



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484521 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780025171. 8

(22) 申请日 2007. 04. 26

(30) 优先权数据

787CHE2006 2006. 05. 01 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IN2007/000165 2007. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02007/125546 EN 2007. 11. 08

(73) 专利权人 BNT 福思生物降解聚合物有限公司

地址 印度钦奈

(72) 发明人 苏普瑞蒂·苏马纳姆

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 梁兴龙 王维玉

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 25/00 (2006. 01)

C08L 27/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1241595 A, 2000. 01. 19, 全文.

WO 9413737 A1, 1994. 06. 23, 全文.

审查员 王进锋

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于制备生物可降解塑料的新型生物可降解聚合物组合物以及所述组合物的制备方法

(57) 摘要

本申请公开的发明涉及一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解的加成聚合物组合物, 该加成聚合物组合物由 (i) 选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物; (ii) 纤维素; (iii) 酰胺; (iv) 选自蓝绿藻和/或酵母的营养物; 以及 (v) 水的混合物组成。该组合物可与原料聚合物混合获得母炼胶聚合物。所述母炼胶组合物可与原料聚合物混合, 其用于制备生物可降解的产品。

1. 一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解聚合物组合物,其由(i)选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物;(ii)纤维素;(iii)硝酸铵;(iv)选自琼脂和/或酵母的营养物;以及(v)水的混合物组成;

其中(i)所用的选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物的量为组合物重量的90-99%;(ii)所用的纤维素的量为组合物重量的0.35-3.50%;(iii)所用的硝酸铵的量为组合物重量的0.15-1.50%;(iv)所用的营养物的量为组合物重量的0.30-3.0%;以及(v)所用的水的量为组合物重量的0.20-2.0%。

2. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的聚合物是粉末或颗粒形式。

3. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的纤维素选自植物纤维素、棉籽提取物和植物纤维。

4. 如权利要求3所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的纤维素的量为组合物重量的1.55-2.80%。

5. 如权利要求4所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的纤维素的量为组合物重量的1.62-2.00%。

6. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的硝酸铵的量为组合物重量的0.45-1.20%。

7. 如权利要求6所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的硝酸铵的量为组合物重量的0.60-1.00%。

8. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用琼脂选自琼脂培养基、琼脂提取物、琼脂凝胶和琼脂蛋白。

9. 如权利要求8所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的琼脂的量为组合物重量的1.30-2.00%。

10. 如权利要求9所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的琼脂的量为组合物重量的1.45-1.50%。

11. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的酵母选自琼脂酵母培养基、酵母提取物、粉末化的干酵母和湿酵母、液体酵母以及酵母糖浆。

12. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所用的营养物是微生物营养培养基或转化酶。

13. 如权利要求1所述的新型生物可降解聚合物组合物,其中所述组合物含有硅胶,所述硅胶的量为组合物重量的0.15-0.18%。

14. 一种制备用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解聚合物组合物的方法,所述方法包括将(i)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物;(ii)纤维素;(iii)硝酸铵;(iv)琼脂和/或酵母;以及(v)水在25-100°C的温度范围内混合,将得到的组合物静置12-36小时,从而完成使聚合物链弱化为单体单元的过程;

其中(i)所用的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的量为组合物重量的90-99%;(ii)所用的纤维素的量为组合物重量的0.35-3.50%;(iii)所用的硝酸铵的量为组合物重量的0.15-1.50%;(iv)所用的琼脂和酵母的量为组合物重量的0.30-3.0%;以及(v)所用的水的量为组合物重量的0.20-2.0%。

15. 一种用于制备生物可降解的母炼胶聚合物组合物的方法,所述方法包括:将权利要求 1-13 所述的生物可降解聚合物组合物和根据上述生物可降解的加成聚合物组合中所用的聚合物从聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物中选择的聚合物进行混合;

其中所用的生物可降解的加成聚合物组合物的量为组合物重量的 30-60%,所用的原料聚合物的量为组合物重量的 40-70%。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中所用的生物可降解的加成聚合物组合物的量为组合物重量的 35% -45%。

17. 如权利要求 15 所述的方法,其中所用的原料聚合物的量为组合物重量的 65% -55%。

18. 根据权利要求 15-17 中的任一项所述方法制备的生物可降解的母炼胶聚合物组合物。

19. 一种用于制备生物可降解聚合物组合物的方法,所述的聚合物组合物直接用于制造最终产品,所述最终产品选自购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜、热成型塑料制品,该方法包含将权利要求 18 所述的生物可降解的母炼胶聚合物组合物与根据上述加成聚合物组合中所用的聚合物从聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物中选择的聚合物进行混合。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所用的母炼胶聚合物组合物的量为组合物重量的 2% -10%,所用的原料聚合物的量为组合物重量的 98% -90%。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中所用的母炼胶聚合物组合物的量为组合物重量的 4.8-5%。

22. 根据权利要求 19-21 中的任一项所述方法制备的生物可降解聚合物组合物。

23. 由权利要求 22 所述的生物可降解聚合物组合物制备的生物可降解产品,所述生物可降解产品选自购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品。

