



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101589097 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200780044197. 7

(22) 申请日 2007. 10. 31

(30) 优先权数据

60/855, 430 2006. 10. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 05. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/083245 2007. 10. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/055240 EN 2008. 05. 08

(73) 专利权人 生物科技环境公司

地址 美国新墨西哥州

(72) 发明人 约翰·艾伦·莱克

塞缪尔·戴维·亚当斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

C08L 101/00 (2006. 01)

C08K 5/09 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0154114 A1, 2005. 07. 14, 说明书
第 [0009]–[0013], [0145]–[0151], 权利要求
20, 66, 70.

CN 1596279 A, 2005. 03. 16, 权利要求 1–19.

CN 1455733 A, 2003. 11. 12, 说明书第 12 页
第 3 段–第 15 页第 3 段.

审查员 韩晓洁

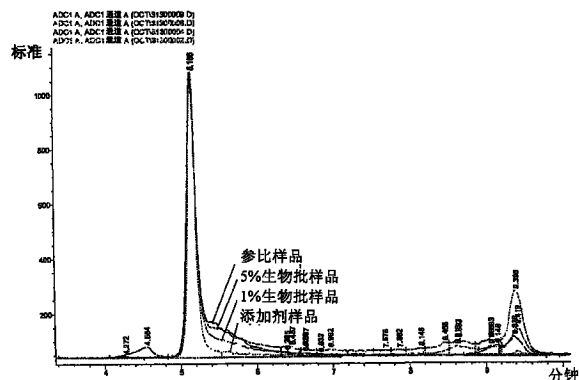
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

用于使聚合物材料生物可降解的化学添加剂

(57) 摘要

本发明是一种新的添加剂材料,所述新的添加剂材料与聚合物材料物理共混,以至少形成部分生物可降解的产品。



1. 一种用于聚合物材料的生物可降解添加剂,包括:

呋喃酮;

戊二酸;

链长为 5-18 个碳原子的羧酸化合物;

聚合物;和

溶胀剂,

其中所述聚合物选自聚二乙烯基苯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、以及所述聚合物的任意共聚物。

2. 权利要求 1 的用于聚合物材料的生物可降解添加剂,所述生物可降解添加剂另外包含可以消化所述聚合物材料的微生物。

3. 权利要求 1 的生物可降解添加剂,其中所述聚酯包括脂族或芳族聚酯。

4. 权利要求 1 的生物可降解添加剂,所述生物可降解添加剂另外包含相容性添加剂。

5. 权利要求 1 的生物可降解添加剂,所述生物可降解添加剂另外包含载体树脂。

6. 权利要求 5 的生物可降解添加剂,其中所述载体树脂选自聚二乙烯基苯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

7. 权利要求 1 的用于聚合物材料的生物可降解添加剂,其中将微生物和所述呋喃酮布置在胶囊中,以促进所述材料的控制释放。

8. 权利要求 1 的用于聚合物材料的生物可降解添加剂,所述生物可降解添加剂另外包含选自色料、墨水或金属颗粒的一种或多种。

9. 权利要求 1 的用于聚合物材料的生物可降解添加剂,其中所述聚合物是尼龙 6。

10. 一种用于聚合物材料的生物可降解添加剂,包括:

呋喃酮;

戊二酸;

链长为 5-18 个碳原子的羧酸化合物;

聚合物;和

溶胀剂,

其中所述聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯。

11. 一种形成分层聚合物塑料的方法,所述方法包括:提供聚合物的至少一层;和在所述聚合物周围层置根据权利要求 1-10 中任一项所述的用于聚合物材料的生物可降解添加剂,以形成新的生物可降解产品。

12. 权利要求 11 的方法,其中至少一层包含适用于降解所述聚合物的微生物。

13. 权利要求 12 的方法,其中用汽相沉积将所述微生物涂敷到所述至少一层上。

14. 权利要求 11 的方法,其中至少一层具有穿孔。

15. 权利要求 11 的方法,其中将所述层置双轴取向。

16. 权利要求 11 的方法,其中将所述层置像蜂巢六方形形状一样成形。

17. 权利要求 11 的方法,其中内层对于机械应力是刚性的。

18. 权利要求 11 的方法,其中至少一层包含香料。

19. 权利要求 11 的方法,其中至少一层是用于微生物的气味吸引剂。

20. 权利要求 11 的方法,其中至少一层是改性所述聚合物的引发剂。

21. 权利要求 11 的方法,其中至少一层包含纸组合物。
22. 权利要求 11 的方法,其中至少一层包含金属组合物。

用于使聚合物材料生物可降解的化学添加剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 John A. Lake 等于 2006 年 10 月 31 日提交的题为“用于使聚合物材料生物可降解的化学添加剂 (Chemical Additives to Make Polymeric Materials Biodegradable)”的美国临时申请系列号 60/855,430 的所提交文件的优先权和权益,并且将其说明书通过引用结合在此。

