



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104837923 A

(43) 申请公布日 2015.08.12

(21) 申请号 201380059550.4

(22) 申请日 2013.11.08

(30) 优先权数据

12192804.8 2012.11.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/073341 2013.11.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/075998 DE 2014.05.22

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 杨昕 J·奥弗曼 C·辛克尔

J·洛曼 R·卢斯 G·斯库平

A·金可 L·伯尔格尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08L 67/00(2006.01)

C08G 63/00(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

生物可降解的聚酯混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种生物可降解的聚酯混合物，包含：i) 45至95重量%的聚酯I，基于组分i和ii的总重量计，所述聚酯I由以下物质合成：a-1) 40至70重量%的脂族C₉-C₁₈二羧酸或C₉-C₁₈二羧酸衍生物，基于组分a和b的总重量计；b-1) 30至60重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物，基于组分a和b的总重量计；c-1) 98至100重量%的C₃-C₆二醇，基于组分a和b的总重量计；d-1) 0至2重量%的至少三元醇，基于组分a和b的总重量计；e-1) 0至2重量%的扩链剂，基于组分a至e的总重量计；以及ii) 5至55重量%的聚酯II，基于组分i和ii的总重量计，所述聚酯II由以下物质合成：a-2) 40至70重量%的脂族C₄-C₆二羧酸或C₄-C₆二羧酸衍生物，基于组分a和b的总重量计；b-2) 30至60重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物，基于组分a和b的总重量计；c-2) 98至100重量%的C₃-C₆二醇，基于组分a和b的总重量计；d-2) 0至2重量%的至少三元醇，基于组分a和b的总重量计；e-2) 0至2重量%的扩链剂，基于组分a至e的总重量计；10至25重量%的碳酸钙，基于聚合物混合物i至iv的总重量计；以及3至15重量%的滑石，基于聚合物混合物i至iv的总重量计。

1. 一种生物可降解的聚酯混合物,其包含:

i) 45 至 95 重量%的聚酯 I, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 I 由以下物质组成:

a-1) 40 至 70mol%的脂族 C_9-C_{18} 二羧酸或 C_9-C_{18} 二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 计;

b-1) 30 至 60mol%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 计;

c-1) 98 至 100mol%的 C_3-C_6 二醇, 基于组分 a 和 b 计;

d-1) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

e-1) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

ii) 5 至 55 重量%的聚酯 II, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 II 由以下物质组成:

a-2) 40 至 70mol%的脂族 C_4-C_6 二羧酸或 C_4-C_6 二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 计;

b-2) 30 至 60mol%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 计;

c-2) 98 至 100mol%的 C_3-C_6 二醇, 基于组分 a 和 b 计;

d-2) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

e-2) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

iii) 10 至 25 重量%的碳酸钙, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计; 以及

iv) 3 至 15 重量%的滑石, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计。

2. 权利要求 1 的生物可降解的聚酯混合物, 其中聚酯 I 的所述二酸组分 a-1 为癸二酸或癸二酸衍生物。

3. 权利要求 1 或 2 的生物可降解的聚酯混合物, 其中聚酯 II 的所述二酸组分 a-2 为己二酸或己二酸衍生物。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的生物可降解的聚酯混合物, 其包含额外的 0 至 50 重量%的一种或多种选自下列的聚合物 v): 聚乳酸、聚己内酯、聚羟基链烷酸酯、淀粉或由脂族二羧酸和脂族二羟基化合物制得的聚酯, 基于聚合物混合物的总重量计。

5. 权利要求 4 的生物可降解的聚酯混合物, 使用 5 至 45 重量%的聚己内酯 (PCL)、或 5 至 45 重量%的选自下列的脂族聚酯: 聚琥珀酸丁二醇酯 (PBS)、聚己二酸丁二醇酯 (PBA)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯 (PBSA)、聚琥珀酸癸二酸丁二醇酯 (PBSSe)、聚癸二酸丁二醇酯 (PBSe)、聚琥珀酸乙二醇酯 (PES) 和聚己内酯 (PCL), 基于聚合物混合物的总重量计。

6. 权利要求 4 的生物可降解的聚酯混合物, 使用 5 至 45 重量%的淀粉和 / 或聚羟基链烷酸酯, 基于聚合物混合物的总重量计。

7. 权利要求 4 的生物可降解的聚酯混合物, 使用 5 至 25 重量%的聚乳酸, 基于聚合物混合物的总重量计。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的生物可降解的聚酯混合物, 使用 0.1 至 1.5 重量%的一种或多种稳定剂、成核剂、滑动剂和脱模剂、表面活性剂、蜡、抗静电剂、防雾剂、染料、颜料、UV 吸收剂、UV 稳定剂或其他塑料添加剂, 基于聚合物混合物的总重量计。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的聚酯混合物在制造购物袋、堆肥袋或生物垃圾箱的内衬中的用途。

10. 权利要求 1 至 8 中任一项的聚酯混合物在制造农用产品中的用途, 所述农用产品选自地膜、覆盖膜、用于土壤通气的珠粒泡沫、筒仓膜、切膜带、织造物、非织造物、夹子、纺织

品、线、渔网、二次包装、重型袋、花盆。

生物可降解的聚酯混合物

[0001] 本发明涉及一种生物可降解的聚酯混合物,其包含:

[0002] i) 45 至 95 重量%的聚酯 I, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 I 由以下物质组成:

[0003] a-1) 40 至 70 重量%的脂族 C₉-C₁₈二羧酸或 C₉-C₁₈二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0004] b-1) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0005] c-1) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0006] d-1) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0007] e-1) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

[0008] ii) 5 至 55 重量%的聚酯 II, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 II 由以下物质组成:

[0009] a-2) 40 至 70 重量%的脂族 C₄-C₆二羧酸或 C₄-C₆二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0010] b-2) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0011] c-2) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0012] d-2) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0013] e-2) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

[0014] iii) 10 至 25 重量%的碳酸钙, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计; 以及

