

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 63/08

C08L 67/04

A61L 15/26

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191396.4

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1071341C

[22] 申请日 1995. 1. 13

[21] 申请号 95191396.4

[30] 优先权

[32] 1994. 1. 28 [33] US [31] 08/189,029

[86] 国际申请 PCT/US95/00569 1995. 1. 13

[87] 国际公布 WO95/20615 英 1995. 8. 3

[85] 进入国家阶段日期 1996. 7. 26

[73] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 野田勇夫

[56] 参考文献

EP 533144	1993. 3. 24	C12P7/62
EP 53394	1993. 8. 4	C08J167/04
EP 69497	1983. 1. 12	C08G63/06
WO 9400506	1994. 1. 6	C08G63/08

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 生物降解共聚物和含 3-羟基己酸酯生物降解共聚物的塑料制品

[57] 摘要

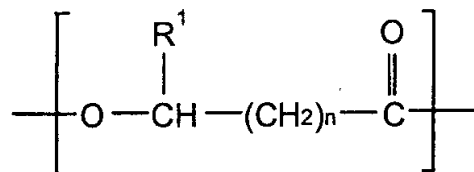
本发明涉及至少包含两种无规重复单体单元 (RRMU) 的可生物降解 PHA 共聚物, 其中第一种 RRMU 具有结构 (I), 其中 R<sup>1</sup> 是 H 或 C<sub>2</sub> 烷基, 和 n 是 1 或 2; 第二种 RRMU 具有结构 (II); 其中至少 50% RRMU 具有第一种 RRMU 结构。本发明还涉及含上述可生物降解 PHA 共聚物的塑料制品。本发明还涉及一种吸收性制品, 它包含一可渗液顶片, 一不渗液并含有本发明 PHA 薄膜的底片, 以及在顶片和底片之间的吸收性芯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

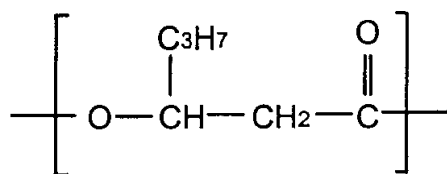


## 权 利 要 求 书

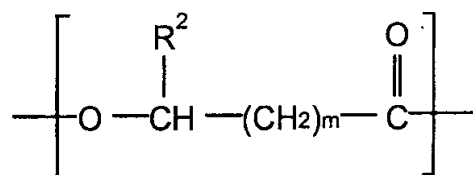
1. 一种可生物降解共聚物，至少包含两种无规重复的单体单元，其中第一种无规重复单体单元具有结构



其中  $\text{R}^1$  是 H 或  $\text{C}_2$  烷基，和  $n$  是 1 或 2；第二种无规重复单体单元具有结构



而且至少 50% 无规重复单体单元具有第一种无规重复单体单元结构，所述可生物降解共聚物还包含一种或多种具有下述结构的额外无规重复单体单元



其中  $\text{R}^2$  是 H，或  $\text{C}_1-\text{C}_{19}$  烷基或烯基，和  $m$  是 1 或 2，其中额外无规重复单体单元既不同于第一种无规重复单体单元，又不同于第二种无规重复单体单元。

2. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^1$  是  $\text{C}_2$  烷基和  $n$  是 1。

3. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^1$  是 H 和  $n$  是 1。

4. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^1$  是 H 和  $n$  是 2。

5. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^2$  是  $\text{C}_2$  烷基和  $m$  是 1。

6. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^2$  是 H 和  $m$  是 1。

7. 如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物，其特征还在于， $\text{R}^2$  是 H 和  $m$  是 2。

8. 一种塑料制品，其形式为膜，片，纤维，柔性泡沫，刚性泡沫或模制品，它包含如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物。

9. 一种吸收性制品，它包含如权利要求 1 所述的可生物降解共聚物作为不渗液的底片。

# 说明书

---

## 生物降解共聚物和含 3-羟基己酸 酯生物降解共聚物的塑料制品

### 技术领域

本发明涉及可生物降解的共聚物及包含此类可生物降解共聚物的塑料制品。

### 背景

聚合物用于品种繁多的塑料制品,包括薄膜,薄片,纤维,泡沫,模制品,粘合剂和许多其它特殊产品。聚合物应用于包装,农业,家用物品和个人保健产品领域时,通常具有短使用周期(不到 12 个月)。举例来讲,食品包装时,聚合物通常起着保护剂作用,消耗掉内含东西之后,立即被丢弃。诸如去污剂瓶和尿布之类家用产品,一旦用过这种产品后,立即被抛弃。

大部分这种塑料物质以归入固体废物流告终,而这废物流则流向迅速减少而日益昂贵的陆地空间。虽然人们对塑料的再循环作了一些工作,聚合物特性以及聚合物生产和转制成产品的方式,限制了可再循环应用的次数。即使纯聚合物进行反复处理,也会导致材料降解,随后机械性能降低。在收集时,不同等级的化学上相似塑料被混合时(如用于牛奶壶和杂品袋的不同分子量聚乙烯),会引起加工处理问题,造成回收材料质次或不能使用。

诸如尿布,卫生巾,紧身裤衬里等吸收性制品应用,涉及到几种不同类型塑料制品。在这些情况下,由于分离不同组份很困难,再循环特别费钱。这种类型一次性使用产品通常包含某种可渗透液体的顶片材料,吸收性的芯以及不渗透液体的底片材料。到目前为止,此种吸收性结构,举例来讲,是用机制,无纺或多孔的成膜聚乙烯或聚丙烯材料制成顶片材料。底片材料典型的包含柔性聚乙烯薄片。典型的吸收性芯材包含木浆纤维或者与吸收性胶凝材料相结合的木浆纤维。尽管此类产品大多数包含预计最终能降解的材料,而且,尽管这类产品仅占每年由消费者所造成的总固体废物量的很低百分比,目前已觉察到需要发明出那种能变成堆肥材料的一次性使用产品。

在很大程度上,常规一次性吸收性产品已经可做成堆肥。举例来讲,一种典型一次性尿布包含约 80% 可做成堆肥材料,如木浆纤维等。在制成堆肥过程中,切碎污染的一次性吸收性制品,再与有机废物混和,制成堆肥本身。在做成堆肥后,过筛出不能制成堆肥颗粒。因此,可以在商业堆肥加工厂成功地处理目前的吸收性制品。

但是,需要降低一次性吸收性制品不能转化为堆肥材料的数量。尤其需要用可制成堆肥材料的不渗透液体的薄膜替换吸收性制品中的聚乙烯背片,因为这种背片是常规一次性吸收性制品中最多的不能转化为堆肥组份之一。

用于吸收性制品底片的薄膜,除了可被制成堆肥外,必须满足许多其它性能要求。举例来讲,树脂应当是热塑性,以便采用常规薄膜加工方法。这类方法包括单层结构的浇铸膜和吹塑薄膜挤压,以及多层结构的浇铸膜或吹塑薄膜共挤压。其它方法包括将一种材料挤压涂覆于一种可制成堆肥的底物的一侧或双侧上,这种底物如另一种膜,无纺织物或纸质基材。

在薄膜被用于制造吸收性制品的产品转制操作中,仍有其它性质是非常重要的。这些性质如拉伸强度,拉伸模量,撕裂强度和热软化点。在很大程度上这些性质决定了在转制生产线上薄膜的操作性能。

除了上述性质外,为了满足吸收性制品的最终用户需求,还要求其它性质。薄膜的冲击强度,穿刺强度及水份渗透等性质是重要的,因为这些性质影响到吸收性制品戴用时的持久性和吸收容量。

吸收物品一旦被丢弃,并且进入堆肥过程,其它性质就变得重要。不管引入的废物是否预切剪过,重要的是,在制成堆肥的初期,薄膜或大的膜碎片经初步破裂,变成更细小颗粒。另一方式,从堆肥流中过筛出薄膜或大碎片,不再成为最终堆肥部分。

以前,曾经研究过多种聚羟基链烷酸酯的生物降解性和物理性质。聚羟基链烷酸酯是由诸如细菌和海藻等多种微生物所产生的聚酯化合物。由于聚羟基链烷酸酯可生物降解的性质,曾引起普通关注,但由于热稳定性差,妨碍了该化合物实际用作塑料。举例来讲,聚-3-羟基丁酸酯(PHB)是细菌和海藻的天然贮能产物,它存在于细胞质中呈离散颗粒状。而且,PHB 不同于诸如蛋白质和多糖等其它生物合成聚合物,它是热塑性的,具有高度结晶性和确定的熔点,约 180°C,遗憾的是,当升温接近于 PHB 熔点时,就变得不稳定并降解。由于这种热不稳定性,已经明显限制了 PHB 的商业用途。

因此,研究人员研究了其它聚羟基链烷酸酯,如聚(3-羟基丁酸盐-共聚-3-羟基戊酸酯)(PHBV),期望发现一种聚羟基链烷酸酯,该化合物具有足够热稳定性,并且具有其它合适化学性质和物理性质,从而达到实用性。遗憾的是,诸如 PHB 和 PHBV 的聚羟基链烷酸酯难以加工成适合于底片用途的薄膜。如前所述,PHB 热不稳定性使此种加工几乎不可能。而且,PHB 和 PHBV 的缓慢结晶速率和流动性质,使薄膜加工困难。美国专利 4,393,167(1983 年 7 月 12 日,Holmes 等)和 4,880,592(1989 年 11 月 14 日)报道 PHB 均聚物和 PHBV 共聚物实施例。PHBV 共聚物商品可从帝国化学公司(Imperial Chemical Industries)购得,商品名 BIOPOL。当前生产的 PHBV 共聚物的戊酸酯含量范围约 5—24%(摩尔)。增加戊酸酯含量会降低聚合物的熔点,结晶度和硬度。在 Business2000+(Winter,1990)中提供了 BIOPOL 技术的概述。

由于结晶速率缓慢,PHBV 制成的膜在冷却后仍自身粘合,长时期内 PHBV 有很大部分保持无定形并且呈粘性。在浇铸膜操作中,当离开薄膜口模之后,薄膜立即在冷却压辊上被冷却,熔化的 PHBV 经常会粘到压辊上,限制了薄膜加工速度,甚至妨碍收集薄膜。在吹塑制模中,PHBV 残余粘性会引起圆筒形薄膜在冷却和缩塌后卷绕时粘住自身。

美国专利 4,880,592(1989 年 11 月 14 日,Martini 等)披露了制成供尿布底片用的 PHBV 单层膜的方法,在两层用作牺牲品的聚合物(如聚烯烃)之间共挤压 PHBV,拉伸及使多层膜取向,当 PHBV 经过一段时间结晶之后,剥掉聚烯烃层。再将残留 PHBV 膜层压到水溶性膜或者不溶于水薄膜上,如聚偏二氯乙烯或其它聚烯烃。遗憾的是,为了避免将 PHBV 加工成膜时所遇到的固有困难,需要如此苛刻并且麻烦的加工手段。

基于此,需要能生物降解的塑料制品。实际上,此类易生物降解制品易于“再循环”,通过堆肥过程变成另一种可用产物,即表土层。为了满足这种要求,首先需要可生物降解的聚合物,该聚合物易于被加工成用于一次性使用产品的塑料制品。

本发明的目的

本发明的一个目的是提供一种可生物降解的聚羟基链烷酸酯共聚物。

本发明的另一个目的是提供一种含有可生物降解的聚羟基链烷酸酯共聚物的塑料制品。

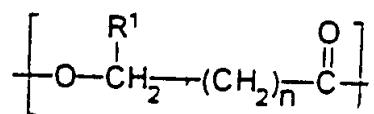
本发明的另一个目的是提供一种采用可生物降解的聚羟基链烷酸酯共聚物制造塑料制品的方法。

