

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/08

C08L 67/04 A61L 15/26



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814820.2

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151191C

[22] 申请日 1999.12.13 [21] 申请号 99814820.2

[30] 优先权

[32] 1998.12.21 [33] US [31] 09/218,133

[86] 国际申请 PCT/US1999/029485 1999.12.13

[87] 国际公布 WO2000/037544 英 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.21

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 野田勇夫

审查员 陈 丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

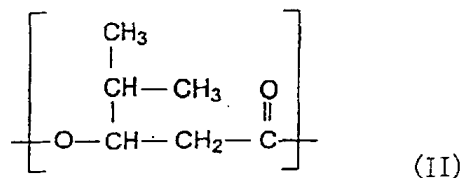
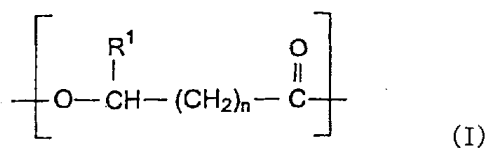
代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 包含生物可降解 PHA 共聚物的膜

[57] 摘要

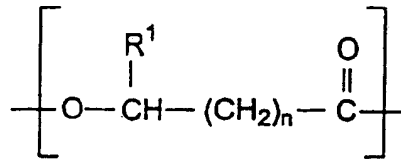
本发明涉及包括至少两种无规重复单体单元的可生物降解 PHA 共聚物。本发明进一步涉及包含可生物降解共聚物的塑料制品，其中可生物降解共聚物包含至少两种无规重复单体单元 (RRMU)，其中第一 RRMU 具有结构 (I)，式中 R¹ 是 H 或 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1 或 2；第二 RRMU 具有结构 (II)，其中至少 50% 无规重复单体单元具有第一 RRMU 的结构。本发明进一步涉及吸收制品，它包括透液体的顶片、含有本发明 PHA 的膜的不透液体的后片和位于顶片和后片之间的吸收芯。



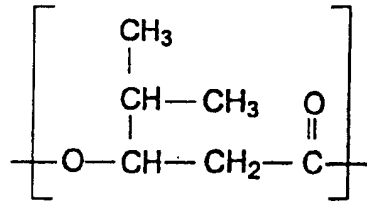
ISSN 1008-4274

1. 一种包含生物可降解共聚物的膜，其中生物可降解共聚物包括至少两种无规重复单体单元，其中第一无规重复单体单元具有下式结构：

5



式中 R¹ 是 H 或 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1 或 2，第二无规重复单体单元具有下式结构：



其中至少 50% 无规重复单体单元具有第一无规重复单体单元的结构。

10

2. 根据权利要求 1 所述的膜，其中 R¹ 是 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1。

3. 根据权利要求 2 所述的膜，其中 R¹ 是 C₁ 烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的膜，其中 R¹ 是 H，n 是 2。

5. 一种袋，包括权利要求 1 所述的膜。

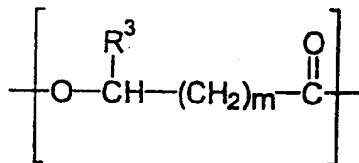
6. 一种包装，包括如权利要求 1 所述的膜。

7. 一种袋，包括如权利要求 2 所述的膜。

15

8. 一种包装，包括如权利要求 2 所述的膜。

9. 根据权利要求 1 所述的膜，其中共聚物包括一种或多种具有下式结构的另外的无规重复单体单元



20 式中 R³ 是 H，或是 C₁-C₁₉ 烷基或烯基；m 是 1 或 2；其中另外的无规重复单体单元与第一无规重复单体单元或第二重复单体单元不相同。

10. 根据权利要求 9 所述的膜，其中 R¹ 是 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1。

11. 根据权利要求 10 所述的膜，其中 R¹ 是 C₁ 烷基。

-
12. 根据权利要求 10 所述的膜，其中 m 是 1。
 13. 根据权利要求 10 所述的膜，其中 m 是 2。
 14. 根据权利要求 9 所述的膜，其中 R^1 是 H， n 是 2。
 15. 根据权利要求 14 所述的膜，其中 m 是 1。
 - 5 16. 根据权利要求 14 所述的膜，其中 m 是 2。
 17. 一种袋，包括如权利要求 9 所述的膜。
 18. 一种包装，包括如权利要求 9 所述的膜。

包含生物可降解 PHA 共聚物的膜

5 技术领域

本发明涉及生物可降解 PHA 共聚物和含有这类生物可降解 PHA 共聚物的塑料制品。

背景

10 聚合物可用于各种塑料制品，包括薄膜、片材、纤维、泡沫、模塑制品、粘合剂和许多其它特殊的产品。对于包装、农业、家用物品和个人护理产品领域中的应用，聚合物的使用循环周期很短(少于 12 个月)。例如，在食品包装中，聚合物起保护介质作用，在内含物用掉后马上弃去。家用产品，如清洁剂瓶和尿布在使用后马上弃去。

15 大多数这些塑料物质最终落入固体废物中，需要快速化整为零，并增加了昂贵的填埋空间。虽然人们已作了一些回收利用的努力，但聚合物的性质和它们产生和转化为产物的方式限制了循环使用的可能性。即使是很纯的聚合物进行重复加工会使材料降解，结果得到不良的机械性能。不同级别的化学上相似的塑料(如用作牛奶壶和杂货袋的不同分子量的聚乙烯)的混合收集会导致加工问题，使回收的材料品质不良或不能使用。

20 尿布、卫生巾、衬裤内衬等吸收性物品涉及各种不同的塑料。在这些情况下，由于难于分离不同的组分，故回收使用特别昂贵。这种可弃置产品一般包括一些可渗透液体的顶片材料、吸收芯和不透液体的后片材料。迄今为止，已用，如纺织、无纺或多孔膜的聚乙烯或聚丙烯材料来制备这类吸收结构。后片材料典型地包括弹性聚乙烯片。吸收芯材料典型地包括木浆纤维或木浆纤维与吸收凝胶材料的组合。虽然这类产品主要包括预期会最终降解的材料，并且这类产品在每年由消费者产生的固体废物中占的百分数很小，但不论怎样，目前很需要从堆肥化的材料中解决这类可弃置产品。

30 常规的可弃置吸收产品在很大程度上已经堆肥化。例如，典型的可弃置尿片由约 80%可堆肥化材料，如木浆纤维等构成。在堆肥化前，脏的可弃置吸收物品

被粉碎并与有机废物混合。完成堆肥化后，筛出不可堆肥化的颗粒。即使今天的吸收物品也可用这种方法成功地在商业堆肥化工厂里进行处理。

然而，很需要减少在可弃置吸收物品里的不可堆肥化物质。特别需要用可堆肥化材料的液体密封膜来代替吸收物品里的聚乙烯后片，因为后片是常规可弃置吸收物品里典型的最大量的不可堆肥化组分。

除了可堆肥化外，用作吸收物品后片的膜必须满足许多其它的性能要求。例如，树脂必须是热塑的，以便能用常规的膜加工方法。这些方法包括平挤膜和吹制膜挤出的单层结构，和平挤或吹制膜共挤出多层结构。其它方法包括在可堆肥化基底上，如另一片膜、无纺织物或纸片一面或两面上挤出涂复。

其它的性质在膜用于制备吸收物品的产物转化操作中是必需的。诸如拉伸强度、拉伸模量、撕裂强度和热软化点的性质在很大程度上决定了膜在转化线上的运作情况。

除了前述性质外，还需要有其它性质来满足吸收物品的最终使用者的需求。诸如冲击强度、穿刺强度和透湿性都是很重要的，因为它们影响了使用吸收物品时的耐用性和吸收性能。

一旦吸收物品被弃置并进入堆肥化过程，其它性质变为重要。不论进入的废物是否预切碎，重要的是膜或大片膜碎片在堆肥化的开始阶段能打碎成小得多的颗粒。否则，膜或大的碎片会从堆肥中被筛去，再不会被最终堆肥化。

过去，已经研究了各种聚羟基链烷酸酯(PHA)的生物可降解性和物理性能。聚羟基链烷酸酯是各种微生物，如细菌和藻类产生的聚酯化合物。虽然聚羟基链烷酸酯由于其生物可降解性质而引起了人们的兴趣，但其热不稳定性阻止了其作为塑料的真正使用。例如，聚-3-羟基丁酸酯(PHB)是细菌和藻类的天然贮存能量产物，以离散颗粒存在于细胞质里。但是，不像其它生物合成聚合物，如蛋白质和多糖，PHB是结晶度高、熔融温度约180℃的热塑性物质。不幸的是，PHB在接近其熔融温度的较高温度下不稳定。由于热不稳定性，极度地限制了PHB的商业应用。

因此，研究者研究了其它聚羟基链烷酸酯，如聚(3-羟基丁酸-共-3-羟基戊酸酯)(PHBV)，希望发现在实际应用中有足够热稳定性和其它合适的化学和物理性质的聚羟基链烷酸酯。不幸的是，聚羟基链烷酸酯，如PHB和PHBV很难加工成适合用作后片的膜。如前所述，PHB的热不稳定性使这类加工几乎不可能。此外，PHB和PHBV结晶速度慢和流动性质使膜加工很困难。美国专利

4,393,167 (Holmes 等, 1983, 7, 12 颁布) 和美国专利 4,880,592 (1989, 11, 14 颁布) 揭示了 PHB 均聚物和 PHBV 共聚物的例子。PHBV 共聚物购自 Imperial Chemical Industries, 商品名 BIOPOL。目前制得的 PHBV 共聚物, 其戊酸酯含量约 5-24 摩尔%。增加戊酸酯含量会降低熔融温度、结晶度和聚合物的硬度。BUSINESS 2000 5 + (1990 冬季) 中提供了 BIOPOL 技术的综述。

由于结晶速度慢, 由 PHBV 制成的膜即使在冷却后本身也会粘结一起; PHBV 的主要部分在长时间里仍然是无定形的和粘稠的。在铸膜操作中, 从模头上挤出的膜马上在冷却辊上冷却, 熔融的 PHBV 常常粘附于辊上, 限制了膜加工的速度, 甚至将膜收起来。在吹制膜时, 残留的粘性 PHBV 使膜在冷却后管状的膜会自身 10 粘结, 卷绕时破裂。

美国专利 4,880,592 (Martini 等, 1989, 11, 14 颁布) 揭示了一种制率尿布后片的 PHBV 单层膜的手段, 它通过所用的聚合物(如聚烯烃)两层之间共同挤出 PHBV, 拉伸并取向多层膜, 然后在 PHBV 结晶后剥离聚烯烃层。留下的 PHBV 膜然后再层压到水溶性的膜或水不溶的膜, 如聚氯乙烯或其它聚烯烃膜。不幸的是, 15 必须有非常烦琐、猛烈的加工测定, 以避免与 PHBV 加工成膜有关的固有困难。

根据前述内容, 人们很需要生物可降解的塑料制品。这类生物可降解的制品应当能通过堆肥化使塑料制品“循环利用”, 成为另一种可用的产品。为了满足该需求, 首先需要可容易地加工成可弃置产品的塑料制品的生物可降解聚合物。

20 发明目的

本发明的一个目的是提供生物可降解的聚羟基链烷酸酯(PHA)共聚物。

本发明的再一个目的是提供包含生物可降解聚羟基链烷酸酯(PHA)的塑料制品。

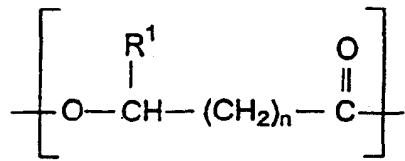
本发明的另一个目的是提供用生物可降解聚羟基链烷酸酯(PHA)制备塑料制 25 品的方法。

