

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI⁶



[12] 发明专利说明书

C08L 3/02

C08J 5/18

C08K 3/38

[21] ZL 专利号 91105633.5

[45]授权公告日 1997 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1034510C

[22]申请日 91.7.24 [24]颁证日 97.1.4

[21]申请号 91105633.5

[30]优先权

[32]90.7.25 [33]IT[31]67586-A / 90

[73]专利权人 诺瓦蒙特股份公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 C·巴斯蒂奥利 V·贝洛蒂

A·蒙蒂洛 G·德特雷迪奇

R·隆比

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

[56]参考文献

EP0282451A2

C08B30 / 12

GBA1574404

C08L3 / 02

US4600739

C08L3 / 02

US4673698

C08L3 / 02

审查员 郭 俭

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 适于生产可生物降解薄膜的以淀粉和聚合物为基的聚合共混物、制法及制品

[57]摘要

用于生产薄膜、片材或纤维形式的可生物降解的制品的材料可以通过挤塑包括合成热塑性树脂和破坏淀粉之熔融体来制备、在熔融体中已添加含硼化合物, 诸如硼酸、偏硼酸、硼砂及它们的衍生物。由该材料制成的制品改进了透明度、杨氏模量和撕裂强度。

权利要求书

1.一种生产可生物降解的薄膜、片材和纤维用的、由包含疏水的合成热塑性聚合物和破坏淀粉的熔融体所得的聚合物材料共混物，所述的疏水的合成热塑性聚合物选自至少一种烯烃不饱和单体的聚合物和共聚物，所述聚合物或共聚物具有选自羟基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷羧基和缩醛基的至少一个极性基团的重复单元，所述烯烃选自乙烯、丙烯、异丁烯和苯乙烯，其特征在于熔融体包含含硼化合物和挤塑之后共混物的含水量不大于6%（重量）。

2.根据权利要求1的聚合物共混物，其特征在于以硼含量表示的含硼化合物的百分比以共混物总量计在0.002~0.4%（重量）之间。

3.根据权利要求2的聚合物共混物，其特征在于以硼含量表示的含硼化合物的百分比以共混物总量计在0.01~0.3%（重量）之间。

4.根据权利要求1的聚合物共混物，其中含硼化合物选自硼酸、偏硼酸、硼砂及它们的衍生物。

5.根据权利要求1的聚合物共混物，其中所述的共聚物是乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物。

6.根据权利要求1的聚合物共混物，其中所述聚合物选自聚乙烯醇和由选自乙烯、丙烯、异丁烯与苯乙烯中的一种烯烃与丙烯酸或乙烯醇的共聚物。

7.根据权利要求6的聚合物共混物，其中合成聚合物选自乙烯/乙烯醇和乙烯/丙烯酸以及它们的混合物。

8.根据权利要求7的聚合物共混物，其中乙烯/乙烯醇共聚物的乙烯含量为10~90%（重量）、熔体流动指数为2~50。

9.根据权利要求8的聚合物共混物，其中乙烯/乙烯醇共聚物的乙烯含量为10~40%（重量）、熔体流动指数为6~20和水解度为50~100%。

10.根据权利要求1或2的聚合物共混物，其中所存在的合成聚合物与淀粉之重量比为1:4~4:1。

11.根据权利要求1或2的聚合物共混物，其中包含高沸点增塑剂，其浓度为淀粉组分重量的0.05~100%。

12.根据权利要求11的聚合物共混物，其中包

含高沸点增塑剂的浓度为淀粉组分重量的20~100%。

13.根据权利要求11的聚合物共混物，其中增塑剂选自甘油、聚甘油、聚乙二醇、乙二醇、丙二醇、甘露糖醇、山梨醇、它们的乙酸酯、乙氧基化或丙氧基化衍生物以及它们的混合物。

