素、山梨醇以及甘油作为增塑剂。

曲线 13 和 14 针对样品 2 和 3，包括 NoVomont 公司以“Mater BI”标号的材料，其中该材料再次含有 50%热塑性可加工淀粉，大约 40%聚乙酸乙烯酯(85%水解成聚乙烯醇)以及大约 10%聚乙烯作为共聚物。

最后曲线 15 针对 NoVon 公司的第四个样品，它涉及一种发泡材料，由大约 80%淀粉和大约 20%聚乙酸乙烯酯构成，其中后者大约 85%被水解成聚乙烯醇。

样品 1 至 4 包括了市场上供应的作为所谓生物可分解聚合物的所有材料。如从图 7 中清楚地得出，生物分解性部分比纤维素差，如图 6 中所示，而纤维素本身的分解性又比本发明制成的聚合混合物的生物分解性差。

由在 Gent, Belgien 的 OWS 学院并用相应的 AFTM D5338 标准实施图 7 的曲线。

借助下面表 3.1 的数值清楚地表明，得到本发明制成的 PCL/TPS

聚合混合物具有突出的生物分解性而又无损于其机械性能，在该表中列出 PCL/TPS 混合物的机构性能与图 7 中样品 1 和 2 的性的比较。对此由三种材料说明“干态”材料 and 在水中放置 40 小时材料的断裂时拉伸应力，断裂时延伸和断裂时能量密度。

在此情况下样品 6 表示本发明制成的 TPS/PCL 聚合混合物，借助图 6 中曲线 10 说明其生物分解性。

表 3.1

“干态”和水中放置后吹挤出薄膜的机械强度的变化

	断裂时 拉 伸应力 (MPa)	断裂时 延伸 (%)	断裂时能 密度 (MJ/m ³)
样品 1	31	174	4.9
水中放置 40 小时后的样 品 1	27	255	6.2
样品 2	16	176	2.3
水中放置 40 小时后的样 品 2	48	6	0.2
样品 6	21	650	6.5
水中放置 40 小时后的样 品 6	19	850	8.0

由表 3.1 中可清楚地得出，在水中放置时样品 2 水解相当强，或是表明该材料有相当差的水稳定性。相比之下样品 1 和 6、就是

说尤其本发明制成的聚合混合物，具有极好的水稳定性。本来机械性能是尽可能相同的，其中在该性能上试样 6 比试样 1 具有更好的级别。

此外，在试验组中还包括样品 4 的试样，然而在水中放置是不可能的，因为几分钟之后 NoVon 材料已经完全溶解。如前所述测量机械性能是不可能的。

由例 3 的测量显然得出这样的结果，本发明制成的聚合混合物的生物分解性是极好的，并且大大好于目前市场上提供的所谓生物可分解聚合物的相应的分解性。此外还可证明，达到突出的成肥性而无损于机械性能和防水性。

当然上述实施例仅涉及制造本发明聚合物掺混物可能性的一小部分选择。当然原则上还可以将任何疏水热塑性可加工的和生物尽可能分解的聚合物与热塑性淀粉混合，而其中重要的是，为得到足够的机械性能如此生成的聚合混合物必须存在相介质，以减小相界的界面能。另外重要的是，混合物中的疏水聚合物形成基质，在其中形成被包围住的淀粉。

此外，已经表明，对本发明重要的是，在尽可能不包含水的条件下进行聚合物掺混物的生产，以不干挠或阻碍相介质的作用或形成。

下面补充引证一张目前可买到的生物可分解聚合物的表：
玉米醇溶蛋白(Zein F 4000), Benzian AG 公司，CH-6002 Luzern,
乙烯基纤维(Ethycellulose N 50), Aqualon East BV 公司，NL-2288 ER
Rijswijk,
聚 E-己内酯，TONE-Polymers 公司(Union Carbide Corporation),
聚 L-交酯，PURAC biochem 公司，NL-4200 AA Gorinchem, 二乙酸

纤维素酯(含未知的增塑剂)(BIOCETA), TUBIZE PLAS-TICS 公司, B-1480 Tubize。

所引证的表仅描述生物可分解聚合物的几个例子并且当然是不完整的。当然所有例如合成生成的疏水聚合物也适合于生产本发明的聚合混合物, 前提条件是它们是生物可分解的, 这里作为例子列举聚酰胺 6。