本发明的再一个目的是提供包括含有可生物降解的聚羟基链烷酸酯(PHA)的膜的可弃置卫生外套(sanitary garment)。

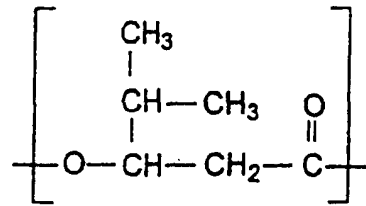
概述

30 本发明涉及新颖的含有至少两种无规重复单体单元的生物可降解的聚羟基链烷酸酯(PHA)共聚物。

本发明还涉及包含生物可降解共聚物的塑料制品，其中共聚物包括至少两个无规重复单体单元，其中第一单体单元具有如下结构：



其中 R¹ 是 H，或 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1 或 2；第二单体单元具有如下结构：



5

其中至少 50% 无规重复单体单元具有第一单体单元的结构。这类塑料制品包括薄膜、片材、纤维、泡沫、膜塑制品、无纺织物、弹性体和粘合剂。

本发明进一步涉及吸收物品，包括液体能透过的顶片，包括含有生物可降解 PHA 膜的生物可降解液体不透过后片，和顶片与后片之间的吸收芯。

10

详细描述

本发明满足了对能容易地加工成塑料制品的生物可降解共聚物的需求。本发明进一步满足了生物可降解性和/或可堆肥性提高的可弃置塑料制品的需求。

本文使用的“ASTM”表示美国试验和材料学会。

15

本文使用的“包括”表示可以加上不会影响最终结果的其它步骤和其它组分。该术语涵盖术语“由……构成”和“基本上由……构成”。

本文使用的“烷基”表示可为直链或支链、取代(单取代或多取代)或未取代的饱和碳链。

本文使用的“链烯基”表示单不饱和(即链中一个双键)或多不饱和(即链中有两个或多个双键)、直链或支链、取代(单取代或多取代)或未取代的含碳链。

20

本文使用的“PHA”表示本发明的聚羟基烷酸酯。

本文使用的“PHB”表示均聚物聚-(3-羟基丁酸酯)。

本文使用的“PHBV”表示共聚物聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟基-戊酸酯)。

25

本文使用的“PHBMV”表示共聚物聚(3-羟基丁酸酯-共聚-3-羟

基-4-甲基戊酸酯)。

本文使用的“生物可降解的”表示化合物通过微生物和/或天然环境因素完全分解成 CO₂ 和水或生物团的能力。

5 本文使用的“可堆肥的”表示满足下述三个要求的物质：(1) 物质可在固体废物堆肥设备里进行处理；(2) 若进行加工处理，物质最终在堆肥里消失；和(3) 若堆肥用于土壤，物质最终在土壤里生物降解。

10 例如，加入堆肥设备的固体废物里的聚合物膜不一定在最终堆肥里消失。某些堆肥设备在进一步加工前将固体废物进行空气分类，以分离出纸张和其它材料。在这种空气分类里，聚合物膜最可能从固体废物流中被分离出来，因此不必在堆肥设备里进行处理。不论怎样，按上述阐述它仍然是一种“可堆肥”材料，因为它“能”在堆肥设备里进行处理。

15 材料要最终在堆肥里消失表示它在堆肥过程中经过了降解。固体废物流在堆肥过程的早期阶段被粉碎。聚合物膜以碎片而不是整片的形式存在。在堆肥过程的最后阶段，完成的堆肥经过过筛步骤。若聚合物的大小仍然是究碎后的大小，则其碎片不会通过筛子。本发明可堆肥的材料在堆肥期间失去了其完整性，部分降解碎片可通过筛子。但是，假设堆肥设备可使固体废物流经过极严厉的粉碎和相当粗的筛子，其中非降解的聚合物如聚乙烯可满足要求(2)。因此虽满足要求(2)但还中足以成为本发明的可堆肥材料。

20 本文限定的可堆肥材料区别于像聚乙烯类材料的是要求(3)，即材料最终在土壤里生物降解。生物可降解性不是堆肥处理或使用堆肥土壤所必不可少的要求。固体废物及其堆肥物可含有所有种类的非生物可降解材料，如沙。但是，为了避免在土壤里人工材料的堆积，需要这类材料完全生物可降解。同样的是，该生物降解不必是快速的。只要材料本身和中间分解产物对土壤或作物无毒或无害，在数个月里或甚至几年里被生物降解也是完全可接受的，因为该要求只是避免人工材料在土壤里的堆积。

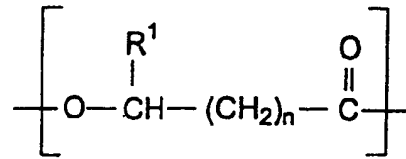
本文引用的共聚物组合物比例，除非特别指出，一般指摩尔比。

本发明涉及生物可降解共聚物，与均聚物 PHB 和共聚物 PHBV 相比，它们令人惊奇地易于加工成塑料制品，特别是膜。

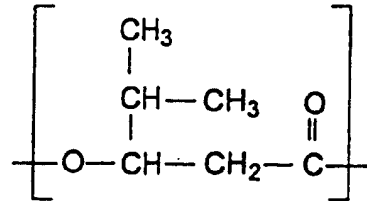
30 本文使用的“塑料制品”表示共聚物加工成薄膜、片材、纤维、泡沫材料、模塑制品、无纺织物、弹性体或粘合剂。

用于加工本发明塑料制备的 PHA 包括至少两种无规重复的单体单元(RRMU)。

第一 RRMU 具有下列结构:



其中 R¹ 是 H, 或 C₁ 或 C₂ 烷基, n 是 1 或 2。第二 RRMU 具有如下结构:



- 5 在本发明的一个实施方案里, 至少约 50%, 但少于 100% 的 RRMU 具有第一 RRMU 结构; 更好的是至少约 60%; 更好是至少约 70%; 更好的是至少约 80%; 更好的是至少约 90%。

当本发明的 PHA 被加工成膜、片或软弹性纤维时, 较好的是约 50—99.9%, 更好的是约 75—99%, 更好的是约 85—98%; 最好是约 85—95% 的 RRMU 具有第一 RRMU

- 10 单元结构。

当本发明的 PHA 被加工成通常的纤维或膜塑制品(如注塑或吹塑)时, 较好的是约 80—99.5%, 更好的是约 90—99.5%, 最好是约 95—99.5% 的 RRMU 具有第一 RRMU 单元结构。

- 15 当本发明的 PHA 被加工成弹性体或粘合剂时, 较好的是约 50—85% 的 RRMU 具有第一 RRMU 单元结构。

当本发明的 PHA 被加工成无纺织时, 较好的是约 85—99.5%, 更好的是约 90—99.5%, 更好的是约 95—99.5% 的 RRMU 具有第一 RRMU 单元结构。

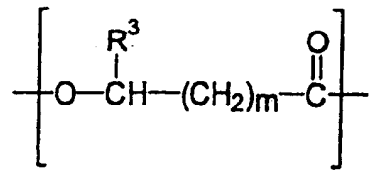
在本发明的一个实施方案中, R¹ 是 C₁ 烷基, n 是 1, 从而形成了单体重复单元 3-羟基丁酸酯。

- 20 在本发明的另一个实施方案中, R¹ 是 C₂ 烷基, n 是 1, 从而形成了单体重复单元 3-羟基戊酸酯。

在本发明的另一个实施方案中, R¹ 是 H, n 是 2, 从而形成了单体重复单元 3-羟基丁酸酯。

- 25 在本发明的另一个实施方案中, R¹ 是 H, n 是 1, 从而形成了单体重复单元 3-羟基丙酸酯。

在另一个实施方案中，用于本发明的共聚物包括一种或多种具有下列结构另外的 RRMU：



其中 R³ 是 H，或是 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, 或 C₁₉ 烷基或烯基；m 是 1 或 2；另外的 RRMU 与第一 RRMU 或第二 RRMU 不同。优选的是，共聚物包括 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 或更多不同的 RRMU。

在本发明优选的实施方案中，R³ 是 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ 或 C₁₉ 烷基或烯基；m 是 1。

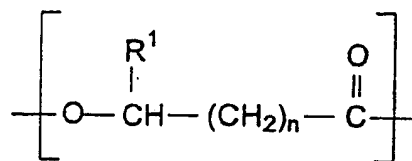
10 在本发明的一个实施方案中，R³ 是 C₁ 烷基，m 是 1，从而形成了单体重复单元 3-羟基丁酸酯。

在本发明的另一个实施方案中，R³ 是 C₂ 烷基，m 是 1，从而形成了单体重复单元 3-羟基戊酸酯。

15 在本发明的另一个实施方案中，R³ 是 H，m 是 2，从而形成了单体重复单元 3-羟基丁酸酯。

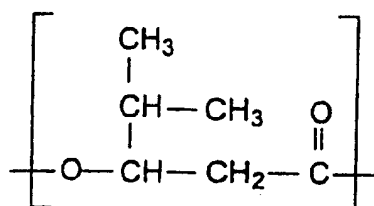
在本发明的另一个实施方案中，R³ 是 H，m 是 1，从而形成了单体重复单元 3-羟基丙酸酯。

优选的是，本发明新颖的生物可降解 PHA 包括两种 RRMU，它们具有下列第一 RRMU 结构：



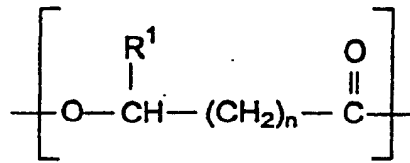
20

其中 R¹ 是 H，或是 C₁ 或 C₂ 烷基，n 是 1 或 2；和下列结构的第二 RRMU：

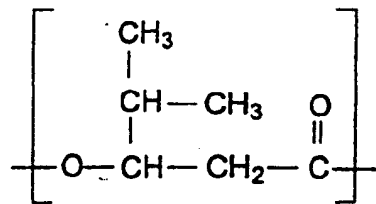


其中至少 50% 的 RRMU 具有第一 RRMU 结构。

优选的是, 本发明新颖的生物可降解 PHA 包括三种 RRMU, 它们具有下列结构的第一 RRMU:

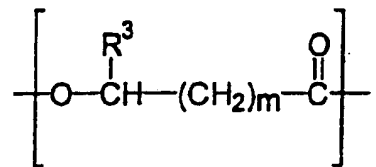


其中 R¹ 是 H, 或是 C₁ 或 C₂ 烷基或烯基, n 是 1 或 2; 和下列结构的第二 RRMU:



5

和下列结构的第三 RRMU:

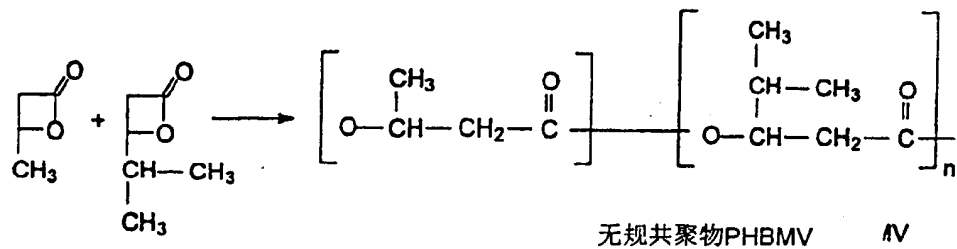


其中 R³ 是 H, 或是 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈ 或 C₁₉ 烷基或烯基; m 是 1 或 2; 其中至少 50%RRMU 具有第一 RRMU
10 结构; 其中第三 RRMU 与第一无规重复单体单元或第二无规重复单体单元不相同。

