

(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

(43) 国际公布日
2018 年 9 月 7 日 (07.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/157637 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/113746
- (22) 国际申请日: 2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201611203684.0 2017年2月28日 (28.02.2017) 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, Guangdong 510663 (CN)。 珠海万通化工有限公司(ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市金湾区南水镇南水桥头洋洲酒店320房, Guangdong 519050 (CN)。
- (72) 发明人: 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)。 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)。 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)。 焦健(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)。 苑仁旭(YUAN, Renxu); 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)。

区科学城科丰路33号, Guangdong 510663 (CN)。 钟宇科(ZHONG, Yuke); 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)。 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)。 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, Xueting); 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室, 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, 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。

(54) Title: BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 可生物降解聚合物组合物及其制备方法和应用

(57) Abstract: A biodegradable polymer composition, a preparation method therefor, and an application thereof. The biodegradable polymer composition comprises the following components: I, 5-95 parts by weight of at least one flexible biodegradable polymer having a glass transition temperature lower than -20°C as a continuous phase; ii, 3-75 parts by weight of starch as a dispersion phase; iii, 0.5-10 parts by weight of a surfactant; and iv, 2-20 parts by weight of a plasticizer. When a temperature T, corresponding to the characteristic peak on a first-time heating curve, of the differential scanning calorimeter (DSC) spectrogram of the biodegradable polymer composition is larger than 60°C and less than 95°C, a film material made of the composition has excellent transverse and longitudinal tear property at 0°C under the humidity of 10%. The biodegradable polymer composition can be used for preparing various bags or film products.

(57) 摘要: 一种可生物降解聚合物组合物及其制备方法和应用, 包括如下组分: i、5-95重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-20°C的柔性可生物降解聚合物作为连续相; ii、3-75重量份的淀粉作为分散相; iii、0.5-10重量份的表面活性剂; iv、2-20重量份的增塑剂。当所述可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪DSC谱图在第一次升温曲线上的特征峰对应的温度T大于60°C, 小于95°C时, 由该组合物所制得的膜材在0°C和10%湿度条件下具有优异的纵横向撕裂性能。所述生物降解聚合物组合物能用于制备各种袋或膜制品。

(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制备方法和应用

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制备方法和应用。

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] 基于淀粉的可生物降解聚合物组合物具有强度高、韧性好的特点，广泛应用于薄膜产品。但基于淀粉的可生物降解聚合物组合物所制成的制品中，由于淀粉构成了分散性，且淀粉作为一种多孔性的亲水性物质，在环境湿度发生变化时，由于淀粉的吸附和释放水，直至它在界面上与环境湿度达成平衡，导致制品的机械性能，特别是冲击性能和撕裂性能变差。

[0004] 为了解决基于淀粉的可生物降解聚合物在相对低湿度的环境下，材料倾向变脆的问题。专利 CN 1149261C 优选丙三醇作为增塑剂，同时将增塑剂的临界数量限定为淀粉和热塑性聚合物重量的 2-8%，优选 3-7 重量%，获得了具有在 10℃和小于 5%相对湿度下，具有较高冲击强度的产品。该方法有效解决了基于淀粉的可生物降解聚合物组合物在低温低湿条件下的脆性问题，但该方法的不足之处在于，丙三醇作为一种高沸点的增塑剂，在环境湿度发生周期性变化时，由于通风气流的作用或其它亲水性材料如纤维素的接触会发生迁移，导致大多数丙三醇易于从体系中丧失，从而导致制品在存储过程中易发生性能的衰减，影响了制品的使用寿命。

[0005] 专利 CN 1104467C 采用具有特定 HLB 值的界面活性剂，同时选用粘均分子量与熔体指数之比（R）大于 25000 的脂族或脂族-芳族共聚酯的组合物作为热塑性聚合物，制备了在相对湿度低的条件下仍能保持高机械性能的可生物降解多相组合物。但界面活性剂的使用量往往会由于可生物降解多相组合物体系组分的变化，出现添加不足或添加过量的偏差，造成制品性能不均一。同时，该专利中选用的热塑性聚合物是具有特定分子量的聚合物，不具备普遍性。