[0015] iv) 3 至 15 重量%的滑石, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计。

[0016] 本发明还涉及这些聚酯混合物的用途。

[0017] 生物可降解的聚酯, 如聚(己二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT) 例如已知于 WO-A 96/015173。WO-A 2010/034710 记载了聚酯, 如聚(癸二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBSeT)。

[0018] 在这些参考文献中, 生物可降解性是指在 DIN EN 13432 意义内的可堆肥性 (compostability)。堆肥化 (composting) 在此意义上涉及工业堆肥且应理解为意指当一种材料在微生物存在下在一定的温度、氧气和湿度条件下暴露一定时间时, 其超过 90% 的量降解为水、二氧化碳和生物质。

[0019] 国内园林堆肥化通常涉及较低的温度, 因此园林废弃物的腐烂明显需要较长的时间, 并且相应地, 所测试的塑料的降解率明显较低。ISO20200 (2004) 为国内园林堆肥化的国际标准化测试。

[0020] 开发 DIN EN ISO 17556 来测定土壤中的最终需氧生物降解性。在土壤中的最终降解对农业领域 (agrisector) 的塑料应用是特别重要的, 例如地膜 (mulch film)、覆盖膜、筒仓膜 (silo film)、切膜带、织造物、非织造物、夹子、纺织品、线、渔网、二次包装、重型袋和花盆。土壤通气性的泡沫应用也必须加以考虑。文献中所记载的聚酯的土壤降解性能并

不总是达到标准。

[0021] 因此,本发明的目的是提供满足现有技术状况的挤出和注塑成型应用的材料条件、同时还具有良好的土壤降解性的聚合物。

[0022] 已发现该目的通过上述生物可降解的聚酯混合物来实现,其包含

[0023] i) 45 至 95 重量%的聚酯 I, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 I 由以下物质组成:

[0024] a-1) 40 至 70 重量%的脂族 C₉-C₁₈二羧酸或 C₉-C₁₈二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0025] b-1) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0026] c-1) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0027] d-1) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0028] e-1) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

[0029] ii) 5 至 55 重量%的聚酯 II, 基于组分 i 和 ii 的总重量计, 所述聚酯 II 由以下物质组成:

[0030] a-2) 40 至 70 重量%的脂族 C₄-C₆二羧酸或二羧酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0031] b-2) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0032] c-2) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0033] d-2) 0 至 2 重量%的至少三元醇, 基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0034] e-2) 0 至 2 重量%的扩链剂, 基于组分 a 至 e 的总重量计;

[0035] iii) 10 至 25 重量%的碳酸钙, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计; 以及

[0036] iv) 3 至 15 重量%的滑石, 基于聚合物混合物 i 至 iv 的总重量计。

[0037] 聚酯的生物可降解的薄膜可例如用作地膜。该膜的决定性要求不仅是舌形撕裂强度还有在阳光下的稳定性——特别是在透明地膜的情况下。染成黑色(用炭黑)的地膜已具有紫外吸收作用, 同时还吸收热辐射, 这意味着更少的热量穿透至土壤, 并且产量提高作用——至少在特定的作物如瓜类和玉米上可实现——相应地更高。

[0038] WO 2009/071475 公开了例如基于聚乙烯的地膜, 其包含羟苯基三嗪作为稳定剂。聚酯的生物可降解的薄膜并没有明确地记载于 WO 2009/071475 中。基于生物可降解的聚酯(其由脂族和/或芳族二羧酸和脂族二羟基化合物组成)的生物可降解的透明地膜的使用寿命根据壁厚通常太短: 只有 2 周。光稳定剂——如 UV 吸收剂和 HALS 稳定剂或其组合——通常被推荐用于地膜的 UV 稳定。UV 吸收剂的作用机理是将光的紫外部分从光中滤出, 因此被吸收的光能转变为热能。HALS 稳定剂的作用机理是抑制聚合物中的光氧化产生裂解产物的反应。当结合所述活性成分时, 获得协同效应, 从而抑制两种不同作用机理的降解。对于 **ecoflex**[®] 部分芳族聚酯 (partly aromatic polyester) (BASF SE) 的研究发现: 羟苯基三嗪系 UV 吸收剂(如 **Tinuvin**[®] 1577)——单独使用或与 HALS 稳定剂(如 **Tinuvin**[®] 111) 结合使用——或二苯甲酮系 UV 吸收剂(如 **Uvinul**[®] 3008) 确实提供一

定的稳定作用,但这种稳定作用对于透明地膜明显不足,特别是在壁厚低时。

[0039] 这些地膜的舌形撕裂强度也是不令人满意的,特别是薄地膜(小于 30 微米)。

[0040] 因此,本发明的另一目的是提供生物可降解的、优选透明的地膜,其在田地中(在地上)具有更长的使用寿命、更高的舌形撕裂强度且同时在土壤中(在地下)最终降解。

[0041] 已发现该目的通过一种聚酯混合物来实现,该聚酯混合物,除了本发明的组分 i 至 iv 外,还包含 UV 吸收剂 2-(4,6-双-联苯-4-基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(2-乙基-(正)-己氧基)苯酚,且该聚酯混合物对于农业应用特别有用。

[0042] 现将更具体地描述本发明。

[0043] 原则上,使用作为组分 i 的任意聚酯 I 和作为组分 ii 的任意聚酯 II(基于脂族和芳族二羧酸和脂族二羟基化合物,且已知为部分芳族聚酯)可获得本发明的生物可降解的聚酯混合物。这些聚酯的共同特征为它们在 DIN EN 13432 意义内是生物可降解的。聚酯 I 和 II 的本质区别为脂族二羧酸 a 的链长。

[0044] 就本发明而言,部分芳族聚酯(组分 i 和 ii)还包括包含小部分诸如聚醚酯、聚酯酰胺、聚醚酯酰胺或聚酯尿烷(polyesterurethane)等子结构的聚酯衍生物。合适的部分芳族聚酯包括直链聚酯(WO 92/09654)。优选支链和/或扩链的部分芳族聚酯。支链的部分芳族聚酯已知于上述参考文献、WO 96/15173 至 15176、21689 至 21692、25446、25448 或 WO 98/12242,其在此通过引用的方式明确地纳入本说明书中。不同的部分芳族聚酯的混合物也是有用的。最近令人关注的进展都是基于可再生的原料(参见 WO-A 2006/097353、WO-A 2006/097354 和 WO-A 2010/034710)。