用于制备生物可降解塑料的新型生物可降解聚合物组合物 以及所述组合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解加成聚合物组合物以及所述组合物的制备方法。具体而言,本发明涉及一种新型生物可降解的加成聚合物组合物,其用于制备生物可降解的母炼胶组合物,该生物可降解的母炼胶组合物转而用于制备生物可降解的聚合物型材(profile),该生物可降解的聚合物型材用于制造生物可降解的产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品。

背景技术

[0002] 生物可降解的聚合物解决了自七十年代起关于塑料品的废物管理问题。当将生物可降解的聚合物掩埋入泥土中时,其经历生物降解而不留下聚合物或其它有毒残余物。聚合物的生物降解或矿化在微生物同化作用后通过二氧化碳的释放进行测定。

[0003] 术语“生物可降解的”在早期被宽松地使用。起初制定的用于测定生物降解的标准实际上仅是基于拉伸强度的损失、变色和碎裂的物理降解。许多产品基于这些过时的标准声称其具有生物可降解性,这些过时的标准相对于例如 ISO 14855 和 ASTM D 5338 尚未宣布废除。一些材料随着时间推移仅仅分解或碎裂成小片,这些材料被声称是“生物可降解的”,尽管从严格意义上来讲,它们实际上并不是生物可降解的。“生物可降解的”聚合物能在掩埋后在给定时间内彻底矿化,与可降解聚合物不同,除完全不存在有害或有毒残余物外,其不留下一点聚合物。

[0004] 在过去的许多年中,生物可降解的聚合物/塑料领域有许多专利。然而由于生物可降解与可降解之间的差别,还没有一件专利在整个塑料市场中有成功应用的产品。现有技术主要存在以下四项缺陷中的一项或多项:1) 制品缺乏足够的强度;2) 制品储存期很短;3) 制品太贵;和/或4) 加工成有用制品很难且很昂贵。最常见的缺点是价格,因为由这种生物可降解的聚合物制造的有些产品是市场上不能生物降解的聚合物产品价格的5-20倍。这些产品的另一个缺点在于它们是光降解的,因此影响产品的拉伸强度。

[0005] 淀粉基聚合物和其它产品在掩埋后仅分解成肉眼看不见的微小颗粒,产生可能具有毒性的生物物质。并且它们不耐用且本性易碎,必须经过加工来获得原料塑料的特性。淀粉基产品的另一个缺点是它们在一般的储存条件下通过吸潮会丧失强度,使塑料不耐用。

[0006] 已经进行了许多尝试,使用聚合物制造环境可降解的制品。然而由于成本昂贵、难于加工、且在最终使用中缺乏足够的储存期,在商业上的成功应用很有限。许多具有优越降解性能的组合物只具有有限的加工性能。相反,对于更易加工的组合物,其生物降解性能却降低。

[0007] 为了生产环境可降解的聚合物,已经尝试使用塑料工业中已知的标准设备和已有技术,对由天然淀粉制备的脂肪族聚合物进行加工。由于天然淀粉一般具有粒状结构,在其能被熔融加工成细丝前需要进行“解体”。已发现修饰的淀粉(单独或作为混合物的主要成份)具有很差的熔融延展性,使得很难成功地进行纤维、膜、泡沫等的生产。

[0008] 生物降解可通过各种标准进行测定以测试可堆肥能力来为用户提供指导。由标准化测试步骤或测试规范获得的认证确立了声称的关于产品生物可降解性的可信度,并且该认证对于承认聚合物具有生物可降解性是必需的。负责确立生物降解主张合法性的国际组织制定了国际间可接受的标准和测试步骤。

[0009] 为塑料产品固有的生物可降解性颁发认证书的国际机构如下:

[0010] 1) 美国材料测试协会 (ASTM);

[0011] 2) 日本 GREENPLA 纲要;

[0012] 3) 欧洲 DIN 认证机构;以及

[0013] 4) 欧洲标准化委员会 (CEN)。

[0014] 上述组织/检验机构在确立本发明的性质相对于国际承认的背景方面是相关的,因为对该产品进行需氧降解的 ASTM 测试步骤 (ASTM D5338 和 ASTM 5209) (美国材料测试协会),这两个测试均用来确立被测生物可降解聚合物固有的生物可降解性。

[0015] 在大多数现有技术中,淀粉用作填充物/粘合剂,当暴露于水、阳光、热和土壤时可以降解。由于淀粉的生物可降解性质,已进行了许多尝试将其混入各类聚合物。已以各种形式包括作为填充物和粘合剂将淀粉混入多组分聚合物。