14.根据权利要求1或2的聚合物共混物，其中包括选自尿素、碱金属的氢氧化物和碱土金属的氢氧化物的淀粉破坏剂。

15.根据权利要求1或2的聚合物共混物，其中包括以0.1~5%（重量）浓度添加的碱金属或碱土金属的无机盐。

16.根据权利要求15的聚合物共混物，其中包括以0.5~3%（重量）浓度添加的碱金属或碱土金属的无机盐。

17.一种通过在温度为100~200℃下形成包含合成热塑性聚合物和破坏淀粉的熔融体来生产前述权利要求中任一权利要求所述的聚合物共混物的方法，其特征在于所述的熔融体包含含硼的化合物。

18.根据权利要求17的方法，其中含硼化合物是硼酸，它与选自甘油、聚甘油、聚乙二醇、乙二醇、丙二醇、甘露糖醇、山梨醇、它们的乙酸酯、乙氧基化或丙氧基化衍生物以及它们的混合物中的增塑剂一起被添加。

19.由权利要求1~15中任一权利要求的聚合物共混物所生产的薄膜、片材或纤维形式的制品。

本发明涉及一种用于由含合成热塑性聚合物和破坏的淀粉的熔融料生产可生物降解的薄膜、片材以及可得的纤维的聚合物材料的混合物（“共混物”），及其生产这种材料及由其制成的薄膜、片材或纤维形式的制品的方法。

基于破坏的淀粉和一种基本上不溶于水的热塑性聚合物例如聚乙烯、聚缩醛、聚丙烯腈和共聚物，例如基本上不溶于水的乙烯-乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯、以及乙烯-丙烯酸的聚合物组合物已由文献EP-A-327505获知。这些组合物主要被用于生产具有相当好的尺寸稳定性和相当高的淀粉含量的模型制品。

该说明书一般指出该组合物可用来制造薄膜等，但是没有提供与生产这些物品有关问题的信

息,特别是未提供这种适合生产成膜组合物和达到构成薄膜主要特性的透明度和撕裂强度等性质的聚合物的加工条件和特性,由这种聚合物生产的薄膜能方便地取代当前使用的,而非生物降解聚合物生产的薄膜。申请人的专利申请 IT67413-A/89 号公开了包括破坏淀粉和乙烯-乙醇共聚合物的可成膜聚合物的组合物及其制备这种组合物的方法。

文献 EP-A-282451 公开一种制备破坏淀粉的方法。在该方法中,在高温下的封闭体积中,在链裂解催化剂的存在下对含水量为 15~25%重量的化学上未改性淀粉的含水组合物进行处理。在上述的裂解催化剂中有包括硼酸的无机酸,无机酸的作用是裂解淀粉大分子的 α -1-4 葡萄糖苷键,以便减低其分子量。

不含不溶于水的聚合物或共聚物的该文献的组合物被用于生产模型制品,其最终含水量为 12~19%,但是这种组合物不适用于挤塑或吹塑-挤塑薄膜和片材,通过裂解催化剂降低淀粉分子量的目的是为了降低所制得制品的表面缺陷程度。

本发明的目的是提供具有改进性能,特别是用这些组合物生产的薄膜之透明度和撕裂强度的组合物。

现已发现,本发明的目的可以通过向聚合物组合物添加含硼化合物来实现。

因此,本发明的主题物是本说明书开端段落中所指出的那类聚合物混合物,其特征在于熔体包含一种含硼化合物。硼化合物最好选自硼酸、偏硼酸、上述酸的碱金属和碱土金属盐、硼砂以及它们的衍生物。

业已发现,使用含硼化合物会引起在亲水的淀粉相和疏水的聚合物相之间的非常好的互相穿透,从而使机械性能极大改进,特别是由本发明的共混合物制得的片材和薄膜的撕裂强度和透明度。