[0003] 发明背景

[0004] 发明领域 (技术领域):

[0005] 本发明涉及一种新的添加剂材料,所述新的添加剂材料与聚合物材料物理共混,从而使由聚合物材料形成得到的制品具有生物可降解性。

[0006] 塑料在工业上被大批量生产,并且同时随着它们的使用大大增多而被广泛地用于日常生活和工业领域中。希望生产经受住自然力的塑料。许多塑料在自然环境中不降解,并且因此近年来,已经出现了由于丢弃塑料带来的环境污染和破坏。因此,近年来,期望开发可以在自然环境中生物降解的塑料。

[0007] 在 2006 年 5 月 2 日授予 Huang 等的美国专利 7,037,983 教导了功能性生物可降解聚合物的制备方法和生物可降解聚合物的改性方法,其使用生物可降解聚合物在乙烯基单体中的直接化学反应。Huang 将添加剂材料化学地结合到聚合物的化学链中。

[0008] 美国专利申请公开 2004/0076778 教导了一种生物可降解袋,其被教导包括层压膜,所述层压膜通过下列方法得到:将含有生物可降解聚合物的密封层、具有氧阻隔性质和水蒸气阻隔性质的阻挡层以及含有生物可降解聚合物的支持阻挡层的基底层层压,所述层压膜是热密封的以使密封层处于内部。没有教导用于降解所述层中的聚合物的种子微生物 (seeded microbe)。

[0009] 美国专利申请公开 2004/0068059 教导了将脂族二醇、脂族二羧酸和脂族羟基羧酸或其无水环状化合物 (内酯) 三种组分制成的混合物进行缩聚反应,以合成重均分子量为 5,000 以上、优选 10,000 以上的低分子量聚酯共聚物,并且向熔融状态中的所述聚酯共聚物加入双官能偶合剂。此外,含有聚乳酸的高分子量脂族聚酯共聚物和高分子量脂族聚酯。这些共聚物可以由存在于土壤或水中的微生物降解。

[0010] 美国专利申请公开 2003/0157214 教导了一种聚羟基化合物的接枝共聚物的组合物。该组合物为制造环境友好的口香糖提供了有效的方法。

[0011] 本领域已经知道呋喃酮 (furanone) 衍生的组合物具有各种应用。例如,美国专利 6,296,889 描述了某些呋喃酮化合物连同 1-壬烯-3-酮一起使用以使乳品和咖啡芳香香味增强。特定的呋喃酮 (例如,3-(3,4-二氟苯基)-4-(4-(甲基磺酰基)苯基)-2-(5H)-呋喃酮、3-苯基-4-(4-(甲基磺酰基)苯基)-2-(5H)-呋喃酮和 5,5-二甲基-4-(4-(甲基磺酰基)苯基)-3-(3-氟苯基)-5H-呋喃-2-酮) 已经被显示是用于治疗某些炎性病症的环加氧酶-2 (COX-2) 抑制剂 (美国专利 5,474,995、美国专利 6,239,173)。通过发现从澳大利亚红海藻 *Delisea nulcha* 分离出的某些卤化呋喃酮作为能够阻止各种海藻、无脊椎动物和细菌在船舶结构上生长的船舶防污剂,进一步说明了呋喃酮衍生物应用的多样性 (美国

专利号 6,060,046)。

[0012] 在 1997 年 2 月 4 日授予 Boden 等的美国专利 5,599,960 教导了具有器官感觉性质的 3,5-二甲基-戊烯基-二氢-2(3H)-呋喃酮异构体混合物。该混合物具有伴随着强烈青香的 (green)、柑橘的、甜的、内酯的头香和香柠檬皮及柠檬底香的甜的、内酯的、香豆的茉莉芳香,并且其是令人愉快的气味。在几种类型的香水组合物、香水制品、科隆香水、除臭组合物和气味遮蔽剂组合物中非常需要这种香味。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明的一个实施方案提供一种用于聚合物材料的生物可降解添加剂,所述生物可降解添加剂包含:化学吸引剂化合物;戊二酸或其衍生物;链长为 5-18 个碳原子的羧酸化合物;聚合物;和溶胀剂。此外,该添加剂可另外包含下列物质的一种或多种:可以消化聚合物材料的微生物、相容性添加剂、用于吸引微生物的正趋化性剂、用于诱导生锈的金属、色料、和/或墨水、和/或金属粒子、或载体树脂,所述金属粒子用于增加或减少光反射、增加强度、减缓或阻止层的破坏或改变破坏的时间。

[0015] 在一个优选实施方案中,聚合物选自聚二乙烯基苯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸酯 (polyterethalate)、聚酯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酰胺、以及所述聚合物的任意共聚物。

[0016] 在一个优选的实施方案中,载体树脂选自聚二乙烯基苯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、马来酐、具有聚烯烃的丙烯酸。