[0016] 为了满足对环境更为友好的包装材料的需求,开发出许多被称为“生物聚合物”的新产品,当将其弃入环境中时显示为降解。生物可降解塑料市场中的一些参与者包括著名的化学品公司如 DuPont、BASF、Cargill-Dow Polymers、Union Carbide、Bayer、Monsanto、Mitsui 和 Eastman Chemical。其中每家公司都开发了一类或多类“生物聚合物”。例如 BASF 和 Eastman Chemical 都开发出已知为“脂肪族-芳香族”共聚体的生物聚合物,分别以商品名 ECOFLEX 和 EASTAR BIO 进行销售。Bayer 开发了聚酰胺酯,商品名为 BAK。DuPont 开发出一种修饰的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) BIOMAX。Cargill-Dow 销售多种聚乳酸 (PLA) 基的生物聚合物。Monsanto 开发出一类已知为聚羟基链烷酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHA) 的聚合物,它包括聚羟基丁酸酯 (PHB)、聚羟基戊酸酯 (PHV) 和聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯的共聚物 (PHBV)。Union Carbide 生产出商品名为 TONE 的聚己酸内酯 (PCL)。

[0017] 上述每种生物聚合物都具有独特的性质、优点和缺点。例如,生物聚合物如 BIOMAX, BAK, PHB 和 PLA 很坚硬,但过于刚性或者甚至易碎。这使它们不能很好用于需要柔韧片材或薄膜的场合,例如用于制造包装物、袋和其它需要很好弯曲和折叠性能的包装材料。对于 BIOMAX, DuPont 至今没有提供适于由其制备吹塑薄膜的说明或条件,因而表明可以认为至今不能由 BIOMAX 和类似的聚合物制作吹塑薄膜。

[0018] 使用农作物和植物淀粉制造的 DuPont 生物可降解聚合物 BIO-PDOTM (商品名) 首次被称为是源于生物的聚合物。一般而言, DuPont 的修饰 PET 聚合物的特征是包含对苯二酸酯和脂肪族组分的交替单元,并且脂肪族组分含有来自 2 个或多个不同二醇的 2 个或多个不同脂肪族单元的统计分布,其中所述二醇例如乙二醇、二甘醇、三亚乙基氧 (triethylene oxide)、聚乙二醇、支链和直链的低级烷二醇以及上述化合物的衍生物。一部分脂肪族单元还可来自脂肪族二酸,例如己二酸。另外,重复的对苯二酸酯单元内的部分亚苯基可以是磺化的、且用碱金属或碱土金属的碱中和。修饰 PET 聚合物的脂肪族部分以及磺化的对苯二酸酯单元具有统计学意义的量对 BIOMAX 聚合物的生物可降解性具有重要贡献。一些 BIOMAX 级聚合物熔点为 200-208°C,玻璃化转变温度为 40-60°C。BIOMAX 使脂

肪族单体的加成得以进行,这在聚合物链中产生薄弱点,从而使 BIOMAX 聚合物易于水解。一旦湿气使聚合物断裂成可吸收的分子,微生物就可消耗该材料。

[0019] BIOMAX 的应用依赖于加成的脂肪族单体的数目,这可以通过 3 个脂肪族单体确定产品的应用。作为确定生物可降解性早期标准的缺陷 (lacunae) 的典型例子是,尽管声称 DuPont 的 BIOMAX 具有生物可降解性,但它并不符合 ASTM 标准。

[0020] 淀粉基生物可降解的树脂可从许多生产厂家如 Starchtech. TM. 和 Novamont. TM. 购得。Starchtech. TM. 销售商品名为“Re-NEW. TM.”的一系列的这种聚合物。Novamont. TM. 提供商品名为“Mater-Bi. TM.”的几类这种聚合物。

[0021] 在 Novamont 生物可降解的聚合物 (PCT/EP1992/000959 和 PCT/EP1992/000320) 中,采用来自块茎、谷类或豆类的淀粉,其可以是玉米、马铃薯、木薯、豌豆或大米淀粉等。上述组合物通过与配合的热塑性聚合物混合的形式挤出淀粉,并任选与增塑剂在温度和剪切力条件下制备,从而使混合物的成分之间在流变学上相容或与配合的试剂之间在流变学上相容。

[0022] PCT/EP1996/000458 中公开了 BASF 的另一生物可降解的聚醚酯酰胺 P1 以及由公开的聚合物获得的生物可降解的聚合物、生物可降解的模制品和粘合剂,所述的聚醚酯酰胺 P1 通过使含有 20-95mol% 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物和 5-80mol% 的对苯二酸或其成酯衍生物或其混合物与 (a2) 反应获得,所述的 (a2) 是二羟基化合物 (a21)、(a22) 和 (a23) 的混合物,其中,二羟基化合物 (a21) 是选自 C-2 取代至 C-6 取代的烷二醇和 C-5 取代至 C-10 取代的环烷二醇组成的组中的二羟基化合物,其含量为 15-99.3mol%;二羟基化合物 (a22) 是含有式 I 的醚官能团的 0.2-85mol% 的二羟基化合物,其中 n 是 2、3 或 4,且 m 是从 2-250 的整数,或其混合物;二羟基化合物 (a23) 是氨基 -C-2 取代至 C-12 取代的烷醇或氨基 -C-5 取代至 C-10 取代的环烷醇,其含量为 0.5-80mol%,其中 (a1) 与 (a2) 的摩尔比为 0.4 : 1-1.5 : 1,条件是除其它因素外,聚醚酯酰胺 P1 的分子量 (M-n 取代) 在 5000-80,000g/mol 之间。

