

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102597083 A

(43) 申请公布日 2012.07.18

(21) 申请号 201080048442.3

C08K 5/09 (2006.01)

(22) 申请日 2010.08.27

C08K 5/132 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 7/02 (2006.01)

61/237, 385 2009.08.27 US

C08K 13/08 (2006.01)

61/263, 533 2009.11.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.04.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/046893 2010.08.27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/025907 EN 2011.03.03

(71) 申请人 克莱姆森大学研究基金会

地址 美国南卡罗莱纳州

(72) 发明人 D. H. 罗伯茨 J. D. 冈格米 Y. T. 金

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李连涛 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 3/34 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

来自于可再生资源的制品

(57) 摘要

本发明提供制品，例如模制容器，膜或者片材，其包含聚交酯基复合材料。该复合材料可以包含可再生资源来源的聚交酯基聚合物基质，天然来源的纤维增强材料，纳米粘土，天然油，脂肪酸，蜡，或者蜡状酯，和任选地抑制剂。

1. 制品,其包含聚交酯基复合材料,该聚交酯基复合材料组合物包含 :
 - a) 占该复合材料组合物 70-95 重量 % 的来源于可再生资源的聚交酯基聚合物基质 ;
 - b) 占该复合材料组合物 1-10 重量 % 的增强纤维,其中所述纤维来源于可再生资源 ;
 - c) 占该复合材料组合物 0.1-15 重量 % 的纳米粘土 ;
 - d) 占该复合材料组合物 0.1-10 重量 % 的天然来源的油、脂肪酸、蜡、或者蜡状酯 ;和
 - e) 任选地占该复合材料组合物 0.1-10 重量 % 的来源于可再生资源的抑制剂。

2. 权利要求 1 的制品,其中该增强纤维选自亚麻、洋麻和棉纤维。

3. 权利要求 1 的制品,其中该抑制剂是抗氧化剂。

4. 权利要求 3 的制品,其中该抗氧化剂是姜黄或者其衍生物。

5. 权利要求 1 的制品,其中该抑制剂是抗菌剂或者抗真菌剂。

6. 权利要求 1 的制品,其中该聚交酯基聚合物基质的含湿量小于 0.25%。

7. 权利要求 1 的制品,其中该天然来源的油、蜡、或者蜡状酯是荷荷芭油、蜂蜡、植物基蜡、鸟蜡、非蜂昆虫蜡和微生物蜡。

8. 权利要求 1 的制品,其中该纳米粘土是小于 100nm 的纳米颗粒。

9. 权利要求 1 的制品,其中该脂肪酸是油酸。

10. 权利要求 1 的制品,其中该纳米粘土是插层的或者剥离的。

11. 权利要求 1 的制品,其中该抑制剂是姜黄或者其衍生物。

12. 模制容器、膜或者片材,其包含聚交酯基复合材料,该聚交酯基复合材料组合物包含 :

- a) 聚交酯基聚合物基质,其来源于可再生天然资源 ;
- b) 可再生资源纤维 ;
- c) 纳米粘土 ;
- d) 脂肪酸 ;和
- e) 来源于可再生资源的抑制剂。

13. 权利要求 12 的模制容器、膜或者片材,其中该增强纤维选自亚麻、洋麻和棉纤维。

14. 权利要求 12 的模制容器、膜或者片材,其中该抑制剂是抗氧化剂。

15. 权利要求 14 的模制容器、膜或者片材,其中该抗氧化剂是姜黄或者其衍生物。

16. 权利要求 12 的模制容器、膜或者片材,其中该抑制剂是抗菌剂或者抗真菌剂。

17. 权利要求 13 的模制容器、膜或者片材,其中该脂肪酸是油酸。

18. 权利要求 13 的模制容器、膜或者片材,其中该聚交酯基聚合物基质的含湿量小于 0.25%。

19. 权利要求 13 的模制容器、膜或者片材,其中该纳米粘土是小于 100nm 的纳米颗粒。

20. 权利要求 13 的模制容器、膜或者片材,其中该纳米粘土是插层的或者剥离的。

21. 模制容器、膜或者片材,其包含聚交酯基复合材料,该聚交酯基复合材料组合物包含 :

- a) 占该复合材料组合物 70-95 重量 % 的聚交酯基聚合物基质,该基质来源于可再生资源 ;
- b) 占该复合材料组合物 1-10 重量 % 的增强纤维,其中所述纤维来源于可再生资源 ;
- c) 占该复合材料组合物 0.1-15 重量 % 的纳米粘土 ;