[0045] 本发明的聚酯 I 和 II 优选通过 WO 2009/127556 中记载的方法获得。在该文中记载的方法是合适的,原因在于温和的操作方法提供了高粘度和低酸值相结合的聚酯。低酸值是与二异氰酸酯高效反应的前提,因此可以以简单且系统的方式获得本发明的低 MVR 值。熔体体积流动速率(MVR,190℃,2.16kg 重量,根据 EN ISO 1133)为 0.5 至 6.0cm³/10min,特别为 0.8 至 5cm³/10min 的聚酯在制造舌形撕裂强度和耐穿透性相结合的非常薄的膜中特别有用。

[0046] 现将更具体地阐述记载于 WO 2009/127556 中的连续方法。例如,将 1,4-丁二醇、癸二酸、对苯二甲酸和任选地其他共聚单体的混合物(但无催化剂)混合以形成糊,或者将所述二羧酸和二羟基化合物以及任选地其他共聚单体的液体酯(但无催化剂)进料至反应器,并且

[0047] 1. 在第一步中,该混合物用全部或部分的催化剂连续进行酯化或酯交换;

[0048] 2. 在第二步中,按照 1.) 所获得的酯化/酯交换产物(视需要与剩余的催化剂一起)连续预缩合——优选在塔式反应器中进行,其中产品流并流通过降膜级联,并且从反应混合物中原位除去反应蒸气——至 DIN53728 粘度值为 20 至 60mL/g;

[0049] 3. 在第三步中,由 2.) 获得的产物连续缩聚——优选在笼式反应器中进行——至 DIN 53728 粘度值为 70 至 130mL/g;并且

[0050] 4. 在第四步中,由 3.) 获得的产物与扩链剂在挤出机、List 反应器或静态混合器中连续进行加聚反应,直至 DIN 53728 粘度值为 160 至 250mL/g。

[0051] 记载于 WO 2009/127556 中的连续方法提供 DIN EN 12634 酸值低于 1.0mg KOH/g、粘度值高于 130mL/g 且 ISO 1133MVR(190℃,2.16kg 重量)不超过 6cm³/10min 的脂族-芳

族聚酯。

[0052] 聚酯 I 优选具有以下组成：

[0053] a-1) 40 至 70 重量%的脂族 C₉-C₁₈二羧酸或 C₉-C₁₈二羧酸衍生物，基于组分 a 和 b 的总重量计；

[0054] b-1) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物，基于组分 a 和 b 的总重量计；

[0055] c-1) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇，基于组分 a 和 b 的总重量计；

[0056] d-1) 0 至 2 重量%的至少三元醇，基于组分 a 和 b 的总重量计；

[0057] e-1) 0 至 2 重量%的扩链剂，基于组分 a 至 e 的总重量计；

[0058] C₉-C₁₈二羧酸（组分 a-1）优选为壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、1, 18-C₁₈-二羧酸或相应的二羧酸衍生物。癸二酸及其衍生物特别适合作为组分 a-1。目前上述二羧酸来自可再生原料。

[0059] 脂族二羧酸 (a) 和对苯二甲酸 (b) 既可以游离酸又可以成酯衍生物的形式使用。有用的成酯衍生物特别地包括二 (C₁-C₆烷基) 酯，如二甲基酯、二乙基酯、二正丙基酯、二异丙基酯、二正丁基酯、二异丁基酯、二叔丁基酯、二正戊基酯、二异戊基酯或二正己基酯。还可使用二羧酸的酸酐。

[0060] 二羧酸或其成酯衍生物可以单独使用或以混合物的形式使用。

[0061] 通常，在聚合反应开始时，根据二酸 (a 和 b) 调整二醇 (c) 的量，使得二醇与二酸的比在 1.0:1 至 2.5:1 的范围内，且优选在 1.3:1 至 2.2:1 的范围内。在聚合反应期间，取出过量的二醇，因此在聚合反应结束时形成近似的等摩尔比值。“近似的等摩尔”意指二醇 / 二酸的比值在 0.98:1 至 1.0:1 的范围内。

[0062] 有用的至少三元醇 (d) 包括，例如，1, 1, 1-三羟甲基丙烷、1, 1, 1-三羟甲基乙烷、季戊四醇、聚醚三元醇，特别是丙三醇。组分 d 可用于构成具有结构粘度的生物可降解的聚酯 i。熔体流变性能提高，原因在于生物可降解的聚酯变得更容易加工，例如通过熔体固化更容易拉制成自支撑薄膜 / 片材。

[0063] 扩链剂 e 为多官能的且特别是双官能的异氰酸酯、异氰脲酸酯、唑啉、羧酸酐或环氧化物。

[0064] 术语“环氧化物”应被理解为特别意指含环氧基的基于苯乙烯、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的共聚物。带有环氧基的单元优选为 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯。发现甲基丙烯酸缩水甘油酯含量大于 20 重量%，更优选大于 30 重量%且甚至更优选大于 50 重量%的共聚物特别有利。在这些聚合物中，环氧当量 (EEW) 优选在 150 至 3000g/当量范围内，且更优选在 200 至 500g/当量范围内。聚合物的重均分子量 M_w 优选在 2000 至 25000 范围内，且特别地在 3000 至 8000 范围内。聚合物的数均分子量 M_n 优选在 400 至 6000 范围内，且特别地在 1000 至 4000 范围内。多分散性 (Q) 通常在 1.5 和 5 之间。上述类型的含环氧基的共聚物是市售的，例如购自 BASF Resins B. V.，商标为 **Joncryl[®]** ADR。 **Joncryl[®]** ADR 4368 特别适合作为扩链剂。