[0017] 在一个更加优选的实施方案中,微生物和呋喃酮布置在胶囊中,以促进材料的控制释放。

[0018] 呋喃酮可以是例如具有甲烷的 2(3H)-呋喃酮化合物,但是不限于此。

[0019] 根据另一个实施方案,公开一种用于形成层状聚合物塑料的方法,所述方法包括:提供聚合物的至少一层;和在所述聚合物周围层置产品,以形成新的生物可降解产品。在一个优选的实施方案中,一层包括适用于降解聚合物的微生物。在一个优选的实施方案中,使用汽相沉积法将微生物涂敷在所述至少一层上。在一个更加优选的实施方案中,将所述层置双轴取向。在另一个优选的实施方案中,将所述层置像蜂巢六方形形状一样成形。在一个备选实施方案中,内层相对于机械应力是刚性的。在又一个备选实施方案中,至少一层包含香料。在一个优选的实施方案中,至少一层是下列物质的一种或多种:用于微生物的气味吸引剂、改性聚合物的引发剂,其具有穿孔。

[0020] 响应于用于使聚合物材料生物可降解的更好和更有效方式的需求,本发明教导了如何制备添加剂材料和如何有效地使用这些材料使聚合物材料生物可降解。

[0021] 因此,本发明的一个目的是使多种聚合物材料生物可降解,而不论它们的化学组成是什么。

[0022] 本发明的另外目的是在不必化学改性聚合物分子的情况下制备生物安全且生物可降解的聚合物材料。

[0023] 本发明的另一个目的是提供添加剂材料,通过仅将所述添加剂材料与聚合物材料在聚合物材料被形成待售制品之前的任何时间混合,可以使大多数的聚合组合物生物可降解。

[0024] 本发明的一个方面提供控制释放技术,其用于在聚合物降解过程中将香味控制释

放到气体环境中。

[0025] 通过回顾本说明书和至此所附的权利要求书,本发明的这些及其它目的对于本领域普通技术人员将是显而易见的。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 示例用添加剂的层置使聚合物生物可降解的一个实施方案。

[0028] 图 2 示例在添加剂存在和不存在下聚合物复合材料的尺寸排阻色谱。

[0029] 发明详述

[0030] 在这里使用的,“1 个 (a)”表示一个或多个。

[0031] 在这里使用的,“化学吸引剂”是在游动细胞中具有趋化性诱导物效果的无机或有机物质。

[0032] 在这里使用的,“聚合物”是由连接在一起的称为单体的较小单元组成的合成和/或天然高分子。

[0033] 聚合物

[0034] 聚合物是由连接在一起的称为单体的较小单元组成的合成和天然高分子。热塑性塑料是一类可以熔融或变形,当加热时熔融成液体并且当足够冷却时凝固成易碎的、非常像玻璃的状态的聚合物。大多数热塑性塑料是高分子量聚合物,其链通过以下方式连接:弱的范德华力(例如聚乙烯);强的偶极-偶极相互作用和氢键(例如聚酰胺);或芳香环的堆积(例如聚苯乙烯)。热塑性聚合物有别于热固性聚合物,因为和热固性聚合物不同,它们可以再熔融和再模塑。许多热塑性材料是加聚物;例如乙烯基链增长的聚合物例如聚乙烯和聚丙烯。

[0035] 热塑性塑料的主要类型包括线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚氯乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和其它树脂。热固性聚合物树脂的主要种类包括聚酯,其中一种是聚对苯二甲酸乙二酯和聚氨酯。

[0036] 文献中教导某些聚合物为不生物可降解或可仅仅非常缓慢的生物降解。本发明的一个优选实施方案能够使较宽范围的聚合物的生物降解加快至这样的范围,在不对它们所需要的物理性能产生负面影响的情况下明显减少它们的环境影响。

[0037] 这些聚合物包括聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、或聚碳酸酯塑料。由例如醛、甲基、丙基、乙基、苯甲基或羟基的基团制成的聚合物和基于石油的聚合物也被教导为不可生物降解的。本发明的一个实施方案是通过向聚合物组合中加入生物可降解聚合物添加剂来增加非生物可降解聚合物的生物可降解性。

[0038] 生物可降解聚合物

[0039] 生物降解通常被理解为由酶催化水解、非酶催化水解或两者组成。酶可以是使链内的内部链键裂开的内酶,或使末端单体单元相继裂开的外酶。

[0040] 生物降解是材料的功能衰退,例如在材料暴露于生活环境下的已知可确定的强度、物质、透明度或良好介电性质的降低,其自身可能非常复杂,并且所述性质的降低可以归因于在精细加工链中作为首要步骤的物理或化学作用。