[0006] 差示扫描量热分析（DSC）是最常用的热分析仪器之一，用于表征聚合物熔融结晶过程，反应了分子链结构与结晶之间的关系，分子链结构的变化，直接决定了 DSC 在升温或降温的过程中熔融或结晶行为。本发明通过研究意外的发现，以至少一种玻璃化转变温度低

于-20℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相，同时以表面改性预处理后的淀粉作为分散相的可生物降解聚合物组合物，当该可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上的特征峰值对应的温度 T 大于 60℃，小于 95℃时，由该组合物所制得的膜材在低温低湿条件下具有优异的纵横向撕裂性能。

发明内容

[0007] 本发明的首要目的在于提供一种可生物降解聚合物组合物，该可生物降解聚合物组合物

在低温低湿条件下具有优异的纵横向撕裂性能。

[0008] 本发明的另一目的在于提供上述可生物降解聚合物组合物的制备方法。

[0009] 本发明是通过以下技术方案实现的：

一种可生物降解聚合物组合物，按重量份数计，包括如下组分：

- i、5-95 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-20℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相；
- ii、3-75 重量份的淀粉作为分散相；
- iii、0.5-10 重量份的表面活性剂；
- iv、2-20 重量份的增塑剂，

其中，所述可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上存在一个特征峰，该特征峰值对应的温度 T 大于 60℃，小于 95℃，优选温度 T 大于 65℃，小于 85℃，更优选温度 T 大于 70℃，小于 78℃。

[0010] 其中，所述差示扫描量热仪 DSC 谱图的测试条件为：可生物降解聚合物组合物样品量 5~10mg，氮气条件，氮气吹扫速度 20ml/min，升温范围 20℃~240℃，升温速率 10℃/min，240℃恒温 3min，降温至 20℃，降温速率 10℃/min，再升温至 240℃，升温速率 10℃/min。

[0011] 差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上的特征峰值对应的温度 T 表征的是可生物降解聚合物组合物中淀粉相的塑化温度，影响该特征峰值对应的温度 T 的因素有很多，比如原料组分的结构或比例的不同，聚合物分子量和分子链序列结构的变化，淀粉的表面性能及制备工艺过程等诸多因素，都会影响最终制备得到的可生物降解聚合物组合物的分子结构存在较大区别，从而导致其特征峰值对应的温度 T 值存在明显差异。

[0012] 本发明通过研究发现，当可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上的特征峰值对应的温度 T 大于 60℃，小于 95℃时，由该组合物所制得的膜材在 0℃和 10%湿度条件下具有优异的纵横向撕裂性能。当该特征峰值对应的温度 T 高于 95℃或低于 60℃时，膜材的撕裂性能较差。

[0013] 优选的, 所述的一种可生物降解聚合物组合物, 按重量份数计, 包括如下组分:

- i、30-85 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-30℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相;
- ii、10-50 重量份的淀粉作为分散相;
- iii、1-8 重量份的表面活性剂;
- iv、5-15 重量份的增塑剂。

[0014] 更优选的, 所述的一种可生物降解聚合物组合物, 按重量份数计, 包括如下组分:

- i、50-78 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-40℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相;
- ii、15-38 重量份的淀粉作为分散相;
- iii、2-5 重量份的表面活性剂;
- iv、7-12 重量份的增塑剂。

[0015] 所述柔性可生物降解聚合物选自脂肪族共聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯中的一种或几种的混合, 优选为聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT)、聚己内酯 (PCL) 或聚癸二酸对苯二甲酸丁二醇酯 (PBSeT) 中的一种或几种的混合。

[0016] 所述表面活性剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或铝酸酯偶联剂中的一种或几种, 具体例子如硅烷偶联剂 KH550、硅烷偶联剂 KH560、硅烷偶联剂 KH570、钛酸酯偶联剂 KR-TTS、钛酸酯偶联剂 KR-38S、钛酸酯偶联剂 KR-12、铝酸酯偶联剂 DL-411-A 等。

所述增塑剂选自水、甘油、聚甘油、乙氧基聚甘油、乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇, 戊二醇、山梨醇、山梨醇一单乙酸酯、山梨醇二乙酸酯、山梨醇单乙氧基化物或山梨醇二乙氧基化物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。

[0017] 根据实际性能需要, 本发明所述的一种可生物降解聚合物组合物, 按重量份数计, 还包括 0 至 20 重量份的聚乳酸、0 至 20 重量份的有机或无机填料、0 至 4 重量份的至少一种下述其他助剂: 脱模剂、染料或其他塑料添加剂。