[0065] 有用的双官能扩链剂 e 包括以下化合物：

[0066] 芳族二异氰酸酯特别地包括甲代亚苯基 2, 4-二异氰酸酯、甲代亚苯基 2, 6-二异氰酸酯、2, 2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷

二异氰酸酯、亚萘基 1,5-二异氰酸酯或亚二甲苯基二异氰酸酯。其中,特别优选 2,2'-、2,4'-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。通常,后面的二异氰酸酯作为混合物使用。二异氰酸酯还可包含少量的、例如至多 5 重量%的 urethane 基团(例如用于封端异氰酸酯基团),基于总重量计。

[0067] 在本文中,术语“脂族二异氰酸酯”特别是指具有 2 至 20 个碳原子、优选 3 至 12 个碳原子的直链或支链的亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯,例如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基双(4-异氰酸根合环己烷)。特别优选的脂族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯,且特别地为 1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

[0068] 优选的异氰脲酸酯包括衍生自具有 2 至 20 个碳原子、优选 3 至 12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯的脂族异氰脲酸酯,例如衍生自异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基双(4-异氰酸根合环己烷)。本文中的亚烷基二异氰酸酯可为直链或支链的。特别优选基于 n-六亚甲基二异氰酸酯(n-hexamethylene diisocyanate)的异氰脲酸酯,例如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的环状三聚体、五聚体或更高级的低聚体。

[0069] 通常可通过 Angew. Chem. Int. Ed., 第 11 卷(1972),第 287-288 页中记载的方法获得 2,2'-二唑啉。特别优选的二唑啉为 R¹为单键、(CH₂)_z亚烷基(其中 z = 2,3 或 4,如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基)或亚苯基的那些。特别优选的二唑啉为 2,2'-二(2-唑啉)、二(2-唑啉基)甲烷、1,2-二(2-唑啉基)乙烷、1,3-二(2-唑啉基)丙烷或 1,4-二(2-唑啉基)丁烷,特别为 1,4-二(2-唑啉基)苯、1,2-二(2-唑啉基)苯或 1,3-二(2-唑啉基)苯。

[0070] 聚酯 I 的数均分子量(Mn)通常在 5000 至 100000 范围内,特别是在 10000 至 75000g/mol 范围内,优选在 15000 至 50000g/mol 范围内,它们的重均分子量(Mw)通常在 30000 至 300000 范围内,优选在 60000 至 200000g/mol 范围内,且其 Mw/Mn 比值通常在 1 至 6 范围内,优选在 2 至 4 范围内。粘度值在 30 和 450g/mL 之间且优选在 50 至 400g/mL 范围内(在重量比为 50:50 的邻二氯苯/苯酚中测定)。熔点在 85 至 150°C 范围内且优选在 95 至 140°C 范围内。

[0071] 聚酯 I 通常具有 0.5 至 10.0cm³/10min,优选 0.8 至 5cm³/10min 的熔体体积流动速率(MVR,190°C,2.16kg 重量,根据 EN ISO 1133)。

[0072] 聚酯 II 具有以下组成:

[0073] a-2) 40 至 70 重量%的脂族 C₄-C₆-二羧酸或 C₄-C₆-二羧酸衍生物,基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0074] b-2) 30 至 60 重量%的对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物,基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0075] c-2) 98 至 100 重量%的 C₃-C₆二醇,基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0076] d-2) 0 至 2 重量%的至少三元醇,基于组分 a 和 b 的总重量计;

[0077] e-2) 0 至 2 重量%的扩链剂,基于组分 a 至 e 的总重量计;

[0078] 聚酯 II 和聚酯 I 的本质区别为二羧酸(组分 a)的链长。二羧酸组分 a-2 具有的链长比二羧酸组分 a-1 短。C₄-C₆二羧酸是指琥珀酸、戊二酸,以及特别优选己二酸。目前琥珀酸和己二酸这些二羧酸可由可再生原料获得。剩余的聚酯 II 的定义 b-2、c-2、d-2 和 e-2 对应于上文所给出的聚酯 I 的定义 b-1、c-1、d-1 和 e-1。

[0079] 聚酯 II 例如通过上文所述的方法获得。任选地,使用较少的或不使用扩链剂 e 可得到聚酯 II。在已知于 WO 2009/127556 的上述方法中还可建立较温和的反应条件或较短的反应时间,从而可实现例如 0.5 至 10.0cm³/10min 的熔体体积流动速率 (MVR, 190℃, 2.16kg 重量, 根据 EN ISO 1133)。

[0080] 部分芳族聚酯 II 更特别地为聚(己二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBAT)。市售的 PBAT 产品如 **ecoflex**[®] F (BASF SE) 和 **Eastar**[®] Bio、**Origo-Bi**[®] (Novamont) 为优选的聚酯 II。

[0081] 特别地,当聚酯 I 在本发明的聚酯混合物中形成连续相或共连续相,和 / 或聚酯 I 与聚酯 II 的混合比如下时,可获得改进的在土壤中的生物可降解性。

[0082] 因此,优选包含 50 至 95 重量%,更优选 65 至 95 重量%且甚至更优选 70 至 90 重量%的聚酯 I (基于组分 i 和 ii 计) 和 5 至 50 重量%,更优选 5 至 35 重量%且甚至更优选 10 至 30 重量%的聚酯 II (基于组分 i 和 ii 计) 的聚酯混合物。

[0083] 在所述混合比情况下,本发明的聚合物混合物相比各单独的组分(即,聚酯 I 和聚酯 II) 显示改进的 DIN EN ISO 17556 土壤生物可降解性。

[0084] 通常,聚酯 I 比聚酯 II 具有更高的 DIN EN ISO 17566 土壤生物可降解性。令人惊讶地,包含 70-90 重量%的聚酯 i) (基于组分 i 和 ii 计) 和 10-30 重量% (基于组分 i 和 ii 计) 的本发明的聚合物混合物比聚酯 I 降解得更快。