[0023] 美国专利申请 No. 5, 252, 271 中, Bio-Products International 公司公开了基于干淀粉组合物的材料。

[0024] Procter & Gamble Co (P&G) 是在需氧和厌氧条件下可生物降解的脂肪族共聚酯 Nodax 系聚合物的生产者。Nodax 聚合物通过微生物经发酵过程生产,塑料从生物质 (在堆肥中,随二氧化碳、水和矿物盐一起形成新细胞) 中提取。发生降解是细菌作用,并且 P&G 对最终的使用进行测试,以确保产品性能良好。

[0025] 在美国专利申请 No. 6, 191, 203 中, Monsanto 公司拥有含寡聚酯的生物可降解的聚合物混合组合物。

[0026] Mitsui Chemicals, Inc. 生产了一种三元共聚物,其含有来自聚交酯、聚乙醇酸交酯和聚己酸内酯共缩合的单元。因此该聚合物是脂肪族聚合物,可称为 PLA/PGA/PCL 三元共聚物。可获得三种级别的该聚合物, H100J、S100 和 T100。经过分析, H100J 级 PLA/PGA/PCL 三元共聚物的玻璃化转变温度为 74°C, 熔点为 173°C。

[0027] 生产乳酸基聚合物薄膜的另一方法包含将 19-49 重量份的乳酸基聚合物加入到 1 重量份的母炼胶乳酸基聚合物组合物中,形成模塑材料,在 150-230°C 下将模塑材料制成薄膜,其中所述母炼胶乳酸基聚合物组合物包含 100 重量份的乳酸基聚合物和 0.1-40 重量份

的平均粒径为 0.007–0.05 μm 的防结块剂,以及 10 重量份或低于 10 重量份的分散剂,并且该母炼胶乳酸基聚合物组合物具有 10–60% 的结晶度。Mitsui 的另一件专利是重均分子量为 15,000 或 15,000 以上的脂肪族聚酯的制备方法,所述方法通过将脂肪族多元醇、或脂肪族多元醇和脂肪族多元酸的混合物、或脂肪族多元酸的混合物、或另外的羟基羧酸或羟基羧酸的混合物或羟基羧酸的低聚物在含有有机溶剂的反应混合物中直接进行缩聚反应。由此获得的脂肪族聚酯含有极少量的杂质,颜色很浅,并且对于薄膜、细丝和其它定形制品表现出令人满意的强度。

[0028] Bayer 公司制造了聚酰胺酯,以商品名为 BAK 进行销售。Bayer 制造的聚酰胺酯由己二酸、1,4-丁二醇和 6-氨基己酸制备。BAK 1095 是一种 M-n 取代分子量为 22,700、重均分子量为 69,700 的含有芳香族成分的聚酰胺酯,熔点为 125°C。BAK 2195 的熔点为 175°C。虽然由于 BAK 表现得如同硬的聚合物,其通过将 BAK 和软的聚合物混合可获得改善的性质,因而 BAK 1095 和 BAK 2195 的玻璃化转变温度难于测定,但发明者认为 BAK 聚合物的玻璃化转变温度本质上至少约为 10°C。为了理解本说明书和权利要求书的含义和范围,诸如 BAK 的聚酰胺酯以及其它表现得如同 BAK 的聚合物可用作“硬”聚合物,认为具有至少约为 10°C 的玻璃化转变温度。

[0029] 在美国专利申请 No. 5,292,783 中,另一种由 Eastman 化学公司 Chemical Company 生产的“软”脂肪族-芳香族共聚酯以商品名为 EASTAR BIO 进行销售。由 Eastman 制造的脂肪族-芳香族共聚酯是由 1,4-丁二醇、己二酸和对苯二甲酸二甲酯(DMT)得到的无规共聚体。已知作为 EASTAR BIO 14766 特殊级别的 EASTAR BIO 的玻璃化转变温度为 -33°C,熔点为 112°C。含酚化合物以足以降低生物可降解聚合物的降解速率的量存在于生物可降解聚合物中。本发明还涉及降低生物可降解聚合物的降解速率的方法。

[0030] 另一相关的现有技术是一种无毒的生物可降解的植物蛋白合成物,所述合成物包含 5–90 重量份的大豆蛋白和 90–5 重量份的聚交酯,其中所述合成物总体上不超过 100 份;一种制造生物可降解的植物蛋白合成物的方法,包括:将 5–90 重量份的植物蛋白和 90–5 重量份的聚交酯混合,形成混合物;在足以使混合物挤出的温度下挤出所述混合物;其中所述合成物总体上不超过 100 份。