本发明的另一个目的是提供包含一种可生物降解的聚羟基链烷酸酯薄膜的一次性使用的卫生衣物。

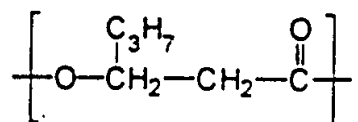
#### 概述

本发明涉及包含至少两种无规重复单体单元的新型可生物降解聚羟基链烷酸酯共聚物。

本发明还涉及到包含可生物降解共聚物的塑料制品,其中共聚物至少包含两种无规重复单元,第一种单体单元结构是



其中 R<sup>1</sup> 是 H, 或 C<sub>1</sub> 烷基, n 是 1 或 2; 第二个单体单元具有结构



而且,至少 50% 无规重复单体单元具有第一单体单元结构。此种塑料制品包括薄膜,薄片,纤维,泡沫,模制品,无纺织物,弹性体和粘合剂。

本发明还涉及到一种吸收性制品,它包含一种可渗透液体的顶片,包含可生物降解 PHA 薄膜的可生物降解的不渗透液体的底片,和在顶片和底片之间的吸收性芯部。

#### 详细说明

本发明回答了对于能易被加工成塑料制品的可生物降解共聚物的需求。本发明还回答了对于具有增强的生物降解性和/或堆肥性的一次性使用塑料制品需求。

本文中“ASTM”表示美国测试材料协会。

本文中“包括”(“comprising”)表示可添加并不会影响最终结果的其它步骤和其它成份。该术语包含术语“由……组成”(“consisting of”)和“基本由……组成”(“consisting essentially of”)。

本文中“烷基”(“alkyl”)表示饱和含碳链,可为直链或支链,以及取代(单或多)或未取代的。

本文中“链烯”(“alkenyl”)表示这种含碳链可为单不饱和(即链上有一个双键)或多不饱和(即链上有二个或多个双键)的,直链或支链,以及取代

(单或多)或非取代的。

本文中“PHA”表示本发明的聚羟基链烷酸酯。

本文中“PHB”表示聚-3-羟基丁酸酯均聚物。

本文中“PHBV”表示聚(3-羟基丁酸酯—共聚-3-羟基戊酸酯)共聚物。

本文中“可生物降解”表示一种化合物能被微生物和/或天然环境因素最终完全降解到 CO<sub>2</sub> 和水。

本文中“可制成堆肥”(“compostable”)表示满足下述三种要求的一种材料:(1)该材料能在供固体废物用的堆肥制造装置中加工处理;(2)如果经过如此处理,该材料最后包含在最终堆肥中;(3)如堆肥用于土壤中,该材料最终在土壤中生物降解。

举例来讲,存在于固体废物中的聚合物膜材料送入堆肥设施处理,并不一定最后包含在最终堆肥中。某些堆肥制造设施将固体废物流经空气分级,再进一步处理,以便将纸和其它材料分离。在此种空气分级时,聚合物膜几乎一定会从固体废物流中分离出来,因此这种膜并不会在堆肥加工设施中被处理。尽管如此,按照上述定义,这仍是一种“可加工成堆肥”材料,因为它能在加工堆肥设施中被处理。

材料以最终堆肥形式告终的要求,一般意味着这种材料在堆肥加工过程中产生某种形式的降解作用。典型的情况是,固体废物流在制成堆肥过程的初期经受到切剪步骤。因此,聚合物膜并非成片而是以碎屑形式存在。在制造堆肥的最后阶段,制成的堆肥经过筛步骤。通常,如果聚合物碎屑保持切剪步骤刚结束后的尺寸大小,它不能穿过筛子。本发明可制成堆肥的材料在加工成堆肥过程中,会失去其完整性,使部分降解碎屑可穿过筛子。然而,可以想到,堆肥制造设施可使固体废液流受到很严格的剪切,而经过粗过筛作用,在此种情况下,诸如聚乙烯的非生物降解聚合物会满足要求(2)。因此,满足要求(2)的材料并不足以归属于本定义的可作堆肥的材料。

能将本文定义的可作堆肥的材料与诸如聚乙烯材料区分开的是要求(3),即材料最终在土壤中生物降解。这种生物降解性要求对制成堆肥的过程或使用堆肥土壤时并非必要。固体废物和由此产生的堆肥可包含所有各种非生物降解物。如砂。然而,为了避免人造物质在土壤中堆积,本发明要求此类物质是完全生物降解。基于相同原因,并不完全要求这种生物降解作用是迅速的。只要这种物质自身及中间分解物对土壤和作物

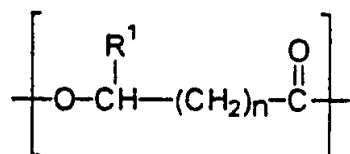
无毒或者无害,其生物降解作用持续数月乃至几年,是完全可以接受的,因而列出这要求。仅仅为了避免人造物质在土壤中积累。

本文所引用的所有共聚物组合物此例指摩尔比,除非另有特定说明。

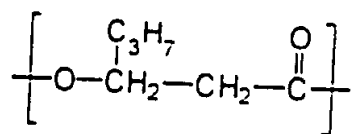
本发明涉及到与均聚物 PHB 和共聚物 PHBV 相比较,极易加工成塑料制品,尤其是膜的可生物降解共聚物。

本文中“塑料制品”(“plastic article”)指加工成薄膜,片,纤维,泡沫,模制品,无纺织物,弹性体或粘合剂的共聚物。

本发明的 PHA 包含至少两种无规重复单体单元(RRMU)。第一种 RRMU 具有结构



其中  $\text{R}^1$  是 H, 或  $\text{C}_1$  或  $\text{C}_2$  烷基,  $n$  是 1 或 2。第二种 RRMU 具有结构



本发明一实施方案中,至少约 50% RRMU 具有第一种 RRMU,但是低于 100%;较合适至少约 60%;较好至少约 70%;更好至少约 80%;最好至少约 90%。

当本发明 PHA 被加工成膜,片,或柔软弹性体纤维时,RRMU 中约 50%至约 99.9% 较好是第一种 RRMU 单元结构;更好为约 80% - 约 99.5%,最好为约 90% - 约 99%。

当本发明 PHA 被加工成正常纤维或模制品时(如注射或吹塑模制),RRMU 的约 80% - 约 99.5% 具有第一种 RRMU 结构较合适;更好为从约 90% - 约 99.5%,最好为约 95% - 约 99.5%。

当本发明 PHA 被加工成弹性体或粘合剂时,约 50% RRMU 最好具有第一种 RRMU 结构。

当本发明 PHA 加工成无纺布时,RRMU 的约 85% - 约 99.5% 较好具有第一种 RRMU 结构,更好为从约 90% - 约 99.5%,最好为从约 95%

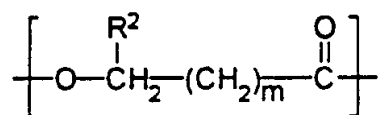
- 约 99.5%。

本发明另一实施方案中,  $R^1$  是  $C_2$  烷基,  $n$  是 1, 因此形成单体重复单元 3-羟基戊酸酯。

本发明的另一实施方案中,  $R^1$  是 H,  $n$  是 2, 因此形成单体重复单元 4-羟基丁酸酯。

本发明的另一实施方案中,  $R^1$  是 H,  $n$  是 1, 因此形成单体重复单元 3-羟基丙酸酯。

在较佳实施方案中, 本发明共聚物包含具有下述结构的一个或多个附加 RRMU,



其中  $R^2$  是 H, 或者  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17}, C_{18}$  或  $C_{19}$  烷基或烯基,  $m$  是 1 或 2; 而且其中附加 RRMU 与第一种 RRMU 或第二种 RRMU 不同。共聚物最好包含 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 或更不同的 RRMU。

本发明较佳实施方案中,  $R^2$  是  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17}, C_{18}$  或  $C_{19}$  烷基或烯基,  $m$  是 1。

本发明另一实施方案中,  $R^2$  是  $C_2$  烷基和  $m$  是 1, 因此形成单体重复单元 3-羟基戊酸酯。

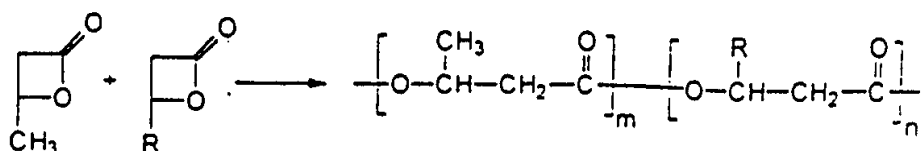
本发明另一实施方案中,  $R^2$  是 H 和  $m$  是 2, 因此形成单体重复单元 4-羟基丁酸酯。

本发明另一实施方案中,  $R^2$  是 H 和  $m$  是 1, 因此形成单体重复单元 3-羟基丙酸酯。

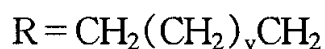
#### 合成可生物降解的 PHA

可以采用化学合成法或生物方法合成出本发明生物降解 PHA。化学法包括下述的  $\beta$ -内酯单体的开环聚合。催化剂或引发剂可用多种物质, 诸如铝氧烷, 二锡氧烷 (distannoxanes), 或烷氧基锌, 以及铝化合物 (参阅 Agostini, D. E., J. B. Lando, 和 J. R. Shelton, Polym. Sci., Part A-1, Vol. 9, pp. 2775 - 2787 (1971); Gross, R. A., Y. Zhang, G. Konrad, 和 R. W. Lenz,

Macromolecules, Vol. 21, pp. 2657—2668 (1988); Dubois, P., I. Barakat, R. Jenome, 和 P. Teyssie, Macromolecules, Vol. 26, pp. 4407—4412 (1993); Le Borgne, A. 和 N. Spassky, Polymer, Vol. 30, pp. 2312—2319 (1989); Tanahashi, N., and Y. Doi, Macromolecules, Vol. 24, pp. 5732—5733 (1991); Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Ymaguchi, 和 T. Nishishita, Macromolecules, Vol. 26, pp. 4388—4390 (1993); 和 Kemnitzer, J. E., S. P. Mc Carthy, 和 R. A. Gross, Macromolecules, Vol. 26, pp. 1221—1229 (1993)。等规立构聚合物制备可用对映体纯的单体和非外消旋引发剂的聚合作用实施,立构中心构型或者保留或者变型,或者用外消旋单体与引发剂的聚合作用实施,这种诱发剂优先聚合一种对映体。举例来讲:



#### 无规共聚物 PHB/PHA



$$y \geq 1$$

本发明自然衍生的 PHA 是等规立构的,在聚合物骨架的立构中心具有 R 绝对构型。另外一种制备出的等规立构聚合物中,立构中心构型主要是 S。两种等规立构物具有相同物理性质。具有大多数相同化学反应性,只是当涉及立构特异试剂时例外,例如酶。无规立构聚合物是 R 和 S 立构中心无规掺合的聚合物,从外消旋单体和对任何对映体无优先选择的聚合引发剂或催化剂可制备出无规立构聚合物,此种引发剂或催化剂通常将高光学纯度的单体聚合成等规立构聚合物(如二锡氧烷催化剂)(参阅 Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, T., Nishishita, Macromolecules, Vol. 26, pp. 5533—5534 (1993))。另外,当聚合作用催化剂对一种对映体的反应性超过另一种对映体时,可以从外消旋单体制备出等规立构聚合物。取决于优选程度,可以制备出分开的 R 或 S 立构均聚物,立构嵌段共聚物,或者立构嵌段共聚物和立构均聚物的混合物。(参阅 Le Borgne, A. 和 N. Spassky, N., Polymer, Vol. 30, pp. 2312—2319 (1989); Tanahashi, N., 和 Y. Doi, Macromolecules, Vol., 24, pp. 5732—5733 (1991); 和 Benvenuti, M 和 R. W Lenz, J. Polym. Si.: PartA: Polym.