[0018] 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。

[0019] 所述脱模剂为: 硅油、石蜡、白矿油、凡士林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;

所述其他塑料添加剂为：抗氧剂、润滑剂等。

[0020] 合适的抗氧剂选自受阻胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或几种，具体可以列举出 1010、168、1076、445、1098 中的一种或者两种及以上的混合物；合适的润滑剂为选自硬酯酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酸锌、金属皂的高分子复合酯、乙撑双硬脂酰胺、聚乙烯蜡、硅酮类润滑剂中的一种或两种以上的混合物。

[0021] 本发明还提供了上述一种可生物降解聚合物组合物的制备方法，包括如下步骤：

- a、将表面活性剂加入水溶液中，制备得到质量百分浓度为 0.1-10% 的表面活性剂水溶液；
- b、按比例在搅拌的条件下，将淀粉加入表面活性剂水溶液中，搅拌反应 2~5h，经喷雾干燥得到经表面活性剂改性淀粉；
- c、将经表面活性剂改性淀粉、可生物降解聚合物、增塑剂、有机或无机填料、聚乳酸、其他助剂混合均匀后，投入双螺杆挤出机中，于 140℃-180℃ 挤出、造粒，得到可生物降解聚合物组合物。

[0022] 其中，步骤 b 中，喷雾干燥的进风口温度为 140℃-200℃，出风口温度为 70℃-130℃，转速为 2000 rpm -3000rpm。

[0023] 本发明还提供了上述的一种可生物降解聚合物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。

[0024] 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，以柔性可生物降解聚合物作为连续相，同时以淀粉作为分散相的可生物降解聚合物组合物，当该可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上存在的特征峰值对应的温度 T 大于 60℃，小于 95℃时，由该组合物所制得的膜材在 0℃和 10%湿度条件下具有优异的纵横向撕裂性能。

附图说明

[0025] 图 1 为实施例 1 的可生物降解聚合物组合物的 DSC 谱图。

具体实施方式

[0026] 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。

[0027] 本发明所采用的原料如下，但不限于这些原料：

PBAT， $T_g = -25^{\circ}\text{C} \sim -29^{\circ}\text{C}$ ，金发科技股份有限公司；

PBS_{SeT}， $T_g = -32^{\circ}\text{C} \sim -38^{\circ}\text{C}$ ，金发科技股份有限公司；

PCL， $T_g = -58^{\circ}\text{C} \sim -63^{\circ}\text{C}$ ，美国苏威塑料有限公司；

PPC, $T_g=32^{\circ}\text{C}\sim 46^{\circ}\text{C}$, 南通龙达生物新材料科技有限公司;

PLA, NatureWorks;

淀粉 (N-starch), 山东寿光巨能金玉米开发有限公司;

表面活性剂: 硅烷偶联剂 KH560, 来源于市购;

增塑剂: 水、甘油、聚甘油, 均来源于市购;

性能测试方法:

柔性可生物降解聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 的测试

在型号为 NETZSCH DSC 204F1 的差示扫描量热仪上测试柔性可生物降解聚合物玻璃化转变温度 (T_g)。

[0028] 测试条件为: 样品量 5~10mg, 升温范围 $-80^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$, 250°C 恒温 3min, 升/降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气条件, 氮气吹扫速度 20ml/min, 1.5 个循环。

[0029] 可生物降解聚合物组合物特征峰值对应的温度 (T) 的测试

在型号为 NETZSCH DSC 204F1 的差示扫描量热仪上测试可生物降解聚合物组合物的特征峰值对应的温度 (T)。

[0030] 测试条件为: 可生物降解聚合物组合物样品量 5~10mg, 氮气条件, 氮气吹扫速度 20ml/min, 升温范围 $20^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 240°C 恒温 3min, 降温至 20°C , 降温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 再升温至 240°C , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 特征峰值是 DSC 谱图在第一次升温曲线上存在的一个特征峰值。如图 1 所示, 其中, 编号[1.1]的曲线为第一次升温曲线; 编号[1.3]的曲线为第一次降温曲线; 编号[1.5]的曲线为第二次升温曲线; 特征峰值对应的温度 T 为第一次升温曲线上的温度。