[0031] 迄今可得的聚合物的降解机理一般涉及微生物或通常来自这些微生物的酶的代谢或消化作用,使分子结构断裂或催化这些材料水解。将可降解材料特意暴露于微生物或消化条件下,例如处于堆制肥料或咀嚼中,可使它们相对快的降解。然而不幸的是,这些材料在其整个寿命中天生对微生物敏感。由这种生物可降解聚合物制造的制品在其被降解或消化前很久就可维持微生物的生长。生物可降解材料常易吸收水分,这通常促进微生物生长。这一特性对于需要长期储存的材料可能是一个严重的问题,尤其是如果储存环境是潮湿的环境或者其他有利于有毒的真菌或细菌生长的环境(例如黑暗、通风很差、肮脏等)。特别是对于严禁微生物增殖的材料(例如接触食物的材料)是尤为严重的问题。后者的实例包括塑料刀具和餐具、塑料或纸/塑料合成物的杯子、塑料或纸/塑料合成物的食品容器等。

[0032] 上述许多产品的主要缺点是它们不能获得 ISO 14855、ASTM D 5338 和 ASTM 5209 整套标准的认证,因此在经济上不可行。至少在 10 年前就已经应用的聚乙烯产品没有完全降解,仍留在环境中。根据 ASTM D5338&14855,如果认为是生物可降解的,所有放入堆肥的

材料最终必须被吸收。

[0033] 在本领域中,仍需要提供完全可堆肥化的聚合物,其足够结实,不易模塑或无毒,并且能容易且廉价地制造。此外,需要开发可靠的方法制备能在一定温度用于盛装干、湿或潮湿材料的可堆肥化的产品。

发明内容

[0034] 本发明的主要目的是提供一种新型生物可降解聚合物组合物,其主要基于天然的环境友好的产品,用于制备生物可降解的塑料产品。

[0035] 本发明的另一目的是提供一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解聚合物组合物,所述的生物可降解聚合物组合物完全满足关于生物可降解性的强制要求。

[0036] 本发明的再一目的是提供一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解聚合物组合物,所述的生物可降解聚合物组合物具有维持植物体生命的优点,因而对环境是安全的。

[0037] 本发明的又一目的是提供用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解聚合物组合物,所述的生物可降解聚合物组合物既不在土壤中留下任何有毒物质或重金属残余物,也不向大气释放有毒气体,因此对环境和动物是安全的,并且还具有食物级的质量。

[0038] 本发明的另一目的是提供一种与生物可降解聚合物组合物混合的新型生物可降解的母炼胶聚合物组合物,其转而可用于制备生物可降解聚合物组合物,该生物可降解聚合物组合物用于制造具有竞争性且可接受价格的生物可降解产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品等。

[0039] 本发明的另一目的是提供一种与生物可降解的母炼胶聚合物组合物混合的新型生物可降解聚合物组合物,其转而可用于制造具有竞争性且可接受价格的生物可降解产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品等。

[0040] 本发明的另一目的是提供一种制备新型生物可降解聚合物组合物的方法,所述方法并不需要任何特殊的设备。

[0041] 本发明的另一目的是提供一种制备新型生物可降解的加成聚合物组合物的简单、经济的方法。

[0042] 本发明的另一目的是提供一种制备与生物可降解的加成聚合物组合物混合的新型生物可降解的母炼胶聚合物组合物的方法,其转而用于制备生物可降解聚合物组合物,该生物可降解聚合物组合物可直接用于制造具有竞争性且可接受价格的生物可降解产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品等。

[0043] 本发明的另一目的是提供一种制备与生物可降解的母炼胶组合物混合的新型生物可降解聚合物组合物的方法,其可被加到聚合物型材中,制备具有竞争性且可接受价格的生物可降解产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜和热成型塑料制品等。

[0044] 基于亲核取代反应,已经研发出本发明的生物可降解聚合物组合物。由于氧即使以获得负电荷为代价,也趋于获取电子,因此,除了相对无位阻的过渡态使三角形反应物(trigonal reactant)形成四面体中间体外,羰基在羧基碳上对亲核连接尤其敏感。在聚合物链中,羧基提供了亲核攻击的位点,并且还增加了连接在 α 碳上的氢的数目。亲核取代与新生氮气、新生氧气和新生氢气一起发生。通过发生在酰胺和水之间的反应提供离子。

[0045] 当持久性聚合物（合成的聚合物）与琼脂和 / 或酵母、纤维素、酰胺和水混合时，发生上述亲核取代反应。纤维素中存在的 OH 基以类似于连接到之后的 C-4 的糖苷键的键连接到琼脂和酵母的 OH 基。结果含有许多弱的 C-C 键、C-H 键以及 H-H 键的持久性聚合物的链通过纤维素中存在的许多相邻 OH 基之间的氢键结合在一起。由此产生了含有单体单元的弱的聚合物链，使其易于生物降解。