在本发明的一个优选的实施例中,含硼化合物的百分含量(以硼含量表示)以共混合物总重量计为 0.002 到 0.4%之间,优选为 0.01~0.3%。

由以下说明书中所给出的实验数据可清楚看出,硼化合物的存在,导致由本发明的聚合物材料生产的制品的透明度和撕裂强度得到大大地改进。

这些制品的杨氏模量的增加也被记录了。

就这些性能而言,添加碱金属或碱土金属的无机盐特别是浓度为 0.1 到 5% (重量),优选为 0.5

到 3%重量共混物的 LiCl 和 NaCl,发现也是有好处的。

在本说明书和权利要求书中所用的术语淀粉,通常包括所有的天然或来源于植物的淀粉,它们基本上是由直链淀粉和/或支链淀粉组成的。它们可从各种植物例如土豆、大米、木薯淀粉和玉米提取,也可从食用谷物诸如裸麦、燕麦和小麦提取。玉米淀粉是优选的。术语淀粉还包括酸度指数被减少到 3~6 之间值的改性淀粉,以及其中与磷酸盐基团相连的阳离子类型和浓度的已能改性土豆淀粉。淀粉乙氧基化物、淀粉乙酸盐,阳离子淀粉,淀粉氧化物、交联淀粉等也可被使用。

天然淀粉被优选使用,其固有水含量约为 9~15% (重量)。

在加工过程中可以添加额外的水到淀粉-聚合物组合物中,使水的总量达到淀粉-水体系重量的 40%。

然而在沸点高于 150℃的高沸点增塑剂存在下,淀粉的固有水含量本身足以在加工条件下形成适于挤塑成薄膜的、至少为部分互相穿透的淀粉和合成聚合物的均匀的热塑性熔体。

合成聚合物组分包括聚合物和至少一种烯属不饱和单体的共聚物,这种聚合物或共聚物具有至少含有一种极性基团,诸如羟基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷基和缩醛基的重复单元。

优选的聚合物组分包括聚乙烯醇和选自乙烯、丙烯、异丁烯与苯乙烯中的一种烯烃与丙烯酸、乙烯醇和/或醋酸乙烯或其混合物的共聚物。

上述烯烃共聚物包括熔点为 80~130℃、乙烯含量高于 50% (重量)的低熔点乙烯共聚物,例如乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯醇共聚物、乙烯/醋酸乙烯共聚物以及它们的混合物。

特别优选的是聚乙烯醇和乙烯的含量为 10~90% (重量)、优选的为 10~40% (重量)及在 210℃和 21.18N 力(2.16 公斤力)下的熔体流动指数为 2~50,最好为 6~20 的乙烯/乙烯醇共聚物。

上述聚合物是分别通过相应的聚醋酸乙烯或乙烯/醋酸乙烯的水解制得的。乙烯/乙烯醇的水解度最好为 100%~50%。

上述聚合物的醇单元可部分或全部被改性以产生:

1) 醚类, 是由醇单元与以下各物质相反应而得, 它们为:

- 环氧乙烯,
- 被高达 C_{20} 烷基或芳基取代的环氧乙烷。
- 丙烯腈 (Ce^{2+} 引发剂),
- 丙烯酰胺,
- 芳基烷基卤化合物
- 氯乙酸,
- 甲基氯甲基醚,
- 硅烷,

2) 无机和有机酯, 例如硫酸酯、硝酸酯、磷酸酯、砷酸酯、黄原酸酯、氨基甲酸酯、氨基甲酸乙酯、硼酸酯、钛酸酯,

3) 由醇单元与脂肪酸或芳香酸、氯酰基、特别是脂肪酸或酐反应而生成的有机酯,

4) 缩醛和缩酮, 它们是通过与以下物质反应而生成的:

- 具有高达 22 个碳原子的脂肪醛类,
- 具有高达 22 个碳原子的不饱和的脂肪醛,
- 氯乙醛,
- 乙二醛
- 芳香醛,
- 环脂族醛,
- 脂族酮
- 芳基烷基酮。
- 烷基环烷基酮