[0031] 可生物降解聚合物组合物薄膜纵横向撕裂性能的测试

将裁制好的可生物降解聚合物组合物制成的膜厚为 $15\ \mu\text{m}$ 的薄膜测试样品置于 0°C 的冰箱中, 冷却放置 2h, 按照 GB T/16578.2—2009, 在 10% 的湿度条件下, 测试薄膜样品的纵横向撕裂性能。

[0032] 实施例 1-11: 可生物降解聚合物组合物的制备

- a、将表面活性剂加入水溶液中, 制备得到质量百分浓度为 0.5% 的表面活性剂水溶液;
- b、按表 1 配方, 在搅拌的条件下, 将淀粉 (N-starch) 加入表面活性剂水溶液中, 搅拌反应 2~5h, 经喷雾干燥得到经表面活性剂改性淀粉 (M-starch), 喷雾干燥的进风口温度为 $140^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$, 出风口温度为 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$, 转速为 2000rpm-3000rpm;
- c、将经表面活性剂改性淀粉 (M-starch)、可生物降解聚合物、增塑剂、聚乳酸混合均匀后,

投入双螺杆挤出机中，于 140℃-180℃挤出、造粒，得到可生物降解聚合物组合物。

[0033] 其中：

实施例 1：步骤 b 中，搅拌反应的时间为 2h，喷雾干燥的进风口温度为 150℃，出风口温度为 90℃，转速为 2200rpm；。

[0034] 实施例 3：步骤 b 中，搅拌反应的时间为 4h，喷雾干燥的进风口温度为 160℃，出风口温度为 100℃，转速为 2500rpm；其余同实施例 1。

[0035] 实施例 6：步骤 b 中，搅拌反应的时间为 5h，喷雾干燥的进风口温度为 180℃，出风口温度为 95℃，转速为 2800rpm；其余同实施例 1。

[0036] 实施例 7：用 PBSeT 替代 PCL，步骤 b 中，搅拌反应的时间为 3h，喷雾干燥的进风口温度为 170℃，出风口温度为 110℃，转速为 2700rpm；其余同实施例 3。

[0037] 实施例 8：用 PBAT 替代 PCL，步骤 b 中，搅拌反应的时间为 5h，喷雾干燥的进风口温度为 165℃，出风口温度为 105℃，转速为 2300rpm；其余同实施例 3。

对比例 1：先将表面活性剂加入水溶液中，制备得到质量百分浓度为 0.5%的表面活性剂水溶液；再将淀粉（N-starch）、表面活性剂水溶液、可生物降解聚合物、增塑剂混合均匀后，投入双螺杆挤出机中，于 140℃-180℃挤出、造粒，得到可生物降解聚合物组合物。

[0038] 对比例 2：按表 1 配方，其余工艺同实施例。

[0039] 表 1 实施例 1-11 及对比例 1-2 的性能测试结果（重量份）

	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	对比 例 1	对比 例 2
PBAT								45					
PBS-eT							45		54		40		
PCL	45	58	45	60	30	45				65	25	45	96
PFC													
W-starch	40	25	40	12	50	40	40	40	18	25	25	40	2
表面活性剂	8	5	6	3	7	8	8	8	4	5	5	8	0.01
PLA										3	3		
水	8	4	6	3	6	8	6	6			3	6	
甘油	6	4	6	3	6	6	6	6			3	6	
聚甘油									6	6			25
特征峰值对应温度 T/°C	68.81	84.6	73.1	77.9	60.1	91.4	73.1	73.1	84.2	81.5	63.7	96.9	105.8
纵向撕裂性能 mJ	1852	1767	2797	2683	1467	1653	2452	2144	1842	2097	1883	1075	651
横向撕裂性能 mJ	3078	2868	4140	3751	2263	2406	3759	3397	2850	3140	2851	1989	1873

由表 1 结果可以看出，实施例中当可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上存在的特征峰值对应的温度 T 大于 60°C，小于 95°C 时，由该组合物所制得的膜材在 0°C 和 10% 湿度条件下具有优异的纵横向撕裂性能；对比例中当该特征峰值对应的温度 T 高于 95°C 时，由该组合物所制得的膜材在 0°C 和 10% 湿度条件下的纵横向撕裂性能较差。