- d) 占该复合材料组合物 0.1-10 重量 % 的天然来源的油、脂肪酸、蜡、或者蜡状酯；和
 - e) 任选地占该复合材料组合物 0.1-10 重量 % 的来源于可再生资源的抑制剂。
22. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该增强纤维选自亚麻、洋麻和棉纤维。
23. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该抑制剂是抗氧化剂。
24. 权利要求 23 的模制容器、膜或者片材，其中该抗氧化剂是姜黄或者其衍生物。
25. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该抑制剂是抗菌剂或者抗真菌剂。
26. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该脂肪酸是油酸。
27. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该聚交酯基聚合物基质的含湿量小于 0.25%。
28. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该天然来源的油选自咖啡油、大豆油、红花油、桐油、妥尔油、金盏花油、油菜籽油、花生油、亚麻籽油、芝麻油、橄榄油、脱水蓖麻油、牛油、向日葵油、棉籽油、玉米油、椰子油、棕榈油、低芥酸菜籽油及其混合物。
29. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该天然来源的油、蜡、或者蜡状酯是荷荷芭油、蜂蜡、植物基蜡、鸟蜡、非蜂昆虫蜡和微生物蜡。
30. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该纳米粘土是小于 100nm 的纳米颗粒。
31. 权利要求 21 的模制容器、膜或者片材，其中该纳米粘土是插层的或者剥离的。
32. 权利要求 31 的模制容器、膜或者片材，其中该抑制剂是姜黄或者其衍生物。

来自于可再生资源的制品

[0001] 交叉引用的相关申请

本申请要求 2009 年 8 月 27 日申请的美国临时申请系列 No. 61/237385 和 2009 年 11 月 23 日申请的美国临时申请系列 No. 61/263533 的优先权，其公开内容在此以全文引入作为参考。

[0002] 发明领域和背景

本发明涉及由可再生资源形成的模制容器，膜，片材和其他制品。

[0003] 许多年以来由可再生资源生产塑料已经成为一个日益引人关注的领域。一种特别令人感兴趣的领域涉及到聚酯的生产，该聚酯可以由乳酸基单体的聚合来形成。具体的，交酯的开环聚合已经显示出用于生产聚合物材料的潜能。乳酸基材料经常是特别令人感兴趣的原料，其能够来源于可再生的农业资源例如玉米，植物淀粉和甘蔗。

[0004] 已经采用了不同的方案来尝试获得具有期望的产品特性的交酯基聚合物材料。例如 US 专利 No. 5744516, US 专利 No. 6150438, US 专利 No. 6756428 和 US 专利 No. 6869985 公开不同的交酯基聚合物和形成该交酯基聚合物的方法。

[0005] 虽然已经在所述的领域，特别是在形成适于多种应用的交酯基材料的领域中进行了改进，但是仍然存在着改进的空间。例如，除了需要改进产物的强度和其他物理特性、气体扩散 / 渗透性、美学特性等之外，本领域还持续需要形成更经济友好的产品例如完全由或者用可再生资源形成的产品。

发明内容

[0006] 本发明提供制品，例如模制容器、膜或者片材，其包含可再生资源来源的聚交酯基复合材料。该复合材料可以包含可再生资源来源的聚交酯基聚合物基质，天然来源的纤维增强材料，纳米粘土及其衍生物，天然油，脂肪酸，蜡，或者蜡状酯，和任选的抑制剂。

具体实施方式

[0007] 本发明在下面更充分的进行描述。但是，本发明可以体现为许多不同的形式，并且不应当解释为对此处所示的实施方案的限制。而是提供了这些实施方案，以使得本发明会是透彻和全面的，并且将本发明的范围全面的传达给本领域技术人员。

[0008] 此处所用的术语目的仅仅是说明具体的实施方案，并非打算限制本发明。作为此处使用的，单数形式“一个”、“一种”和“该”还打算包括复数形式，除非上下文另有明确指示。还将理解当在本申请文件中使用时，术语“包含”和 / 或“包括”表示存在着所述的特征，整数，步骤，操作，元件和 / 或部件，但是不排除还存在着或者加入一种或多种其他的特征，整数，步骤，操作，元件，部件和 / 或其组。作为此处使用的，术语“和 / 或”包括一种或多种相关的所列项目的任意的和全部的组合。

[0009] 除非另有定义，此处所用的全部术语（包括技术和科学术语）具有本发明所属领域的技术人员通常所理解的相同的含义。另外还将理解术语例如常规使用的词典中所定义的这些术语，应当解释为具有与它们在相关领域的上下文中一致的含义，而不会被解释为

理想化的或者过分正式的含义，除非此处有明确的这样的定义。此外，此处所引用的任何专利参考文献由此全文引入作为参考。

[0010] 如上所述，提供了复合材料可再生资源来源的聚合物材料，并且可以包括交酯基聚合物基质，并且一种实施方案来源于可再生资源。为本公开目的，术语“交酯基聚合物”目的是与术语聚交酯、聚乳酸(PLA)和聚交酯聚合物同义的，并且目的是包括任何聚合物，其是通过交酯单体的开环聚合来形成的，该交酯单体是单独的(即，均聚物)或者与其他单体的混合物或者共聚物。该术语目的还是包括成分单体的任何不同的结构和排列(例如间规立构，全同立构等)。该交酯基聚合物可以或者可以不来源于可再生资源。

[0011] 除了与多种天然纤维组合的聚合物基质之外，此处所公开的聚合物复合材料可以包括任何的多种环境友好的有益试剂例如诸如抗氧化剂，抗菌剂(anti-microbial agent)，抗真菌剂等，其能够为产品提供期望的特性。在一种实施方案中，有益试剂还可以来源于可再生资源。例如，聚合物复合材料可以包括一种或多种抑制剂，其能够提供形成的聚合物结构，该结构具有提高的防止或者限制损坏性因素进入、通过或者穿过最终产品的能力。