[0041] 生物可降解聚合物是一种高分子量聚合物,其由于微生物和/或大生物或酶的作用,降解为较低分子量的化合物。天然聚合物被定义为在生物圈中通过不同路线生物合成的那些。其中蛋白质、多糖、核酸、类脂、天然橡胶和木质素都是生物可降解聚合物,但是这

种生物降解的速率可以在几小时到几年中变化,取决于官能团性质和复杂性程度。生物聚合物以不同比例用不同方法组织起来。天然聚合物的这种层次体系结构允许使用相对较少的起始分子(即单体)形成真正可适应环境的聚合物,所述相对较少的起始分子(即单体)在顺序和构造上以分子尺度、纳米尺度、微观尺度和宏观尺度变化。

[0042] 另一方面,合成聚合物的重复单元是可水解的、可氧化的、可热降解的或可通过其它方式降解的。天然聚合物也使用这些降解方式,例如氧化或水解,所以在这种意义上天然和合成聚合物之间没有区别。促进自然界中的降解(分解代谢)的催化剂是酶,其根据催化的反应分为六个不同的种类。这些种类包括用于催化氧化还原反应的氧化还原酶,用于催化官能团转移反应的转移酶,用于催化水解的水解酶,用于催化增加双键反应的裂解酶,用于催化异构化反应的异构酶和用于催化使用 ATP 形成新键的连接酶。

[0043] 可氧化聚合物的生物降解通常比可水解聚合物的生物降解慢。即使是对于直接生物降解相当惰性的聚乙烯,在初始光氧化后也显示出生物降解。氧化的聚合物比非氧化的聚合物更加易碎和亲水,其通常也导致材料具有增加的生物可降解性。根据本发明的一个实施方案提出了加快聚合物(例如聚烯烃)氧化的手段。

[0044] 例如,通过将二硫代氨基甲酸镍(光抗氧化剂)和二硫代氨基甲酸铁(光前氧化剂(photo proxidant))结合,可以获得宽范围的脆化时间。

[0045] 本发明的一个实施方案通过包括生物聚合物的添加剂,为聚合物的生物降解提供了增加的敏感性。在这种方法中,获得了对生物降解更加敏感的聚合物共混物。

[0046] 将与聚乙烯混合在一起的粒状淀粉与不饱和聚合物、热稳定剂和过渡金属结合,制备出具有对光氧化、热解和生物降解具有增加的敏感性的材料。这种特定材料在降解可能开始前也具有诱导时间。然而,为了真正造成生物降解速率的增加,在例如聚乙烯中单独使用淀粉需要相当大的用量。

[0047] 根据一个实施方案,向要加入到聚合物中的组合物中加入填料以增加生物可降解性。

[0048] 通过暴露于某些微生物例如毛孢子菌属(*Trichosporum*)、节杆菌(*athrobacteria*)和 *Aspergillus negs*,增加纯的芳族聚酯的微生物或酶的侵蚀。

[0049] 脂族聚酯的降解可看作两步法:第一步是解聚,或表面腐蚀。第二步是酶水解,其制备出可被微生物细胞同化的不溶于水的中间物。

[0050] 聚氨酯降解可以通过真菌降解、细菌降解和由聚氨酯酶的降解发生。

[0051] 微生物

[0052] 包括细菌和真菌的多种微生物有助于降解聚合物材料。废物分离隔离试验工厂中的纤维素、塑料和橡胶材料的初步审查,以及氧化镁安全因素计算的可能效果,用于美国 EPA 辐射和室内空气办公室而准备(Preliminary Review of the Degradation of Cellulosic, Plastic, and Rubber Materials in the Waste Isolation Pilot Plant, and Possible Effects of Magnesium Oxide Safety Factor Calculations, Prepared for U. S. EPA Office of Radiation and Indoor Air) (2006年9月11日)。放线菌是一类主要常见于土壤中并且可以在低营养环境中成长的细菌。它们可以在有氧和绝氧条件下生存,尽管大多数为需氧的。放线菌最重要的作用是分解有机营养物例如纤维素,并且它们是能消耗木素纤维素的少数细菌之一。

[0053] 真菌（霉菌）通常需要氧气和 4.5 至 5 的 pH 范围来增殖。真菌在最高为 45℃ 的温度下生长，尽管最合适的生长速度通常发生在 30℃ 至 37℃ 之间的温度。由于大多数真菌需要氧气，它们在终止前可能仅适用于纤维素、塑料或橡胶（CPR）降解，并且持续相对较短的时间（堆肥环境）。存在一些关于厌氧真菌可以降解木素纤维素材料的证据。

[0054] 生物降解法可以以许多方式影响聚合物。可以影响聚合物的微生物法包括细胞增长导致的机械损坏，引起聚合物结构破裂的直接酶作用，以及除酶以外的物质的排泄导致的二次生物化学作用，其可以直接影响聚合物或改变环境条件，例如 pH 或氧化还原条件。尽管微生物如细菌的通常对用于生长的基质非常特定，但是许多能够随时间适合于其它基质。微生物产生通过将特定基质或基质的组合结合以催化反应的酶。这些酶的构象决定了它们对聚合物的催化反应性。pH、温度和其它化学添加剂的改变可能诱导这些酶的构象改变。