权 利 要 求 书

1. 一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，按重量份数计，包括如下组分：

- i、5-95 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-20℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相；
- ii、3-75 重量份的淀粉作为分散相；
- iii、0.5-10 重量份的表面活性剂；
- iv、2-20 重量份的增塑剂，

其中，所述可生物降解聚合物组合物的差示扫描量热仪 DSC 谱图在第一次升温曲线上存在一个特征峰，该特征峰值对应的温度 T 大于 60℃，小于 95℃，优选温度 T 大于 65℃，小于 85℃，更优选温度 T 大于 70℃，小于 78℃。

2. 根据权利要求 1 所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，所述差示扫描量热仪 DSC 谱图的测试条件为：可生物降解聚合物组合物样品量 5~10mg，氮气条件，氮气吹扫速度 20ml/min，升温范围 20℃~240℃，升温速率 10℃/min，240℃恒温 3min，降温至 20℃，降温速率 10℃/min，再升温至 240℃，升温速率 10℃/min。

3. 根据权利要求 1 所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，按重量份数计，包括如下组分：

- i、30-85 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-30℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相；
- ii、10-50 重量份的淀粉作为分散相；
- iii、1-8 重量份的表面活性剂；
- iv、5-15 重量份的增塑剂。

4. 根据权利要求 3 所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，按重量份数计，包括如下组分：

- i、50-78 重量份的至少一种玻璃化转变温度低于-40℃的柔性可生物降解聚合物作为连续相；
- ii、15-38 重量份的淀粉作为分散相；
- iii、2-5 重量份的表面活性剂；
- iv、7-12 重量份的增塑剂。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，所述柔性可生物降解聚合物选自脂肪族共聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯中的一种或几种的混合，优选聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯或聚癸二酸对苯二甲酸丁二醇酯中的一种或几种的混合。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，所述表面活性剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或铝酸酯偶联剂中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1-4 任一项所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，所述增塑剂选自水、甘油、聚甘油、乙氧基聚甘油、乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、山梨醇、山梨醇一单乙酸酯、山梨醇二乙酸酯、山梨醇单乙氧基化物或山梨醇二乙氧基化物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 1-4 任一项所述的一种可生物降解聚合物组合物，其特征在于，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 重量份的聚乳酸、0 至 20 重量份的有机或无机填料、0 至 4 重量份的至少一种下述其他助剂：脱模剂、染料或其他塑料添加剂。
9. 根据权利要求 8 所述的一种可生物降解聚合物组合物，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 1-9 任一项所述的一种可生物降解聚合物组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- a、将表面活性剂加入水溶液中，制备得到质量百分浓度为 0.1-10% 的表面活性剂水溶液；
- b、按比例在搅拌的条件下，将淀粉加入表面活性剂水溶液中，搅拌反应 2~5h，经喷雾干燥得到经表面活性剂改性淀粉；
- c、将经表面活性剂改性淀粉、可生物降解聚合物、增塑剂、聚乳酸、有机或无机填料、其他助剂混合均匀后，投入双螺杆挤出机中，于 140℃-180℃ 挤出、造粒，得到可生物降解聚合物组合物。
11. 根据权利要求 10 所述的一种可生物降解聚合物组合物的制备方法，其特征在于，步骤 b 中，喷雾干燥的进风口温度为 140℃-200℃，出风口温度为 70℃-130℃，转速为 2000 rpm - 3000rpm。
12. 根据权利要求 1-9 任一项所述的一种可生物降解聚合物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/CN2017/113746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02 (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)

CNPAT, EPODOC, WPI, CNKI: 淀粉, 生物降解, 增塑剂, 分散相, 表面活性剂, 连续相, 金发科技, 万通化工, starch, amylum, biodegradable, plasticizer, dispersed phase, continuous phase, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101864184 A (SOUTHWEST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 20 October 2010 (20.10.2010), claims 1-6	1-12
A	CN 101885838 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.; SHANGHAI KINGFATECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.), 17 November 2010 (17.11.2010), claims 1-12	1-12
A	CN 102070795 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.; SHANGHAI KINGFATECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.; ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.), 25 May 2011 (25.05.2011), claims 1-10	1-12
A	CN 102492267 A (KINGFA SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CO., LTD.; SHANGHAI KINGFATECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.; ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD.), 13 June 2012 (13.06.2012), embodiments 1-4	1-12
A	US 2012245259 A1 (NOVAMONT SPA), 27 September 2012 (27.09.2012), description, paragraphs 0016-0044	1-12
A	WO 9965990 A1 (NOVAMONT SPA et al.), 23 December 1999 (23.12.1999), claims 1-17	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 05 January 2018	Date of mailing of the international search report 26 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TU, Chifeng Telephone No. (86-10) 010-53962261