最后还补充, 证明有益含有增塑剂的许多可生物分解聚合物用于制造本发明的聚合混合物, 因为一方面没有增塑剂这些聚合物是很脆的, 而且使用增塑剂证明是有益的, 尤其是降低熔融粘度。因此, 例如没有增塑剂加工玉米醇溶蛋白几乎是不可能的, 因为该材料很脆。如果它本身同样是生物可分解的, 当然使用增塑剂是有优点的。另外要注意的是增塑剂是亲水的情况, 添加剂的量不能超一定的值, 否则决定性地损坏了整个聚合混合物的耐水性。

此外提供下述物质作为不同的生物可分解聚合物合适的增塑剂:

对于玉米醇溶蛋白:

十六烷酸

甘油单硬脂酸酯

山梨醇

三醋精

香芹酮

1, 2-十二双醇

月桂酸

r-戊酮酸乙酯

酒石酸二丁酯

癸二酸
酒石酸二乙酯
乳酸丁酯
聚乙二醇
E-己丙酰胺
乙酰丙酸
E-己内酯
甘油
三甘醇
对于乙基纤维素
环氧化豆油
三醋精
蓖麻油
柠檬酸三丁酯
柠檬酸乙酰基三丁基酯
二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯
二(2-乙基己基)癸二酸酯
己二酸二丁酯
十六烷酸
月桂醇
酒石酸二乙酯
甘油三酯
对于纤维素-乙酸酯-丁酸酯：
乙酰基-三乙基柠檬酸酯
环氧化豆油

甘油三酯

油酸衍生物

一般不用增塑剂加工脂肪聚酯。

上述引证的适宜增塑剂的表给出一组可行的例子，借助这些特质可软化生物可分解的疏水聚合物。当然有时候适用于一种聚合物引证的增塑剂也适合于其它生物可分解的疏水聚合物，例如一组乙基纤维素合适的增塑剂同样适合于软化纤维素-乙酸酯-丁酸酯混合酯。