生物可降解 PHA 的合成

本发明的生物可降解 PHA 可通过化学或生物方法来合成。化学方法涉及如下所述的使 β-内酯单体开环聚合。所用的催化剂或引发剂可为各种物质, 如铝噁烷、二锡氧烷或烷氧基-锌和烷氧基-铝化合物(参见 Agostini, D.E., J.B.
15 Lando, 和 J.R. Shelton, 聚合物科学杂志, A-1 部分, 第 9 卷, 2775-2787 页(1971); Gross, R. A., Y. Zhang, G. Konrad, 和 R.W. Lenz, 大分子, 第 21 卷, 第 2657-2668 页(1988); 和 Dubois, P., I. Barakat, R. Jerome 和 P. Teyssie, 大分子, 第 26 卷, 4407-4412 页(1993); Le Borgne, A. 和 N. Spassky, 聚合物, 第 30 卷, 2312-2319 页(1989); Tanahashi, N. 和 Y. Doi, 大分子, 第 24 卷, 5732-5733
20 页(1991); Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Ymaguchi, 和 T. Nishishita, 大分子, 第 26 卷, 4388-4390 页(1993); 和 Kemnitzer, J.E., S.P. McCarthy, 和 R. A. Gross, 大分子, 第 26 卷, 1221-1229(1993))。这样制备全同立构聚合物: 在保留或转化其立构中心构型的条件下, 使对映体纯的单体和非外消旋引发剂聚

合，或者用优先聚合一对映体的引发剂使外消旋单体聚合，例如：



本发明由天然制得 PHA 是全同立构的，在聚合物骨架的立构中心处有 R 绝对构型。或者，可制成立构中心的构型主要是 S 的全同立构聚合物。两种全同立构材料具有相同的物理性质，和除了使用立体特异性试剂(如酶)外几乎相同的化学反应性。可从外消旋单体和聚合引发剂或催化剂制得全同立构聚合物(具有无规 R 和 S 立构中心结合的聚合物)，这种催化剂对二种对映异构体都没什么特别好处，优先的，而这类引发剂或催化剂常常使高光学纯的单体聚合成全同立构聚合物(如二锡氧烷)(参见 Hori, Y., M. Suzuki, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, T. Nishishita, 大分子, 第 26 卷第 5533-5534 页(1993))。或者，若聚合催化剂对一种对映异构体的反应活性比另一种强，则全同立构聚合物可由外消旋单体制得。根据优先程度，可制得分离的 R 或 S 立构均聚物、取向嵌段共聚物或取向嵌段共聚物和立体均聚物的混合物(参见 Le Borgne, A. 和 N. Spassky, N., 聚合物, 第 30 卷, 第 2312-2319 页(1989); Tanahashi, N., 和 Y. Doi, 大分子 (Macromolecules), 第 24 卷, 5732-5733 页(1991); 和 envenuti, M. 和 R. W. Lenz, 聚合物科学杂志: 部分 A; 聚合物化学, 第 29 卷, 793-805 页(1991))。已知一些引发剂或催化剂能由外消旋单体制得主要是间同立构聚合物，这种聚合物具有交替的 R 和 S 立构中心重复单元(参见 Kemnitzer, J. E., S. P. McCarthy 和 R. A. Gross 大分子, 第 26 卷, 1221-1229 页(1993))，而一些引发剂或催化剂可制得所有三种立构聚合物(参见 Hocking, P. J. 和 R. H. Marchessault, 聚合物年报, 第 30 卷, 163-170 页(1993))。

例如，用下述方法制备聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基烷酸酯)共聚物，其中 3-羟基烷酸酯单体是 3-烷基-β-丙内酯。其中的烷基含有至少 3 个碳。小心地除去空气和潮气。将按需摩尔比的丙内酯单体(经净化、干燥的并贮存在惰性气氛下)、β-丁内酯和 3-烷基-β-丙内酯通过注射器或套管加入经烘箱干燥的、氩气吹扫和烤过的(flamed)硼硅酸盐/玻璃管或橡胶盖的烧瓶里。通过注射器加入甲苯/聚合催化剂溶液。小心地旋转来混合试剂(但不要与橡胶盖接触)，然后

在所需温度的油浴上加热一定的时间。当反应进行时，混合物变粘稠，并可能固化。若产生全同立构聚合物，固体聚合物析出直至整个团块固化。然后冷却产品，从管中拿出，通过真空干燥除去残留的单体。或者将产品溶于合适的溶剂(如氯仿)，并通过在非溶剂(如醚-己烷混合物 3:1v/v)中沉淀回收，用真空干燥。用
5 标准方法，如尺寸排除色谱法(SEC，也称为凝胶渗透色谱或 GPC)来测定分子量。通过核磁共振(NMR)来测定聚合物的共聚单体含量。

在本发明合成 PHA 的优选方法中，引发剂是烷基锌烷醇化物，如美国专利 5,648,452 所述，发明名称“由烷基锌烷基氧化物引发的 β -取代- β -丙内酯的聚合” L. A. Schechtman 和 J. J. Kemper，转让给宝洁公司，1997 年 7 月 13 日颁布。这类引发剂具有通式 R^1ZnOR^2 ，其中 R^1 和 R^2 分列是 C_1-C_{10} 烷基。在优选的合成方法中，引发剂选自异丙基氧化乙基锌、异丙基氧化乙基锌、乙氧化乙基锌或甲氧化乙基锌；更好的是异丙基氧化乙基锌。
10

把最终共聚物产物中需要的单体单元的 3-烷基- β -内酯代替上述方法中的起始材料(单体)可制备用于本发明的其它共聚物。

或者，通过用合适的进料(单组分或多组分)使(天然或基因工程得到的)合适的微生物发酵来生物合成本发明使用的生物可降解 PHA。也可用基因工程的植物品种经生物合成来制备感兴趣的共聚物(参见国际专利申请 93-02187，Somerville, Poirier 和 Dennis, 1993 年 2 月 4 日公开；和美国专利 5,650,555, Dennis 等, 1997 年 7 月 22 日颁布，和美国专利 5,610,041, Nawrath 等, 1997
20 年 3 月 11 日颁布和 Poole, R., 科学, 第 245 卷, 1187-1189 页(1989))。

结晶度

半晶体聚合物(或共聚物)的体积百分数结晶度(ϕ_c)常常决定了聚合物具有的最终使用性质。例如，高结晶度(大于 50%)聚乙烯聚合物很强且硬，合适制备
25 诸如塑料牛奶容器。另一方面，低结晶度聚乙烯很有弹性且坚韧，合适制备诸如食品包装袋和垃圾袋。可用许多方式测定结晶度，包括 X-射线衍射、差亦扫描量热法(DSC)，密度测定和红外吸收法。最合适的方式取决于测试的材料。

当几乎不了解材料的热性质和晶体结构是否会改变时，X-射线衍射是最合适的。其基本原则是材料的无定形部分将 X-射线散射成扩散的或宽范围的角度，而
30 晶体将 X-射线衍射成尖锐的、精确的角度。但总的散射强度是恒定的。若可分开无定形和晶体衍射强度，就可计算出样品里晶体材料的含量。Ruland 开发出了非

常准确的方法，其结晶百分数的检测差异可低达 2%(参见 Vonk, C., F. J. Baltacalleja, X-Ray Scattering From Synthetic polymers, Elsevier: Amsterdam(1989); 和 Alexander, L., 聚合物科学里的 X-射线衍射方法, Robert Kreiger Pub. Co., 美国纽约(1979))。

5 熔融时，将晶体转化为熔融物质需要固定的热量。该熔融热可用许多热技术来测定，最常用的是 DSC。若已知 100% 晶体的熔融热，在加热到熔融时没有明显的热处理，或熔融/重结晶现象，则 DSC 可以相当准确地测定重量份数的结晶度(参见聚合物材料的热特征, E. Turi 编辑, Academic Press, 美国纽约(1980); 和 Wunderlich, B., 大分子物理, Academic Press 美国纽约(1980))。

10 若已知纯晶体和纯无定形材料的密度，则测定物质的密度可得到结晶度。这基于比容的相加性，但该要求对于均匀结构的聚合物(或共聚物)是满足的。该方法依赖于小心地制备样品以使样品中没有大空隙存在。

若可识别纯的晶体和无定形吸收波长，则红外吸收光谱提供了方便的测定结晶度的方法(参见 Tadokoro, H., 晶体聚合物的结构, John Wiley & Sons, 美国
15 纽约, (1979))。

应当注意到，不同的技术会使 ϕ_c 稍有不同，因为它们基于不同的物理原理。例如，密度测量会比 X-射线衍射得到的值高。这是由于晶体和无定形聚合物(或共聚物)材料之间界面上密度的连续变化。虽然 X-射线衍射不会将该类变化作为结晶，但密度测定会受该交界区域影响。

20 一般来说，本发明的 PHA 优选的结晶度为约 0.1-99%(用 X-射线衍射测定); 再优选的是约 2-80%; 更优选是 20-70%。

当本发明的 PHA 被加工成膜时，PHA 中结晶度较好的是约 2-65%(用 X-射线衍射测定); 再好是约 25-50%; 更好是约 20-40%。

25 当本发明的 PHA 被加工成片材时，PHA 中结晶度较好的是约 0.1-50%(用 X-射线衍射测定); 再好是约 5-50%; 更好是约 20-40%。

当本发明的 PHA 被加工成普通纤维或无纺织物时，PHA 中结晶度较好的是约 60-99%(用 X-射线衍射测定); 再好是约 70-99%; 更好是约 80-99%。

当本发明的 PHA 被加工成软弹性纤维时，PHA 中结晶度较好的是约 30-80%(用 X-射线衍射测定); 再好是约 40-80%; 更好是约 50-80%。

30 当本发明的 PHA 被加工成膜塑制品时，PHA 中结晶度较好的是约 10-80%(用 X-射线衍射测定); 再好是约 20-70%; 更好是约 30-60%。

当本发明的 PHA 被加工成弹性体或粘合剂时, PHA 中结晶度较好的是低于 50%(用 X-射线衍射测定); 再好是低于约 30%; 更好是低于约 20%。

熔融温度

优选的是, 本发明的生物可降解 PHA 的熔融温度为约 30-160°C, 较好的是 5 约 60-140°C, 更好是约 90-120°C。

包括 PHA 的塑料制品

本发明的 PHA 可加工成各种塑料制品, 包括, 但不限于薄膜、片材、纤维、泡沫材料、膜塑制品、无纺织物、弹性体和粘合剂。

A. 膜

10 在本发明的一个实施方案里, 塑料制品是膜。本文使用的“膜”表示极薄的连续片状物质, 其长度/厚度比和宽度/厚度比都很大。虽然不需要准确的厚度上限, 但优选的上限为 0.254mm, 较好的约 0.01mm, 更好的约 0.005mm。任何膜的安全值取决于是否连续性, 即没有洞或裂缝, 因为它必须能有效地阻隔诸如氛围水蒸汽和氧气的分子。本发明的膜可用于各种可弃置的制品, 包括, 但不限于可 15 弃置尿布、收缩包装(如食品包装、消费品包装、运纱箱 (pallet)和/或格栅包装等)或袋子(如杂货袋、食品储藏袋、三明治袋、可密封的“Ziploc^R”型袋子、垃圾袋等)。在本发明优选的实施方案中, 本发明的膜不能透过液体, 适合用于可弃置的吸收性卫生物品, 如可弃置尿布、女性的卫生用品等等。更好的是, 本发明的膜除了增加生物可降解性和/或可堆肥性外, 还有下列性质:

20 a)纵向(MD, machine direction)拉伸模量约为 10,000-100,000 磅/平方英寸(6.895×10^8 - 6.895×10^9 达因/平方厘米),

b)MD 撕裂强度每 25.4 微米厚度至少是 70 克,

c)横向(CD, cross machine direction)的撕裂强度是每 25.4 微米至少 70 克,

25 d)用落球试验测定的冲击强度为至少 12cm,

e)每 16 小时的潮气透过率低于约 0.0012 克/平方厘米,

f)60°C时的模量至少为 5.52×10^7 达因/平方厘米(800 磅/平方英寸),

g)厚度为约 12-75 微米。

下面对测试这类性能标准的方法作更详细的讨论。

30 在申请人发明前, 研究用于商用塑料产品的聚羟基烷酸酯在其用于塑料上有很大的阻碍。如上所述, 由于聚羟基烷酸酯, 如 PHB 和共聚物 PHBV 的其热不稳

定性而难以加工。此外，这类聚羟基烷酸酯由于其缓慢的结晶速率而特别难以加工成膜。申请人发现，包括有三个碳烷基支链的上述第二 RRMU 的本发明 PHA 共聚物可惊人容易地加工成膜，特别是与 PHB 或 PHBV 相比。

5 申请人惊奇地发现，这类含有具有中等尺寸的三个碳的支链烷基链线性无规共聚物，特别是与 PHB 或 PHBV 相比，除了具有生物可降解性外，还有下列性质：a) 熔融温度低，b) 结晶度低，和 c) 改进的熔体流变性。特别令人惊奇的是，中等尺寸支链烷基链的最长支链只含两个碳。

10 不为理论所束缚，申请人相信特征 a) 和 b) 是这样得到的：从第一 RRMU 的晶格中排斥第二 RRMU，从而降低了热加工时的温度并改进硬度和拉伸性质。不为理论所束缚，申请人还相信特征 c) 是由于第二 RRMU 侧链存在，增加了共聚物链之间的缠结而得到的。这类缠结是由于熔融时增加共聚物的流体力学体积(如第二单体单元产生了螺旋状结构里的纽结)、在不同共聚物主链上侧链的“钩子”或“捕获物”，或由于 T_m 较低(即扩大了热加工窗口)减少了链断裂。

1. 膜的性能标准和试验方法

15 对于可令人满意地用作可堆肥的可弃置尿布后片的膜必需由生物可降解的树脂或结构制备，或它必需显示出下列性质：高强度、合适的液体屏蔽、合适的模量或弹性和适当高的熔融温度。

20 可弃置尿布的后片必需具有足够的强度以便能在高速可弃置尿布加工机器上加工，并能对使用的婴孩提供“防湿”屏障。它必需足以防湿使婴孩或护理者的衣服或床褥不湿或被污。同时它必须有足够低的模量或柔软性、舒适的材料用作婴孩尿布的外罩，其模量或柔性也应当足够高以便在高速可弃置尿布加工机器上容易地处理而没有皱褶、折叠或弄皱。它必须很耐热，使其在热贮存条件下不会变形、熔融或永久失去强度或在高速的可弃置尿布加工机器上用热熔粘合剂将可弃置尿布组份粘合到一起时不会失去其完整性。

25 适合作为生物可降解和/或可堆肥的可弃置尿布后片的膜具有两个性质：(a) 耐下坠重量的破裂和(b)耐机械加工方向和垂直的纵向的撕裂。本发明优选的后片可抵抗约 19 毫米直径 27.6-28.6 克质量的钢球从 12cm 高度的下坠，至少 50% 的试验结果没有任何尺寸的破裂(变形是可接受的)。优选的材料是测试时从高于 20 厘米高度下坠显示出 50%或更低破裂的材料。同样，用标准的 Elmendorf 锤型
30 试验设备，如 Elmendorf 型 60-100，按 TAPPI 方法 T 414om-88 制备带有切口或槽口 16 层的材料进行试验时，较好是后片其纵向和垂直纵向的抗撕裂延伸力为 70

克/25.4微米厚度。更优选的后片垂直纵向的撕裂延伸力等于或大于200克/25.4微米厚度，因为它更能防止使用时由于撕裂而无法使用。

5 已发现，对潮气透过有充足阻隔性的膜是每16小时允许低于0.0012克合成尿通过每平方厘米厚度为25.4微米的吸收纸巾，此时试验膜位于吸收纸巾和汉吸收凝胶物质的尿布芯之间，其压力与身体压力相似。试验的特定条件是，芯面积大于试验材料的面积，尿布芯装有理论容量的合成尿，重量为约35g/平方厘米(0.5psi)。

也已发现有足够阻热性材料的 Vicat 软化点至少为 45°C。用热扭变仪 CS-107 或相当物和 ASTM D-1525 的改版法来测试 Vicat 软化点。改版法中改变了样品的
10 制备。供 Vicat 针尖渗透试验的样品为(19平方毫米、厚4.5-6.5mm)：在预温至少2分钟后，用120°C温度和 7.031×10^5 g/平方厘米压力(10,000psi)(用Carver或相似的压力)将被测试材料熔融入模子后2分钟。Vicat 软化点是在升温速度为50°C/小时，负荷为1000克时，1平方毫米圆形的平端针穿入0.1厘米深度时的温度，

15 也业已发现，具有足够的纵向模量的材料1%正切模量高于约 6.895×10^8 达因/平方厘米(10,000psi)且低于约 6.895×10^9 达因/平方厘米(100,000psi)。在电子强伸仪，如Instron 4201型上进行试验。将2.54厘米宽，优选0.00254cm厚度的带状材料切割成长度约30厘米，其长度方向平行于材料的纵向。被测试带被夹持在强伸仪夹子上，使被测样品的夹距或实际长度为25.4cm。以每分钟
20 2.54cm到每分钟25.4cm的慢速度移动夹子，在连接的记录仪上记录应力-应变曲线。从图中读出1%伸长点处的应力或张力来测定1%正切模量。例如，当夹子的距离增加到0.254cm时得到1%应变点。当夹子以2.54cm/分钟的速度移动，记录设备的运行速度是2.54cm/分钟时，1%应变点将位于距起始点2.54cm处。应力除以样品材料的厚度(若样品厚度不是0.00254cm)。特别软，也就是说优选的材料
25 的1%正切模量范围是 6.895×10^8 到 2.068×10^9 达因/平方厘米(10,000-30,000psi)。

由于在仓库贮存或卡车或火车运输时吸收物品可受到高达140F⁰(60°C)的温度，在这些温度下后片和其它组分能否保留其完整性是很重要的。虽然膜的模量在20-60°C下会稍有下降，但模量不应当降低得太快，使膜在到达使用者前在包
30 装里发生变形。

例如，聚乙烯后片的室温模量约 4×10^9 达因/平方厘米(58,000psi)，在60

℃下的模量为 1.2×10^9 达因/平方厘米(18,560psi)，这是可接受的。较软的聚乙烯后片的室温下模量约为 8.0×10^8 达因/平方厘米(11,600psi)，在 60℃时模量约 3.5×10^8 达因/平方厘米(5,076psi)，这也是可接受的。总之，本发明可接受的后片膜在 60℃下的模量至少为 5.52×10^7 达因/平方厘米(800psi)。

5 模量对温度的依赖，也称为模量/温度谱最好用动态机械分析仪(DMA)测定，如装有 7Series/Unix DMA 7 温度/时间软件包的 Perkin Elmer 7 Series/Unix TMA 7 热机械分析仪，以下称 DMA 7，可从 Perkin-Elmer 公司(美国康尼狄格)购得。有许多其它类型的 DMA 设备，用动态机械分析仪来研究聚合物的模量/温度谱型对熟悉聚合物(或共聚物)定性领域的人员来说是公知的。在两本书里都有很好的
10 综述：第一是 DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS OF POLYMERIC MATERIAL, MATERIALS SCIENCE MONOGRAPHS, 第 1 卷, T. Murayama(Elsevier 出版公司, 1978)，第二本是 MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND COMPOSITES, 第 1 卷, L. E. Nielsen(Marcel Dekker, 1974)。

Perkin-Elmer 使用手册 0993-8677 和 0993-8679(1991 年 5 月)揭示了使用
15 DMA 7 的操作机理和过程。熟练使用 DMA 7，的人员必须严格按下面的运行条件以获得下述 60℃模量。

为了测量薄膜样品的模量/温度谱图，DMA 7 设置成温度扫描模式，并配备伸长测量系统(EMS)。膜样品约 3 毫米宽，0.0254 毫米厚，长度要足以让长 6-8 毫米的样品装在 EMS 里。然后将仪器封闭在连续充氮气的环境室里。在长度方向
20 施加应力，得到原始长度 0.1%的变形或应变。以每秒 5 个循环的频率对样品施加动态正弦应变。在温度扫描模式中，以 3.0℃/分钟的速率从 25℃升到样品熔融或破裂的温度，而频率和应力是恒定的。通过测定应变和应力应变时间相位差的改变来表征与温度有关的性能。通过计算机显示端上显示的温度函数和其它数值来计算贮存模量值(单位帕斯卡)。数值通告贮存在计算机盘中，打印出贮存模
25 量/温度谱图的备份供进一步观察。从谱图上直接测定 60℃的模量。

2. 膜的制备方法

可在常规制膜设备上用制备单层或多层膜的制得生物可降解性和/或可堆肥性提高的用作本发明后片的膜。首先干混本发明的 PHA 粒料，然后在膜挤出机里
30 熔融混合。或者，若在膜挤出机里混合不充分，粒料可先经干混，然后在预混合的挤出机里熔融混合，然后制膜前再造粒。

用“塑料挤出技术”一第 2 版，Allan A. Griff (Van Nostrand Reinhold—

1976)所述的平挤或吹制膜挤出方法将本发明的 PHA 熔融加工成膜。平挤膜通过线形模头挤出。一般来说,平形膜在一个很大的移动抛光金属辊上冷却。它很快冷却,离开第一辊,再通过一个或多个辅助冷却辊,然后通过一套涂复有橡胶的拉伸或“退离”辊,最后卷到卷绕机上。下列一个实施例揭示了本发明吸收制品的平挤后片膜的制备方法。

5 在吹制膜挤出中,熔融物通过薄的环形模头开口挤出。该方法也称为管状膜挤出。空气通过模头的中心使管状膜充气并膨胀。这样形成了移动的膜泡,再通过控制内部空气压力使之保持恒定的大小。通过环绕管的一个或多个冷却环吹出的空气来冷却管状膜。然后通过一对拉辊将管状膜拉伸成扁平的结构并进入卷绕机。如果用作后片,只要切开扁平的管状膜,打开,再切割成合适的宽度供产品使用。

平挤膜和吹制膜工艺都可用来制备单层或多层膜结构。对于来自单个热塑材料或多种热塑材料混合物制备的单层膜只需要单个挤出机和单个纺丝箱(manifold)模头。

15 为了制备本发明的多层膜,优选的是使用共挤出方法。该方法需要一个以上的挤出机和共挤出进料或多个纺丝箱模头系统,或两者的结合,以制得多层膜结构。

美国专利 4,152,387 和 4,197,069 揭示了共挤出喂料块原理。多个挤出机与喂料块连接,喂料块使用可移动的流体分隔器,在聚合物容量通过所述流体通道时改变了每个流体通道的几何形状。通道被设计成在其汇合点处,材料以相同的流速和压力汇集,以消除界面应力和流体不稳定性。一旦材料加入喂料块,它们作为复合结构流入单个纺丝泉模头。这时,非常重要是熔体粘度和强度不能相差太大;否则,模头中流体不稳定会导致很难控制多层膜中层厚度的分布。

20 前述美国专利 4,152,387、4,197,069 和 4,533,308 揭示了喂料块共挤出的另外情况,即多个纺丝泉模头或叶片模头(vane die)。尽管在喂料块系统里,熔体流入模头体前在外面汇集,但在多个纺丝箱模头或叶片模头中,每个熔体流有其自己的纺丝和模头,聚合物各自分散在自己的箱体中。熔体流在模头出口附近与每个熔体流结合成整个模头宽度。可移动的叶片能调节流经每个流体通道的材料体积比例,让熔融物以相同的线性流动速率、压力和所需的宽度流到一起。