Chem., Vol. 29, pp. 793—805(1991))。据知,某些引发剂或催化剂可从外消旋单体产生主要是间规聚合物,即具有交替 R 和 S 立构中心重复单元的聚合物(参阅 Kemnitzer, J. E., S. P. Mc Carthy 和 R. A. Gross. *Macromolecules*, Vol. 26, pp. 1221—1229(1993)),而某些引发剂或催化剂可生成所有三种类型立构聚合物(参阅 Hocking, P. J. 和 R. H. Marchessault, *Polym. Bull.*, Vol. 30, pp. 163—170(1993))。

举例来讲,聚(4-羟基丁酸酯—共聚-3-羟基己酸酯—共聚-3-羟基链烷酸酯)共聚物,其中 3-羟基链烷酸酯共聚单体是 3-烷基- $\beta$ -丙内酯,按下述方法制备。要适度小心地排除空气和水气。通过注射器或套筒,将内酯单体(净化过、干燥的并在惰性气氛中存放), $\beta$ -丁内酯和 3-烷基- $\beta$ -丙内酯按所要求比例装入到烘箱干燥过、氩气冲洗过以及带有橡皮隔膜的火焰烧过的硼硅酸盐玻璃管或烧瓶。通过注射器以甲苯溶液形式添加聚合催化剂。为了混合试剂(但试剂不与橡皮隔膜接触),将试管小心地旋转,再于油浴中按所需温度加热预定时间。当反应进行时,混合物变得粘稠,并且可以固化。如果制备等规立构聚合物。固体聚合物沉淀出来,直至所有物料固化。再冷却产物,从管中取出产物,用真空干燥除去残余单体。另外一种方法是,将产物溶解于适当溶剂之中(如氯仿),并且在非溶剂中沉淀回收产物(如,乙醚—己烷混合物,3:1V/V),真空干燥。用标准方法测定分子量,如颗粒大小排除色谱法(SEC,也称凝胶渗透色谱法或 GPC)。用核磁共振法(NMR)测定聚合物的共聚单体含量。

在合成本发明 PHA 的较佳方法中,引发剂是烷基锌醇盐,如美国专利申请所披露的方法,其题目是“用烷基锌醇盐引发  $\beta$ -取代- $\beta$ -丙内酯的聚合作用”,L. A. Schechtman 和 J. J. Kemper, 转让给 The Procter and Gamble Company, 1994 年 1 月 28 日。此类引发剂具有通式  $R^1ZnOR^2$ , 其中  $R^1$  和  $R^2$  各自为  $C_1 - C_{10}$  烷基。在合成的较佳方法中,引发剂从下述材料中选择:乙基锌异丙醇盐,甲基锌异丙醇盐,乙基锌乙醇盐,或者乙基锌甲醇盐;较好的是乙基锌异丙醇盐。

在上述步骤中,用对应于最终共聚产物中所需的单体单元的 3 烷基- $\beta$ -丙内酯取代所述原料(单体),可制备出本发明中有用的其它共聚物。

另外一种方法,本发明的有用的可生物降解 PHA 生物合成可用适当料液(单组份或多组份)经适当有机体(天然或基因工程的)发酵作用进行。为了表达所感兴趣的共聚物,也可用基因工程的植物学物种进行生物合成(参阅世界专利申请号 93—02187, Somerville, Poirier 和 Dennis, 1993, 2.4;

和美国专利申请 No. 08/103, 193, Somerville, Nawrath 和 Poirier, 申请日 1993, 8, 17; 和 Poole, R., Science, Vol. 245, pp. 1187—1189(1989))。

### 结晶度

一种半晶态聚合物(或共聚物)的体积百分数结晶度( $\Phi_c$ )经常决定该聚合物具有什么类型的最终使用性质。举例来讲,高结晶度(超过 50%)聚乙烯聚合物是强硬的,适合于诸如塑料牛奶容器等产品。另一方面,低结晶度聚乙烯是柔软的、韧性,适合于用作食品包装和废物袋等产品。可以用一些方法测量结晶度,包括 X-射线衍射,差示扫描量热法(DSC),密度测量和红外吸收法。最适宜方法取决于待测试的物质。

当关于材料的热性质知之甚少,并且晶体结构可能会发生变化时,X-射线衍射法最适宜。基本原理基于下述事实:材料无定形部分以漫射或广角散射 X-射线,而晶体将 X 射线衍射至尖的确角。然而,总散射强度是常数。如果可以分离出无定形物质和晶体的衍射强度,就可计算出样品中结晶物质数量。如果可以分离出无定形物质和晶体的衍射强度,就可计算出样品中结晶物质数量。Ruland 已研制出一种很精确方法,该法可检测到百分结晶度相差值低至 2%(参阅 Vonk, C., F. J. Balta - Calleja, X-Ray Scattering from Synthetic Polymers, Elsevier, Amsterdam, (1989); 和 Alexander, L., X-Ray diffraction methods in Polymer Science, Robert Kreiger Pub. Co., New York(1979))。

晶体熔化时,在熔点时需要恒定数量的热,使晶体转化成熔融物。可用多种热技术测量这种熔化热,最常用的技术是 DSC。如已知 100% 晶态物质的熔融热,并且无明显回火现象,即熔化/再结晶现象在加热至熔化时发生,则 DSC 可相当准确测定重量百分数结晶度(参阅 Thermal Characterization of Polymer Materials, E. Turi, Ed., Academic Press, New York (1980); 和 Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Academic Press, New York(1980))。

如若知道纯晶态和纯无定形物质的密度,则测量该种物质密度,可得到结晶度。这以比体积加和性为前提,不过该要求对于均匀结构聚合物(或共聚物)可达到。该方法取决于严格试样制备,使试样中不存在气泡或大空隙。

如果可以鉴别纯晶态和无定形吸收谱带,则红外吸收光谱提供了测量结晶度的一种简易方法(参阅 Tadokoro, H., Structure of Crystalline Polymers, John Wiley & Sons, New York, (1979))。

应当指出,各种技术通常会引起  $\Phi_C$  值微小差别,因为这些技术基于各种物理性质。举例来讲,密度测量经常比 X-射线衍射法的值更高些。这是由于在晶态和无定形聚合物(或共聚物)之间的界面密度连续变化引起的。X-射线衍射不把这种物质检测为晶态物质,密度测量却受到这界面区的影响。

一般来讲,本发明 PHA 结晶度较佳值从约 0.1% - 约 99% (通过 X 射线衍射测量),更好从约 2% - 约 80%,最好从约 20% - 约 70%。

当本发明 PHA 被加工成膜时,该 PHA 中结晶度数量(通过 X 射线衍射测量出),较合适为从约 2% - 约 65%,更好为从约 5% - 约 50%,最好为从约 20% - 约 40%。

当本发明 PHA 被加工成片时,此种 PHA 中结晶度数量(通过 X-射线衍射测量),其较佳值从约 0.1% 到约 50%,更好为从约 5% - 约 50%,最好为从约 20% - 约 40%。

当本发明 PHA 被加工成正常纤维或无纺织物,此种 PHA 的结晶度数量(通过 X-射线衍射测量),较合适值从约 60% - 约 99%,更好为从约 70% - 约 99%,最好为从约 80% - 约 99%。

当本发明 PHA 被加工成柔软的弹性纤维时,这种 PHA 的结晶度(通过 X-射线衍射测量)较好为 30—80%,更好为 40—80%,最好为 50—80%。

当本发明 PHA 被加工成模制品时,此种 PHA 结晶度数量(通过 X-射线衍射测量)较佳值从约 10% - 约 80%,更好为从约 20% - 约 70%,最好为从约 30% - 约 60%。

当本发明 PHA 被加工成弹性体或粘合剂时,此种 PHA 结晶度数量(通过 X-射线衍射测量)较合适值低于约 50%,更好为低于约 30%,最好为低于 20%。

#### 熔点

较合适的本发明可生物降解的 PHA 熔点从约 30°C - 约 160°C,更好为从约 60°C - 约 140°C,最好为从约 90°C - 约 120°C。

#### 含 PHA 的塑料制品

本发明的 PHA 可被加工成众多塑料制品,包括但并不局限于膜,片,纤维,泡沫,模制品,无纺织物,弹性体和粘合剂。

#### A. 膜

本发明的一种实施方案中,塑料制品是膜。本文中膜表示一种物质极

薄连续性片,它具有高的长度对厚度比以及高的宽度对厚度比。对厚度并不要求确切上限,较合适的上限应当为 0.254mm,更好约为 0.01mm,最好为约 0.005mm。任何膜的保护价值取决于其连续性,即不存在孔或裂缝,因为膜必须是对诸如大气水蒸汽和氧气分子的有效屏障。在本发明一种较佳实施方案中,本发明膜是不渗液体的,适合于用作吸收性的一次性卫生衣物。如一次性尿布,女性卫生用品等。除了增强的生物降解性和/或可制堆肥性之外,本发明较低合适膜具备下述性质:

- a). 机械方向(MD)拉伸模量从约 10,000 - 约 100,000 磅/平方寸 ( $6.895 \times 10^8$  达因/平方厘米至  $6.895 \times 10^9$  达因/平方厘米)。
- b). 机械方向撕裂强度至少为 70 克/25.4 微米厚度。
- c). 垂直机器方向(CD)撕裂强度至少是 70 克/25.4 微米厚度。
- d). 冲击强度用落球测量法至少 12 厘米。
- e). 水份转送率低于 0.0012 克/平方厘米/16 小时。
- f). 60°C 时模量至少为  $5.52 \times 10^7$  达因/平方厘米(800 磅/平方寸),和
- g). 厚度从约 12 微米至约 75 微米。

下面更详尽论述此种性能标准的测试方法。

申请人发明之前所研究用于塑料商品生产的聚羟基链烷酸酯,用作塑料时遇到了明显障碍。如前所述,诸如 PHB 和共聚物 PHBV 的聚羟基链烷酸酯很难加工,这是由于其热不稳定性引起的。而且,由于此类聚羟基链烷酸酯的缓慢结晶速率,特别难于加工成膜。申请人发现,本发明的 PHA 共聚物,它包含如上限定的具有至少三个碳的烷基支链的第二个 RRMU,尤其与 PHB 或 PHBV 相比较,明显地更易于加工成膜。申请人惊奇地发现,具有有限数量的中等长度(如,  $C_3 - C_{19}$ )支链的此种线性无规共聚物,尤其与 PHB 或 PHBV 相比较,除了具有生物降解性之外,还具有下述性质:a)较低的熔点,b)较低的结晶度.和 c)较好的熔融流变性。

不受理论束缚,申请人相信特性(a)和(b)是由于从第一 RRMU 的晶格中排除了第二 RRMU 而得到的,因此引起热加工的温度降低,提高硬度,改善伸长性质。而且,不受理论束缚,申请人相信特性(c)是由于第二 RRMU 的侧链引起共聚物链之间的缠结增强所造成的。此种缠结增强可因共聚物的流体动力学体积增加而发生(如第二单体单元产生螺旋结构中的扭结),也可因在熔化时,侧链“钩”或“抓”在不同共聚物骨架上,或者由于较低  $T_m$  使链剪切降低(即,放大的热处理窗口)。

## 1. 膜的性能标准和测试方法

一种膜要令人满意地用作可作堆肥的一次性尿布底片,这种膜必须是树脂,或者它必须是可生物降解的结构,还必须具有下述性质:高强度,适当的流体阻挡性,适当的模量或柔软性,和适度高的熔点。