[0085] 将聚酯 II 加入到本发明的混合物中还使得耐穿透性增加。该作用在使用了额外的 5 至 25 重量%的聚乳酸(基于聚合物混合物的总重量计) 的填充聚酯混合物中是特别明显的。对于聚合物混合物——其中含有熔体体积流动速率 (MVR, 190℃, 2.16kg 重量, 根据 EN ISO 1133) 为 0.5 至 2.0cm³/10min 的聚酯 I 和熔体体积流动速率 (MVR, 190℃, 2.16kg 重量, 根据 EN ISO 1133) 为 2.5 至 10.0cm³/10min 的聚酯 II 以及 10 至 35 重量%的填料如优选碳酸钙和滑石(基于聚合物混合物的总重量计)——可观察到优异的舌形撕裂强度和高耐穿透性。

[0086] 因此,聚酯混合物还可包含其他成分。包含所有其他成分的聚酯混合物在下文中称为聚合物混合物。

[0087] 碳酸钙的用量例如可为 10 至 25 重量%,优选 10 至 20 重量%且更优选 12 至 18 重量%,基于聚合物混合物的总重量计。购自 Omya 的碳酸钙被证明特别合适。碳酸钙的平均粒径通常在 0.5 至 10 微米,优选 1-5 微米且更优选在 1-2.5 微米范围内。

[0088] 滑石的用量例如可为 3 至 15 重量%,优选 3 至 10 重量%且更优选 5 至 8 重量%,基于聚合物混合物的总重量计。购自 Mondo Minerals 的滑石被发现特别适合。滑石的平均粒径通常为 0.5-10 微米,优选 1-8 微米且更优选 1-3 微米。

[0089] 除了碳酸钙和滑石填料外,还可存在其他矿物质:石墨、石膏、炭黑、氧化铁、氯化钙、高岭土、二氧化硅(石英)、碳酸钠、二氧化钛、硅酸盐、硅灰石、云母、蒙脱石、矿物纤维和天然纤维。

[0090] 天然纤维通常为纤维素纤维、洋麻纤维、大麻纤维、木屑或马铃薯皮。它们的用量优选为 1 至 20 重量%,基于聚合物混合物计。

[0091] 包括碳酸钙和滑石填料的矿物质还可以以纳米填料的形式使用。纳米填料特别地为细碎的片状硅酸盐,优选粘土矿物质且更优选含有粘土矿物质的蒙脱石,其表面被一种

或多种季铵盐和 / 或盐和 / 或铊盐改性。天然的蒙脱石和膨润土是优选的粘土矿物质。总之, 聚酯混合物可包括例如 10 至 35 重量%的填料, 基于聚合物混合物的总重量计。

[0092] 在一个优选的实施方案中, 聚酯混合物可具有加入其中的其他聚合物, 所述聚合物选自聚乳酸 (PLA)、聚己内酯 (PCL)、聚羟基链烷酸酯、淀粉或由脂族二羧酸和脂族二羟基化合物制得的聚酯。

[0093] 聚乳酸的添加量优选为 5 至 25 重量%且更优选为 6 至 12 重量%, 基于聚合物混合物的总重量计。

[0094] 优选使用具有以下特性的 PLA:

[0095] • 熔体体积流动速率 (MVR, 190 °C, 2.16kg 重量, 根据 EN ISO 1133) 为 0.5 至 30cm³/10min, 特别为 2 至 40cm³/10min;

[0096] • 熔点低于 240 °C;

[0097] • 玻璃化转变温度 (T_g) 高于 55 °C;

[0098] • 含水量低于 1000ppm;

[0099] • 残余 (丙交酯) 单体含量低于 0.3%;

[0100] • 分子量高于 80000 道尔顿。

[0101] 优选的聚乳酸的实例为 **Ingeo**[®] 8052D、6201D、6202D、6251D、3051D, 且特别为 **Ingeo**[®] 4020D、4032D 或 4043D 聚乳酸 (购自 NatureWorks)。

[0102] 以所述比例添加 PLA 进一步明显改善由聚合物混合物获得的聚酯膜的性能 (耐穿透性和舌形撕裂强度)。还可使用易流动的和更大粘性的 PLA 的混合物。

[0103] 还优选使用 5 至 45 重量%的脂族聚酯, 基于聚合物混合物的总重量计。

[0104] 术语“脂族聚酯”还应理解为由脂族二醇和脂族二羧酸形成的聚酯, 如聚琥珀酸丁二醇酯 (PBS)、聚己二酸丁二醇酯 (PBA)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯 (polybutylene succinate adipate, PBSA)、聚琥珀酸癸二酸丁二醇酯 (polybutylene succinate sebacate, PBSSe)、聚癸二酸丁二醇酯 (PBSe)、或对应的具有聚酯酰胺或聚酯尿烷子结构的聚酯。脂族聚酯例如由 Showa Highpolymers 公司和 Mitsubishi 公司分别以 Bionolle 和 GSP1a 的商品名销售。最新的进展记载于 WO-A2010/034711 中。

[0105] 当向聚酯膜中添加基于聚合物混合物的总重计 10 至 35 重量%的聚羟基链烷酸酯或淀粉时, 发现类似的作用。

[0106] 聚羟基链烷酸酯主要为聚 -4- 羟基丁酸酯和聚 -3- 羟基丁酸酯和上述聚羟基丁酸酯与 3- 羟基戊酸酯、3- 羟基己酸酯和 / 或 3- 羟基辛酸酯的共聚酯。聚 -3- 羟基丁酸酯例如以商品名 **Biocycle**[®] 购自 PHB Industrial 以及以商品名 **Enmat**[®] 购自 Tianan。聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -4- 羟基丁酸酯) 特别已知于 Metabolix。它们以商品名 **Mirel**[®] 出售。聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) 已知于 P&G 或 Kaneka。聚 (3- 羟基丁酸酯 - 共 -3- 羟基己酸酯) 通常具有 1 至 20 摩尔%, 优选 3 至 15 摩尔%的 3- 羟基己酸酯含量, 基于聚羟基链烷酸酯计。聚羟基链烷酸酯的分子量 M_w 通常在 100000 至 1000000 范围内, 且优选在 300000 至 600000 范围内。