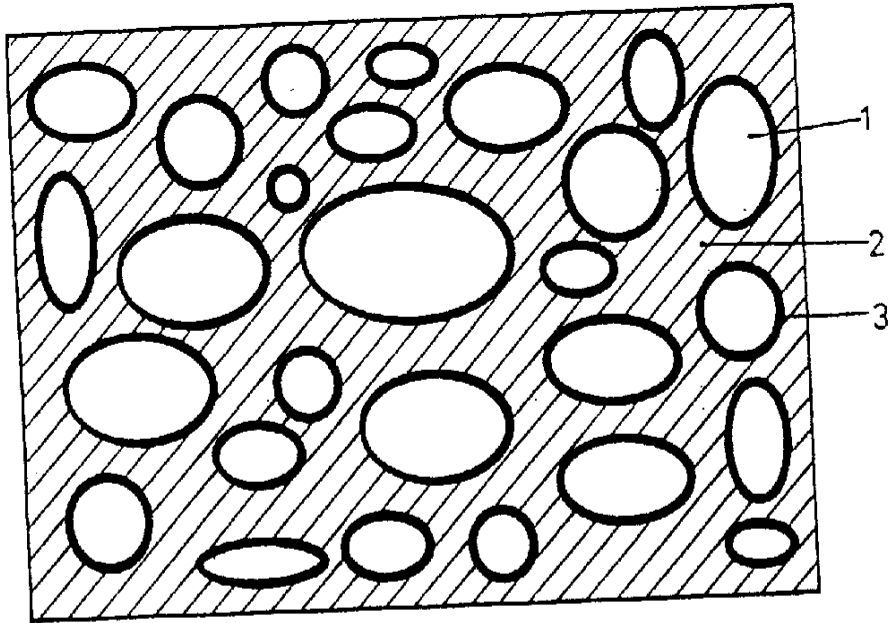


图 1

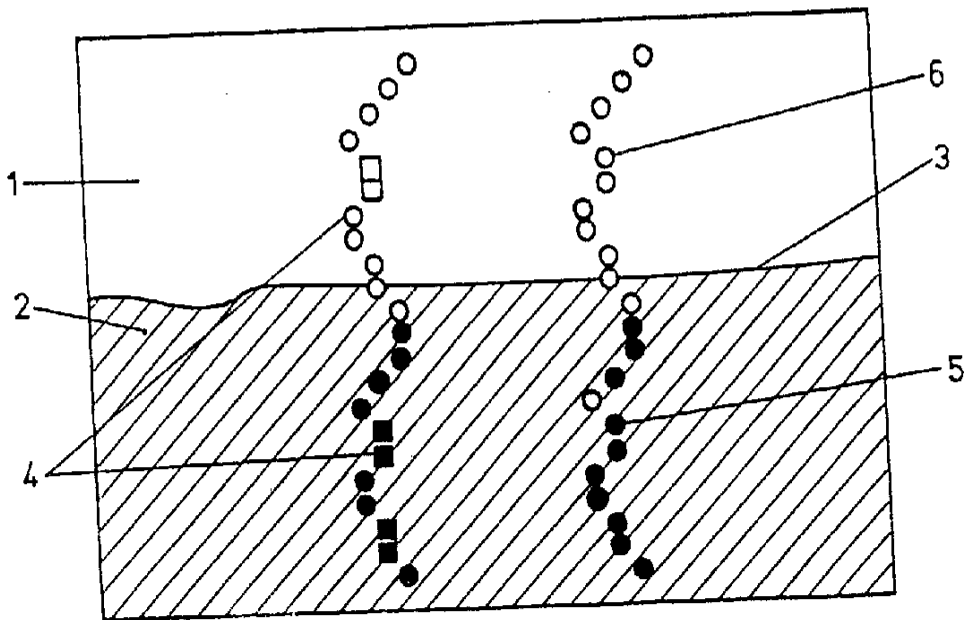


图 2

应力-延伸曲线图