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113746

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101864184 A	20 October 2010	CN 101864184 B	14 September 2011
CN 101885838 A	17 November 2010	CN 101885838 B	22 January 2014
CN 102070795 A	25 May 2011	CN 102070795 B	14 November 2012
CN 102492267 A	13 June 2012	None	
US 2012245259 A1	27 September 2012	KR 20030078071 A	04 October 2003
		US 2007203291 A1	30 August 2007
		CA 2434849 C	10 August 2010
		JP 2004517204 A	10 June 2004
		AU 2002228063 B2	03 August 2006
		CN 1277882 C	04 October 2006
		US 2004092672 A1	13 May 2004
		EP 1355985 B1	04 August 2004
		DE 60200881 T2	05 January 2005
		KR 100841577 B1	26 June 2008
		JP 4842501 B2	21 December 2011
		WO 02059198 A1	01 August 2002
		ES 2225767 T3	16 March 2005
		NO 20033333 A	29 August 2003
		CN 1531573 A	22 September 2004
		EP 1355985 A1	29 October 2003
		TW I265950 B	11 November 2006
		DE 60200881 D1	09 September 2004
WO 9965990 A1	23 December 1999	NO 20006410 D0	15 December 2000
		IT 1301015 B	06 June 2000
		RU 2220167 C2	27 December 2003
		IL 140238 A	18 December 2005
		BR 9911856 A	08 May 2001
		IN 78 CH 2001 A	02 March 2007
		NO 20006410 A	13 February 2001
		KR 100587244 B1	07 June 2006
		JP 4364435 B2	18 November 2009
		KR 20010052952 A	25 June 2001
		JP 2009185305 A	20 August 2009
		EP 0965615 B1	27 November 2002
		DK 0965615 T3	10 March 2003
		ES 2185290 T3	16 April 2003
		MX PA00012859 A	01 April 2002
		CA 2334336 C	25 November 2008
		IL 140238 D0	10 February 2002
		IT T0980524 A1	17 December 1999
		BR 9911856 B1	05 May 2009
		HR P20010041 A2	31 December 2001
		JP 4699542 B2	15 June 2011
		DE 69904115 D1	09 January 2003
		CN 1149261 C	12 May 2004
		US 2002006989 A1	17 January 2002
		CN 1312838 A	12 September 2001
		PT 965615 T	28 February 2003
		CA 2334336 A1	23 December 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113746

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		US 6348524 B2	19 February 2002
		ZA 200100412 B	27 July 2001
		AU 4899499 A	05 January 2000
		EP 0965615 A1	22 December 1999
		AT 228550 T	15 December 2002
		PT 965615 E	28 February 2003
		ZA 200100412 A	27 July 2001
		AU 754323 B2	14 November 2002
		DE 69904115 T2	17 July 2003
		JP 2002518538 A	25 June 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113746

A. 主题的分类 C08L 67/02 (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)) CNPAT, EPDOC, WPI, CNKI: 淀粉, 生物降解, 增塑剂, 分散相, 表面活性剂, 连续相, 金发科技, 万通化工, starch, amylum, biodegradable, plasticizer, dispersed phase, continuous phase, surfactant																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 101864184 A (西南科技大学) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 权利要求1-6</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101885838 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1-12</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102070795 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) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 权利要求1-10</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>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) 实施例1-4</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012245259 A1 (NOVAMONT SPA) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 说明书第0016-0044段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 9965990 A1 (NOVAMONT SPA 等) 1999年 12月 23日 (1999 - 12 - 23) 权利要求1-17</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 101864184 A (西南科技大学) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 权利要求1-6	1-12	A	CN 101885838 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1-12	1-12	A	CN 102070795 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) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 权利要求1-10	1-12	A	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) 实施例1-4	1-12	A	US 2012245259 A1 (NOVAMONT SPA) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 说明书第0016-0044段	1-12	A	WO 9965990 A1 (NOVAMONT SPA 等) 1999年 12月 23日 (1999 - 12 - 23) 权利要求1-17	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 101864184 A (西南科技大学) 2010年 10月 20日 (2010 - 10 - 20) 权利要求1-6	1-12																					
A	CN 101885838 A (金发科技股份有限公司 上海金发科技发展有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1-12	1-12																					
A	CN 102070795 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) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 权利要求1-10	1-12																					
A	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) 实施例1-4	1-12																					
A	US 2012245259 A1 (NOVAMONT SPA) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 说明书第0016-0044段	1-12																					
A	WO 9965990 A1 (NOVAMONT SPA 等) 1999年 12月 23日 (1999 - 12 - 23) 权利要求1-17	1-12																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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																			
* 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 2018年 1月 5日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 26日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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 涂赤枫 电话号码 (86-10) 010-53962261																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113746