[0055] 微生物和塑料降解

[0056] 为了合成塑料聚合物的酶降解，在聚合物主链中含有可水解基团的聚合物将特别倾向于微生物侵蚀，因为许多微生物能够产生水解酶（催化水解的酶）。通常，脂族聚酯、聚氨酯、聚醚和聚酰亚胺更易被普通出现的微生物降解。通常地，较高分子量聚合物和支化聚合物更耐受微生物降解。聚乙烯和聚氯乙烯被认为相对耐受微生物降解。然而，已经确认了一些可以降解聚乙烯的菌株，包括红球菌和波茨坦短芽孢杆菌（*B. borstelensis*）。

[0057] 在塑料材料的微生物降解的任何评估中，微生物适应新的营养物源的能力是非常显著的。细菌适应塑料降解的证据已经在一些情形中表明。例如，发现在将铜绿假单胞菌与聚酰胺-6 聚合物接触 56 天后，该细菌开始增殖。用这些细菌对之前未处理的聚酰胺接种导致在新基质上的立即生长。单独种类的细菌可以完成化学破坏或生物降解的几个不同步骤。大多数的有毒化合物通过所谓的聚生体（consortia）的组降解或生物降解。该组中的每一种在降解过程的特定阶段起作用，并且需要它们中的一种或多种一起以完成降解或生物降解或解毒过程。可以将含有例如杀虫剂、金属、放射性元素、混合废物等的这些东西的受污染容器用于容纳微生物，所述微生物将使污染物解毒和分解并将所述容器生物降解。

[0058] 可以有助于生物降解的其它微生物是嗜冷菌、嗜温菌、嗜热菌、放线菌、腐生菌、腐化米霉菌、支顶孢菌（*acremonium*）、交链孢属、无隔孢子、节菱孢菌（*arthrinium*）、子囊孢子、曲霉属、浅蓝灰曲霉（*aspergillus caesiellus*）、亮白曲霉（*aspergillus candidus*）、肉色曲霉（*aspergillus carneus*）、棒曲霉（*aspergillus clavatus*）、弯头曲霉（*aspergillus deflectus*）、黄曲霉、烟曲霉、灰绿曲霉（*aspergillus glaucus*）、构巢曲霉、赭曲霉（*aspergillus ochraceus*）、米曲霉、寄生曲霉、青霉状曲霉（*aspergillus penicilloides*）、局限曲霉（*aspergillus restrictus*）、萨氏曲霉（*aspergillus sydowi*）、土曲霉（*aspergillus terreus*）、焦曲霉（*aspergillus ustus*）、杂色曲霉（*aspergillus versicolor*）、曲霉 / 青霉类似物、短梗霉属（*aureobasidium*）、担子菌、担孢子、双极霉属、芽生菌、波茨坦短芽孢杆菌、灰酶、念珠菌属、头孢霉属、毛壳菌属、枝孢菌属（*cladosporium*）、黄枝孢（*cladosporium fulvum*）、草本枝孢（*cladosporium herbarum*）、大孢枝孢（*cladosporium macrocarpum*）、球孢枝孢（*cladosporium sphaerospermum*）、分生孢子复合体（*conidia*）、分生孢子、*conidobolus*、新型隐球菌（*Cryptococcus neoformans*）、皮层隐藏菌（*cryptostroma corticale*）、小克银汉霉属（*cunninghamella*）、弯孢霉

(curvularia)、dreschlera、附球菌 (epicoccum)、表皮癣菌 (epidermophyton)、真菌、镰刀菌、茄病镰刀菌、地霉属、黏帚霉属、helicomycetes、长蠕孢、组织胞浆菌、humicula、透明菌丝体 (hyaline mycelia)、刺黑乌霉菌 (memnoniella)、小孢子菌 (microsporum)、霉菌、从梗孢属、毛霉菌、菌丝体、黏菌、黑孢子菌 (nigrospora)、粉孢子、拟青霉菌、丝蕈霉 (papulospora)、青霉菌、黑团孢菌 (periconia)、子囊壳、霜霉菌 (peronospora)、暗色丝孢霉菌、茎点霉属、皮司霉菌 (pithomyces)、根毛霉 (rhizomucor)、根菌、红球菌属 (rhodococcus)、红酵母属 (rhodotorula)、锈菌、酵母菌 (saccharomyces)、帚霉菌 (scopulariopsis)、黄瘤孢属 (sepedonium)、干朽菌 (serpula lacrymans)、黑粉菌、斯氏格孢菌 (spiegazzinia)、孢子、裂孢属 (sporoschisma)、孢子丝菌 (sporothrix)、侧孢霉 (sporotrichum)、葡萄穗霉、匍柄霉菌 (stemphylium)、共头霉 (syncephalastrum)、Thermononespore fusca DSM 43793、圆酵母、短梗蠕孢 (trichocladium)、木霉属、毛癣菌属、单端孢菌 (trichothecium)、麦轴梗霉属 (tritirachium)、单格霉属 (ulocladium)、轮枝孢菌 (verticillium)、节担菌属 (wallemia) 和酵母。