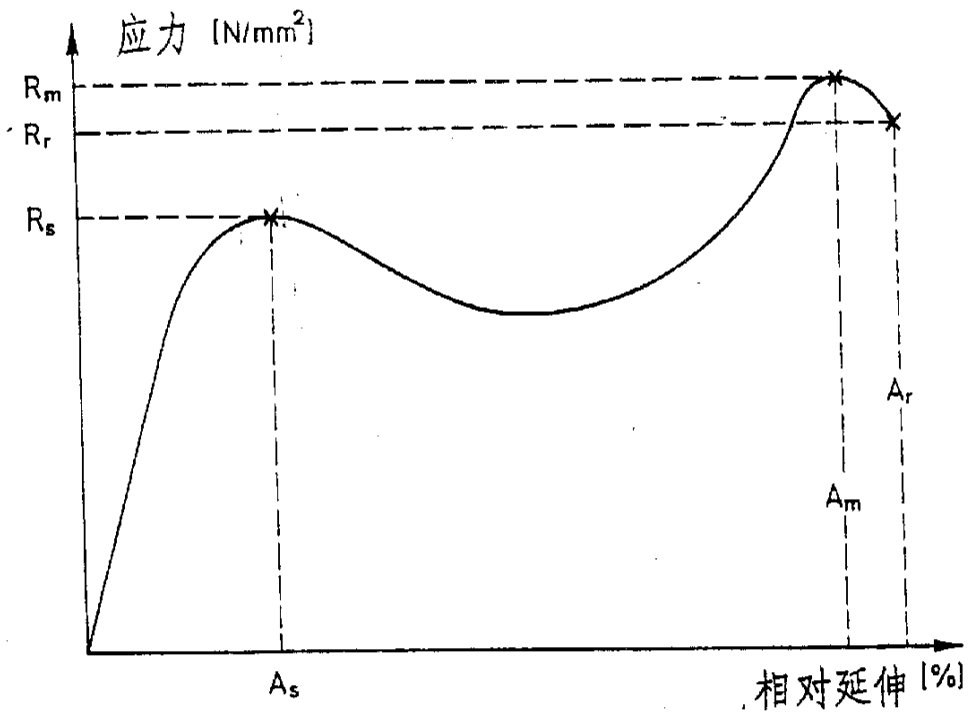


图 3

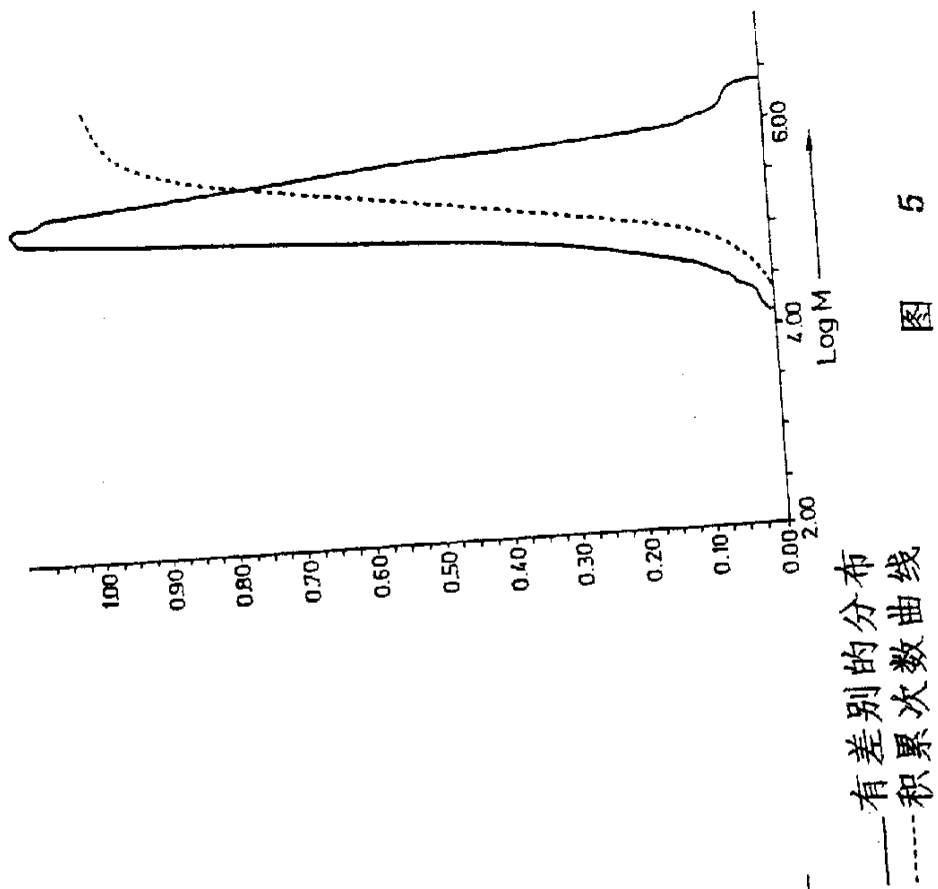


图 5

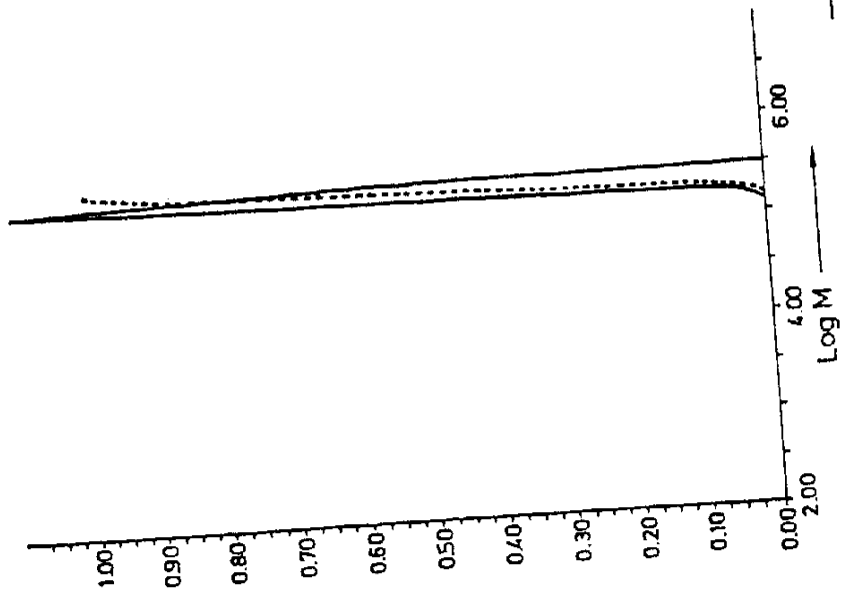