无论在高速的一次性尿布转制机上加工,还是尿布使用时为婴儿提供“防湿”屏障,一次性尿布的底片必须具有足够强度。这种底片必须有足够防湿作用,以致于不管对婴儿还是对护理者的衣服被褥不会弄湿或弄脏。这种底片的模量或柔软性,必须低到使它是柔软舒适的,以用作婴儿尿布的外覆盖物,同时又要高到足以在高速一次性尿布转制机上易于处理,而不会引起皱折,折叠。这种底片必须具有足够耐热性,以致在典型热存放条件下不会变形,熔化或永久失去强度,在典型的采用热熔粘合剂将一次性尿布各部件粘合在一起的高速一次性尿布转制机上也不会损失其完整性。

适合于用作一次性尿布的生物降解和/或可作堆肥的底片的具有足够强度的膜,最好具有两种性质:(a)耐受由跌落重物引起的破裂.和(b)在生产机器方向上和垂直生产机器方向上都耐撕裂。本发明的较佳底片可耐受从 12 厘米高度落下的直径约 19 毫米、质量 27.6—28.6 克的球形钢球的,至少 50% 的试验不会出现任何大小的破裂(形变可被接受)。较佳材料则在高度超过 20 厘米时,出现 50% 或者更低的破裂。同样,本发明可被接受的底片,按照 TAPP1 方法 T4140m-88 制备带有切口的 16 层材料,用标准 Elmendorf 摆锤式试验装置,如 Elmendorf Model No60—100,无论在生产机器方向还是在垂直机器方向,其平均耐撕裂蔓延是每 25.4 微米厚度材料为 70 克。更合适底片是在垂直机器方向每 25.4 微米厚度的耐撕裂蔓延为 200 克或更高,因为这些底片可以避免使用时因撕裂而失效,因而特别好。

而且发现,足以阻挡水份传送的膜是,将测试膜置于吸收性纸巾和典型的含有吸收凝胶材料的尿布芯之间,而且压力模拟婴儿压力,每 16 小时内,每 25.4 微米厚度,每平方厘米面积,允许低于 0.0012 克合成尿液进入吸收性纸巾,测试的具体条件是,芯面积超过测试材料面积,芯载有相当于其理论容量的合成尿,并置于约 35 克/厘米<sup>2</sup>(0.5psi)的重量之下。

还发现,具有足够耐热性的材料的 Vicat 软化点至少为 45℃。采用 Heat Distortion Apparatus Model No. CS-107 或相当装置,按照 ASTM D-1525 修改方案,测试 Vicat 软化点。这种修改是在试样制备方面。Vicat 针刺试验时,制备 4.5—6.5mm 厚度,19 平方毫米大小膜,在预热至少

2 分钟后,采用 120℃ 温度,压力  $7.031 \times 10^5 \text{g/cm}^2$  (10,000psi) (用 Carver 或类似压机),经过 2 分钟,将待测试材料熔入模型中。Vicat 软化点是用 1 平方毫米圆截面的扁头针穿透到 0.1 厘米深度时的温度,条件是 1000 克负载,温度以每小时 50℃ 的速率均匀上升。

也已发现,机器方向模量足够的材料是,1% 正割模量至少高于约  $6.895 \times 10^8$  达因/厘米<sup>2</sup> (10,000psi),低于约  $6.895 \times 10^9$  达因/厘米<sup>2</sup> (100,000psi)。试验是在电子拉伸试验机上进行。如 Instron Model4201。材料条宽度 2.54 厘米,厚度最好为 0.00254cm,剪成长度约 30 厘米,较长尺寸平行于材料的机器方向。将试验条夹入拉力试验器夹具中,因此隔距或者待测试材料的实际长度是 25.4 厘米。夹具以慢速分开,其速度范围从每分钟 2.54 厘米到每分钟 25.4 厘米,在附属记录装置的记录纸上画出应力—应变曲线。1% 正割模量通过读出图中 1% 伸长应变点时的应力或拉力来确定。举例来讲,当夹具之间距离增加 0.254 厘米,就达到 1% 应变点。当夹具以每分钟 2.54 厘米速度分开,记录装置以每分钟 25.4 厘米速度移动,则 1% 应变点位于离原点 2.54 厘米距离处。如试样厚度不是 0.00254cm 时,则拉伸响应要除以试样厚度。特别柔软,因此是较佳的材料 1% 正割模量范围为  $6.895 \times 10^8 - 2.068 \times 10^9$  达因/厘米<sup>2</sup> (10,000—30,000psi)。

由于吸收性制品在仓库贮存或在卡车或机动有轨车辆中运输时,可受到高达 140°F (60℃) 温度,重要的是在这些温度时这种底片膜和其它组份保持其完整性。尽管可以预料到,膜模量在 20℃ 到 60℃ 之间有些降低,这种模量不应当降低太多,在到达最终用户之前,不允许包装内的膜发生形变。

举例来讲,聚乙烯底片在室温时的模量约为  $4 \times 10^9$  达因/厘米<sup>2</sup> (58,000psi),60℃ 时模量可为  $1.2 \times 10^9$  达因/厘米<sup>2</sup> (18,560psi),这是允许的。较柔软的聚乙烯底片,室温时模量约为  $8.0 \times 10^8$  达因/厘米<sup>2</sup> (11,600psi)。60℃ 模量约  $3.5 \times 10^8$  达因/厘米<sup>2</sup> (5,076psi),这仍允许。一般而言,本发明的可接受的底片膜的 60℃ 模量至少为  $5.52 \times 10^7$  达因/厘米<sup>2</sup> (800psi) (60℃ 时)。

模量与温度相关性也称为模量/温度谱,在动态机械分析器(DMA)上测量最佳,例如 Perkin Elmer 7 Series/Unix TMA7 热机械分析器,它备有 7Series/UnixTMA7 温度/时间软件包,下面以 DMA7 称呼,该分析器是 Connecticut, Norwalk 的 Perkin - Elmer Corporation 供应。还有许多其它

类型 DMA 装置, 聚合物(或共聚物)表征领域技术员熟知怎样利用动态机械分析器来研究聚合物模量/温度谱。有两本著作完整地总结这些资料, 第一本著作是 *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Material Science Monograph, Volume 1, 作者 T. Murayama(Elsevier Publishing Co., 1978), 第二本著作是 *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. Volume 1, 作者 L. E. Nielsen(Marcel Dekker, 1974)。

在 Perkin - Elmer 用户手册 0993—8677 和 0993—8679 中可找到利用 DMA7 的操作原理和步骤, 日期均为 1991 年 5 月。对 DMA7 使用熟练技术员, 下述试验条件应当足以重复本说明书其后列出的 60℃ 模量数据。

为了测量膜样品的模量/温度谱, 将 DMA7 设置在温度扫描模式操作, 并且配有延伸测量系统(EMS)。膜试样宽度约 3mm, 厚度 0.0254mm, 并有足够长度使之在试样夹具之间有 6—8mm 长度, 将试样放于 EMS 中。再将装置密封于用氦气连续吹扫的环境室中。在长度方向上对膜施加应力, 以便产生厚长度 0.1% 的畸变或应变。以每秒 5 次频率, 使动态正弦应变施加到样品上。温度扫描模式中, 以 3.0℃/分速度从 25℃ 升温至试样熔化或断裂点, 而频率和应力保持常数。通过监测应变的变化以及应力和应变之间的相位差随时间的变化, 来表征温度相关行为。用计算机计算出用 Pascals 表示的贮存模量值和其它数据, 在视频显示终端显示出温度相关性。通常, 这些数据存放于计算机软盘, 打印出贮存模量/温度谱的硬拷贝, 供深入分析。由谱直接测量出 60℃ 模量。

## 2. 膜制造方法

在常规制膜设备上, 利用生产单层或多层膜的常规步骤, 可以制造具有增强的生物降解性和/或制作堆肥性的本发明膜作为底片。首先, 可用干法掺合本发明 PHA 粒子。再在膜挤压机中熔化混和。另外一种方法是, 如果在膜挤压机中不能发生足够混和, 首先用干法掺合粒子, 再在预化合挤压机中熔化混和, 再次造粒, 接着膜挤压。

利用浇铸膜或吹塑膜挤压法, 均可将本发明 PHA 熔化加工成膜, 这两种方法在由 Allan A. Griff 的“*Plastics Extrusion Technology*”第二版中报道 (Van Nostrand Reinhold - 1976)。浇铸膜可通过一线性切口模头挤压出。通常, 在一个大型移动光洁金属辊上冷却平的基材。基材迅速地冷却, 这第一个辊, 通过一个或多个辅助冷却压辊。再穿过一组涂上橡皮的牵伸压辊, 最终至卷绕机上。下面实施例中叙述了供本发明吸收性制品用的浇铸底片膜的制造方法。

在吹塑膜挤压时,朝上挤压熔化物,通过一个狭的环状模头开口。这种过程也被称作管形膜挤压。通过模头中心引入空气,使管子膨胀,从而造成管子扩张。由此形成一个移动泡,依靠控制内部的空气压,使该泡保持恒定大小。用通过包围管子的一个或多个冷却环吹出的空气冷却薄膜形成的管子。通过一付牵伸压辊,将管子拉入到一压扁框架中,使它缩塌,并且进入到卷绕机。作为底片用途时,将压扁的管状膜切开,打开,再切成用作产品的适当宽度。

浇铸膜和吹塑膜方法均可用来生产多层或单层膜结构。为了从单一热塑性材料或热塑性组份的掺合物生产单层膜,仅需要单个挤压机和单个集料管式模头。

为了生产本发明多层膜,最好应用共挤压过程。此类过程需要一个以上挤压机,以及共挤压供料头或集料管或模头系统,或者两者结合,以得到多层膜结构。

美国专利 4,152,387 和 4,197,669 披露了共挤压供料头原理。将多挤压机接至供料头,该设备采用可移动流量分配器,成比例地改变各料流通道的结构,这种变化直接与通过所述的料流通道的聚合物体积相关。这些料流通道设计成在流体汇合点,物料一起以相同流速和压力流动,从而消除界面应力和流量不稳定性。一旦这些物料在供料头中汇集,这些物料作为一种复合材料结构流入单一集料管式模头。此类过程中重要之处是,物料熔化物粘度和熔点不要有很显著差别,否则的话,可导致到模头内流量不稳定性,从而引起多层膜各层厚度分布控制不良。

在前述美国专利 4,152,387,4,197,069 和美国专利 4,533,308 中披露了一种多集管式或叶片式模头,这是另一种进料设备共挤压。在供料头系统中,熔体流是在进入模头之前在模头体外混合在一起的,而在多集管式或叶片式模头中,每种熔体流在模头中有自己的集料管,各聚合物各自分散到各自的集料管中。各种熔体流在模头出口汇集起来,每种熔体流的头都等于整个模口宽度。可移动叶片可调节每个流量通道,直接正此于通过通道的物料体积,使各种熔体以相同线性流速,压力以及所需的宽度一起流动。

由于待加工物料的熔融流动性质及熔点可有明显变化,采用叶片模具具有几重优点。这种模具自身提供热隔离特性,可以一起加工熔点相差明显,例如直至 175°F(80°C)的物料。

叶片模头中的每一集管可以设计并修改成适合于某种特殊聚合物(或

共聚物)。因此,每种聚合物流量仅受其集管设计影响,并不受其它聚合物所给予的力的影响。这就允许熔体粘度明显不同的物料共挤压成多层膜。此外,叶片模具也具有调节每种集管宽度的能力,因此,诸如像 Vinex2034 的水溶性生物降解聚合物用作内层,它可被不溶于水材料完全包围,不会暴露出对水敏感的边缘。上述专利也披露将供料头系统和叶片模头结合起来使用,以制得更复杂多层结构的方法。