[0012] 在一种具体的实施方案中，聚合物复合材料全部的成分例如聚合物、纤维和任何添加剂可以组合和加工来形成珠或者球粒形式的共混交酯聚合物树脂。因此，该预形成的树脂球粒能够容易的用于产品制作方法中的加工。同样，产品形成方法不仅会是低成本的，低能量形成方法，而且还可以是相对简单的。示例性方法包括注坯吹塑，挤出吹塑，拉伸吹塑和熔融加工(例如成膜)。

[0013] 通常，交酯基聚合物基质可以来源于乳酸。乳酸是通过农业产品例如乳清(whey)，玉米淀粉，马铃薯，糖蜜等的工业发酵来生产的。当形成交酯基聚合物时，交酯单体可以首先通过乳酸低聚物的解聚合来形成。过去，交酯的生产是缓慢的昂贵的方法，但是本领域的 new development 已经能够以合理的成本来生产高纯交酯。例如 WO07/047999A1 和 US 专利 No. 5539081 中所述。

[0014] 一种实施方案的形成方法可以包括通过交酯单体的开环聚合来形成交酯基聚合物。在其他实施方案中，可以使用市售的聚合物例如下面的示例性的这些。

[0015] 在一种实施方案中，该复合材料的交酯基聚合物基质可以包括仅仅由交酯单体聚合所形成的均聚物。例如，交酯单体可以在合适的聚合催化剂存在下，通常在高热和压力条件下聚合，如本领域通常已知的那样。通常，催化剂可以是任何化合物或者组合物，其已知的是用于催化交酯的聚合。这样的催化剂是公知的，并且包括烷基锂盐等，辛酸亚锡，异丙氧化铝，和某些稀土金属化合物，如美国专利 No. 5028667 所述，其在此引入作为参考。催化剂的具体用量通常可以根据材料的催化活性以及加工温度和期望的聚合速率来变化。典型的催化剂浓度包括交酯：催化剂的摩尔比为大约 10 : 1 到大约 100,000 : 1，和在一种实施方案中是大约 2000 : 1 - 大约 10000 : 1。根据一种示例性的方法，催化剂可以分布在起始的交酯单体材料中。如果是固体，则该催化剂可以具有相对小的粒度。在一种实施方案中，催化剂可以作为惰性溶剂中的稀溶液加入到单体溶液中，由此促进催化剂的处理和它在整个单体溶液中的均匀混合。在其中催化剂是毒性材料的这些实施方案中，所述方法还可以包括在聚合反应之后，从混合物中除去催化剂的步骤，例如一种或多种浸出步骤。

[0016] 在一种实施方案中，聚合方法可以在高温下，例如大约 950 °C - 大约 1200 °C，

或者在一种实施方案中是大约 1100 °C - 大约 1700 °C, 和在另外一种实施方案中是大约 1400 °C - 大约 1600 °C 下进行。该温度通常可以选择来获得对于所用的具体催化剂来说合理的聚合速率, 同时将温度保持的足够低, 来避免聚合物分解。在一种实施方案中, 聚合可以在高压下进行, 如本领域公知的那样。该方法典型的进行大约 1- 大约 72 小时, 例如大约 1- 大约 4 小时。

[0017] 市售来源的聚交酯均聚物也可以用于形成所公开的聚合物复合材料。例如, 在所公开的方法中可以使用聚 (L- 乳酸), 其获自 Polysciences, Inc., Natureworks, LLC, Cargill, Inc., Mitsui (日本), Shimadzu (日本), 或者 Chronopol。

[0018] 交酯基聚合物基质可以包括由交酯单体或者低聚物形成的聚合物以及一种或多种其他聚合物材料。例如在一种实施方案中, 交酯可以与一种或多种来源于可再生资源的其他单体或者低聚物共聚, 来形成交酯基共聚物, 其能够混入到聚合物复合材料中。根据这样一种实施方案, 该共聚物的第二单体可以是这样的材料, 其是至少可再循环的, 并且在一种实施方案中是完全和安全地可生物降解的, 从而在该共聚物降解时不带来有毒废物的问题。在一种具体的实施方案, 交酯单体可以与能够厌氧再循环的单体或者低聚物共聚, 与 PLA 均聚物的再循环能力相比, 其能够提高该共聚物的再循环能力。例如可以使用聚 (丙交酯 - 共聚 - 乙交酯), 聚 (交酯 - 共聚 - 己内酯), PLA- 共聚 -PHA 等。根据期望, 所公开的复合材料中所用的聚交酯共聚物可以是无规共聚物或者嵌段共聚物。

[0019] 在另外一种实施方案中, 聚合物组合物可以包括聚合物共混物。例如, 交酯基聚合物或者共聚物可以与另外一种聚合物例如可再循环的聚合物例如聚丙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚苯乙烯, 聚氯乙烯等共混。