30 由于加工材料的熔融流体性质和熔融温度是很不同的,使用叶片模头有一些优点。模头赋予其本身热分离特征,使熔融温度非常不同的材料,如最高到

175°F(80°C)的材料可在一起加工。

可对特定的聚合物(或共聚物)专门地设计叶片模头里的每个纺丝箱。因此每个聚合物的流动只是纺丝和所影响,而不受被其它进入的聚合物的力所影响。这样,熔融粘度差别很大的材料可以被共挤出成多层。另外,叶片模头也能专门地
5 做成单个纺丝的的宽度,使内层,如像 Vinex 2034 的水溶性生物可降解聚合物完全被水不溶材料包围,而不暴露于易受水影响的边缘。上述专利还揭示结合使用供料头系统和叶片模头来达到更复杂的多层结构。

本发明的多层膜可包括两层或多层膜。一般来说,优选的是均衡的或对称的三层或五层膜。均衡的三层多层膜有一个中心层和两个相同的外层所述中心层在
10 二个外层的中间。均衡的五层多层膜包括一个中心层,两个相同的连接层和两个相同的外层,其中,所述的中心层位于所述的两个连接层之间,连接层位于所述中心层和各个外层之间。均衡膜,虽然不属于本发明膜,比未均衡的膜更不易卷曲或弯曲。

在三层膜中,中心层占膜总厚度的 30-80%,每个外层占膜总厚度的 10-35%。
15 如果使用连接层时,它占膜总厚度的约 5-10%。

B. 片材

在本发明的另一个实施方案中,塑料制品是片材。本文使用的“片材”是指一种极薄的连续片物质,长度与厚度比和宽度与厚度比很大,其中材料的厚度超过 0.254 毫米。除了片材较硬并具有自身支撑性质外,片材和膜在性质和制备方
20 面有许多相同特征。硬度和支撑的不同导致了对制备方法的一些改变。

1. 制备方法

由于厚度和硬度的原因,片材不能如膜那样吹制。但是可以通过改进工序用制备膜的方法来制备片材。一个例子是前述的平挤挤出。除了挤出外,也可通过
25 辊压和压延来制备片材。

a. 辊压

在厚度减小的轧点处加快薄膜速度,可制备主要沿机器方向取向的辊压膜。
的膜(ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING,第 8 卷,88-1
06 页,John Wiley 和 Sons,美国纽约(1986);此后称为“EPSE-1”)。在轧
30 点有很大的力,但总取向可比其他形式的机器拉伸方向的取向要高。

b. 压延

为了制备高产量的不取向平挤膜或片材,可使用压延(G. W. Eghmy, Jr.,

现代塑料, J. Agrandoff 编辑, Encyclopedia, 第 59 卷(10A), 200-222 页(1982) 和 R. A. Elden 和 A. D. Swan, CALENDERING OF PLASTICS, AMERICAN ELSEVIER CO., INC., 美国纽约(1971))。压延方法使用许多特别硬的驱动辊, 使它们在操作时彼此相对位置上以可弯曲或歪斜的方式进行支撑。这是用来控制压延材料的厚度。压延通常由四个辊形成三个轧点。进料轧点是补充、混合和加热聚合物的地方。计量轧点将片材的厚度减少到大致最终的厚度。最后的轧点通过改变第三辊或中间辊的位置来改变片材的隔距(参见实施例 2)。

C. 纤维

在本发明的另一个实施方案中, 塑料制品是纤维。本文使用的“纤维”指柔软、宏观上均匀的物体, 其长/宽比很大、截面很小。在 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 第 6 卷, 647-755 页和 802-839 页, John Wiley 和 Sons, 美国纽约(1986)(下面称为“EPSE-2”)里有关纤维的综述。本发明的纤维可用作衣服的纱。本发明的纤维也可用来制备用于保护、促进或控制植物生长的农用的轻质纤维材料。它们也可用于温室热屏蔽物、作物覆盖物、草皮覆盖物、草屏蔽物和水栽培物。关键的性质是轻、透气和透湿。考虑重量、强度和尺寸稳定性时, 重要的是成本。

弹性纤维由玻璃转化温度大大低于室温的聚合物(或共聚物)构成(参见 EPSE-2)。该标准排除了一些具有弹性性质的纤维, 如卷曲的硬纤维, 但可以包含复合组分的纤维。其中构成物之一是弹性体。所有的弹性纤维的特征在于它比普通纤维伸更高, 模量可低和大变形的回复性。

1. 纤维的制备方法

本发明的纤维可用各种现有技术里已知的常规技术来制备, 包括, 但不限于, 熔融纺丝、干纺和湿纺。通常使用这三种基础方式的组合。

在熔融纺丝里, 本发明的 PHA 被加热到其熔融温度以上, 熔融的 PHA 通过喷丝头。喷丝头是具有许多数目、形状和直径不同的小孔的模头(参见 EPSE-2)。熔融的 PHA 喷射物通过冷却区, PHA 被固化, 然后转移到后拉伸和卷取设备。

在干纺中, 溶解本发明的 PHA, 在压力下将 PHA 溶液挤出通过喷丝头(参见 EPSE-2)。PHA 溶液细流通过加热区, 溶剂在此蒸发, 细丝固化。

湿纺中, 也溶解本发明的 PHA, 溶液受力通过浸没在凝固浴里的喷丝头(参见 ESPE-2)。当 PHA 溶液从凝固浴里的喷丝孔中冒出时, PHA 或沉淀或被化学再生。通常, 所有这些方法需要进一步拉伸以得到有用的性质, 如作为纺织纤维物。

“拉伸”指使纤维得到扩展和变细，以得到不可回复的伸长，引起分子取向并形成细纤维微细结构(参见 ESPE-2)。该微细结构的特征是高结晶度以及结晶和无定形 PHA 链段都有取向。

D. 泡沫材料

5 在本发明的另一个实施方案中，塑料制品是弹性泡沫材料。本文使用的“泡沫材料”指本发明的 PHA 的表观密度由于分布在泡沫材料中的许多空腔而明显降低(参见 ASTM D 883-62T, 美国试验和材料学会, 美国宾夕法尼亚州, 费城(1962))。这类气体/固体两相系统中固体是连续的，由合成的聚合物或橡胶构成，包括多孔聚合物(或共聚物)、泡沫塑料和发泡塑料(ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL
10 TECHNOLOGY, 第 11 卷, John Wiley & Sons, 美国纽约(1980), 在此称为“ECT”)。

气体相分布在囊或空隙，称为空腔，它可分为两类，开放的和封闭的。开放式材料是发泡的，其空腔相互相连，使气体可自由地通过各空腔。封闭式材料的空腔是不连续的，彼此分开。

泡沫材料还可划分为弹性泡沫材料和刚性泡沫材料。该分类基于特定的 ASTM
15 测试法(参见 ASTM D, 第 3 7 卷, 1 5 6 6 - 1 5 7 8 页, 美国试验和材料学会, 美国宾夕法尼亚费城(1 9 7 8))。弹性泡沫材料是当 $20 \times 2.5 \times 2.5$ cm 片材在 $15-25^\circ\text{C}$ 下，以 1 圈/5 秒绕在 2.5 厘米心轴上时泡沫材料不破裂的那种泡沫材料。在该试验下破裂的泡沫材料称为刚性泡沫材料。

泡沫材料有许多应用，如包装、柔软衬垫、绝缘和结构组分。在包装领域里，
20 生物可降解性和/或可堆肥性提高的发泡材料比目前使用的包装材料，如聚苯乙烯、纸张和淀粉泡沫材料，有更多优点好。在热的食物容器里，聚苯乙烯比目前可降解的替代物，纸张包装物有高得多的隔热。由本发明 PHA 制备的泡沫材料品具有聚苯乙烯的隔热性，而且是生物可降解的和/或可堆肥的。这些材料是理想的快餐热食物和冷冻食物的包装品。

25 发泡聚苯乙烯碎片用作消费和工业物品的衬垫包装材料很多。这些碎片可在垃圾里消失。包含本发明 PHA 的发泡碎片的性能与聚苯乙烯的一样好，并且生物降解性和/或可堆肥性有提高。和其它可堆肥的包装材料(如淀粉)，不同这类 PHA 碎片可抵抗许多普通溶剂和包括水的液体。

1. 泡沫材料的制备

30 本发明的泡沫材料可用本技术领域公知的常规方法来制备。泡沫材料的制备方法主要涉及将液体聚合物(或共聚物)扩张到低密度多孔相，然后保存该状态(参

见 ECT)。其它的方法包括除去以前已经分散在聚合物(或共聚物)里的材料,分散在聚合物(或共聚物)里的烧结小颗粒,。三个步骤构成了发泡工序。分别是空腔引发、空腔生长和空腔稳定。许多方法被用来制备、生长和稳定空腔。

可膨胀的配方依赖于环境有关的起始空腔中压力的增加。空腔可通过化学(如
5 交联、聚合)或物理方法(如结晶、熔体玻璃转变)而稳定。聚苯乙烯是通过这类方法发泡的例子。吹制剂,如同质异构的戊烷和己烷或卤化碳(H. R. Lasman, 现代塑料, 第 42(1A)卷, 314 页(1964))与聚合物(或共聚物)通过加热并让吹制剂渗透入聚合物(美国专利 2,681,321, 1954,6,15 颁布, F. Stastny 和 R. Gaeth, 转让给 BASF)混入聚合物;或在吹制剂存在下聚合聚苯乙烯(美国 2,983,692,
10 1961,5,9, G. F. D' Alelio, 转让给 Koppers Co.)。组装物的制备通常以多个步骤进行,第一步是使用蒸汽、热水或热空气使聚合物膨胀成低密度预制珠。这些预制珠被老化,有时在多个步骤里老化以修正空腔大小,然后挤入模子,通过加热和进一步膨胀融合一起(S. J. Skinner, S. Baxter 和 P. J. Grey, Trans. J. Plast. INST. 第 32 卷, 180 页(1964))。通过将聚合物冷却到低于其玻璃转化温度完成稳
15 定。

加工时通过降低外部力膨胀工艺可产生和增大空腔。通常用该方法制备空腔的聚乙烯和聚丙烯。减压吹制剂预先与聚合物(或共聚物)混合,并在升高的温度和
20 和外压力下喂入挤出机,使部分吹制剂分解。当材料被挤出挤出机时,进入低压区。同时发生膨胀和冷却,由于聚合物快速结晶得到了稳定的空腔结构(R. H. Hansen, SPE J. 第 18 卷, 第 77 页(1962), W. T. Higgins, MOD. PLAST., 第 31(7)卷, 第 99 页, (1954))。

通过直接将固体或气体分散入聚合物(或共聚物)相,必要的话再稳定该混合物(ECT),用这种分散方法制备泡沫材料。在这种方法中,气体被机械地分散在
25 聚合物或单体相中,得到了暂时稳定的泡沫。然后通过交联或聚合用化学方法稳定该泡沫。乳胶发泡橡胶就是用该方法制备的。(参见 ECT)。

E. 膜塑制品

在本发明另一个实施方案中,塑料制备是膜塑制品。本文使用的“膜塑制品”表示将聚合物或共聚物材料(如 PHA)通过注射、压制或由气体吹制成由阴模确定
30 (female mold)的形状而形成的物品。这些物品可以是像玩具那样的实心物品或像瓶子和容器那样的空心物品。