[0046] 最后，当弱化的聚合物接触土壤，聚合物的单体单元作为土壤中存在的细菌的营养物。结果聚合物在土壤中发生快速的生物降解。

[0047] 可以预期的是，由本发明的生物可降解聚合物组合物制造的产品，当将其掩埋入土壤中时，可在 6-36 月内转化成堆肥。关于转化成堆肥的这一结论基于实验室中我们的测试结果，表明根据 ASTM D 5338，所述组合物在大约 6-36 个月的时间内得以生物降解，该测试方法同时还是通过堆制肥料方法进行的需氧降解测试。

[0048] 因此，本发明提供一种用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解的加成聚合物组合物，所述加成聚合物组合物由 (i) 选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物；(ii) 纤维素；(iii) 酰胺 (amides)；(iv) 选自蓝绿藻和 / 或酵母的营养物；以及 (v) 水的混合物组成。

[0049] 根据本发明的另一实施方式，所用的选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物的量可以为组合物重量的 90-99%；(ii) 所用的纤维素的量可以为组合物重量的 0.35-3.50%；(iii) 所用的酰胺的量可以为组合物重量的 0.15-1.50%；(iv) 所用的选自蓝绿藻和 / 或酵母的营养物的量可以为组合物重量的 0.30-3.0%；以及 (v) 所用的水的量可以为组合物重量的 0.20-2.0%。

[0050] 根据本发明的实施方式，所用的聚乙烯可选自 LLDPE、LDPE 和 HDPE 或其混合物。所用的聚合物可以是粉末或颗粒形式。

[0051] 在本发明的实施方式中，所用的纤维素可选自植物纤维素、棉籽提取物和植物纤维。使用的纤维素的量可优选为组合物重量的 1.62-2.80%，更优选为组合物重量的 1.55-2.00%。

[0052] 在本发明的实施方式中，所用的酰胺可选自含氮盐 (nitrous salts)，例如硝酸铵、硝酸钾、硝酸钙、硝酸钠以及氮化物 (nitrides) 与硝酸盐的组合。所用的酰胺的量可优选为组合物重量的 1.00-1.20%，更优选为组合物重量的 0.45-0.60%。

[0053] 在本发明的另一实施方式中，所用的蓝绿藻可选自深蓝藻、琼脂培养基、绿藻营养培养基、琼脂提取物、琼脂凝胶和琼脂蛋白。所用的蓝绿藻可优选为组合物重量的 1.50-2.00%，更优选为组合物重量的 1.30-1.45%。

[0054] 在本发明的另一实施方式中，所用的酵母可选自微生物营养培养基、琼脂酵母培养基、酵母提取物、粉末化的干酵母和湿酵母、液体酵母、酵母糖浆以及转化酶等。

[0055] 根据本发明的另一实施方式，该组合物可含有硅胶，所述硅胶的量为组合物重量的 0.15-0.18%。

[0056] 根据本发明的另一实施方式，提供了制备如上所述的用于制备生物可降解塑料产品的新型生物可降解的加成聚合物组合物的方法，所述方法包括将 (i) 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物；(ii) 纤维素；(iii) 酰胺；(iv) 蓝绿藻和 / 或酵母；以及 (v) 水在 25-100℃ 的温度范围内混合，将得到的组合物静置 12-36 小时，从而完成使聚合物链

弱化为单体单元的过程。

[0057] 根据本发明的另一实施方式,提供了一种生物可降解的母炼胶聚合物组合物,其包含如上所述的生物可降解的加成聚合物组合物和选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物,根据生物可降解的加成聚合物组合物中所用的聚合物进行上述选择。

[0058] 根据本发明的另一实施方式,提供了制备生物可降解的母炼胶组合物的方法,所述方法包括:将如上所述的生物可降解的加成聚合物组合物和选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物进行混合,根据生物可降解的加成聚合物组合物中所用的聚合物进行上述选择。

[0059] 在本发明的优选实施方式中,所用的生物可降解聚合物组合物的量为组合物重量的 30-60%,优选为组合物重量的 35%-45%,所用的原料聚合物的量为组合物重量的 40-70%,优选为组合物重量的 65%-55%。

[0060] 根据本发明的另一实施方式,提供制备生物可降解聚合物组合物的方法,所述的聚合物组合物直接用于制造最终产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜、热成型塑料制品,该方法包含将如上所述的生物可降解的母炼胶聚合物组合物与选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯或其混合物的聚合物进行混合,根据所述加成聚合物组合物中所用的聚合物进行上述选择。

[0061] 在本发明的一个实施方式中,所用的母炼胶聚合物组合物的量可以为组合物重量的 2%-10%,优选为组合物重量的 4.8-5%,所用的原料聚合物的量可以为组合物重量的 98%-90%。

[0062] 用于与生物可降解的母炼胶聚合物组合物混合的聚合物可以是来自石油化工下游的任意混合物。

[0063] 由此获得的生物可降解聚合物组合物可通过任何常规方法加工成小球或颗粒。由此获得的小球或颗粒可用于制造生物可降解产品,例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品和包装膜。