[0020] 在一种实施方案中, 可以使用包括第二聚合物的聚合物共混物, 该第二聚合物也可以由可再生资源形成, 如可以是 PLA。例如, 聚合物共混物可以包括 PLA 聚合物或者共聚物以及多羟基烷酸酯 (PHA)。PHA 是相当新类型的生物材料成员, 其是由可再生的农业资源通过细菌发酵来制备的。多种 PHA 组合物是在商标名 NOD AX™ 下由 DaniMer Scientific of Bainbridge, Georgia 市售的。

[0021] 共混物中所包含的聚合物的相对比例通常会取决于由该复合材料所形成的聚合物产品的期望的物理特性。例如, 聚合物共混物可以包括占该聚合物共混物至少大约 50 重量% 的 PLA 均聚物或者共聚物。在另外一种实施方案中, 聚合物共混物可以包括占该共混物重量至少大约 70% 的 PLA, 或者在其他实施方案中更高, 例如占该共混物重量大于大约 80% 的 PLA。在一种实施方案中, 该聚交酯基聚合物基质的含湿量小于 0.25%, 并且在另外一种实施方案中含湿量可以小于 0.025-0.25%。

[0022] 除了交酯基聚合物基质之外, 所公开的复合材料还可以包括多种天然纤维, 其可以来源于可再生资源和可以是生物可降解的。该复合材料的纤维在一种实施方案中能够增强该复合材料的机械特性。例如纤维能够提高所述材料的强度特性。该天然纤维能够为所公开的复合材料提供其他的 / 附加的益处, 例如提高的与次要材料 (secondary materials) 的相容性, 提高的该复合材料的可生物降解性, 特定美学特性获得等。

[0023] 适用于本发明公开的复合材料的天然纤维可以包括植物、矿物和动物来源的纤维。植物来源的纤维可以包括种子纤维和多细胞纤维, 其可以进一步分类为韧皮、叶子和水果纤维。可以包括在所公开的复合材料中的植物纤维可以包括纤维素材料, 其来源于农产

品,包括木材和非木材产品二者。例如,适用于所公开的复合材料中的纤维材料可以包括植物纤维,所述植物纤维来源于包括但不限于双子叶植物(dicot)的科,例如亚麻科(例如亚麻),蕁麻科,椴树科(例如黄麻),豆科(Fabaceae),大麻科,夹竹桃科和商陆科,和在一些实施方案,来源于包括但不限于单子叶植物的科例如龙舌兰科的那些。

[0024] 在一种实施方案中,该纤维可以来源于锦葵科植物,和在一种具体的实施方案中,是木槿族(Hibisceae)类的这些(例如洋麻,海滨木槿(beach hibiscus),洛神葵)和/或棉族类的这些(例如棉等)。其他例子是菌丝体纤维物质例如可使用云芝(*Trametes versicolor*)提取物。

[0025] 在一种实施方案中,棉纤维可以用于所公开的复合材料中。通常,棉纤维可以首先与种子分离,并且进行本领域技术人员公知的几个机械加工步骤,来获得用于包含在复合材料中的纤维材料。在另外一种实施方案中,可以使用棉屑,其具有减小的长度和具有350 μ-1000 μ 的平均纤维长度。

[0026] 在另外一种实施方案中,亚麻纤维可以混入到所公开的复合材料中。加工的亚麻纤维通常长度可以是0.5-36微米,直径是12-16微米。亚麻籽(其是特别为了油而种植的亚麻)具有成熟的市场,并且为此应用每年种植数百万英亩的亚麻籽,具有未利用的农业纤维残留物。因此,亚麻的农业生产具有提供双作(dual cropping)的潜能,在纤维加工设备中的工作,和轮作附加值。

[0027] 在另外一种实施方案中,可以使用天然蛋白质基纤维。示例性的纤维可以包括丝或者蛛丝及其衍生物。这样的蛋白质基纤维能够提高结构稳定性。此外,该纤维可以处于未加工的形式,即,来自蠕虫、蜜蜂或者其他昆虫的茧的蛋白质基纤维。

[0028] 复合材料的增强纤维可以包括根据本领域公知的方法从植物中提取的韧皮和/或茎纤维。根据这样的实施方案,植物的内部浆液会是所公开的方法中有用的副产物,因为该浆体能够有益地用于许多已知的次要应用中,例如用于造纸方法中。例如,纤维增强材料可以包括长度高到大约10mm的韧皮纤维。例如,长度为大约2mm-大约6mm的洋麻韧皮纤维可以用作增强纤维。

[0029] 复合聚合物材料通常可以包括占该复合材料高到大约50重量%的量的纤维成分。例如,复合材料可以包括占该复合材料的大约10重量%-大约40重量%的量的纤维成分。

[0030] 根据一种实施方案,该复合材料的纤维成分可以仅仅用于为该聚合物基质提供增强和改进该材料的强度特性。在其他实施方案中,该纤维成分可以任选地或者附加地提供该复合材料和/或由其形成的产品特定的美学品质。例如,特定的纤维或者纤维的组合可以包括在复合材料中来影响该材料和/或由其形成的产品的不透明度,颜色,纹理,塑性,和整体外观。例如棉,洋麻,亚麻以及其他天然纤维可以单独或者彼此组合地包括在所公开的复合材料中,来提供用于任何多种应用的具有独特外观和/或纹理的复合材料。