本发明多层膜可包含两层或多层。一般而言,宜采用均衡或对称的三层及五层膜。均衡三层膜包含中央芯层和两层相同的外层,其中所指的中央芯层位于所述两外层之间。均衡五层膜包含中央芯层。两层相同的粘结层,和两层相同的外层,其中所指中央芯层位于所述两粘结层之间,并且一粘结层位于所指中心芯层和每一外层之间。尽管均衡膜对本发明膜并非必不可少,这种均衡膜比非均衡膜更少扭曲或卷边。

三层膜之中,中央芯层包含膜总厚度的 30—80%,每一外层包含膜总厚度的 10—35%。当采用粘结层时,每层包含膜总厚度的约 5—10%。

## B. 片

本发明另一实施方案中,塑料制品是片。本文中“片”表示一种很薄连续性片状物质,具有高的长度对厚度之比,高的宽度对厚度之比,其中材料厚度超过 0.254mm。按其性质和制造方法,片与膜有许多相同特性,不同之处是片更为硬挺,具有自支撑性。硬度和支撑性的此种差异导致加工方法的某些变化。

### 1. 制造方法

片由于其厚度以及硬性,不能如同膜那样吹塑,然而,用于制膜的许多其它过程经修改后可用以制片。一种实施例是前述的浇铸挤压。除了挤压外,也可通过辊压和压延法制片。

#### a. 辊压

依靠加速位于厚度下降的辊隙点的膜,辊压生成主要为机器方向取向的膜。(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, pp. 88—106, John and Sons, New York, (1986), 下面称为“EPSI-1”),在辊隙点具有强的力,但是可提高总取向,超越其它形式的机器方向取向。

#### b. 压延

为了以高产量生产非取向浇铸膜或片,可采用压延法(G. W. Eghmy, Jr. Modern Plastics, J. Agrandoff(编)Encyclopedia, Vol59(10A). pp. 220—222(1982)和 R. A. Elden 和 A. D. Swan, Calendering of Plastics. American

Elsevier Co., Inc., New York, (1971))。压延过程采用一堆特殊硬化过的驱动压辊,以某种方式支撑,以致于操作时,这些压辊可彼此相对弯曲或扭曲。这起到控制轮压材料厚度作用。压延机通常由形成三个辊隙的四只压辊组成。三个辊隙是进料,计量和整理辊隙。进料辊隙处提供聚合物,混合并加热。测量辊隙减少片厚到近似于最终厚度。整理辊隙通过改变第三或中间压辊位置,调节片尺寸。(参阅 EPSE-2)。

### C. 纤维

本发明另一实施方案中,塑料制品是纤维。本文中“纤维”指挠性的宏观上均匀的物体,它具有高的长度对宽度之比,和小的截面积。纤维概论可参阅“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, pp. 647—755 and 802—839, John Wiley and Sons, New York, (1986) (下面称为“EPSE-2”)。本发明纤维可在纺织业上用作服装的纱线。本发明的纤维也可在农业应用中用来制造轻质纤维状材料,用来保护,促进或控制植物生长。也可将纤维用于暖房热并蔽,作物盖覆物,草地覆盖物,杂草屏障和溶液培养。关键性质是轻,透气和透水。当依据重量,强度和尺寸稳定性考虑时,一个重要方面是成本及效果。

弹性体纤维是由主要玻璃化转变温度比室温低得多的聚合物(或共聚物)组成(参阅 EPSE-2)。这项指标排除了具有弹性的某些纤维,例如卷曲的硬纤维,但是允许包括组份之一是弹性体的多成份纤维。所有弹性体纤维的特征是,与正常纤维相比较,断裂时伸长较高,模量较低,高畸变时回复性较高。

#### 1. 纤维制造方法

本发明纤维可用该领域中熟知的各种常规工艺制造,但并不局限于这些工艺,其中包括熔融纺,干纺和湿纺。也经常采用这三种基本过程的组合。

熔融纺时,将本发明 PHA 加热至熔点以上,迫使熔融 PHA 通过喷丝板。喷丝板是具有许多小喷嘴的模具,喷嘴数目,形状和直径可各不相同(参阅 EPSE-2)。熔融 PHA 的喷射流穿过冷却区,在该区 PHA 固化,再传送到后牵伸和卷绕设备。

干纺时,溶解本发明 PHA,在加压下将 PHA 溶液挤压通过喷丝板(参阅 EPSE-2)。PHA 溶液喷流穿过加热区,在该区溶剂挥发,长丝固化。

湿纺时,也溶解本发明 PHA,溶液穿过浸于凝固浴中的喷丝板(参阅 EPSE-2)。当 PHA 溶液从凝固浴中的喷丝板口排出时,PHA 或沉淀出,

或者化学上再生。为了取得有用特性,例如起到纺织纤维作用,通常所有这些过程都需进一步牵伸。“牵伸”是指纤维拉伸及变细,以便产生不可逆伸长,诱导分子取向,并且呈现出纤维细结构(参阅 ESPE-2)。这种细结构的特征是高的结晶度以及晶粒和无定形 PHA 链段的取向。

#### D. 泡沫

本发明另一实施方案中,塑料制品是柔性泡沫。本文中“泡沫”是指其表观密度因它的主体部分分布有无数气囊而明显降低的本发明的 PHA (参阅 ASTM D883—62T, 美国材料测试协会, Philadelphia, Pa., (1962))。在此类两相气/固体系中,固相是连续的并由合成聚合物或橡胶组成,该体系包括蜂窝状聚合物(或共聚物),膨胀塑料和泡沫塑料(Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, John Wiley & Sons, New York (1980), 以后称为“ECT”)。

气相分布于称为气囊的袋或空隙之中,这些气囊分成两类:开口和闭口。开口气囊材料是各气囊相互连接,以致于气体可任意地穿过这些气囊的泡沫材料。闭口气囊材料的气囊是孤立的,并且彼此隔开的。

泡沫再可分成柔性和刚性泡沫。这种分类法基于特殊的 ASTM 测试步骤(参阅 ASTM D, Vol. 37, pp. 1566—1578, American Society of testing and Materiale, Philadelphia, Pa (1978))。柔性泡沫是指,一块  $20 \times 2.5 \times 2.5$  cm 的泡沫于  $15-25^{\circ}\text{C}$  以 1 圈/5s 的均匀速率绕 2.5cm 卷筒包覆时,并不会断裂。在这种试验时肯定断裂的泡沫称为刚性泡沫。

泡沫有许多用途,如包装,舒适软垫,绝缘和结构性部件。在某些包装领域中,具有增强生物降解性和/或堆肥性的泡沫材料比目前所用包装材料(如聚苯乙烯,纸和淀粉泡沫)具更优越。在热的食品容器中,聚苯乙烯较目前唯一可降解的替代品纸包装具有明显高得多的绝热性。由本发明 PHA 构成的泡沫制品具有聚苯乙烯的绝热性,而且该制品是可生物降解和/或可作堆肥的。这些材料对热食外卖和冷食包装都很理想。

可将泡沫聚苯乙烯碎屑用作日用品和工业品的软垫包装材料。许多这类碎片以侵占陆地告终。含本发明 PHA 的泡沫屑与聚苯乙烯具有相同功能,并且有增强的生物降解性和/或可作堆肥性。此种 PHA 碎屑不同于其它可作堆肥的包装材料,如淀粉,它耐多种常用溶剂以及包括水在内的液体。

#### 1. 泡沫制造方法

采用该领域众所周知的常规步骤。可加工本发明泡沫,泡沫产生的主

要方法包括将一种液相聚合物(或共聚物)膨胀到低密度蜂窝状相,再保持这种状态(参阅 ECT)。其它方法包括将先前分散于聚合物(或共聚物)中的物质浸取出,烧结小颗粒,将蜂窝状颗粒分散于聚合物中(或共聚物)。膨胀过程包括三步。这些步骤是气囊引发,气囊生长和气囊稳定。可采用多种方法产生,生长和稳定气囊。

可膨胀的配方依赖于增强诱发气囊之内相对于环境压力的压力。这些气囊或者用化学法(如,交联,聚合)或物理法(结晶,熔化—玻璃化)使之稳定。聚苯乙烯是用这种方法发泡的聚合物的一个例子。可将诸如同分异构的戊烷和己烷或卤代烷的吹塑剂(H. R. Lasman, *Modern Plastics*, Vol. 42(1A). P. 314(1964))或者用加热或者让发泡剂掺入聚合物之中(美国专利 2, 631, 321, 1954 年 6 月 15 日, F. Stastny and Gaeth, 转让给 BASF),或者在发泡剂存在下聚合聚苯乙烯(U. S. Pat. 2, 983. 692. 1961 年 5 月 9 日, G. F. D' Alelie, 转让给 Kop pers Co.)使之与聚合物(或共聚物)混合。制造制品通常采用多步法进行,第一步采用蒸汽,热水或热空气将聚合物膨胀成低密度预成型球粒。将这些预成型球粒老化,有时需进行多步以得到正确的气囊大小,再填入到模具中,加热使它们熔融在一起,进一步膨胀(S. J. Skinner, S. Baxter, and P. J. Grey. *Trans. J. Plast. Inst.* Vol. 32, P. 180(1964))。再将聚合物冷却至它的玻璃化转化温度之下的温度,就达到稳定。

借助降低加工过程中外压,降压膨胀过程产生气囊并且扩展气囊。蜂窝状聚乙烯及聚丙烯经常采用这种方法制造。将一种分解发泡剂与聚合物(或共聚物)预混合,在提高的温度和压力下进料到挤压机,因此发泡剂部分分解。当该原料引出挤压机,就进入较低压力区。同时发生膨胀和冷却,由于聚合物快速结晶作用,产生稳定性蜂窝状结构(R. H. Hansen, *SPEJ.*, Vol. 18, pp. 77(1962), W. T. Higgins, *Mool Plast.*, Vol31(7), p. 99, (1954))。

可用分散过程产生泡沫,即将起分散作用的固体或气体引入到聚合物相中(或共聚物),如若必要再使混合物稳定(ECT)。在一种这类发泡过程中,即喷沫法中,用机械方法把气体分散于聚合物或单体相中,产生暂时稳定泡沫。这种泡沫再用交联或聚合等化学作用使之稳定。胶乳泡沫橡皮就是用该法制造的(参阅 ECT)。

#### E. 模制品

本发明的另一实施方案中,塑料制品是模制品。本文中“模制品”是指

由聚合物或共聚物原料(如 PHA)形成的物体,这些物体是将聚合物或共聚物注射,压缩或用气体吹塑成由阴模所限定的形状。这类物体可为实心物件,如玩具,或中空物件,如瓶子和容器。

热塑性塑料的注射成模是多步过程,该过程中先将本发明 PHA 加热至它熔化,再迫使它进入成型的密封模件,最后用冷却使之固化。注射成模可采用多种机器。三种常见类型机器是射料杆式,螺杆注塑式机,和往复螺杆装置(参阅 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Col. 8., pp. 102—138, John Wiley and Sons, New York, (1986)); 后文称为“EPSE-3”。射料杆式注射模塑机由料筒,分流芯和射料杆所组成。射料杆迫使熔体进入模具中。带有第二级注射的螺杆塑炼机由塑化机,定向阀,无分流芯的料筒和射料杆组成。用螺杆塑化后,射料杆将熔体送入模具。往复螺杆注射机由套筒和螺杆组成。螺杆旋转使原料熔化及混和,再向前移动将熔体送入模具。