[0064] 值得注意的是,本发明的生物可降解的组合物并不是所用成分的简单混合以使这些成分的性质得以汇集,而是具有快速生物降解的协同增强性质的组合物。

[0065] 本发明的细节在实施例中给出,其仅用于阐释本发明,因此不应认为是限制本发明的范围。

具体实施方式

[0066] 实施例 1

[0067] 0.4375mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.125mg 琼脂、0.125mg 酵母和 24.25g 聚乙烯粉末与 5ml 沸水均匀混合,保持在 100℃ 下形成浆状物,并将由此生成的浆状物静置 12 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0068] 如上获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪(vermi compost)+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试由此获得的土壤,聚合物组合物的生物降解基于生成的 CO₂ 量进行测定。可以观察到在 45 天内生成了 659mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0069] 实施例 2

[0070] 0.4375mg 纤维素、0.0625mg 氯化铵、0.125mg 琼脂、0.125mg 酵母和 24.25g 聚乙烯粉末与 7ml 水均匀混合,保持在 30℃ 下形成浆状物,并将由此生成的浆状物静置 18 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0071] 如上获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试该土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 的量测定。可以观察到在 45 天内生成了 642mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0072] 实施例 3

[0073] 0.4375mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.125mg 硅胶、0.125mg 酵母和 24.25g 聚乙烯粉末与 7.5ml 沸水混合均匀,保持在 48℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此生成的浆状物静置 18 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0074] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 的量测定。可以观察到在 45 天内生成了 632mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0075] 实施例 4

[0076] 0.4375mg 纤维素、0.0625mg 氯化铵、0.125mg 硅胶、0.125mg 酵母和 24.25g 聚乙烯粉末与 6ml 沸水混合均匀,保持在 51℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 20 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0077] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 633mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0078] 实施例 5

[0079] 0.75mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.125mg 琼脂、0.0625mg 酵母和 24.15g 聚乙烯粉末与 9ml 沸水混合均匀,保持在 72℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 16 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0080] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 596mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0081] 实施例 6

[0082] 0.25mg 纤维素、0.125mg 氯化铵、0.125mg 琼脂、0.0625mg 酵母和 24.43g 聚乙烯粉末与 8.6ml 沸水混合均匀,保持在 66℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 22 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0083] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 524mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0084] 实施例 7

[0085] 0.3125mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.0625mg 琼脂和 24.5625g 聚乙烯粉末与 9.2ml 沸水混合均匀,保持在 54℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 21 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0086] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 553mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0087] 实施例 8

[0088] 0.375mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.0625mg 琼脂和 24.488g 聚乙烯粉末与 6.4ml 沸水混合均匀，保持在 51℃ 下形成浆状物，接着冷却至室温，将由此获得的浆状物静置 19 小时，获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0089] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 576mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0090] 实施例 9

[0091] 0.5mg 纤维素、0.125mg 硝酸铵、0.0875mg 琼脂、0.0375mg 酵母和 24.25g 聚丙烯颗粒与 9.9ml 沸水混合均匀，保持在 60℃ 下形成浆状物，接着冷却至室温，将由此获得的浆状物静置 24 小时，获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0092] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 513mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0093] 实施例 10

[0094] 0.625mg 纤维素、0.125mg 硝酸铵、0.25mg 琼脂、0.0625mg 酵母和 23.9375g 聚苯乙烯颗粒与 10.6ml 沸水混合均匀，保持在 49℃ 下形成浆状物，接着冷却至室温，将由此获得的浆状物静置 26 小时，获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0095] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 751mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0096] 实施例 11

[0097] 0.6875mg 纤维素、0.0375mg 氯化铵、0.3125mg 琼脂、0.025mg 酵母和 23.9375g 聚丙烯颗粒与 10ml 水混合均匀，保持在 63℃ 下形成浆状物，接着冷却至室温，将由此获得的浆状物静置 27 小时，获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0098] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 590mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0099] 实施例 12

[0100] 0.375mg 纤维素、0.1125mg 硝酸铵、0.075mg 琼脂、0.0375mg 酵母和 24.4g 聚苯乙烯与 12.9ml 沸水混合均匀，保持在 78℃ 下形成浆状物，接着冷却至室温，将由此获得的浆状物静置 32 小时，获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0101] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤（蚯蚓粪 + 花园土壤）混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤，生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 507mg CO_2 ，证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0102] 实施例 13

[0103] 0.375mg 纤维素、0.0375mg 硝酸铵、0.3mg 琼脂和 24.1625g 聚丙烯颗粒与 16.4ml 沸水混合均匀,保持在 86℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 36 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0104] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 519mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0105] 实施例 14

[0106] 0.4375mg 纤维素、0.1125mg 硝酸铵、0.1875mg 琼脂和 24.262g 聚苯乙烯粉末与 17.2ml 沸水混合均匀,保持在 96℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 30 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0107] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 556mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0108] 实施例 15

[0109] 0.5mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.1875mg 琼脂和 24.2125g 聚乙烯粉末与 19.3ml 水混合均匀,保持在 100℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 28 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0110] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 726mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0111] 实施例 16