[0107] 淀粉还应理解为直链淀粉; 热塑性的应理解为意指表面改性的 (参见 EP-A 937120、EP-A 947559、EP-A 965615) 或用增塑剂 (例如丙三醇、山梨糖醇或水) 热塑的 (参

见 EP-A 539 541、EP-A 575 349、EP-A652 910)。

[0108] 本发明的聚酯混合物还包括本领域技术人员已知的其他添加剂,例如在塑料技术中通常添加的材料,如稳定剂;成核剂;滑动剂(glide agent)和脱模剂,如硬脂酸盐(特别是硬脂酸钙);增塑剂,例如柠檬酸酯(特别是乙酰柠檬酸三丁酯)、甘油酯如三乙酰基丙三醇或乙二醇衍生物;表面活性剂,如聚山梨醇酯、棕榈酸酯或月桂酸酯;蜡,例如芥酸酰胺、硬脂酰胺、二十二酰胺、蜂蜡或蜂蜡酯;抗静电剂;UV吸收剂;UV稳定剂;防雾剂;或染料。所用添加剂的浓度为0至2重量%,特别为0.1至2重量%,基于本发明的聚酯混合物计。增塑剂可以以0.1至10重量%的量存在于本发明的聚酯混合物中。

[0109] 对于UV吸收剂而言,优选使用0.1至1.5重量%且更优选0.5至1.2重量%的2-(4,6-双-联苯-4-基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(2-乙基-(正)-己氧基)苯酚,基于聚合物混合物的总重量计。所述UV吸收剂vi的制备和特性已知于WO 2009/071475中。在此,WO 2009/071475通过引用的方式明确地纳入本文中。

[0110] 聚合物混合物,特别是含有聚乳酸的混合物,还可包含0至1重量%,优选0.01至0.8重量%且更优选0.05至0.5重量%的基于苯乙烯、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的含环氧基的共聚物,基于组分i至vi的总重量计。带有环氧基的单元优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。具有大于共聚物的20重量%,更优选大于30重量%且甚至更优选大于50重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯含量的共聚物特别有利。这些聚合物的环氧当量(EEW)优选在150至3000g/当量范围内,且更优选在200至500g/当量范围内。聚合物的重均分子量 M_w 优选在2000至25000范围内,且特别地在3000至8000范围内。聚合物的数均分子量 M_n 优选在400至6000范围内,且特别地在1000至4000范围内。多分散性(Q)通常在1.5和5之间。上述类型的含环氧基的共聚物是市售可得的,例如购自BASF Resins B.V.,商品名为 **Joncryl[®]** ADR。 **Joncryl[®]** ADR 4368特别合适。组分v特别地用在含PLA的聚酯混合物中。

[0111] 一个优选的实施方案涉及具有以下组成的生物可降解的聚酯混合物:

[0112] i)45至95重量%、优选50至95重量%、更优选65至95重量%且甚至更优选70至90重量%的聚酯I,基于组分i和ii计;

[0113] ii)5至55重量%、优选5至50重量%、更优选5至35重量%且甚至更优选10至30重量%的聚酯II,基于组分i和ii计;

[0114] iii)10至25重量%的碳酸钙,基于组分i至vi的总重量计;

[0115] iv)3至15重量%、优选3至10重量%的滑石,基于组分i至vi的总重量计;

[0116] v)0至50重量%、优选5至45重量%的一种或多种选自下列的聚合物:聚乳酸、聚己内酯、聚羟基链烷酸酯、淀粉或由脂族二羧酸和脂族二羟基化合物制得的聚酯,基于组分i至vi的总重量计;特别优选5至25重量%的聚乳酸,基于组分i至vi的总重量计;

[0117] vi)0至2重量%、优选0.1至1.5重量%的一种或多种稳定剂、成核剂、滑动剂和脱模剂、表面活性剂、蜡、抗静电剂、防雾剂、染料、颜料、UV吸收剂、UV稳定剂或其他塑料添加剂,基于组分i至vi的总重量计,特别优选UV-吸收剂2-(4,6-双-联苯-4-基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(2-乙基-(正)-己氧基)苯酚。

[0118] 就本发明而言,当聚合物混合物在2年内的生物降解百分率不低于90%(根据DIN EN ISO 17556)时,其满足“在土壤中生物可降解”的特征。此外,需要测定所用产

品的生态毒理学且需要符合重金属限制（参见 Vicotte 的“良好的生物可降解土壤 (ok biodegradable soil)”认证）。通过在呼吸器中测定所需的氧气或所产生的二氧化碳的量——绝对或相对于纤维素，可测定土壤中最终需氧生物降解率。

[0119] 生物可降解性的一般效果为聚酯或聚酯混合物在合理的且可证明的时间间隔内转变为二氧化碳、水和生物质。降解可以酶催化、水解、氧化方式和 / 或通过暴露于电磁辐射（例如 UV 辐射）而进行，且可主要由于暴露于微生物（如细菌、酵母、真菌和藻类）。

[0120] 在可堆肥性的意义上的生物可降解性是量化的，例如通过将聚酯与堆肥混合并将其储存一定时间。例如，根据 DIN EN 13432（参照 ISO14855），在堆肥化过程中，将无 CO₂ 的空气通过熟化的堆肥，且对熟化的堆肥进行限定的温度程序。在本文中，生物可降解性通过以下比率定义为生物降解百分率，即，来自样本的 CO₂ 净释放量（在减去无样本时堆肥释放的 CO₂ 量之后）与样本可释放 CO₂ 最大量（由样本的碳含量计算）之比。生物可降解的聚酯 / 聚酯混合物通常仅在几天的堆肥化之后即显示出明显的降解迹象，如真菌生长、裂化和穿孔。测定生物可降解性的其他方法例如记载于 ASTM D 5338 和 ASTM D 6400-4 中。