热塑性材料的压缩制模包括将一定量本发明 PHA 装入到开口模具的下半模。在加压下,模具顶半部和底半部分在一起,使熔化的 PHA 符合于模具形状。再冷却模具,硬化塑料(参阅 EPSE-3)。

吹塑制模用于生产瓶子及其它中空物件(参阅 EPSE-3)。在该过程中,称为型坯的一个熔化的 PHA 管被挤压到密封的中空模具内。用气体吹胀该型坯,将 PHA 推到靠模具壁。接着冷却硬化这种塑料。再打开模子、取出物件。

吹塑制模比注射制模具有许多优点。所用的压力比注射塑模低得多。典型吹塑可在塑料和模具表面之间压力为 25—100psi 的条件下实现。与此相比较,注塑压力可达到 10,000—20,000psi(参阅 EPSE-3)。当 PHA 分子量太高,不易通过模具,吹塑制模是优选的方法,高分子量聚合物(或共聚物)比低分子量同类物具有更佳性质,举例来讲,高分子量物质更耐环境应力断裂(参阅 EPSE-3)。用吹塑制模可使产品壁极薄。这表明使用更少 PHA,固化时间缩短,由于节省材料及较高产量,使成本降低,吹塑制模的另一重要特点是,由于它仅用阴模,在型坯喷嘴处挤压条件微弱变化可改变壁厚度(参阅 EPSE-3)。对于事先不能预测所需壁厚的结构,这是一种优点。可对几种厚度的物件作出评价。采用满足指标的最薄物件,也就是最轻最便宜的物件。

#### F. 无纺织物

本发明另一实施方案中,塑料制品是无纺织物。本文中的“无纺织物”

是指多孔、类似纺织品的材料,通常是扁平片形,主要或者完全由组成纤维网的纤维组成,这种纤维网采用纺,织造或针织以外方法制成的。无纺布概述可参阅 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition. Vol. 10, pp. 204—226(后文用“EPSE - 4”表示)。这些材料的其它名称是粘合织物,成型织物或工程织物。织物布厚度可从 25mm 到几厘米,重量从  $10\text{g}/\text{m}^2$  到  $1\text{kg}/\text{m}^2$ 。依据形成网所用的原料和方法,无纺布具有多种物理性质。织物可自支撑,与纸张一样硬,或者与常规布织物一样悬垂。

与常规纺织品不同,所有无纺布基本结构是或多或少无规排列的纤维网(Nonwovens Ind., Vol. 17, p. 36(1986.3), Nonwovens World. Vol. 1, p. 36(1986,5—6))。因此,关键要素是单纤维。无纺布的拉伸,扯裂和手感性质来自粘合剂或者其它化学和物理粘合作用,由于缠结引起纤维对纤维的摩擦,以及由诸如泡沫和膜等其它物质制成的加固。

### 1. 无纺布的制造方法

本发明无纺布可用本领域熟知的常规方法制成。生产无纺布的方法包括:1)制成各种长度及直径的纤维;2)制成这类纤维构成的网;和3)用粘合剂,或者依靠纤维接触或缠结产生机械—摩擦力使网内纤维结合起来。除了这些步骤之外,时常还采用其它材料(如纱线,松结构布,膜,结网,和未粘合网)形成复合材料来加固网。改变一步或数步程度就会得到无数无纺纤维类型。术语“短纤维”原先用于天然纤维,其长度足以在纺机上加工,但是不包括无末端长丝,如丝。本文中,用于本发明 PHA 时,“短纤维”具有较均匀长度,约 1.3—10.2cm,这种纤维有规律卷曲,即三维波浪形。再生纤维及其它挤压纤维形成时是无末端纤维。在制造过程中,将这些纤维切成特定长度,以满足加工或市场需求。挤压纤维也可以制成无卷曲的连续长丝。由短纤维成网过程不同于用连续长丝的过程。由短纤维和长丝纤维网制得的产品可在性质上有实质性差异(参阅 EPSE - 4)。

由纤维化学组份所限定的纤维机械性质决定了织物最终性质。网结构和粘合使粘合纤维固有特性最佳化(参阅 EPSE - 4)。本发明无纺布中可与 PHA 结合使用的其它材料为木浆,包括粘胶丝和醋酸纤维素的再生纤维,以及诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),尼龙-6,尼龙-6,6,聚丙烯(PP)和聚乙烯醇等合成纤维。由本发明的 PHA 无纺布制成的一次性尿布或卫生巾的面料。即使当内吸收层被饱和时,最好仍感到干燥。影响性能的重要纤维特性包括长度,直径,密度,卷曲,截面形状,纺—整理

(添加润滑剂到挤压纤维表面,以提高可加工性),消光(挤压之前添加少量TiO<sub>2</sub> 颜料,以便增加白度,降低光泽)和拉伸比。

#### a. 制网法

纤维网特性决定最终产物的物理性质。这些特征主要取决于纤维构造,而网形成方法决定了纤维构造。纤维构造包括主要纤维方向、取向的还是无规的,纤维形状(直的,钩状的,或卷曲的),纤维间结合或缠结程度,卷曲,和压实程度(网密度控制)。网特性还受纤维直径,长度,网重,以及聚合物化学和机械性质影响(参阅 EPSE-4)。

成网的方法选择由纤维长度决定。最初,从短纤维长度纤维(纤维长度足以用常规纺丝设备处理,通常从 1.2-约 20cm,但不是无末端纤维)成网的方法是基于纺织梳理方法,而由短纤维成网是基于造纸技术。尽管这些技术仍在使用,随后开发出其它方法。举例来讲,网可直接由主体聚合物的长的基本上未切断长丝形成,网和纤维同时生成(参阅 EPSE-4)。已知许多制网方法,包括梳理,气流成网工艺,湿法成网,纺粘成网,熔喷成网。

梳理法来自古代的纤维梳理手工方法,依靠针床处理天然短纤维。梳理中,一团短纤维机械地被分离成单根的纤维,依靠移动的密布针的床的机械动作形成粘合网。

气流成网工艺中,将气流中的纤维捕集于筛网上,可有效地改善梳理产生的取向性(参阅美国专利号 3,338,992,G. A. Kinney,转让给 E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc,1967,8,29)。将纤维用齿或针分隔开,并且引入气流中。当纤维在筛网上汇集时,完全无规性可排除任何择优取向。

湿法成网法采用很短的纤维。最初,采用改进的造纸技术由短纤维成网。这些纤维连续分散于大体积水中,在移动环形丝网上捕集。一旦在筛网上捕集网,就转移到皮带或毡上,于加热鼓上干燥(参阅 EPSE-4)。

纺粘成网法直接从主体聚合物同时制造纤维和网。将主体聚合物熔化,挤压并牵伸成长丝(用摩擦电力),这些长丝是无规的,并且作为连续网沉积于皮带上。长丝基本上是无末端的。纺粘成网法产生低卷曲长丝网,长丝的正常直径范围约 1.7dtex(1.5den)或稍高些。这些长丝双折射及直径均匀性类似于标准纺织纤维和长丝(参阅 EPSE-4)。各条生产线适合于特殊聚合物及单粘合体系(美国专利 4,163,305(1979,8,7), V. Semjonow and J. Foedrowitz(转让给 Hoechst AG))。

用熔喷成网法也可直接由主体聚合物制成网(参阅美国专利号 3,

332,607, S. L. Jung, 转让给 E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 1967, 5,30)。将熔化 PHA 通过特殊模头的很细孔到高速气流中,在该气流中 PHA 形成很细、不规则的不确定长度的长丝。这些长丝同时形成网,在网内,熔化及再固化使长丝保持在一起,并且还可能有静态力使长丝保持在一起(参阅 EPSE - 4)。这种网主要由很细直径长丝构成。

#### b. 网粘合

纤维粘合使网具有强度,并且影响其它性质。可用粘合剂和机械手段。机械粘合利用摩擦力使纤维粘合。也可用化学反应达到粘合,也就是在纤维和粘合剂之间形成共价键(参阅 EPSE - 4)。

#### G. 弹性体

本发明的另一实施方案中,塑料制品是弹性体。本文中“弹性体”是指材料施加应力会呈现出长程形变性而且除去应力时又基本上完全回复。弹性体的综述可参阅 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第二版, Vol. 5, pp. 106—127(下文称为“(EPSE - 5)”)。更可取的是,在室温下将本发明弹性体反复牵伸至少到它的两倍原长度,而且消除拉伸负载后,弹性体立即强迫回复到大致上其原长度。为了使形变时呈现出所必须的高度局部链段流动性,本发明弹性体超过玻璃化温度( $T_g$ ),而且在未受应力状态下是无定形。链是柔性的,分子间(链间)力很弱。为了限制链滑移,本发明弹性体具有足够数量的化学或物理交联以形成连续性网络。

本发明热塑性弹性体具有诸如硫化橡胶的许多常规弹性体的性质,但是作为热塑性材料,而不是作为热固性材料被加工。从流体熔化物变化到固态是可逆的。本发明热塑性弹性体是多相体系,其中至少一相是柔软的,是橡皮状的,另一相是硬的。热塑弹性体从可加工的熔化物转变到固体,橡胶似物体是迅速并可逆的,在冷却时发生。较好的是,本发明加工成弹性体的 HPA 具有足够高的支链含量,以便使 PHA 起热塑弹性体作用,结晶区起硬链段作用,无定形链段起软链段作用。可以在诸如注塑成模机的常规塑料设备上加工本发明热塑弹性体。

热塑弹性体的重要结构参数是分子量,软硬链段的性质,和软硬链段比例。软硬链段比例影响弹性体总模量,总模量随硬链段比例增加而增加。

含本发明 PHA 的本发明弹性体可与其它聚合物(或共聚物),甚至与非弹性体 PHA 一起用在掺合配方中,以便增强较硬性材料的冲击强度以及韧性。

## H. 粘合剂

本发明的另一实施方案中,塑料品是粘合剂。本文中“粘合剂”是指将其它两种物质(被粘物)连接在一起的物质。关于粘合剂概论可参阅“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, pp. 547—577(下文称为 EPSE-6)”。本发明一种实施方案中,粘合剂为液体,最好是低粘度的。液体形式的粘合剂润湿被粘物表面。粘合剂流入被粘物表面缝隙。粘合剂液体形式可通过下述各种方式产生,将粘合剂加热到发生流动的温度,将粘合剂溶解或分散于溶剂之中,或者使用涂覆后发生聚合或反应的液态单体或低聚物。为了使接头获得必要的抗剪切力强度,可通过冷却,溶剂蒸发或反应,使粘合剂发生相变变成固体。然而,压敏粘合剂是例外,因为它不发生相变。

可以将本发明 PHA 加工成多种粘合剂,包括热熔,溶液,分散液和压敏粘合剂,但非并局限于这些。

### 1. 热熔粘合剂

本文中“热熔粘合物”是指被加热成为可流动的粘稠液体,施用之后,冷却成固体的热塑性聚合物或共聚物(如本发明 PHA)。通常,可调节粘合剂分子量,使其熔体具有流动性,但在固态时仍有足够高强度,可耐受应用时所受的剪切力。由于本发明 PHA 的热塑性,它尤其适用于热熔粘合剂。热熔粘合剂的主要特性是超过某种温度时热塑性材料能流动,该温度高于粘合物正常使用温度。在冷却到低于组分之一玻璃化温度,或者低于结晶温度,材料硬化。这种硬化作用赋予粘合物以物理一体性。对于 PHA 的情况,固化方式是结晶。