[0112] 0.5625mg 纤维素、0.0625mg 硝酸铵、0.1875mg 琼脂、0.0625mg 氯化铵和 24.1g 聚氯乙烯与 20ml 水混合均匀,保持在 90℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 31 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0113] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 594mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0114] 实施例 17

[0115] 0.6875mg 纤维素、0.0375mg 硝酸铵、0.3125mg 琼脂和 23.9375g 聚乙烯粉末与 18.7ml 水混合均匀,保持在 89℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 34 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0116] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO₂ 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 636mg CO₂,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0117] 实施例 18

[0118] 0.75mg 纤维素、0.375mg 硝酸铵、0.075mg 琼脂和 23.75g 聚乙烯粉末与 15.4ml 水混合均匀,保持在 93℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 29 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0119] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪 + 花园土

壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 576mg CO_2 ,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0120] 实施例 19

[0121] 0.75mg 纤维素、0.375mg 硝酸铵、0.075mg 琼脂和聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯粉末各 5.9g 与 15.4ml 水混合均匀,保持在 93℃ 下形成浆状物,接着冷却至室温,将由此获得的浆状物静置 36 小时,获得生物可降解的加成聚合物组合物。

[0122] 如上所述获得的生物可降解的加成聚合物组合物与 500g 土壤(蚯蚓粪+花园土壤)混合。根据 ASTM D 5988-03 标准测试土壤,生物降解速率由生成的 CO_2 量测定。可以观察到在 45 天内生成了 832mg CO_2 ,证实聚合物组合物已经历了生物降解。

[0123] 实施例 20

[0124] 通过实施例 1 中所述的方法制备的 300g 组合物在室温下与 700g 聚乙烯充分混合。由此获得的混合物通过同向双螺杆挤出机挤成线材,将其切断成平均尺寸为 3mm 的小球,获得球状的母炼胶组合物。

[0125] 实施例 21

[0126] 通过实施例 11 中所述的方法制备的 280g 组合物在室温下与 720g 聚丙烯充分混合。由此获得的混合物通过同向双螺杆挤出机挤成线材,将其切断成平均尺寸为 3mm 的小球,获得球状的母炼胶组合物。

[0127] 实施例 22

[0128] 通过实施例 14 中所述的方法制备的 510g 组合物在室温下与 490g 聚苯乙烯充分混合。由此获得的混合物通过同向双螺杆挤出机挤成线材,将其切断成平均尺寸为 3mm 的小球,获得球状的母炼胶组合物。

[0129] 实施例 23

[0130] 通过实施例 19 中所述的方法制备的 200g 加成组合物在室温下与聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯颗粒各 200g 充分混合。由此获得的混合物通过同向双螺杆挤出机挤成线材,将其切断成平均尺寸为 3mm 的小球,获得球状的母炼胶组合物。

[0131] 实施例 24

[0132] 通过实施例 20 中所述的方法制备的 30g 母炼胶组合物在室温下与 970g 聚乙烯充分混合。由此获得的混合物通过薄膜挤出机挤成薄膜,将该膜加工成合适的最终产品,该最终产品可通过常规方法生物降解。

[0133] 实施例 25

[0134] 通过实施例 21 中所述的方法制备的 50g 母炼胶组合物在室温下与 950g 聚丙烯充分混合。由此获得的混合物通过片材挤出机挤成片材。将该片材加工成合适的最终产品,该最终产品可通过常规方法生物降解。

[0135] 实施例 26

[0136] 由实施例 22 中所述的方法制备的 100g 组合物与 900g 聚苯乙烯在室温下充分混合。由此获得的混合物通过片材挤出机挤成片材。将该片材加工成合适的最终产品,该最终产品可通过常规方法生物降解。

[0137] 实施例 27

[0138] 通过实施例 22 中所述的方法制备的 10g 组合物与聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚

氯乙烯颗粒各 247.50g 在室温下充分混合。由此获得的混合物通过片材挤出机挤成片材。将该片材加工成合适的最终产品，该最终产品可通过常规方法生物降解。

[0139] 本发明的优点如下：

[0140] • 新型生物可降解聚合物组合物在 6-36 个月内快速生物降解；

[0141] • 新型生物可降解聚合物组合物满足生物可降解性的需求；

[0142] • 新型生物可降解聚合物组合物可直接与原料聚合物混合，用于制造最终产品，例如购物袋、垃圾袋、一次性医疗用品、包装膜、热成型塑料制品；

[0143] • 由新型生物可降解聚合物组合物制造的产品既不在土壤中留下任何有毒的物质，也不向大气释放有毒气体，因此对环境、动物和食物是安全的；

[0144] • 由新型生物可降解聚合物组合物制造的产品不会改变土壤的 pH 值；

[0145] • 由新型生物可降解聚合物组合物制造的产品由不含金属的简单有机成份制成，因此在生物降解时不在土壤中留下任何金属；

[0146] • 制备新型生物可降解聚合物组合物的方法简单、经济。