[0031] 另外,该复合聚合物材料的强度可以通过加入纳米粘土来提高。纳米粘土是纳米化颗粒,其小于100纳米(nm),即,在任何一个方向上小于0.1 μm的颗粒。示例性材料包括蒙脱石,叶蜡石,锂蒙脱石,蛭石,贝德石(beidellite),皂石,高岭石和云母。该纳米粘土可以是天然的或者合成来源的,并且可以是插层的或者剥离的(exfoliated)。一种示例性的天然纳米粘土获自Southern Clay Products。该复合聚合物材料可以包括0-15重量%的纳米粘土,经常是0.1-15重量%的纳米粘土。

[0032] 天然来源的油,脂肪酸,或者蜡例如蜡状酯也可以包括在该复合聚合物材料中。术语“天然来源的油”指的是来源于可再生资源的任何甘油三酸酯,例如 植物材料。示例性的天然来源的油可以包括但不限于一种或多种咖啡油,大豆油,红花油,桐油,妥尔油,金盏花油,油菜籽油,花生油,亚麻籽油,芝麻油,橄榄油,脱水蓖麻油,牛油(tallow oil),向日葵油,棉籽油,玉米油,椰子油,棕榈油,低芥酸菜籽油,及其混合物。示例性的脂肪酸是长链饱和和不饱和脂肪酸,并且可以包括肉豆蔻脑酸,棕榈油酸,油酸,亚油酸,花生四烯酸,二十碳五烯酸,芥酸,二十二碳六烯酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸和花生酸。

[0033] 作为此处使用的,术语“蜡状酯”通常指的是长链脂肪醇与长链脂肪酸的酯。蜡状酯的脂肪醇和脂肪酸成分的链长可以改变,虽然通常蜡状酯可以包括大于大约 20 个碳总数。蜡状酯通常可以表现出比脂肪和油更高的熔点。例如,蜡状酯通常可以表现出大于大约 45°C 的熔点。此外,此处包括的蜡状酯包括任何蜡状酯,包括饱和的或者不饱和的,支化的或者直链的,等等。示例性的天然来源的蜡和蜡状酯可以包括但不限于蜂蜡,荷荷芭油,植物基蜡,鸟蜡,非蜂昆虫蜡,和微生物蜡。

[0034] 该复合材料组合物可以包括 0-10 重量 % 的天然来源的油,脂肪酸,蜡,或者蜡状酯,并且通常 0.1-10 重量 % 的天然来源的油,脂肪酸,蜡,或者蜡状酯。

[0035] 本领域技术人员将认可该天然来源的油,脂肪酸或者蜡(包括蜡状酯)可以一起共混或者可以共混或者用合成等同物来代替。

[0036] 除了聚合物基质纳米粘土天然纤维,和天然来源的油或者天然来源的蜡之外,该聚合物复合材料可以包括一种或多种抑制剂,其能够为该材料和 / 或由其形成的产品提供令人期望的特性。例如,复合材料可以包含一种或多种天然和 / 或生物可降解的试剂,其可以来源于可再生资源例如抗氧化剂,抗菌剂,抗真菌剂,紫外线屏蔽剂,紫外线吸收剂,清除剂(包括自由基清除剂)等,其可以是完全和安全地可生物降解的。在一种示例性的实施方案中,一种或多种抑制剂可以提高在所形成的聚合物材料的一个面上的材料避免一种或多种潜在损害因素的保护。例如,一种或多种抑制剂可以提供对潜在有害因子(例如氧,微生物,UV 光等)穿过该复合材料所形成结构的通道的增强防护,并因此为保持在该复合聚合物材料的一个面上的材料提供了对损害或者降解的改进防护。在一种实施方案中,复合聚合物材料可以设计以在该复合材料降解时从该基质中释放抑制剂,此时该抑制剂能够在该聚合物复合材料的表面提供期望的活性,例如抗菌活性。

[0037] 示例性的抑制剂可以包括但不限于一种或多种天然抗氧化剂例如姜黄,牛蒡,绿茶,大蒜,生姜,虾青素(astaxanthum),叶绿素,绿藻,石榴,阿萨伊(acai),越桔,接骨木,银杏,葡萄籽,奶蓟草,叶黄素(蛋黄, com, 椰菜, 甘蓝, 莴苣和其他水果和蔬菜的提取物),橄榄叶,迷迭香,山楂果,繁缕,辣椒(cayenne)和蓝莓果浆,其提取物和衍生物。在一种实施方案中,该抗氧化剂是姜黄或者姜黄衍生物。一种示例性的姜黄是作为 SK01BDA 获自 Natural Products Innovations, LLC。在另外一种实施方案中,该抗氧化剂是多酚源例如来自绿茶叶的植物来源的多酚。

[0038] 一种或多种天然抗菌剂可以包括在聚合物复合材料中。例如示例性的天然抗菌剂可以包括黄连素,草本抗菌剂,其可以从植物例如白毛茛,黄连,伏牛花,俄勒冈葡萄(Oregongrape)和洋蕺菜根(yerba mensa)中提取。其他天然抗菌剂可以包括但不限于蜂胶,圣约翰草,酸果蔓,大蒜,红背桂花(E. cochininchinensis)和地榆(S. officinalis)的