热塑性材料注射模压是由多步骤进行的,用该方法将本发明的 PHA 加热到

熔融，然后被加入封闭的模子中定形，最后通过冷却而固化。有各种机器可用于注射模压。三种常见的类型是灌输(ram)、注射螺杆塑炼机和往复螺杆装置(参见 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 第8卷, 102-138页, John Wiley 和 Sons, 美国纽约(1986); 此后称为“EPSE-3”)。灌输注射模压机由圆筒、喷液器和活塞构成。活塞将熔体压入模子。带有二段段注射的螺杆塑炼机由塑炼机、取向构成、没有喷液器的圆筒和灌输器。通过螺杆塑炼后，灌输器将熔体压入模子。往复式螺杆注射机由桶和螺杆构成。螺杆旋转熔体，使材料混合，然后朝前使熔体进入模子。

热塑材料的压模包括将一定量的本发明 PHA 加到开口模头的下半部。模头的上下二部分被压在一起，然后将熔融的 PHA 制成与模头形状相同的形状。然后将模子冷却来硬化塑料(参见 EPSE-3)。

吹制模压用来制备瓶子和其它空心物品(参见 EPSE-3)。在该方法中，称为玻璃半成品的熔融 PHA 管被挤出成封闭的空心模。然后用气体膨胀玻璃半成品，将 PHA 推向模子的壁。接着冷却硬化塑料。然后开模，拿出物品。

与注射模压相比，吹制模压有很多优点。所用的压力大大低于注射模压的压力。吹制模压通常在塑料和模子表面之间的压力为 25-100psi 下进行，而注射模压的压力可达到 10,000 到 20,000psi(参见 EPSE-3)。若 PHA 的分子量太高而不能容易地流经模子，吹制模压是首选的工艺。高分子量的聚合物(或共聚物)常常比低分子量的类似物的性能要好，例如高分子量材料具有较高的对环境压力龟裂的耐受力(参见 EPSE-3)。可以用吹制模压方法制备极为薄壁的产品。这意味着使用较少的 PHA，固化时间更短，从原料保护和产量来看成本较低。吹制模压的另一个重要特征是由于它仅用阴模，在半玻璃制品喷嘴处挤出条件的稍作改变就可改变壁的厚度(参见 EPSE-3)。其优势对某些无法预测必要壁厚结构来说，这是个优点。可对物品的一些厚度进行评估，选用能满足需要的而且最薄的，也就是最轻的和最便宜的。

F. 无纺织物

在本发明的另一个实施方案中，塑料制品是无纺织物。本文使用的“无纺织物”表示多孔、织物状材料，通常为平片形式，主要或完全由纤维构成，所述的纤维由除了纺织、所织或机织的方法制备得到纤维网。ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 第二版, 第10卷, 204-226页(下面称为“EPSE-4”) 对无纺织物作了综述。这些材料的其它名称是粘合织物、成形织物或工程织物。

织物片的厚度可从 25mm 到数厘米，重量为 10g/平方米到 1kg/平方米。无纺织物的物理性质范围很宽，随用来形成织物的材料和方法而不同。织物可为自身支撑并象纸一样硬的，或象常规的衣服织物一样织物。

与常规的织物不同，所有无纺织物的基本结构是或多或少无规排列的纤维网
5 (无纺工业, 第 17 卷, 36 页(1986 年 3 月), 无纺世界, 第 1 卷, 36 页(1986 年 5-6 月))。因此, 关键元素是单纤维。无纺织物的拉伸、撕裂和触觉性质由粘合或其它化学和物理粘合、缠结产生的纤维/纤维摩擦和由诸如泡沫材料和膜等的其它材料而产生的增强。(参见 EPSE-4)。

1. 无纺织物的制备方法

10 本发明的无纺织物可由本技术领域公知的常规技术来制备。无纺织物的制备涉及: 1) 制备各种长度和直径的纤维; 2) 制造这些纤维网; 和 3) 通过粘合或纤维接触或缠结产生的机械摩擦力在网里粘合纤维。除了这些步骤外, 有时优选用其它材料(如纱、平纹棉、膜、网和未粘合网状物)来增强网状物。这些步骤的一个或数个变化使无纺织物的种类范围很大。术语“短纤维”最初用于天然长度足以
15 在纺织机上加工的纤维, 但不包括无限长的细丝, 如真丝。在本文中, 使用本发明 PHA 时, “短纤维”是长度均匀, 约 1.3-10.2cm, 具有规则卷曲, 即三维浪形状的纤维。再生和其他挤出纤维在制备时是无限长的, 它们在制备期间被割成特定的长度以满足加工或市场需求。挤出纤维也可制成没有卷曲的连续细丝。从短纤维制成网状物的方法不同于用连续细丝的方法。从短纤维和细丝纤维制得的网
20 状物在产物性质有明显的不同(参见 EPSE-4)。

由化学组成限定的纤维的机械性质决定了织物的最终性质, 网状物结构和粘合使内在纤维特征达到最大化(参见 EPSE-4)。可与本发明无纺织物一起使用的其它材料有木浆; 再生纤维, 包括粘胶人造丝和纤维素乙酸酯; 和合成纤维, 如聚
25 明 PHA 无纺织物制备的可弃置尿布或卫生巾的面最好是干燥的, 即使当吸收物、内吸收层饱和时, 也是干燥的。影响性能的重要纤维特征包括长度、直径、密度、卷曲、截面形状、整理剂(加到挤出纤维的表面上以增强可加工性的润滑剂)、消去光剂(在挤出前加入少量 TiO_2 颜料以增加白度或减少光泽)和拉伸率。

a. 制备网状物的方法

30 纤维网状物的特征决定了最终产物的物理性质。这些性质很大程度上依赖于纤结构, 它由网状物形成的模式所决定。纤维结构包括预定的纤维方向(取向的

或无规的)、纤维形状(直的、钩状的或卷曲的)、纤维间的啮合或缠结程度、卷曲和紧密度(网状物密度)。网状物特征也受纤维直径、工度、网状物重量和聚合物的化学和机械性质所影响(参见 EPSE-4)。

纤维长度决定了成网方法。开始,从短的长纤维(纤维的长度足以用常规纺
5 纱设备来加工,通常是 1.2-20 厘米长,不是无限长的)形成网状物的方法基于纺织粗梳方法,而由短切纤维形成网状物基于造纸技术。虽然这些技术仍在使用中,但也发展了其它方法。例如,从长的,实质上是无限长的,直接由聚合物细丝形成的网状物;同时使用网状物和纤维。(参见 EPSE-4)。已知各种网状物的制备方法,包括粗梳、气流成网、湿法成形、纺粘和熔喷法。

10 粗梳方法来自古代的纤维粗梳的人工方法,其中天然短纤维由针布处理。粗梳时,短纤维团块被机械地分离成单根纤维,并通过紧密排列的针布运动的机械作用而形成连贯的网状物。

在气流成网方法中,用气流捕获纤维在筛上而有效地改进由粗梳产生的取向
(参见美国专利 3,338,992, G> A. Kinney, 转让给 E. I. du Pont de Nemous & CO.,
15 Inc. 1967 年 8 月 29 日颁布)。纤维通过齿或针分离并引入空气流。当纤维收集在筛上时,总的无规性可消除任何择优取向。

湿法成形方法使用极短的纤维。开始,通过改进的造纸技术由短纤维形成网
状物。纤维被连续地分散在大量水中,再收集在一个运动的筛网上。一旦在筛网
上形成网状物,就转移到履带或毡上,在加热转鼓上干燥(参见 EPSE-4)。

20 纺粘网状物法涉及直接从本体聚合物团块同时制备纤维和网状物。本体聚合物被熔融、挤出拉伸(常常通过静电力)成长丝,并无规地沉积在履带上作为连续网状物。细丝实质上是无限长的。纺粘法生产的是低卷曲的细丝网状物,直径范围通常约 1.7dtex(1.5 旦)或稍高些。这些细丝的双折射和直径的均匀性与标准纺织纤维和细丝相似(参见 EPSE-4)。每条生产线适合于特定的聚合物和单一粘
25 合系统(参见美国专利 4,163,305(1979 年 8 月 7 日), V. Semjonow 和 J. Foedrowita(转让给 Hoechst AG))。

也可通过熔喷法从本体聚合物直接制备网状物(参见美国专利
3,322,607, S. L. Jung, 转让给 E. I. duPont de Nemours & Co., Inc., 1967 年 5
月 30 日)。熔融的 PHA 被压过特殊模头里的极细孔进入高速气流,其中 PHA 形成
30 了极为纤细而且无规则的,长度不确定的细丝。细丝同时形成了网状物,在此熔融和再固化,可能由静电力将它们结合在一起(参见 EPSE-4)。网状物主要由极细

直径的细丝构成。

b. 网状物结合

纤维的结合赋予网状物以强度并影响了其它性质。使用粘合和机械方法。机械结合通过摩擦力使纤维啮合。也可通过化学反应进行结合，即在粘合剂和纤维
5 之间形成共价键(参见 EPSE-4)。

G. 弹性体

在本发明另一个实施方案中，塑料制品是弹性体。本文使用的“弹性体”指施加应力时有大范围的可变形性和除去应力时完全恢的材料。在聚合物科学和工程百科全书(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)第二版，第5
10 卷，第 106-127 页(此后称为“EPSE-5”)里对弹性体作了一般讨论。本发明优选的弹性体在室温下可重复地拉伸到其原始长度的两倍，除去拉伸负荷后马上并强有力地恢复到几乎原始长度。本发明的弹性体在玻璃转化温度 T_g 以上，在非应力状态下显示出变形所必需的高度局部链段运动性。链是弹性的，分子间(链间)作用力很弱。为了阻止链滑动，本发明的弹性体具有足够多的化学或物理交联以
15 形成连续的网络。

本发明的热塑弹性体有许多常规弹性体的性质，如硫化橡胶的性质，但作为热塑体而非热固体进行加工。从流体熔融物到固体的转化是可逆的。本发明的热塑弹性体是多相系统，至少一相是软的和橡胶状的，另一相是硬的。作为热塑性弹性体，从可加工的熔融物到固体、橡胶状的物体的转化而且是可逆的。优选的
20 是，被加工成弹性体的本发明 PHA 最好具有明显高的支链含量，以使它们能作为热塑弹性体，而结晶区域作为硬段，无定形段作为软段。本发明的热塑弹性体可用常规塑料设备，如注射模压机加工。

热塑弹性体重要的结构参数是分子量、软段和硬段的性质以及软段和硬段的比率。硬段与软段的比率影响弹性体的总模量总模量，随硬段的比例增加而增加。

25 包含本发明 PHA 的本发明弹性体也可用来与其它聚合物(或共聚物)(即使是非弹性体 PHA)混合，以增加硬材料的冲击强度和韧性。

H. 粘合剂

在本发明的另一个实施方案里，塑料制品是粘合剂。本文使用的“粘合剂”是指将两种不同材料连接在一起(称粘合)的材料。在 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER
30 SCIENCE AND ENGINEERING，第 1 卷，547-577 页(下面称为“EPSE-6”)里对粘合剂作了一般讨论。在本发明的一个实施方案里，粘合剂是一种液体，优选的是低

粘度液体。液体形式的，粘合剂可湿润被粘合的表面，并流入粘合表面的缝隙里。将加热到发生流动的温度以制得液态粘合剂，或将材料溶解或分散在溶剂里；或使用开始时为液体，使用后会发生聚合或反应的单体或低聚物。粘合剂然后通过冷却、溶剂蒸发或反应发生了相转变，以使接合处获得抗剪切力所必要的强度。

5 但是，压敏粘合剂是个例外，因为没有发生相转变。

本发明的 PHA 可加工成各种粘合剂，包括，但不限于热熔、溶液、分散和压敏粘合剂。

1. 热熔粘合剂

10 本文使用的“热熔粘合剂”指被加热得到可流动粘度的液体，施用后冷却可得到固体的热塑聚合物或共聚物(如本发明的 PHA)。一般来说，粘合剂的分子量要做到能使熔体具有可流动性，但在固体时仍足够强以抵抗施用时受到的剪切力，由于本发明 PNA 的热塑性质，它们特别适用作热熔粘合剂。热熔粘合剂的主要特征是在高于一般粘合的某个使用温度时能流动。冷却时，或者通过其中一种组分的玻璃转化温度或是结晶温度，材料变硬，赋予了粘合的物理完整性。在 PHA
15 中，固化的模式是结晶。