[0121] 在本文开头所述的生物可降解的聚酯混合物适合于制备网、织造物、管状膜、冷辊薄膜（其在进一步加工步骤中取向化或未取向化，以及金属化或未金属化）或 SiO_x 涂层。

[0122] 在本文开头所限定的包含组分 i) 至 vi) 的聚酯混合物特别地适用于管状膜和拉伸包装膜 (stretch wrapping film)。在本文中，可能的应用为底衬袋 (bottom gusset bag)、侧缝袋 (side seam bag)、抓孔式手提袋 (grip hole carrier bag)、收缩标签或背心式手提袋、内衬 (inliner)、重型袋、冷冻袋、堆肥袋、农用薄膜（地膜）、用于食品包装的薄膜袋、可剥离的封口膜（透明或不透明）、可焊接的封口膜（透明或不透明）、肠衣、沙拉膜；用于水果和蔬菜、肉和鱼的保鲜膜（拉伸包装膜）；用于包装托盘的拉伸包装膜、网罩膜 (film for nets)；用于零食、糖果棒和麦片条的包装膜；用于乳品包装（酸奶、奶油等）、水果和蔬菜的可剥离盖膜；用于熏腊肠和奶酪的半硬性包装。

[0123] 由包含组分 i 至 vi) 的聚酯混合物所挤压出的单层或多层管状膜、铸膜或挤压膜，与由不含组分 iii 至 v) 的混合物所挤压出的相应膜相比，具有明显更高的抗张强度（按照 EN ISO 6383-2:2004）。舌形撕裂强度是非常重要的产品性能，特别是在例如用于生物垃圾袋或薄壁手提袋（例如背心式手提袋、水果袋）的薄（管状）膜领域内。舌形撕裂强度对于农业领域的地膜也是非常重要的。

[0124] 包含组分 i 至 vi) 的聚酯混合物还适用于泡沫应用中，例如用于土壤通气、用于花盆或用于幼苗的容器。

[0125] 包含 UV 吸收剂 (vi) 2-(4,6-双-联苯-4-基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(2-乙基-(正)-己氧基)苯酚的聚酯膜更特别地用于户外应用（如建筑领域）中，特别地用于农用产品中。农用产品为地膜、覆盖膜、筒仓膜、切膜带、织造物、非织造物、夹子、纺织品、线、渔网、二次包装，例如用于泥炭、肥料、水泥、作物保护剂、种子的重型袋，或花盆。

[0126] 农用产品通常暴露于风和风化中，特别是阳光下。它们必须要稳定，以保证在田间具有规定的使用寿命。

[0127] 相关的性能测定：

[0128] 部分芳族聚酯的分子量 Mn 和 Mw 按照 DIN 55672-1 测定，使用六氟异丙醇 (HFIP)+0.05 重量%的三氟乙酸钾进行洗脱。用窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯标准物进行校

准。根据 DIN 53728Part 3, January 3, 1985 毛细管粘度法来测定粘度值。使用 M-II 型 Ubbelohde 微粘度仪。所用的溶剂为重量比为 50/50 的苯酚 / 邻二氯苯。

[0129] EN ISO 1133 中描述的方法用于测定 MVR (涉及 EN ISO 1133 (190°C, 2.16kg 重量) 实施的必要信息 / 差异)。

[0130] 按照 EN ISO 6383-2:2004, 使用 ProTear 仪器, 在恒定半径 (43mm 撕裂长度) 的试样上进行 Elmendorf 测试, 以测定舌形撕裂强度。

[0131] 在 ISO 527-3 拉伸试验中, 测定厚度为约 30 μm 的吹塑薄膜的弹性模量和断裂伸长率。

[0132] 将 ASTM D 1709 落镖 (dart drop) 测试方法 A 应用于 30 μm 厚的膜上来测定镖落至膜上并通过膜所需的最大能量。该能量以镖的重量 (以 g 为单位) 表示, 所述镖从一定高度落至膜上并导致 50% 的破损 (参见 ASTM 附录)。

[0133] 按照 DIN EN ISO 17556 (2012 年 12 月 01 日) 测定生物可降解的聚酯混合物和比较混合物的降解速率:

[0134] 在需氧生物降解过程中, 底物通过微生物活性转化为二氧化碳、水和生物质。本文中所述的测试方法允许定量追踪土壤中的聚合物样品的生物降解。

[0135] 接种物 (inoculum) 由天然土壤的混合物在使用 2mm 的筛除去粗成分后组成。将接种物的含水量调整至土壤混合物最大持水量的 40-60%。pH 值在 6 和 8 之间, 更特别地为 7.2。将聚合物样品 (粉末) 直接与接种物 (1g 聚合物 / 500g 土壤) 混合并置于反应器中。反应器不仅包括盛有用于吸收所产生的二氧化碳的氢氧化钾溶液的容器, 还包括盛有用于防止土壤干燥的水的容器。密封反应器并在 25°C 下于黑暗中保存。通过滴定法测定所产生的二氧化碳的量。每次滴定后, 更换氢氧化钾溶液并将土壤混合, 且视需要将其润湿。由所产生的二氧化碳的量计算生物降解率。为此, 仅需要考虑背景排放 (不含聚合物样品的接种物所产生的二氧化碳: 空白试验) 以及需要了解聚合物样品的总有机碳 (TOC) 含量。

[0136] I. 所用材料:

[0137] i-1 聚 (癸二酸 - 共 - 对苯二甲酸丁二醇酯)

[0138] 首先将对苯二甲酸二甲酯 (70.11kg)、1,4-丁二醇 (90.00kg)、丙三醇 (242.00g)、原钛酸四丁酯 (TBOT) (260.00g) 和癸二酸 (82.35kg) 装入到 250L 罐中且用氮气吹扫该装置。蒸馏出甲醇直至 200°C 的内部温度。在冷却至约 160°C 后, 在直至 250°C 的内部温度下真空 (<5mbar) 浓缩该混合物。达到所需粘度后, 冷却至室温。预聚酯具有 80mL/g 的粘度值。