上面所给出的产生有机和无机酯以及缩醛的反应物, 可以方便地按照 C.A. Finch 编的出版物“聚乙烯醇”中第 9 章以及所引用的文献来实现。

也可以使用聚乙烯醇和乙烯/乙烯醇多官能聚合物(其乙烯含量高达 44% (重量) 而缩醛的水解度为 100~50%), 其中高达 50% 的乙烯可被选自以下组中的共聚用单体所取代:

丙烯、异丁烯、苯乙烯、氯乙烯, 1, 1-二氯乙烯, 或 $CH_2=CR-OR'$ 的乙烯基醚(式中 R 为氢或甲基, 而 R' 为 1~18 个碳原子的烷基、环烷基) 或聚醚, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 式 $CH_2=CR-CO-CH_2-R'$ 的乙烯基酮(式中 R 为氢或甲基, R' 为氢或 C_1-C_6 的烷基), 丙烯酸或甲基丙烯酸或由式 $CH_2=CR-COOR'$ 表示的它们的酯(式中 R 为氢或甲基, R' 为氢或 C_1-C_6 的烷基), 和这些

酸的碱金属或碱土金属盐, 式 $CH_2=CR-OOOR'$ 表示的乙烯基衍生物(式中 R 为氢或甲基, 而 R' 为氢、甲基、被氯或氟取代的一取代、二取代或三取代甲基或 C_1-C_6 烷基), 由式 $CH_2=CR-CONR'R''$ 表示的氨基甲酸乙烯酯(式中 R 为氢或甲基, R' 和 R'' 可以相同或不同, 它们为氢或 C_1-C_3 烷基), 马来酐、富马酐, 乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基吡啶, 或 1-乙烯基咪唑。

如根据在“Encyclopedia of polymer Science and Engineering”17 卷的“polymerisation processes of Vinyl esters”与 406 页以下所引用的文献中所述的内容, 使用诸如过氧化氢、过硫酸盐和过氧化苯甲酰一类的自由基引发剂来实现这种共聚合作用。

也可以使用包括淀粉, 乙烯/乙烯醇共聚物(可能已被改性)和聚乙烯及其如上面所引用的乙烯基共聚物的疏水性聚合物, 或脂族聚酯(例如聚醋酸乙烯酯、聚己酸内酯, 聚羟基丁酸酯[PHP]和聚羟基丁酸酯戊酸酯[PHBV], 聚乳酸, 聚乙烯和聚丁烯的己二酸酯或癸二酸酯, 聚醚(例如聚甲醛、聚氧乙烯, 聚氧丙烯、聚苯氧), 聚酰胺(尼龙 6、尼龙 12 等), 聚丙烯腈, 聚氨酯, 聚酯/聚氨基酯共聚物, 聚酯/聚酰胺共聚物, 聚乙交酯, 亲水性聚合物诸如: 聚乙烯基吡咯烷酮, 聚恶唑啉, 醋酸纤维素和硝酸纤维素, 再生纤维素, 烷基纤维素, 羟甲基纤维素, 酪蛋白型蛋白质及其盐类, 天然树脂例如阿拉伯树胶, 藻酸铵及藻酸盐, 壳多糖及脱乙酰壳多糖等的组合物。

在本发明的一个优选实施例中, 聚合物材料包括按 1:19 和 19:1, 最好为 1:4 和 4:1 的重量比的一种合成的热塑性聚合物和已破坏的淀粉。

优选的聚合物材料包括高沸点(沸点高于 150℃)的增塑剂, 增塑剂的浓度为淀粉组分(干基)重量的 0.05~100%、较好为 20~100%。

例如, 增塑剂可以是一种多羟基化合物, 例如 1, 2-亚乙基二醇, 丙二醇, 甘油, 聚甘油, 聚乙二醇, 山梨醇, 甘露糖醇, 它们的乙酸酯, 乙氧基化或丙氧基化的衍生物以及它们的混合物。