### 2. 溶液和分散液

本发明粘合剂既可以溶液(水中或有机溶剂中)形式,或者以水分散体形式涂覆。无论何种形式,必须在施用后除去溶剂,使粘合剂变成所需固体形式。通常将溶液或分散液施用到待粘合表面中的一个,在连接到第二个表面之前除去溶剂;为了促进干燥步骤,常需要加热。对于诸如纸或木质的多孔废物,可以在形成接头之后进行最后干燥。溶液的固体含量从 5—95%,最常见含量是从 20% 到 50%。

本文中“分散液”是指,粘合剂是用真正乳液聚合作用制备的,或者是较大颗粒分散于某种流质载体之中。除了经济上的优越性之外,含有 40—50% 固体的分散液粘度低于溶液粘度,即使固体是高分子量聚合物也如此(EPSE-6)。本发明粘合剂分散液可用乳液聚合反应制备,或者在表

面活性剂存在下借助于剪切力分散粘合剂,以得到水载配方,本领域的技术人员都熟知这些步骤。

### 3. 压敏粘合剂

本发明另一类型粘合剂是压敏粘合剂。压敏粘合剂不同于其它粘合剂,从初始施用直到粘合剂粘合的最终断裂,并未发生物理状态变化。粘合剂保持永远是可变形的,即使稍施加压力就可改变。这类粘合剂在干燥形式时,室温下总是粘性的,只要稍接触就牢固地粘合到表面。最常见形式的压敏粘合剂是在涂在衬底上,通常为带形。举例来讲,普通掩蔽带是用户从卷筒取下所需长度之后,用手工方式施用的。许多绑带是用压敏粘合剂保持于皮肤上。

#### 一次性使用的个人保健用品

本发明还涉及到含本发明 PHA 的一次性使用的个人保健用品。举例来讲,一次性使用的吸收性物件包含可渗液顶片,含本发明膜的不渗液底片(即含有本发明 PHA 的膜),以及在顶片和底片之间的吸收性芯。此类吸收性制品包括婴儿尿布,成人失禁三角裤和衬垫,妇女卫生衬垫。

包含本发明 PHA 的其它个人保健用品包括个人清洁手帕,一次性卫生用品,如绑带,伤口敷料,伤口清洁纱布块,外科长上衣,外科覆盖物,外科衬垫,其它常用及健康保健一次性用品,如长上方,手帕,衬垫,床上用品如床单和枕套,泡沫垫褥。

#### A. 吸收性制品

用作本发明吸收性制品(如一次性尿布)中不渗液底片的本发明膜的典型厚度为 0.01mm—约 0.2mm,更可取的是 0.012mm—约 0.051mm。

一般而言,不渗液底片与可渗液顶片,位于顶片和底片之间的吸收性芯结合在一起。还可任意地包括弹性组份及固定拉襻。可用多种众所周知构型将顶片,底片,吸收性芯和弹性组份组合在一起,U. S. Patent 3,860,003,[题目(一次性尿布的可伸缩侧部)“Contractible Side Portion for Disposable Diaper”,Kenneth B. Buell,1975. 1. 14]中揭示了一种较佳结构。

顶片最好是手感柔软,对穿用者皮肤无刺激。而且,顶片是可渗液的,允许液体易于渗透顶片厚度。一种适宜顶片可由不同类型材料制造,如多孔泡沫,网状泡沫,孔眼塑料膜,天然纤维(如木或棉纤维),合成纤维(如聚酯或聚丙烯纤维),或者天然和合成纤维的组合物。顶片最好由疏水性物质构成,可将穿用者皮肤与吸收性芯内的液体分隔开。

特别适用的顶片包含约 1.5 旦的短纤维长度纤维。本文中术语“短纤

维长度纤维”是指长度至少约 16mm 的一类纤维。

用于制造顶片的加工技术很多。举例来讲,可用机织,非织造,纺粘,梳理等技术制造顶片。较合适顶片是梳理成的,并且采用织物工艺中熟知的手段进行热粘合。较佳的是,顶片重量从约 18 - 约 25g/m<sup>2</sup>,最低干燥拉伸强度在机器方向至少约 400g/cm,在垂直机器方向上的湿拉伸强度至少约 55g/cm。

本发明较佳实施方案中,顶片包含本发明的 PHA。

可用适当方式将顶片和底片连接在一起。本文中术语“连接”是指,依靠直接贴到底片使顶片直接联接到底部的构型,还包括顶片非直接联接到底片,即将顶片贴到中间物,中间物再联接到底片的构型。在较佳实施方案中,通过粘合剂,或者通过本领域熟知的其它连接手段,使尿布边缘的顶片和底片彼此直接贴合。举例来讲,可以采用均匀连续粘合剂层,花纹图形粘合剂层,或任何排列方式单独线条或状粘合剂将顶片贴到底片。

本发明较佳实施方案中,粘合剂包含本发明 PHA。

典型带式固定拉襻于尿布的背腰带区,这为尿布固定于穿用者提供了一种固定手段。这种带式固定拉襻可为本技术熟知的任何固定拉襻,如 U. S. Patent 3,848,594, Kenneth B. Buell, 1974, 11, 19 中所揭示的紧固带。这些带式固定拉襻或者其它尿布紧固手段通常装于靠近尿布边角处。

较佳尿布带有弹性成份,装在靠近尿布边缘处,以沿着每条线的边缘更佳,以使弹性成份将尿布拉紧靠在穿用者大腿。弹性体成分在可收缩条件下固定于尿布,因此,在通常无应变构型时,弹性成份有效地收缩尿布。弹性成份可用至少两种方式在可收缩条件下固定。举例来讲,可以当尿布在非收缩条件时,将弹性成份拉伸并固定。另外一种情况是,依靠褶皱将尿布收缩,而将处于松弛或非拉伸情况下的弹性成份固定并接合到尿布上。

弹性成份可采用多种构型。举例来讲,弹性成份的宽度可为约 0.25 mm 到约 25mm 或更高;弹性成份可包含单股弹性材料,或者弹性成份可为矩形或曲线形。而且,可用该工艺中已知的任何一种方式将弹性成份固定到尿布上。举例来讲,弹性成份可用超声粘合,用各种粘合图形热压密封到尿布巾,或者简单地把弹性成份粘到尿布上。

本发明较佳实施方案中,弹性成分包含本发明 PHA。

尿布的吸收性芯位于顶片和底片之间。可将吸收性芯制成各种尺寸和形状(如矩形计时沙漏形,不对称形状等),并可用品种繁多的材料加工。

然而,吸收性芯的总吸收容量应当与吸收性制品或尿布使用时的设计液体负载相匹配。而且,为了满足从婴儿到成人范围的穿用者,吸收性芯的吸收容量可以改变。

尿布较佳实施方案具有计时沙漏形状的吸收性芯。较合适的吸收性芯是含有透气毡的网或带,木浆纤维,和/或放置于其中的粒状吸收性聚合物组合物。

本发明较合适实施方案中,吸收性芯的吸收性聚合物组合物包含本发明的 PHA。

按照本发明的其它吸收性制品实施例为设计成接受并容纳阴道排出物(如月经)的卫生巾。一次性卫生巾是设计成通过服装作用与人体相邻。这些服装如内衣或紧身三角裤,或是一种特殊设计的带。易于将本发明应用于其中的一类卫生巾实施例,可见美国专利 U. S. Patent 4,687,478,题目“Shaped Sanitary Napkin With Flaps”,Kiees J. Van Tilhurg,1987年8月18日,和美国专利 U. S. Patent 4,589,876,题目“Sanitary Napkin”,Keer J. Van Tilhurg,1986年5月20日。显而易见,含有本发明 PHA 的本发明膜可用作此类卫生巾的不渗液底片。另一方面,可以理解,本发明并不局限于任何特殊卫生巾构型或结构。

一般而言,卫生巾包含不渗液底片,可渗液顶片,以及在底片和顶片之间吸收性芯。底片包含本发明 PHA。顶部可包含有关尿布的任何顶部材料。所用的粘合剂也可包含本发明 PHA。吸收性芯可包含有关尿布的任何吸收性芯材料,包括本发明 PHA。

重要的是,按照本发明的吸收性制品,与采用诸如聚烯烃材料(如聚乙烯底片)的常规吸收性制品相比较,更大程度上是可生物降解和/或可作堆肥的。

### 实施例 1

#### 聚(3-羟基戊酸酯-共-3-羟基己酸酯)

聚(3-羟基戊酸酯-共-3-羟基己酸酯)的制备按照上述常用方法,依据 Hori 等所发表的聚合  $\epsilon$ -丁内酯的方法(Hori, Y.; Suzuki. M., Takahashi, Y.; Yamaguchi, A.; Noishishita, T., *Macromolecules*, Vol. 26. pp. 5533—5534(1993))。具体地说,将纯化过的[S]-3-乙基丙内酯([S]- $\epsilon$ -戊内酯)(9.50g, 94.9mmol)和[S]-3-丙基丙内酯(0.57g, 5.0mmol)通过注射器加到隔膜密封的氩气冲洗过干燥玻璃管中。按照 R. Okawara 和 M. Wade(*J. Organomet. Chem.*, Vol. 1, pp. 81—88(1963))制备了引发

剂 1.3 二氯-1,1,3,3-四丁基二锡氧烷,80℃真空中干燥过夜,将引发剂溶解于干甲苯中,得 0.18M 溶液。通过注射器,将 0.65ml 引发剂溶液(0.12mmol 二锡氧烷)加到管子中。将管子轻轻地回荡,使内含物混合,将它的下半部浸于油浴中,于 100℃加热 4 小时。随着反应的进展,试管内含物变稠。到预定时间之后,从油浴中取出管子,使之冷至室温。固体溶解于氯仿中。用沉淀法回收于己烷-乙醚溶液中,过滤收集沉淀物,真空干燥。用<sup>1</sup>H-NMC 谱测定共聚物的共聚单体组分,发现在实验误差范围内,组分与投料比(95:5)相同。以氯仿作流动相,用凝胶渗透色谱法测定分子量,用狭聚苯乙烯标准校正。

#### 实施例 2

##### 聚(3-羟基丙酸酯-共-羟基己酸酯)

按照上述一般程序制备聚(3-羟基丙酸酯-共-羟基己酸酯),以乙基锌异丙醇盐作引发剂。缓慢添加干燥异丙醇到 1.1M 二乙基锌的甲苯溶液中,制得引发剂。通过注射器,将 9.77g(114mmol) $\beta$ -丙内酯和 0.68g(6.0mmol) $\beta$ -丙基丙内酯装入用隔膜盖住的烘箱干燥再用火焰烧过的、干燥氩气冲洗过的派热克斯玻璃管(16×150mm)。通过注射器添加乙基锌异丙醇盐的甲苯溶液(205ml 1.1M 溶液,0.225mmol)。让反应于 50℃时进行 40 小时。冷却产物,溶于 CHCl<sub>3</sub> 中,沉淀于快速搅拌的乙醚-己烷混合物中(3:1, V/V),回收产物。过滤出生成物,室温真空干燥。

#### 实施例

##### 可作堆肥的单层膜

将组成为 5%(摩尔)己酸酯/95%(摩尔)丁酸酯的聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)(PHB-Hx)引入螺杆直径 0.75 寸的单螺杆挤压机中(Rheomix Model 202)。采用长度对直径为 20:1 的恒定锥度螺杆,压缩比 3:1。挤压机料筒的两处加热区温度都为超过 PHB-Hx 熔点 25℃。挤压机装有 6 寸宽的模头,模头缝隙为 0.04 寸。让模头维持在 PHB-Hx 熔点以上 20℃。在挤压机内熔化共聚物,用泵压到在挤压机另一端的模头。螺杆转速恒定保持在 30rpm(转/分)。迫使共聚物通过模头收集于引出辊采集体系(Postex),引出速率可让聚合物在引出前结晶。这些膜的标称宽度为 4 寸,厚度约 0.002 寸。