2. 溶液和分散液

本发明的粘合剂可以水溶液或有机溶剂溶液，或以水分散液的形式进行使用。在任一形式中，溶剂必须在施用后从粘合剂中除去以得到所需的固体形式。溶液或分散液通常施用于被粘合的一个表面上，在合上第二表面前除去溶剂；常
20 常需要加热以加速干燥步骤。假如是多孔物质，如纸或木材，最终的干燥则可粘合后进行。溶液的固体含量为 5-95%，最常用的是 20-50%。

本文使用的“分散液”指通过真乳化聚合制备或以大颗粒分散在一些作为载体的体里制备粘合剂。除了经济上的优点外，即使固体是高分子量聚合物，含
40-50%固体的分散液的粘度比溶液还低(EPSE-6)。可以在表面活性剂的存在下，
25 通过高剪切而制得本发明的粘合剂分散液，该过程是本技术领域公知的。

3. 压敏粘合剂

本发明的另一类粘合剂是压敏粘合剂。与其它粘合剂不同，压敏粘合剂从开始施用到粘合键的最后断开，都不改变物理状态。它们保持永久的可不变形，即使稍加压就可发生变形。压敏粘合剂在室温时是干态的有永久粘性，稍加接触就
30 能牢固地粘附于表面。压敏粘合剂最常见的形式是在背衬上，通常为带形式。如常见的掩盖带是在使用者从辊上拉出所需长度后手工施用。许多绷带用压敏粘

剂可保持在皮肤上。

可弃置的个人护理产品

5 本发明还涉及包含本发明 PHA 的可弃置的个人护理产品。例如，可堆肥的吸收物品包括能透过液体的顶片，包括本发明膜(即含有本发明 PHA 的膜)的不透液体的后片，和处于顶片和后片之间的吸收核芯。这类吸收物品包括婴孩尿布、成人尿尿失禁三角裤和垫子、和妇女卫生垫和衬里。

10 包含本发明 PHA 的另外的个人护理产品包括个人清洁擦拭物；可弃置的健康护理产品，如绷带、伤口敷料、伤口清洁垫、外科手术袍、手术覆盖物、手术垫；其它机构和健康护理可弃置物，如袍子、擦拭物、垫子、床上用品，如床单和枕头套、发泡床垫。

A. 吸收物品

本发明的膜用作本发明吸收物品(如可弃置尿布)中的不透液体的后片，膜厚度典型地是约 0.01-0.2 毫米，优选的是 0.012 毫米到约 0.051 毫米。

15 一般来说，不透液体的后片与可透过液体的顶片和位于后片和顶片之间的吸收核芯组合在一起使用。任选的是，也可包括弹性部件和扣牢襟条。虽然顶片、后片、吸收核芯和弹性部件可用各种公知的结构组装，优选的尿布结构是如美国专利 3,860,003，名称为“尿布的可收缩侧面部分”，1975, 1, 14 授予 Kenneth B. Buell 所揭示的。

20 顶片最好是手感柔软，对使用者的皮肤没有刺激性。而且顶片能透过液体，让液体容易地沿其厚度渗透。合适的后片可以各种材料，如多孔泡沫材料、网状泡沫材料、有孔塑料膜、天然纤维(如木材或棉花纤维)、合成纤维(如聚酯或聚丙烯纤维)，或天然和合成纤维的组合物而制得。优选的是，顶片由疏水材料制成，使使用者的皮肤与吸收核芯里的液体分开。

25 特别优选的顶片包括 1.5 但尼尔的短纤维长度的纤维。本文使用的“短纤维长度的纤维”是指长度至少约 16 毫米的纤维。

有许多用来制备顶片的制备技术。例如，顶片可由纺织、无纺、纺粘、粗梳等。优选的顶片由粗梳，用织物领域公知的方法进行热粘。优选的是，顶片的重量约为 18-25g/m²，最小的干态拉伸强度在纵向为至少约 400g/cm，湿态拉伸强度在垂直纵向至少约 55g/cm。

30 在本发明优选的实施方案中，顶片包含本发明的 PHA。

顶片和后片以任何合适的方式连接在一起。本文使用的术语“连接”涵盖了

顶片通过直接粘附在后片上的连接结构，和顶片粘附于中间部分，中间部分再粘附于后片的非直接连接结构。在优选的实施方案中，顶片和后片在尿布的外围通过诸如粘合剂的连接手段或本技术领域已知的任何其它连接手段彼此直接粘附。例如，用均匀、连续的粘合剂层、粘合剂图案层或排列成线或点的粘合剂将顶片粘附到后片上。

在本发明优选的实施方案中，粘合剂包含本发明的 PHA。

扣紧襟条典型地用于尿布的后腰带区域，将尿布保持在使用者身上。扣紧襟条可为本技术领域公知的任何形式，如美国专利 3,848,594(1974, 11, 19 授予 Kenneth B. Buell)揭示的扣紧襟条。这些扣紧襟条或其它尿布扣紧手段典型地用于尿布拐弯附近。

优选在尿布的外围，每个纵向边缘处都有弹性部件，以使弹性部件能拉曳尿布并保持在使用者的腿上弹性部件要保证尿布处于收缩状态，使得在非约束状态时，弹性元件能有效地收缩或收紧尿布。弹性部件能用至少两个方式保证收缩状态。例如，当尿布在收缩时，弹性部件可伸长并起保护作用。或者弹性部件处于松驰或未拉伸状态时，尿布通过打褶来收缩，弹性部件起保护作用并与尿布连接。

弹性部件有许多结构。例如，弹性部件的宽度约为 0.25-25 毫米或更大；弹性部件可包括单股线弹性材料的，或弹性部件可为矩形或曲线形的。弹性部件还可用本技术领域已知的任何方式粘附于尿布上。例如，弹性部件可用超声波粘接，以各种粘合图案热压密封入尿布，或弹性部件简单地粘合到尿布上。

在本发明优选的实施方案中，弹性部件包含本发明的 PHA。

尿布的吸收核芯位于顶片和后片之间。吸收核芯可由各种材料制成各种大小和形状(如矩形、沙漏、不对称形等)。但是，吸收核芯的总吸收容量应当与吸收物品或尿布力使用的设计的负荷物相配。而且，吸收核芯的大小和吸收容量可根据不同使用者(从婴孩到成人)而不同。

优选的尿布实施方案有沙漏形状的吸收核芯。吸收核芯优选的是包含网状物或空气毡的絮片(batt of airfelt)、木纸浆纤维和/放置其中的颗粒状高吸收性聚合组合物。

在本发明优选的实施方案中，吸收核芯的吸收聚合组合物包含本发明的 PHA。

本发明的吸收物品的其它例子是设计用来接受和容纳阴道排泄物如月经的卫生巾。可弃置卫生巾设计成与衣服相连，如内衣或衬裤或特别设计的带子保持与人体接近。美国专利 4,687,478，名称为“带有副翼的定形卫生巾”，1987, 8, 18

授予 J. Van Tiburg, 和美国专利 4,589,876, 名称为“卫生巾”, 1986, 5, 20 授予 Kees J. Van Tiburg, 揭示了本发明适合的卫生巾种类的例子。很显然, 含有本发明 PHA 的本发明的膜可用作这类卫生巾的不透液体的后片。另一方面, 应当明白, 本发明不限定任何特定的卫生巾构造或结构。

5 一般来说, 卫生巾包括不透液体的后片、透液体的顶片和在后片和顶片之间的吸收核芯。后片包含本发明的 PHA。顶片可包含在讨论尿布时涉及的任何顶片材料。所用的粘合剂也可包含本发明的 PHA。吸收核芯可包含在讨论尿布时涉及的任何吸收核芯材料, 包括本发明的 PHA。

10 很重要, 本发明的吸收物品比使用诸如聚烯烃(如聚乙烯)后片的常规吸收物品的生物可降解的和/或可堆肥的程度更大。

实施例 1

聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)

根据上述的一般方法和基于 Hori 等(Hori, Y., M. SUZUKI, Y. Takahashi, A. Yomaguchi 和 T. Nishishita, MACROMOLECULES, 第 26 卷, 5533-5534 页(1993))
15 揭示的聚合 β -丁内酯的过程来制备聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)。特别是, 通过注射器将纯的[S]-3-甲基丙醇酸内酯((S)- β -丁内酯)(9.50 克, 110 毫摩尔)和(S)-3-异丙基丙醇酸内酯(0.83g, 5.8 毫摩尔)加入隔膜密封的、用氩洗涤、干燥的玻璃管。根据 R. Okawara 和 M. Wada (J. ORGANOMET.
20 CHEM. (1963), 第 1 卷, 81-88 页)制备并在 80°C 下真空干燥过夜的引发剂 1,3-二氯-1,1,3,3-四丁基二锡氧烷溶于无水甲苯得到 0.18M 溶液。用注射器向管中加入 0.65 毫升引发剂溶液(0.12 毫摩尔二锡氧烷)。轻轻旋转管子以混合内含物, 然后通过将其下半部浸入油浴中在 100°C 下加热 4 小时。随着反应的进行, 管内容物变粘稠。所需时间后, 从油浴里拿出管子, 然后冷却到室温。将固体溶于氯仿。
25 仿。用己烷-醚混合物沉积回收, 通过过滤收集, 真空干燥。共聚物的共聚单体组合物用 $^1\text{H-NMR}$ 谱仪测定, 发现在实验偏差范围内, 它与进料比(95:5)相同。用尺寸排阻色谱法来测定分子量, 氯仿用作流动相, 窄的聚苯乙烯标准物用来校正。

实施例 2

30 聚(3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)

除了将(S)-3-乙基丙内酯(9.50g, 94.9 毫摩尔)和(S)-3-异丙基丙内

酯(0.71 克, 5.0 毫摩尔)用作单体进料外, 其它按照实施例 1 相同方法来制备聚(3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)。

实施例 3

5 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)

除了将 (S) -3-甲基丙内酯(7.20g, 83.6 毫摩尔)、(S) -3-乙基丙内酯(1.14 克, 11.4 毫摩尔)和 (S) -3-异丙基丙内酯(0.71 克, 5.0 毫摩尔)用作进料单体外, 其它按照实施例 1 相同方法来制备聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)。

10

实施例 4

聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯-共-3-羟基辛酸酯)

除了将 (S) -3-甲基丙内酯(9.50g, 110 毫摩尔)、(S) -3-异丙基丙内酯(0.41 克, 2.9 毫摩尔)和 (S) -3-戊基丙内酯(0.50 克, 2.9 毫摩尔)用作单体进料外, 其它按照实施例 1 相同方法来制备聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯-共-3-羟基辛酸酯)。

实施例 5

20 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯-共-3-羟基辛酸酯)

除了将 (S) -3-甲基丙醇酸内酯(7.20g, 83.6 毫摩尔)、(S) -3-乙基丙醇酸内酯(1.14 克, 11.4 毫摩尔)、(S) -3-异丙基丙醇酸内酯(0.36 克, 2.5 毫摩尔)和 (S) -3-乙基丙醇酸内酯(0.43 克, 2.5 毫摩尔)用作进料单体外, 其它按照实施例 1 相同方法来制备聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯-共-3-羟基辛酸酯)。

25

实施例 6

可堆肥的单层膜

将聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)共聚物(PHBMV)(其组成为 30 5 摩尔%甲基戊酸酯/95 摩尔%丁酸酯)引入单螺杆挤出机(Rheomix 型 202), 螺杆直径为 0.75 英寸。使用等斜度锥形螺杆, 长与直径比是 20:1, 压缩比是 3:1。