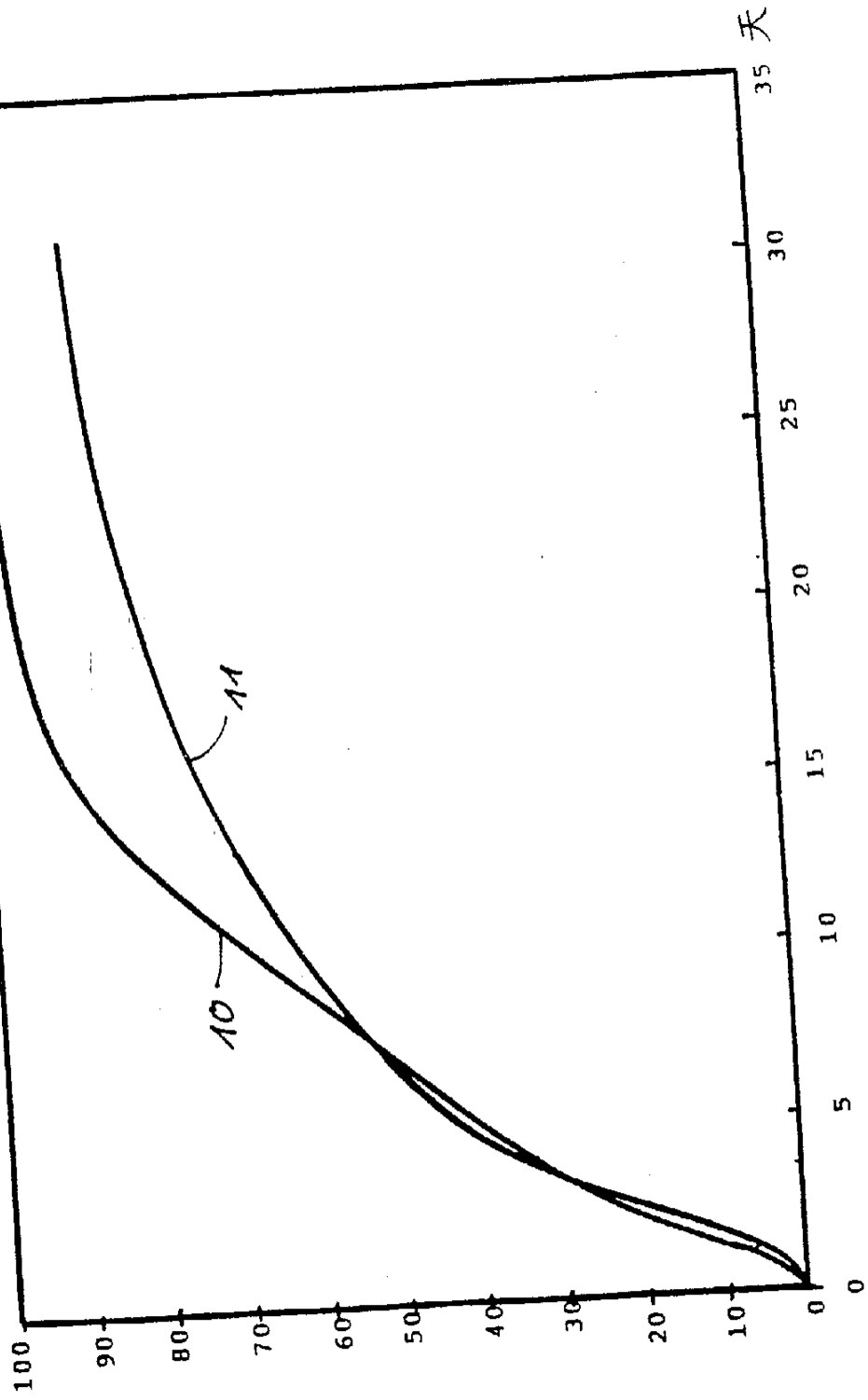


图 4

图 6

与纤维素相比TPS / PCI 掺混物的生物分解



由碳转化成 CO₂ (%)

图 7

与所谓的生物可分解聚合物相比纤维素的生物分解