[0059] 可以结合一种或多种呋喃酮化合物以作为细菌的化学吸引剂和或者作为降解聚合物的增味剂。一些呋喃酮,特别是某些卤化呋喃酮,是群体感应抑制剂 (quorum sensing inhibitors)。群体感应抑制剂通常是低分子量分子,其导致群体感应微生物明显减少。换句话说,卤化呋喃酮杀灭某些微生物。卤化呋喃酮阻止在细菌中的细菌群集,所述细菌例如为费氏弧菌 (*V. fischeri*)、哈维氏弧菌 (*Vibrio harveyi*)、无花果沙雷氏菌 (*Serratia ficaria*) 以及其它细菌。然而,天然的呋喃酮对铜绿假单胞菌没有作用,但是合成呋喃酮可以对铜绿假单胞菌有作用。

[0060] 一些呋喃酮,包括下列那些,实际上是细菌的化学吸引剂试剂。合适的呋喃酮可以包括但不限于:3,5 dimethylpentenyl-二氢 2-(3H) 呋喃酮异构体混合物、emoxyfurane 和 N-酰基高丝氨酸内酯。

[0061] 上面列举的已经显示受呋喃酮化合物吸引的细菌包括,但是不限于紫色色杆菌 (*C. violaceum*)。

[0062] 其它化学吸引剂试剂包括不能被细菌代谢的糖。这些化学吸引剂的实例可以包括但不限于:半乳糖、半乳糖酸酯、琥珀酸酯、苹果酸酯、天冬氨酸酯、丝氨酸、富马酸酯、核糖、丙酮酸酯、草乙酸酯及其它 L-糖结构和 D-糖结构,但是不限于此。被吸引到这些糖的细菌包括但不限于大肠杆菌和沙门氏菌。在一个优选的实施方案中,糖是非酯化淀粉。

[0063] 本发明的一个实施方案与任何载体树脂如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物一起使用,所述载体树脂具有 (organoleptic) 器官感觉的有机物的添加剂成分,即培养的胶体 (cultured colloids) 和天然或人造纤维。当以较少用量与塑料树脂的任何一种结合时,本发明使最终产物生物可降解,同时保持了它们所需的特性。

[0064] 本发明的重要属性在于,它在不明显改变现有制备塑料产品的方法的情况下使用。得到的聚合物和由此得到的塑料产品呈现出相同的所需机械性能,并具有和不含添加剂产品有效类似的保存期,然而,当被丢弃时,能够至少部分被普通在地球上几乎随处可见的厌氧和需氧微生物群落代谢为惰性物质。

[0065] 这种生物降解过程可以有氧或无氧地发生。它可以在光存在或不存在下发生。现在传统聚合物可以在填埋和堆肥环境中在合理的时间内生物降解,该时间被 EPA 定义为平

均 30-50 年。

[0066] 本发明的一个实施方案明显区别于目前市场中出现的其它“可降解塑料”，因为它没有试图取代现有常用树脂的配方，取而代之的是通过使它们生物可降解而增强了它们。出于几个原因，本发明的一个实施方案优于市场上现有的那些。例如，光-可降解产品由于缺少太阳光而不能在填埋中降解（在降解能够发生之前，它们典型被垃圾的另一层覆盖）。同时，由于它们对光的反应性，这些光-可降解产品在使用前存在储存的困难情况。类似地，用大量玉米淀粉和棉籽填料制备的塑料产品不能破坏产品塑料组分的分子结构，仅在商用堆肥设备中部分破坏，其制造起来非常昂贵，并且通常不能达到需要的物理性能。

[0067] 本发明的一个实施方案考虑到下列方法，其中首先通过趋化性剂 (chemo taxis) 吸引微生物，然后让环境中的微生物代谢塑料膜的分子结构。膜可以降解为对环境无害的惰性类腐殖质形式。通过趋化性剂吸引微生物的实例是使用正趋化性剂，例如有香味的聚对苯二甲酸乙二酯粒料、未用微生物代谢的淀粉 D-糖或吸引微生物的呋喃酮，或其任意组合。

[0068] 在一个优选的实施方案中，将几种专有的生物活性化合物结合到容易添加到塑料树脂和色料中的母炼胶粒料中。生物降解过程从一种或多种专有的溶胀剂开始，当其与热和水分结合时，使塑料的分子结构溶胀。