#### 实施例 4

##### 可作堆肥的单层膜

在 Carver 压机(Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls, WI)中聚四氟

乙烯片之间,以高于熔点 20℃ 的温度熔化材料,制成 PHB-Hx(95:5)片。调节片上压力,形成厚度大致上为 0.25mm 的膜。把模具放置在两块大的(5 公斤)铝板之间使膜同等冷却至室温。

#### 实施例 5

##### 可作堆肥的多层膜

按实施例 4 把组合物 PHB-Hx(95:5)和 PHB-Hx(50:50)制成 PHB-Hx 膜片。在这些片之间插入一片对氧有良好屏障性质但对水蒸气透过率差的聚合物膜片,或者一片如聚乙烯醇(PVA)之类水溶性的聚合物膜片。这种膜在 Carver 压机中按下述次序堆列:PHB-Hx(95:5),PHB-Hx(50:50),PVA,PHB-Hx(50:50),PHB-Hx(95:5)。再于超过 PHB-Hx(50:50)熔点 5℃ 的温度下压制材料,该温度仍低于 PHB-Hx(95:5)熔点。以 2000 磅加压 30 分钟,减压,让膜冷至室温。

#### 实施例 6

##### 可用堆肥的一次性尿布

按下述方法制备本发明的一次性婴儿尿布。所示尺寸是打算用于 6—10 公斤大小范围婴儿的尿布。可依据标准做法,按比例地修改这些尺寸,用于不同大小儿童,或用作成人失禁垫衬。

1.底片:由 92:8 聚(3-羟基丁酸酯—共—羟基己酸酯)共聚物(按实施例 1 所述方法制备)构成的 0.020—0.038mm 膜;在顶部和底部宽度为 33cm;从两边向内开切口,使中间宽度为 28.5cm;长度为 50.2cm。

2.顶片:经梳理和热粘合的短纤维长度聚丙烯纤维(Hercules151 型聚丙烯);顶部和底部宽度为 33cm,从两边向内开切口,使中间宽度为 28.5cm;长度为 50.2cm。

3.吸收性芯:含 28.6 克纤维素木浆和 4.9 克吸收性凝胶材料颗粒(Nippon Shokubai 的商品聚丙烯酸酯);8.4mm 厚,轧光;顶部和底部宽度为 28.6cm;从两边向内开切口,使中间宽度为 10.2cm;长度为 44.5cm。

4.弹性袜带:四条单独的橡皮带(每侧两条);宽度为 4.77mm;长度 370mm;厚度 0.178mm(所有上述尺寸是指处于松弛状态)。

按标准方式制造尿布:将被顶片覆盖的芯层放在底片上,再粘合。

松紧带(以“内”和“外”表示,分别相应于最接近于芯及最远于芯的松紧带)被拉长到约 50.2cm,沿着芯的每条纵向侧(每边两条带子)放在顶片和底片之间。沿着每侧的内松紧带离芯的最窄宽度约 55mm(从松紧带内边测量)。这就在尿布每一侧内松紧带和芯的曲线边缘之间留有含柔性顶

片/底片材料的空隙单元。内松紧带在拉伸状态沿着长度粘住。外松紧带与内松紧带相距约 13mm,外松紧带在拉伸状态沿着长度粘住。这种底片/顶片组合是柔性的,粘住的松紧带收紧,使尿布两侧带有弹性。

#### 实施例 7

##### 可作堆肥的轻量紧身衬垫

适于在月经期之间使用的轻量紧身衬垫是含有 1.0 克吸收性凝胶物质颗粒(聚丙烯酸酯商品, Nippon Shokubai)的垫衬(表面积  $117\text{cm}^2$ , SSK 透气毡 3.0 克),所述衬垫放在顶片和底片之间,顶片是按照美国专利 4,463,045 制成的多孔成形膜,底片是按实施例 1 制成的 0.03mm 厚度的含 92:8 聚(3-羟基丁酸酯—共—羟基己酸酯)的共聚物膜。

#### 实施例 8

##### 可作堆肥的卫生巾

按实施例 15 的方式,依照美国专利 4,687,478(Van Tillburg, 1987.8.18)的设计,用衬垫(表面积  $117\text{cm}^2$ ; 8.5gSSK 透气毡)制成卫生巾形式的月经用品。该卫生巾有两条从吸收性芯部向外伸出的翻边。

#### 实施例 9

##### 可作堆肥的一次性尿布

对实施例 6 尿布作改变,用 0.020—0.038mm 厚含 92:4:4 聚(3-羟基丁酸酯—共—羟基癸酸酯—共—羟基己酸酯)共聚物膜组成的底片代替实施例 6 底片。

#### 实施例 10

##### 或作堆肥的片材

改变实施例 4 的膜制备程序,用厚度约 0.25cm 和宽度 15cm 的缝形模头替换挤压机上的模头。挤压后将来自挤压机的片插入两个逆向旋转圆筒之间,卷绕。以这种方式将片材从挤压机中拉出,切成 32 厘米长度。可得到约 13 厘米宽和 0.18 厘米厚的片。

#### 实施例 11

##### 可作堆肥的纤维

将组分为 5%(摩尔)己酸酯/95%(摩尔)丁酸酯的 PHB-Hx 引入螺杆直径 0.75 寸的单螺杆挤压机(Rheomix Model 202)。采用具有长度对直径比 20:1 的恒定锥度螺杆,压缩比为 3:1。挤压机料筒的两个加热区温度都超过该 PHB-Hx 熔点  $25^\circ\text{C}$ 。挤压机装有含有直径 500mm 的 5 个喷丝口的喷嘴模头。模头保持在 PHB-Hx 熔点以上  $20^\circ\text{C}$ 。在挤压机中

熔融聚合物,用泵压到挤压机另一端的模头。螺杆转速保持在 30rpm。用力将聚合物压过模头,将熔融挤压纤维通过到快速空气流的区域,使聚合物纤维伸长,变细到大致为喷丝头直径的五分之一(约 100mm)。纤维再在硬纸板上收集。待到宽的纤维长度分布,长度直到几厘米。大部分纤维长度在 1.3—15cm 范围。

### 实施例 12

#### 可作堆肥的刚性泡沫

向备有滚筒叶片的 Rheomix 型 600 熔融混合器的混合室中投料,包括成分为 5% (摩尔) 己酸酯/95% (摩尔) 丁酸酯的 PHB-Hx (40 克) 和 4 克常用发泡剂。p, p' - 氧一双苯砒酰肼 (p, p' - oxy - bisbenzene-sulphonhydrazide)。混合室温度被加热到 PHB-Hx 熔点之上,但低于发泡剂降解温度(158℃)。以 60rpm 混合 10 分钟后,收集共聚物混合物,转移至加热铝盘,分散开,以致于所得到物块厚度约 0.5cm。再将共聚物置于炉子中(Nitonal Appliance, Company, model 5830),再次加热至 PHB-Hx 熔点,保持该温度直至共聚物完全熔化(约 5 分钟)。再将炉温上升至 160℃,该温度下发泡剂降解,共聚物开始发泡。此刻,从炉中取出共聚物泡沫,再放到第二只烘箱中,其温度为该 PHB-Hx 的结晶速率最高(约 80℃)的温度。在该烘箱中将共聚物放 6 小时。

### 实施例 13

#### 可作堆肥的柔性泡沫

对实施例 12 步骤作如下修改:用 40 克聚(3-羟基丁酸酯—共-3-羟基己酸酯)组合物(PHB-Hx(40:60)(60% 摩尔己酸酯/40 摩尔丁酸酯)替代 PHB-Hx(95:5)。

### 实施例 14

#### 可作堆肥的模制品

采用 Mini Max Molder Model CS - 183 (Custom Scientific Instruments, Whippeny, N. J.) 制成注射模塑制品。转子和定子杯温度保持在高于所用的聚羟基链烷酸酯熔点 20℃。将约 0.5 克 PHB-Hx(95:5) 装入定子杯中,熔化 3 分钟。借助于提升和降低转子末端 5 次,径向混合熔化共聚物。将一个哑铃形钢模薄涂以硅氧烷脱模剂。把模具置于 Mini Max Molder 模具支撑轮上,借助于转子末端的作用,将熔化共聚物注入模具。共聚物模塑成哑铃形状的片,厚 0.03 寸,长度 1 寸,片的中央的宽度 0.125 寸,两端处宽度 0.25 寸。这类模塑部件适用于机械测试。

## 实施例 15

### 可作堆肥的无纺织物

将成分为 2% 摩尔己酸酯/98% 摩尔丁酸酯的聚(3-羟基丁酸酯—共-3-羟基己酸酯)(PHB-Hx)引入到螺杆直径为 0.75 寸的单螺杆挤压机中(Rheomix Model 202, Paramus, NJ)。采用具有长度对直径比 20:1 的固定锥度螺杆,压缩比为 3:1。挤压机料筒的两处加热区域温度都高于 PHB-Hx 熔点 25℃。挤压机装有内含直径 500mm 的 5 个喷丝头的嘴模头。模头温度保持在 PHB-Hx 熔点以上 20℃。聚合物在挤压机内熔化。用泵压到挤压机另一端的模头。螺杆转速保持在 30rpm。用力使聚合物压过模头。将熔化挤压纤维通到有快速空气流区域,使聚合物纤维伸长,变细到喷头直径的五分之一(约 100mm)。在硬纸板垫上收集纤维。以一定方式移动垫子,使纤维均匀覆盖 10cm×10cm 区域。在垫子上连续采集纤维,直至约有 0.5cm 厚纤维垫。纤维长度分布宽,直至几寸长。大部分纤维长度(超过 50%)在 0.5—6 寸范围。然后把该垫子转到 Carver Press 压机(Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls, WI),在低于 PHB-Hx 熔点 5℃ 的温度下,以 1000 磅的力压 10 分钟。再从压机取出所得到的无纺织物。

## 实施例 16

### 可作堆肥的弹性体

在高于熔点 20℃ 的温度,将在聚四氟乙烯片之间材料熔化,制成 PHB-Hx(70:30)膜。调节加到片上的压力,形成约 0.5mm 厚度的膜。将模具放在大型(5 公斤)铝板之间,使膜等同冷却到室温。这种膜老化 2 天,再切割成 10 厘米长,1 厘米宽的条子。再将这种条子放到 Instron Universal testing machine(Model 1122, Caton, MA),以 1 寸/分钟速率拉伸,直至伸长到原长度的 300%。保持拉伸这种膜 2 天,直到结晶度再提高。从 Instron 中取出条子,在相继的拉伸后,材料回复到它的原先长度(Instron 测试后处理)。

## 实施例 17

### 可作堆肥的粘合剂

PHB-Hx(50:50)可按下述方式用作热熔粘合剂。将约 1 克 PHB-Hx(50:50)置于两片聚合物膜之间,如聚乙烯醇(PVA),或聚(3-羟基丁酸酯)(PHB),或者熔点至少比 PHB-Hx(50:50)高 10℃ 的任何其它 PHA。膜/粘合剂组合体置于 Carver Press 压机中(Fred S. Carver Inc.,

Menomonee Falls, WI), 再于高于 PHO:B(50:50)熔点 5°C 温度下烫压。以 2000 磅的力压 30 分钟后, 减压, 让粘合膜组合体冷却到室温。

上述提到的所有出版物都全文引用结合在本发明中。

应该理解, 所述实施例及方案仅起解释作用, 在该领域的技术人员会提出各种修改和变化, 这些属本申请及所附权利要求的精神范围内。