聚合物材料还可以包括破坏淀粉的试剂, 例如其量为淀粉组分重量的 2~20% 的尿素, 或是碱金属或碱土金属的氢氧化物。

聚合物材料还可以包括交联剂, 例如醛类、缩醛、酮类、乙二醛等等。此外, 它可以包括赋予制

品特殊性能的其他添加剂,该制品是用聚合物材料生产的。因此,例如可以添加抗紫外线辐射的稳定剂,以改进制品的耐日光性。其它的添加剂包括通常被掺和在供模塑和挤塑用的淀粉基组合中惯用的添加剂,例如杀菌剂、防火剂、除草剂、抗氧化剂、肥料、遮光剂、稳定剂和增塑剂。所有这些添加剂可以按本技术领域专家所知的惯用量使用,并可以高达最终组合物重量的 20%。

聚合物材料的含水量(挤塑之后和规整之前)不高于 6%,最好少于 4%,由于所用淀粉的固有水含量或添加的适量水。

优选的组合物包括约 20%到约 70%(重量)的淀粉(干基);

约 10%~约 50%(重量)的合成聚合物或共聚物;约 2%~约 40%(重量)的高沸点增塑剂或增塑剂混合物,约 0%到约 10%(重量)的尿素,约 1%到约 5%(重量)的水分(在挤塑之后和规整之前),以及 0.002%到 0.4%(重量)的硼。

极优选的组合物包括:

a) 30%至 60%(重量)的淀粉(干基);

b) 20%到 50%(重量)的一种选自乙烯/乙醇(乙烯含量为 10%到 40%(重量),最好为 28%—40%(重量)、聚乙烯醇、乙烯/丙烯酸以及它们的混合物中的聚合物;

c) 5%到 25%(重量)的高沸点增塑剂或增塑剂混合物;

d) 2%到 7%(重量)的尿素;

e) 2%到 4%(重量)的水分(挤塑之后和规整之前)

f) 0.01%到 0.3%(重量)的硼。

如果组分 b) 是由乙烯/乙醇和乙烯/丙烯酸组成的混合物,乙烯/丙烯酸优选使用量为乙烯/乙醇的 5%到 15%(重量)。

本发明的另一个主题物是一种在 100~220℃(优选为 140~220℃)通过形成包括合成热塑性聚合物和淀粉的熔体(其中所述的熔体包括含硼化合物)而生产上述类型的聚合物材料的共混物的方法。

在热处理期间共混物所受到的压力是单螺杆和双螺杆挤塑机中通常的挤塑压力。虽然加工过程最好在挤塑机中实施,但是淀粉和合成聚合物也可在

任何装置中被混合,只需所用的装置保证温度和剪切应力适合使所用的淀粉和聚合物从流变学观点上是相容的。

用透射电子显微镜进行显微照相检查可见,硼化合物或其衍生物的存在,能在淀粉相和合成聚合物相(特别是乙烯/乙醇相)之间更好的互相穿透。正如已经叙述过那样,由于这种互相穿透的功效由本发明的聚合物材料通过挤塑所生产的制品显示出良好的机械性能和透明度。

在本发明的一个优选实施例中,硼酸以固体粉末形式添加到聚合物材料的其他组分中。

在本发明的另一个优选实施例中,将硼酸添加到溶于增塑剂,最好溶于水、甘油或它们的混合物中的聚合物材料的其他组分中。

硼酸的重量如增塑剂的重量百分比一样计算,以致在最终产物中硼的浓度为 0.002%到 0.4%,较好为 0.01 到 0.3%(重量)。

本发明的另一个主题物是由上述类型的聚合物材料通过挤塑而生产的薄膜、片材或纤维形式的制品。

本发明的另外优点和特征通过以下提供的仅仅为了说明本发明的实施例而变得更清楚。

比较例

制备含有以下组分的组合物:

——38%(重量)未干的 Globe O341cerestar 淀粉,其水分含量为 11%,

——38%(重量)的 Clarene R-20 乙烯/乙醇共聚物(Solvay 生产),

——3%(重量)的 EAA5981 乙烯/丙烯酸共聚物(道化学公司生产),

——5%(重量)尿素,

——15.7%(重量)甘油,

——0.3%(重量)的芥酰胺,

各组分通过 LicoarboDc-10 计量装置分别地供入到 Baker Perkins MPCV-30 双螺杆-单螺杆挤塑机。在挤塑机的双螺杆段中,螺杆直径为 30 毫米、长径比为 10:1、而单螺杆段的螺杆直径为 38 毫米、长径比为 8:1。安装在单螺杆段端部的毛细管喷嘴(Capillarynozzle)的直径为 4.5 毫米。整个四个加热段的挤塑温度为 160℃。所产生的挤塑品被造粒,然后通过螺杆直径为 19 毫米、长径比为 19:1 和一个成膜头的 Haake

Rheomex252 型挤塑机进行挤吹以形成薄膜。在整个设备中包括成膜头, 温度被保持在 155℃。

实施例 1

相当于总重量 0.2% 的硼酸被添加到相同于比较例配方中。

所有步骤都按比较例中所述的相同步骤进行。

实施例 2

相当于总重量 0.4% 的硼酸添加到相同于比较例的配方中。所有步骤都按比较例中所述相同步骤进行。

从所有的挤塑薄膜(厚度约为 60 微米)中取出矩形的试片。在进行 24 小时的 23℃ 和 55% 相对湿度的调湿处理后, 对试片进行力学测试, 特别是进行按 ASTM D-882 标准的拉伸试验和按 ASTM D-1938 标准的撕裂强度试验, 以及透明度试验。

在最后一种情况, 使用双束 UV-VIS 分光光度计。就此操作而言, 在空气和波长范围在 360 到 800 毫微米下将仪器调整到零位, 然后测定该试片的透射系数, 并与聚乙烯试片比较进行评估。

表 1 列出力学试验的结果, 而表 2 列出根据某些波长的透射系数试验结果。

表 1

实施例各试片的特性

	比较例	实施例 1	实施例 2
杨氏模量	128MPa	160MPa	202MPa
极限伸长率	278%	246%	260%
U.T.S. *	18MPa	17MPa	19MPa
断裂能	1650kJ/m ²	1635kJ/m ²	1760kJ/m ²
撕裂应力	2—4N/mm	6—10N/mm	9—12N/mm

* U.T.S. 为极限抗拉强度

注: 关于撕裂应力, 第一个值为撕裂开始时的值, 而第二个值是增长值。

表 2

各例试片的 UV-VIS 透射系数

	聚乙烯	比较例	实施例 1	实施例 2
750nm 的透射系数	84%	17%	65%	73%
450nm 的透射系数	77%	9%	54%	63%
360nm 的透射系数	72%	7%	48%	56%

从各表可见, 在由组合物中含有硼化合物的聚合物材料制成的试片中, 在透射系数、杨氏模量和撕裂应力均大大地提高。

实施例 3

将 0.5% 量的硼酸添加到与比较例相同的配方中。此外, 将挤塑机的第三加热段温度提高到 195℃, 而其余步骤按参考例所述进行。

实施例 4

将 2% 量的 LiCl 添加到实施例 3 相同的配方中, 而挤塑机第三加热段的温度达到 205℃。所有的其余步骤按比较例所述进行。

实施例 5

将 2% 量的 LiCl 添加到与实施例 3 相同的配方中, 而挤塑机第三加热段的温度升到 170℃。所有的其余步骤按比较例所述的进行。

实施例 6

将 2% 量的 LiCl 添加到与比较例相同的配方中, 而挤塑机第三加热段的温度达到 170℃。所有的其余步骤均按比较例中所述的步骤进行。

由上述方法得到的实施例 3~6 中所生产之试片的透射系数值被列于表 3 中。

表 3

UV-VIS 透射系数(%)

	750nm	450nm	360nm
实施例 3	76	67	60
实施例 4	80	71	64
实施例 5	87	80	74
实施例 6	36	31	28