提取物,以及抗菌精油,例如可以获自肉桂、丁香或者多香果(allspice)的那些,和抗菌胶树脂,例如获自没药和印度古蒿(guggul)的那些。

[0039] 能够包括在该复合材料中的其他示例性的抑制剂可以包括天然抗真菌剂,例如诸如茶树油和白藜芦醇(在葡萄和其他农作物中发现的植物雌激素),或者天然存在的紫外线屏蔽化合物,例如在珊瑚中发现的类菌孢素氨基酸(mycosporine-like amino acids)。

[0040] 任选的,该复合聚合物材料可以包括多种抑制剂,其每个可以为该复合材料带来一种或多种期望的防护能力。

[0041] 通常,抑制剂例如上述的那些可以以占该复合材料大约0.1-10重量%的量包括。在其他实施方案中,可以包括更高重量百分比的试剂。在一种实施方案中,优选的添加量会取决于以下的一种或多种:所述试剂对于潜在的损坏因数的活性水平、待通过包括该复合材料的所形成的结构保护的材料的量、待保护的材料的预期存储寿命等。例如,在一种实施方案中,抑制剂可以以下面的量混入到复合聚合物材料中:大约1 μ g/mL待保护的材料/存储寿命月-大约100 μ g/mL待保护的材料/存储寿命月。

[0042] 有益地,因为如下面所更详细的讨论的那样,该形成方法可以在低的加工温度进行,因此许多天然抑制剂可以成功的混入到该复合材料中。具体的,在所公开的材料中可以成功地包括这样的抑制剂,在其中期望的活性将在高温加工条件过程中被破坏,该加工条件是许多以前已知的复合材料所必需的,因为它们能够在整个形成方法过程中保持期望的活性。

[0043] 复合聚合物材料可以任选的包括一种或多种本领域公知的另外的添加剂。例如少量(例如小于该复合材料的大约5重量%)的任何或者全部的增塑剂,稳定剂,纤维施胶剂(fiber sizing),聚合催化剂等可以包括在该复合材料配方中。在一种实施方案中,该复合材料的任何另外的添加剂可以至少是可再循环的和无毒的,和在一种实施方案中,可以是由可再生资源形成的。

[0044] 聚合物复合材料的多种成分在形成聚合物结构之前可以适当的组合。例如,在一种实施方案中,该成分可以是以所期望的配方混合到所形成结构中的熔体或者溶液的,然后形成适于输送到形成工序中的球粒、珠等。根据这种具体的实施方案,产品形成方法可以是相当简单的,在该形成方法之前具有极少或者不具有测量或者混合成分的需要(例如在料斗中)。

[0045] 在一种具体的实施方案中,例如US专利No.6770340中所述的无规混合方法可以用于混合该聚合物复合材料的成分。无规混合方法可以用于例如提供这样的复合材料,其具有涉及待在该混合工序中混合的不同相,尤其涉及待在混合工序中混合的聚合物、纤维增强材料和抑制剂的特殊的和选择性的形态。例如,无规混合方法可以用于形成包括在该复合材料中在预定位置处富集的一种或多种抑制剂的复合材料,来提供试剂受控的释放,例如在该复合材料的聚合物成分随着时间发生降解时试剂从该复合材料中的时控释放(timed-release)。

[0046] 在将不同的成分组合之后,该复合聚合物材料可以通过低能量形成方法来形成期望的制品。

[0047] 一种示例性的形成方法可以包括向产品模具中提供该复合材料的成分,并且通过原位聚合方法形成产品。根据该方法,增强纤维、纳米粘土、天然来源的油和一种或多种抑

制剂,以及期望的单体或者低聚物可以在催化剂存在下溶液混合或者熔体混合,并且该聚合物产物可以在原位聚合方法中在单个步骤中形成。在一种实施方案中,原位聚合形成方法可以在环境或者仅仅略微提高的温度下,例如小于大约 750°C 的温度下进行。因此,抑制剂的活性能够在整个形成方法中得以保持,具有很少的或者没有活性损失。

[0048] 原位聚合在一些实施方案中会是优选的,这归因于更有利的加工粘度和能够达到的混合程度。例如,单体溶液会表现出比聚合材料的溶液更低的粘度。因此,反应性注塑方法可以使用低粘度单体溶液,虽然聚合物的粘度过高而不能类似的进行加工。另外,在某些实施方案中更好的界面混合可以通过原位聚合而发生,并且更好的界面混合会转而导致最终模制结构的更好的和更一致的机械性能。

[0049] 形成方法可以包括例如在挤塑方法,注塑方法或者吹塑方法中,由聚合物熔体形成聚合物结构。为本发明目的,注塑方法包括这样任何的模塑方法,在所述模塑方法中聚合物熔体或者单体或者低聚物溶液在压力下(例如用撞锤注射机或者往复式螺杆)驱动到模具中,在这里它进行成型和固化。吹塑方法可以包括这样任何的方法,在其中聚合物可以使用流体成型并然后固化来形成产品。根据期望,吹塑方法可以包括挤出吹塑,注射吹塑和拉伸吹塑。挤塑方法包括其中将熔体从模具中在压力下挤出并且固化来形成最终的产品例如膜或者纤维的那些。