[0069] 当一种或多种溶胀剂在塑料的分子结构内产生出空间后，在重要的实验室试验后发现的生物活性化合物的组合吸引了微生物群落，其破坏化学键并且通过天然微生物过程代谢塑料。

[0070] 本发明的一个实施方案提供了一种改善的添加剂材料的配方，其可以加入到各种聚合物材料和色料中，并混合成不必使聚合物分子化学改性而使它们生物可降解的材料。这对保留聚合物材料的可成形性十分重要，因此它们可以用于其形成制品的实质目的，该制品随后可以商业批量出售给消费者使用。一旦该产品被使用，它可以被丢弃并且送至填埋场中，其中一旦产品被填埋在缺少氧气的环境中，该制品将在合理的短时间内生物降解，从而具体消除了塑料丢弃带来的严重环境问题。

[0071] 根据本发明的一个实施方案，添加剂包括呋喃酮化合物、戊二酸、十六酸化合物、聚己酸内酯聚合物、载体树脂，所述载体树脂用于帮助将添加剂材料以均匀的形式置于聚合物材料中，以保证适当的生物降解。添加剂还可以包括器官感觉的有机化学品例如溶胀剂，即天然纤维、培养的胶体、环糊精、聚乳酸等。

[0072] 添加剂材料使通常非生物可降解的多种聚合物材料生物可降解。这些聚合物材料的实例包括直链和支链的加聚物、共聚物以及缩聚物。它包括基于脂族和芳族的聚合物材料。更特别地，添加剂有效地使聚乙烯、聚丙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乳酸、聚己酸内酯、聚乙醇酸、聚乳酸-共-乙醇酸、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸酯和聚酯、聚酰胺生物可降解，所以它们可以被简单地加入到填埋场中并且在氧气存在或不存在下引发生物降解。

[0073] 根据本发明的一个实施方案，添加剂包括呋喃酮化合物、戊二酸、十六酸化合物、聚己酸内酯聚合物、器官感觉的溶胀剂（天然纤维、培养的胶体、环糊精、聚乳酸等）和载体树脂的混合物，所述载体树脂用于帮助将添加剂材料以均匀的形式置于要使得生物可降解的聚合物材料中，以保证适当的生物降解。优选地，呋喃酮化合物在等于或大于 0-20 重量%的范围内。在一个更优选的实施方案中，呋喃酮化合物是总的添加剂的 20-40 重量%，

更优选 40-60 重量%，再更优选 60-80 重量%，或优选 80-100 重量%。戊二酸在等于或大于总的添加剂的 0-20 重量%的范围内。在一个更优选的实施方案中，戊二酸是总的添加剂的 20-40 重量%，更优选 40-60 重量%，再更优选 60-80 重量%，或优选 80-100 重量%，20-40%、40-60%、60-80%或 80-100 重量%。十六酸化合物在等于或大于全部添加剂的 0-20 重量%的范围内。在一个更优选的实施方案中，十六酸是全部添加剂的 20-40 重量%，更优选 40-60 重量%，再更优选 60-80 重量%，或优选 80-100 重量%，20-40%、40-60%、60-80%或 80-100 重量%。聚己酸内酯聚合物在总的添加剂的等于或大于 0-20 重量%的范围内。在一个更优选的实施方案中，聚己酸内酯是总的添加剂的 20-40 重量%，更优选 40-60 重量%，再更优选 60-80 重量%，或优选 80-100 重量%，20-40%、40-60%、60-80%或 80-100 重量%。天然或人造的器官感觉的溶胀剂（例如天然纤维、培养的胶体、环糊精或聚乳酸）在总的添加剂的等于或大于 0-20 重量%的范围内。在一个更优选的实施方案中，器官感觉的溶胀剂是总的添加剂的 20-40 重量%，更优选 40-60 重量%，再更优选 60-80 重量%，或优选 80-100 重量%，20-40%、40-60%、60-80%或 80-100 重量%。科学分析的扫描电子显微镜（SEM）照片已经提供了使用上述化合物的混合物在三个月时间内发生生物降解的证据。参见下面关于 SEM 照片进一步讨论的实施例。

[0074] 戊二酸化合物可以例如是丙基戊二酸，但是不限于此。

[0075] 聚己酸内酯聚合物可以选自，但是不限于：聚 ε-己内酯、聚己酸内酯、聚（乳酸）、聚（乙醇酸）、聚（乳酸-共-乙醇酸）。

[0076] 溶胀剂可以选自，但是不限于组：天然纤维、培养的胶体、器官感觉的化合物、环糊精。

[0077] 载体树脂可以选自，但是不限于：乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯、马来酐、和具有聚烯烃的丙烯酸。

[0078] 一旦添加剂得以配制，它必须变成一种将使添加剂均匀分布在需要使得生物可降解的聚合物材料中的形式。这可以通过造粒、粉化、制备乳液、悬浮液、或其它具有类似均匀稠度的介质来完成。