[0139] 在具有 Rheomix 600 附件的 Rheocord 9000Haake 捏合机上进行扩链。在 220°C 下熔化预聚酯并将该熔化物与逐滴添加的 0.9 重量% (基于聚酯 I 计) 的 HDI (六亚甲基二异氰酸酯) 混合。通过观察转矩来追踪反应过程。达到最大转矩后冷却反应混合物, 移出扩链后的生物可降解的聚酯并表征, 聚酯 i-1 具有 1.0cm³/10min 的 MVR。

[0140] i-2 聚 (癸二酸 - 共 - 对苯二甲酸丁二醇酯)

[0141] 以类似于实施例 1 的方式制备预聚酯, 并将其与 0.3 重量% 的 HDI (六亚甲基二异氰酸酯) 混合。聚酯 i-2 具有 4.6cm³/10min 的 MVR。

[0142] ii-1 聚 (己二酸 - 共 - 对苯二甲酸丁二醇酯)

[0143] 为制备聚酯 ii-1, 将 87.3kg 对苯二甲酸二甲酯、80.3kg 己二酸、117kg 1,4-丁二

醇和 0.2kg 丙三醇与 0.028kg 原钛酸四丁酯 (TBOT) 混合,醇组分和酸组分之间的摩尔比为 1.30。将该反应混合物加热至 180℃ 的温度并在该温度下反应 6h。然后将温度升至 240℃,并通过真空蒸馏 3h 除去过量的二羟基化合物。接着在 240℃ 下在 1h 内逐步计量加入 0.9kg 六亚甲基二异氰酸酯。

[0144] 由此得到的聚酯 ii-1 具有 119℃ 的熔点和 3.1cm³/10min 的 MVR。

[0145] iii-1) 购自 OMYA 的“Omyafilm 7640M”类型的碳酸钙

[0146] iv-1) 购自 Mondo Minerals 的“Microtalk IT extra”类型的滑石

[0147] v-1) 购自 Natureworks LLC 的聚乳酸 (PLA) **Ingeo®** 4043D

[0148] v-2) 购自 Natureworks LLC 的聚乳酸 (PLA) **Ingeo®** 8052D

[0149] vi-1)Batch A:聚酯 ii-1 中 20 重量%的 Joncryl ADR 4368 母料(制备方法参见 EP-A 1838784)

[0150] II. 混合

[0151] 将实施例 1 至 4 和比较实施例 V1 至 V3a 的聚合物混合物以表 1 和表 2 所示的数量比进行混合,并在具有 L/D 44 和 11 个区的 Coperion ZSK40 MC 挤出机中混合。机筒温度在 180 和 210℃ 之间且融化温度在 240 和 270℃ 之间。组分 i-1、ii-1、v-1 和 vi-1 冷进料至区 1,组分 iii-1 侧进料至区 8 且组分 iv-1 侧进料至区 5。根据化合物,适当地优化螺杆速度、通过量以及所有其他的工艺参数。

[0152] III. 薄膜制备:

[0153] 吹塑薄膜生产线

[0154] 使用具有 30mm 螺杆且配有平滑进料区和三段式螺杆的 25D 长度挤出机操作管状薄膜生产线。使用约 10-15kg/h 的水以最大通过量冷却进料区。选择区温,使得融化温度在 170 和 190℃ 之间。模具温度在 160-180℃ 范围内。模具直径为 80mm,模具宽度为 0.8mm。3.5:1 的吹胀比得到平折宽度为约 440mm 的管状薄膜。

[0155] IV. 结果

[0156] 表 1:厚度为 30 μm 的薄膜的舌形撕裂强度和落镖

[0157]

实施例	1	2	3	4	V1	V2	V3
i-1 [重量%]	64.35	57.2	52.5	41.5	28.6	-	
i-2 [重量%]	-	-	-	-	-		71.5
ii-1 [重量%]	7.15	14.3	19	30	42.9	71.5	-
ii-1 比例*	10	20	26,6	42	60	100	0
iii-1 [重量%]	14	14	14	14	14	14	14
iv-1 [重量%]	6	6	6	6	6	6	6
v-1 [重量%]	8	8	8	8	8	8	8
vi-1 [重量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
薄膜厚度 [μm]	30	30	30	30	30	30	30
在 800 g 下的舌形 撕裂强度 (纵向) [mN]	6052	5815	5948	4585	3321	1743	4154
在 800 g 下的舌形 撕裂强度 (横向) [mN]	4772	3499	3615	2680	1660	1933	5937
落镖方法 A [g]	172.5	194.3	184.5	189.0	208.5	304.5	153.0

[0158] * 组分 ii-1 的比例为基于组分 i 和 ii 的总重量的比例

[0159] 该测试显示填充聚酯 II (参见 V2) 具有非常好的耐穿透性 (落镖), 而填充聚酯 I (参见 V3) 具有非常好的舌形撕裂强度。本发明的聚酯混合物 (参见实施例 1 至 4) 同时具有非常好的舌形撕裂强度和良好的耐穿透性 (落镖)。

[0160] 表 2: 根据 DIN EN ISO 17556, 由所产生的二氧化碳测定的磨成粉的聚合物粉末的土壤降解

[0161]

实施例	3	V3-a	纤维素 (参照)
i-1 [重量%]	52.5	71.5	
i-2 [重量%]	-	-	
ii-1 [重量%]	19	-	
ii-1 比例*	26.6	0	
iii-1 [重量%]	14	14	
iv-1 [重量%]	6	6	
v-1 [重量%]	8	8	
vi-1 [重量%]	0.5	0.5	
粒径 < 100 μm			
180 天后的降解	58.30%	45.50%	86.2%

[0162] * 组分 ii-1 的比例为基于组分 i 和 ii 的总重量的比例

[0163] 聚酯 I 比聚酯 II 具有更快的土壤可降解性。更令人惊讶的是：相比于聚酯 I，聚酯 I 和聚酯 II 的本发明混合物甚至明显更快地在土壤中降解，且因此本发明混合物具有优于两个单独组分中的任一个的土壤可降解性。