[0050] 当考虑包括由熔体来形成结构的方法时,聚合物结构可以使用比以前已知的熔体方法更少的能量来形成。例如,熔体可以在比聚合物例如聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯等所需的模塑温度低大约 1000°F 的温度下进行加工。例如,本发明的复合聚合物熔体可以在大约 170°C - 大约 180°C 的温度下模制,所述温度比许多玻璃纤维 / 聚丙烯复合材料低大约 100°C。

[0051] 在一种实施方案中,本发明的复合聚合物材料可以形成为容器,和在一种具体的实施方案中,容器适于保持和保护环境敏感性材料例如生物活性材料,包括药品和营养品。为本发明目的,术语“药品”在此定义来包括美国政府管制的材料,包括例如药物和其他生物制剂。为本发明目的,术语“营养品”在此定义来指的是生物活性试剂,其无需受美国政府的管制,包括例如维生素、膳食增补剂等。

[0052] 如上所述,聚合物复合材料可以包括一种或多种抑制剂,其能够防止一种或多种因子通过所形成的结构。因此,该聚合物复合材料会有助于防止容器内容物由于例如氧化、紫外线能量等降解免于破坏。例如,所形成的结构可以包括该复合聚合物材料中的天然抗氧化剂,并且可以用于存储和保护氧敏感材料,例如氧敏感药品或者营养品免于氧化降解。

[0053] 引入该复合材料的所形成的结构可以包括包含所公开的复合材料作为层合体的一个或多个层的层合体。例如,层合体结构可以包括本发明的复合材料所形成的一个或多个层,以在该层合体结构中在预定位置处提供特定的抑制剂。这样的实施方案可以例如提供抑制剂的受控释放,例如在相邻层和该复合材料的聚合物成分随时间而降解时试剂从该复合材料中的时控释放。阻隔性能也可以通过使用用于喷涂或者浸涂的容器内部或者外部的蜡涂层来提高。

[0054] 可选择的,本领域技术人员已知的多种的挤出,吹塑,注塑,流延或者熔融方法可以用于形成膜或者片材。示例性的制品包括用于包裹的制品或者其他包装食品的物品或者各种其他固体物品的制品。所述的膜或者片材可以具有多种厚度,和其他性能例如刚度,

透气性,温度稳定性等,其可以基于期望的最终产品和待包装的制品而变化。用于提供膜或者片材的示例性技术描述在例如 US 专利公开文献 No. 2005/0112352, 2005/0182196, 和 2007/0116909, 和 US 专利 No. 6291597 中, 其公开内容在此全文引入作为参考。

[0055] 在一种示例性的实施方案中, 层合体可以包括在该结构表面上的不透性聚合物层, 例如在容器(例如瓶或者罐)或者包装(例如用于药丸的泡罩包装)的内表面上。在一种具体的实施方案中, 由复合聚合物材料所形成的挤出膜可以形成这样的层合体结构的一个或多个层。例如, 不透性 PLA 基膜可以形成容器的内层, 以例如防止容器中存储的液体的泄漏、降解或者蒸发。当考虑醇基液体的存储时, 例如醇基提取物或者酊剂形式的营养品的存储时, 这样的实施方案会是特别有用的。

[0056] 在另外一种实施方案中, 复合聚合物材料可以形成结构来包含和保护环境敏感材料例如括加工或者未加工的农作物的环境敏感的农业原料。例如, 复合聚合物材料可以熔融加工来形成纤维或者纱线, 并且该纤维或者纱线可以进一步加工来形成织物, 例如机织的、非织造的或者针织的织物, 其可以用于保护和 / 或包含环境敏感性材料例如最新收获的农业原料或者任选由该农业原料所形成的二次产品(secondary product)。

[0057] 在一种实施方案中, 容器可以特别设计来用于它们将保护和容纳的农业原料。例如, 容器可以特别设计来包含特定的农业原料, 并且用于形成容器的该复合材料的纤维成分可以来源于相同的农业原料。例如, 复合聚合物材料可以包括可降解的聚合物基质和多根棉纤维。该复合材料因此可以熔融加工来形成结构例如特别设计来容纳和 / 或保护棉的袋、包装材料等。类似的, 复合聚合物材料可以包括可降解的 PLA 基聚合物成分和纤维状亚麻成分, 并且该复合材料可以形成特别设计来用于容纳 / 保护未加工的或者加工的亚麻的容器。

[0058] 根据该实施方案, 甚至当所述容器被破坏时, 例如在操作过程中被刺破使得内容物(例如棉, 亚麻等)与一部分容器材料接触时, 对于进一步加工可以仍然是合适的和安全的, 特别是“污染物”已经非故意地与所述是天然来源材料的内容物接触时, 和在纤维成分来源于与容器内容物相同的农作物的情况下。

[0059] 下面的实施例用于进一步示例性说明本发明的性质, 但是不应当解释为对其范围的限制, 其的范围是通过附加的权利要求来定义的。

实施例

[0060] 实施例 1

制备带有颜色的交酯基聚合物基质, 其包含 83.9% 的 PLA, 12.0% 的纳米粘土, 3.0% 的纤维, 0.1% 的姜黄和 1.0% 的荷荷芭油, 并且进行电晕处理。