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	101864184	A	2010年 10月 20日	CN	101864184	B	2011年 9月 14日
CN	101885838	A	2010年 11月 17日	CN	101885838	B	2014年 1月 22日
CN	102070795	A	2011年 5月 25日	CN	102070795	B	2012年 11月 14日
CN	102492267	A	2012年 6月 13日	无			
US	2012245259	A1	2012年 9月 27日	KR	20030078071	A	2003年 10月 4日
				US	2007203291	A1	2007年 8月 30日
				CA	2434849	C	2010年 8月 10日
				JP	2004517204	A	2004年 6月 10日
				AU	2002228063	B2	2006年 8月 3日
				CN	1277882	C	2006年 10月 4日
				US	2004092672	A1	2004年 5月 13日
				EP	1355985	B1	2004年 8月 4日
				DE	60200881	T2	2005年 1月 5日
				KR	100841577	B1	2008年 6月 26日
				JP	4842501	B2	2011年 12月 21日
				WO	02059198	A1	2002年 8月 1日
				ES	2225767	T3	2005年 3月 16日
				NO	20033333	A	2003年 8月 29日
				CN	1531573	A	2004年 9月 22日
				EP	1355985	A1	2003年 10月 29日
				TW	1265950	B	2006年 11月 11日
				DE	60200881	D1	2004年 9月 9日
WO	9965990	A1	1999年 12月 23日	NO	20006410	D0	2000年 12月 15日
				IT	1301015	B	2000年 6月 6日
				RU	2220167	C2	2003年 12月 27日
				IL	140238	A	2005年 12月 18日
				BR	9911856	A	2001年 5月 8日
				IN	78CH2001	A	2007年 3月 2日
				NO	20006410	A	2001年 2月 13日
				KR	100587244	B1	2006年 6月 7日
				JP	4364435	B2	2009年 11月 18日
				KR	20010052952	A	2001年 6月 25日
				JP	2009185305	A	2009年 8月 20日
				EP	0965615	B1	2002年 11月 27日
				DK	0965615	T3	2003年 3月 10日
				ES	2185290	T3	2003年 4月 16日
				MX	PA00012859	A	2002年 4月 1日
				CA	2334336	C	2008年 11月 25日
				IL	140238	D0	2002年 2月 10日
				IT	T0980524	A1	1999年 12月 17日
				BR	9911856	B1	2009年 5月 5日
				HR	P20010041	A2	2001年 12月 31日
				JP	4699542	B2	2011年 6月 15日
				DE	69904115	D1	2003年 1月 9日
				CN	1149261	C	2004年 5月 12日
				US	2002006989	A1	2002年 1月 17日
				CN	1312838	A	2001年 9月 12日
				PT	965615	T	2003年 2月 28日
				CA	2334336	A1	1999年 12月 23日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113746

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)
		US 6348524 B2	2002年 2月 19日
		ZA 200100412 B	2001年 7月 27日
		AU 4899499 A	2000年 1月 5日
		EP 0965615 A1	1999年 12月 22日
		AT 228550 T	2002年 12月 15日
		PT 965615 E	2003年 2月 28日
		ZA 200100412 A	2001年 7月 27日
		AU 754323 B2	2002年 11月 14日
		DE 69904115 T2	2003年 7月 17日
		JP 2002518538 A	2002年 6月 25日