挤出机桶的加热带的温度高于 PHBMV 熔融温度 25°C 的温度。挤出机装有宽度 6 英寸的模头，模头缝隙是 0.04 英寸。将模头保持在高于 PHBMV 熔融温度 20°C。共聚物在挤出机里熔融，压到挤出机另一端的模头。将螺杆的每分钟转速保持在 30rpm。共聚物被迫经过模头，在卷绕辊的收集系统 (Postex) 上以卷绕前让聚合物结晶的速率使共聚物通过模头。这些膜的宽度约 4 英寸，厚度约 0.002 英寸。

实施例 7

可堆肥的单层膜

在高于熔融温度 20°C 的温度下，用 Carver 压机 (Fred S. Carver Inc. 美国 WI)，在 Teflon 片之间熔融材料来制备 PHBMV (95:5) 膜。调节 Teflon 片上的压力，以产生约 0.25 毫米厚度的膜。然后通过把膜放在大的铝板 (5kg) 之间的模子上，让膜冷却到室温。

实施例 8

可堆肥的多层膜

可制备如实施例 6 的组合物 PHBMV (95:5) 和 PHBMV (50:50) 的 PHBMV 膜的片。这些片然后装入带有良好氧气屏障性质但水蒸汽透过率不良的聚合物或水溶性的聚合物，如聚(乙烯醇) (PVA) 的片。将膜放入以下列次序堆叠的 Carver 压机里：PHBMV (95:5)、PHBMV (50:50)、PVA、PHBMV (50:50)、PHBMV (95:5)。然后在高于 PHBMV (50:50) 熔融温度 5°C 以上，但低于 PHBMV (95:5) 熔融温度的温度下压制材料。在 2000 磅下压制 30 分钟，释放压力，让膜冷却到室温。

实施例 9

可堆肥的可弃置尿布

如下制备本发明的可弃置的婴儿尿布。所列直径的尿布适用于 6-10kg 大小的孩子。这些直径可按标准根据不同大小的孩子或成人尿尿失禁按比例修改的改变。

1. 后片：由 92:8 聚(3-羟丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)共聚物(如实施例 1 所述制备)构成的 0.020-0.038mm 的膜；顶部和底部的宽度为 33 厘米；两侧到中央处宽度的向里凹槽为 28.5 厘米；长度 50.2 厘米。

2. 顶片：粗梳的和热粘合的短纤维长度的聚丙烯纤维 (Hercules 型 151 聚丙

烯); 顶部和底部的宽度为 33 厘米; 在中央宽度两侧的向里凹槽为 28.5 厘米; 长度 50.2 厘米。

3. 吸收核芯: 包括 28.6g 纤维素木浆和 4.9 克吸收凝胶材料颗粒(从 Nippon Shokubai 购得的聚丙烯酸酯); 8.4 毫米厚, 轧光; 顶部和底部的宽度为 28.6 厘米; 在两侧到中央处宽度的向里凹槽为 10.2 厘米; 长度为 44.5 厘米。

4. 弹性腿带: 四个橡胶带(每边 2 个); 宽度 4.77 毫米; 长度 370 毫米; 厚度 0.178 毫米(所有前述的尺寸都是为松弛状态时的尺寸)。

用后片和顶片覆盖芯材料并粘合, 以标准的方式制备尿布。

弹性带(称为“内部”和“外部”, 各自相应于最接近和最远离芯材)被拉伸到约 50.2 厘米, 沿着核芯的每个纵向处于顶片/后片之间(每边 2 个带)。沿着每边的内部带位于核芯最窄宽度的 55 毫米处(从弹性层的内部边缘处测量)。这沿着尿布的每侧提供了隔开部件, 尿布包括在核芯的内部弹性和曲线边缘之间的弹性顶片/后片材料。在拉伸状态下内部带沿着其长度粘合。外部带离内部带约 13 毫米, 并在拉伸状态下沿着它们的长度方向粘合。顶片/后片组件是弹性的, 粘合带收缩使尿布侧面有弹性。

实施例 10

“可堆肥”的轻量短裤

适合月经期间使用的可堆肥的轻质衬裤包括垫子(表面积 117 平方厘米; SSK 空气毡 3.0 克), 含有 1.0 克凝胶吸收颗粒(市售的聚丙烯酸酯; Nippon Shokubai); 所述的垫子在美国专利 4,463,045 所述的多孔膜的顶片和后片之间, 所述的后片包括 0.03 毫米厚度的实施例 1 制备的 92:8 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)共聚物共聚物膜。

25 实施例 11

可堆肥的卫生巾

用实施例 10 方法中垫子制备法来制备有两个副翼, 从其吸收核芯处向外延伸的卫生巾形式的月经用品(表面积 117 平方厘米; 8.5gSSK 空气毡), 由美国专利 4,687,478, Van Tillburg, 1987, 8,18 设计。后片和顶片材料与实施例 10 所述的相同。

实施例 12

可堆肥的片材

将模头换成厚度约 0.25 厘米、宽度 15 厘米的狭槽模头的挤出机上来改变实施例 6 的膜制备过程。通过将从挤出机形成的片材插入两个互逆旋转的圆筒之间在挤出后卷绕。用该方法从挤出机上拉出片材，切割成 32cm 长。得到大约 13cm 宽、0.18cm 厚的片材。

实施例 13

可堆肥的纤维

10 组成为 5 摩尔%甲基戊酸酯/95 摩尔%丁酸酯的 PHBMV 被引入单螺杆挤出机 (Rheomix 型 202)，螺杆直径为 0.75 英寸。使用等斜度锥形螺杆，螺杆长度与直径比是 20:1，压缩比是 3:1。挤出机二个加热区的温度都高于 PHBMV 熔融温度的 25°C。挤出机装有含 5 个直径为 500 毫米的喷孔模头。将模头保持在高于 PHBMV 熔融温度 20°C。聚合物在挤出机里熔融，压到挤出机另一端的模头。螺杆的每分
15 钟转速保持在 30rpm。聚合物被压过模头，熔融挤出的纤维通过一个区域，在此施加高速的空气流，使聚合物纤维伸长并变薄到约孔直径的 1/5(大约 100 毫米)。在纸板垫上收集纤维，得到的纤维长度分布很密，最大可达数厘米。大多数(超过 50%)纤维长度在 1.3-15 厘米。

20 实施例 14

可堆肥的刚性泡沫材料

将组成为 5 摩尔%甲基戊酸酯/95 摩尔%丁酸酯的 PHBMV(40 克)和 4 克常用的吹制剂，p, p' 一氧基一双苯磺酰肼加到装有滚筒桨的 Rheomix 型 600 熔融混合器的混合室里。混合室温度加热到 PHBMV 熔融温度以上、低于吹制剂降解温度(158
25 °C)的温度。以 60rpm 混合 10 分钟后，收集共聚物，转运到加热的铝盘中，分散得到的团块厚度为约 0.5 厘米。然后将共聚物放在烘箱中(National Appliance Company, 型号 5830)，再加热到 PHBMV 熔融温度，在该温度下保持到共聚物完全熔融为止(约 5 分钟)。然后将烘箱温度升高到 160°C，在此温度下吹制剂降解，共聚物开始发泡。此时将共聚物从烘箱中取出，放入第二个烘箱中，其中的温度
30 是 PHBMV 的结晶速率最大时的温度(约 80°C)。共聚物在此烘箱中放置 6 小时。

实施例 15

可堆肥的弹性泡沫材料

使用实施例 14 的方法，但作如下改变：使用 40 克组成为 60 摩尔%甲基戊酸酯/40 摩尔%丁酸酯的聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)共聚物
5 (PHBMV(40:60))代替 PHBMV(95:5)。

实施例 16

可堆肥的膜塑制品

通过使用 Mini Max Molder 型 CS-183(Custom Scientific instruments, 美国新泽西)得到注射膜塑制品。转动体(rotor)和分层杯(strator cup)被保持在
10 高于聚羟基烷酸酯熔融温度 20°C 以上。把约 0.5 克 PHBMV(95:5)加到分层杯中，熔融 3 分钟。熔融的共聚物通过升高和降低旋转体尖端达 5 次作经向混合。哑铃状的钢模子用硅氧烷脱模剂稍作涂复。将模子放在 Mini Max Molder 的模子支撑轮上，通过转动体尖端的作用将熔融的聚合物注入模子。共聚物被平挤成哑铃形
15 状片，厚 0.03 英寸，长 1 英寸，片中间宽 0.125 英寸，末端宽 0.25 英寸。这些模压部件合适进行力学试验。

实施例 17

可堆肥的无纺布物

20 将组成为 2 摩尔%甲基戊酸酯/98 摩尔%丁酸酯的聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基-4-甲基戊酸酯)共聚物(PHBMV)引入单螺杆挤出机(Rheomix 型 202, 美国新泽西)，螺杆直径为 0.75 英寸，长与直径比为 20:1，压缩比为 3:1 的等斜度锥形螺杆。挤出机圆筒的两个加热区温度都在 PHBMV 熔融温度以上 25°C。挤出机装有含 5 个直径 500mm 的喷孔。将模头保持在 PHBMV 熔融温度以上 20°C，聚合物在挤
25 出机里熔融，压泵到挤出机的另一端。螺杆每分钟转速保持在 30rpm。聚合物压过模头，让熔融挤出的纤维通过高速空气流区域，使聚合物纤维伸长并变细到孔直径的 1/5(约 100mm)。纤维收集在纸板垫上。垫子运动的方式要使纤维均匀地复盖在 10cm×10cm 面积。继续收集垫子上的纤维，直至有约 0.5cm 厚的纤维。得到的纤维长度分布很宽，最高达数英寸。大多数(50%以上)的纤维长度的范围
30 是 0.5-6 英寸。垫子然后被转移到 Carver 压机中(Fred \S. Carver Inc., 美国 WI)，在 1000 磅力、比 PHBMV 熔融温度低 5°C 的温度下压 10 分钟。所得的无纺片

从压制机上取出。

实施例 18

可堆肥的弹性体

- 5 在比 PHBMV 熔融温度高 20°C 的温度下，通过熔融 Teflon 片之间的材料来制备 PHBMV (70:30) 膜。将片材上的压力调节到得到约 0.5mm 厚度膜的压力。然后通过把膜放在大的铝板 (5kg) 之间的模子上，冷却到室温。让膜老化 2 天，然后切割成 10cm 长、1cm 宽的带。然后将带放在 Instron 通用测试机上 (型号 1122，美国马里兰)，以 1 英寸/分钟速率拉伸，以得到 300% 原始长度的拉伸。使膜继续
- 10 伸长两天以进一步形成结晶。从 Instron 上除去带，材料回到其开始的长度 (Instron 试验后的长度)。

实施例 19

可堆肥的粘合剂

- 15 在下列方式中 PHBMV (50:50) 可用作热熔粘合剂。将约 1 克 PHBMV (50:50) 放在两个聚合物膜之间，如聚(乙烯醇) (PVA) 或聚(3-羟基丁酸酯) (PHB) 或熔融温度至少比 PHBMV (50:50) 熔融温度高 10°C 的任何其他的 PHA。将膜/粘合剂一起放在 Carver 压机 (Fred S. Carver Inc., 美国 WI) 上，然后在比 PHB: MV (50:50) 熔融温度高 5°C 下压制。在 2000 磅力下压制 30 分钟后，去除压力，让粘合的膜组件
- 20 冷却到室温。

上述所有的公开物都并入本文供参考。

应当明白，本文揭示的实施例和实施方案仅供阐述用，本技术领域人员可对其做出各种改变，但它们都包括在本申请的精神和范围里和权利要求书的范围里。