[0061] 实施例 2

制备无颜色的实施例 1。

[0062] 实施例 3

形成交酯基聚合物基质, 其包含 88.9% 的 PLA, 7.0% 的纳米粘土, 3.0% 的纤维, 0.1% 的姜黄和 1.0% 的荷荷芭油。

[0063] 对比例 1

形成纯的 PLA 组合物。

[0064] 实施例 1-3 的每一个和对比例形成瓶子。

[0065] 该瓶子的水蒸气透过率是使用 ASTM F1249, 在 100% 相对湿度和 25 °C 下测量的。结果汇总在表 1 中。

[0066] 表 1.

实施例	WVTR (eve)
1	0.0118
2	0.0112
3	0.0254
对比例 1	0.0789

因此本发明的样品（实施例 1, 2, 和 3）具有比纯 PLA 改进的 WVTR。

[0067] 将实施例 1 所形成的瓶子的多种性能与 PET 瓶和 HDPE 瓶比较。结果提供在表 2 中。

[0068] 表 2.

性能	测试	测试方法	实施例 1	PET	HDPE
气体渗透率	OTR	ASTM D3985	0.0150	0.0340	0.2491
	WVTR	ASTM F1249	0.0199	0.0100	0.0008
热稳定性	T _g (玻璃化转变)	ASTM E1356	57.7°C	74.19°C	-
	T _m (熔点)	ASTM D4419	149.0°C	248.1°C	131.7°C
	T _d (热解)	ASTM D3418	110.4°C	110.7°C	-
	热稳定性温度 (改进的)	ASTM E831	73.6°C	81.7°C	-
物理性能	压缩 (力 / 变形)测试	ASTM D642	495.1(lbs)/ 0.1(in)	281.1(lbs)/ 0.1(in)	150.0(lbs)/ 0.1(in)
光透射率	UV 测试 300-400nm 扫描	通过	通过	通过	通过

因此，本发明的瓶子（实施例 1）具有比常规的 PET 和 HDPE 瓶子改进的性能。

[0069] 实施例 4

配制包含 81.9%PLA, 12.0% 纳米粘土, 1.0% 纤维, 0.1% 姜黄和 5.0% 油酸的交酯基聚合物基质，并粒化。在挤出膜流延之前，将全部三种 PLA 粒料在 35°C 下干燥 48h。使用单螺杆膜流延挤出机 (Killion Extruders Div., Davis Standard Co., West Midlands, UK) 来制膜，该挤出机装备有 20cm 宽的狭缝流延模口。所述挤出机装备有 D=25mm, L/D=24:1 的单螺杆，其中 D 和 L 分别是该螺杆的直径和长度。除去丝网筛来流延基础配料 (basic formula)，并且针对不同的厚度膜调整模口狭缝。料筒具有三个加热区和 3 马力的发动机来转动该螺杆。膜流延条件提供在表 3 中。三个挤出机加热区的温度分别设定在 149, 177 和 193°C。用于样品的螺杆速度是 5-30 rpm。将适配器安装在料筒前面，并且它的温度设定在 193°C。使用五个加热器筒，一个热电偶和一个 PLC 控制器来控制模口温度。该模口温度固定在 193°C。冷却辊以距离模口 2 cm 设置，并且它的温度通过温度控制器保持在 18°C。通过冷却辊冷却该膜，并且使用轧辊将该膜传输到牵引台。冷却辊和轧辊的速度是使用刻度盘和数字显示器与挤出机分开控制的。最后，将全部的挤出膜通过电膜卷绕器以 5.1-10.1 fpm 的速度卷绕。膜厚度是使用数字测微计测量的，并且作为三次测量的平均值给出。结果提供在表 3 中。

[0070] 表 3. 用于使用单螺杆挤出机的膜流延的操作条件和所得的膜厚度

	纯 PLA ^a	实施例 4
区 1	149°C	149°C
区 2	177°C	177°C
区 3	193°C	193°C
适配器	193°C	193°C
模口	193°C	193°C
螺杆	10–30 rpm	5–15 rpm
背压 ^d	31.3–36.2 atm	35.1–50.2 atm
熔融温度 ^e	186°C	185°C
取出	5.1–10.1 fpm	5.1–10.1 fpm
间隙	3.51 cm	3.51 cm
平折(Layflat)	12.9–13.7 cm	10.1–13.1 cm
厚度	63.5–200.1 μm	70.1–204.2 μm

^a 背压不是固定值。它取决于树脂的性能

^b 熔融温度不是固定值。它取决于树脂的性能。

[0071] 因此已经描述了本发明的某些实施方案，但是应当理解附加的权利要求所定义的本发明不局限于上述说明书中所提出的具体的细节，因为在不脱离下文所请求保护的其主旨或者范围的情况下，其许多显而易见的改变是可能的。提供了下面的权利要求来确保本申请满足全部权限的优选权申请的全部立法要求，并且不应当解释为阐述了本发明的全部范围。