[0079] 在一个优选的实施方案中，刚好在将聚合物材料送入用于制成所需制品或最终聚合物产品的成型机之前，将添加剂与聚合物材料共混。

[0080] 任意载体树脂（例如聚乙酸乙烯酯、乙基乙酸乙烯酯等）可以与本发明的一个实施方案使用，其中与这些载体树脂相容的聚烯烃或任意塑料材料可以化学方式结合并且允许添加剂的分散。

[0081] 目前的不含载体树脂的添加剂可以以不同比例使用，并与任何塑料产品、生物可降解添加剂或产品如聚乳酸、氧可降解添加剂、或非塑料产品共混。

[0082] 此外，本发明的添加剂将与可再生资源（绿色）塑料产品例 Duponts Sorano 共同起作用。本发明还将与塑模工艺的任何形式共同起作用，所述塑模工艺为了生产成品而产生，即注射、热成型、吹制、挤出、照相凹版（roto）、喷涂或在层上浸渍到其它层中（dipping on layer into another）。

[0083] 在另一个优选的实施方案中，本发明是具有一层或多层的膜，其中每个层包括不同产品或产品的组合，以允许制造出具有改善性质的新的生物可降解产品。这些性质将包括：聚乳酸产品的所有优点（符合 90 天内生物可降解性的 ASTM D-6400-99 标准）和聚乙

烯塑料层的优点,这使其保存期无限期并且提供了强度、免于光、氧、湿气、热和机械应力的保护。使用汽相沉积可以将微生物涂敷到层上,其中其它材料处于其它层中并且可以选择超过一种微生物涂敷到层上。例如,每种微生物可以根据其能力选择,以制造一种或多种有益的副产物,例如甲烷、臭氧或氧气。

[0084] 此外,层的任何一层可以具有微穿孔或不同尺寸和形状的穿孔,其将允许不同量的湿气、水、液体、气体等通过使用生物可降解添加剂技术制得的较少渗透的生物可降解聚合物层。一旦气体、液体或湿气物质通过外层(其具有不同尺寸、大小和形状,以及物理和化学性质),内层将以预设的速率开始生物降解。例如,在外部具有含生物可降解添加剂的聚乙烯塑料薄层的瓶子可以维持完整的保存期,因为接触液体的内层将液体与瓶子外部的聚乳酸(淀粉基)生物可降解材料隔绝开。并且,内部材料提供了抵抗机械应力的刚性。一旦将瓶子放到填埋场中,湿气和微生物将侵蚀瓶子的外部,并且使其很快降解。最终,膜的内层将开始与微生物接触,并且以不同的时间速率生物降解。

[0085] 另一个实施方案是多层双轴取向膜(由聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等制备),其具有淀粉基材料、或绿色可循环聚对苯二甲酸乙二酯材料、或与具有新的生物可降解添加剂的常规塑料材料结合的一种或多种材料的组合的覆盖复合聚合物材料的一层或多层,所述具有新的生物可降解添加剂的常规塑料材料例如为具有根据本发明一个实施方案的添加剂的塑料。

[0086] 使用本发明,可以采用层置方法的任何变体,和/或使用一些像蜂巢六方形形状一样的其它设计或任何其它。

[0087] 在进一步优选的实施方案中,金属是添加剂组合物的一部分,用于在通过或不通过分层方法的情况下引起生锈。金属增强了给定物品的强度同时使它们完全生锈并使其降解。所有类型的金属颗粒可以包括在混合物中以制备不同性质的新变体。由于生锈颗粒是空气传播的,所以一旦它与湿气接触则新的材料将开始生锈和降解。

[0088] 优选将色料、墨水和金属颗粒加入到添加剂中或与添加剂任意组合加入到任意层中。色料、墨水和金属产品增加或降低光(UV)反射、增加强度、减缓或阻止层的破坏、或改变破坏时间即以特定时间降解或生物降解。

[0089] 在另一个优选的实施方案中,为了质量控制(知道本发明添加剂的设计载荷重量%存在是重要的)而引入的标记物是添加剂的一部分。材料例如:CS131、C-14、磷光材料、在暗处发光的矿物、具有短半衰期的 α 发射颗粒,其浓度可以轻易地用目前使用的仪器测量,并且容易用于确保添加剂的质量和效力。

[0090] 本发明生物降解高冲击聚苯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和其它。当以1%-5%的添加剂载荷重量混合到塑料中时,使用扫描电子显微镜来测试这些材料的生物可降解性。

[0091] 下面是一个优选实施方案的层组合物的实例。多层膜,例如超多层聚对苯二甲酸乙二酯(商标为Tetoron MLF),其是在不受限制的下列实例上层压200至300层以上的两种聚合物膜的极薄膜技术:

[0092] 层1(UV或光阻隔层),层2(悬浮在塑料中的生物降解微生物层),层3(香料或香味层),层4(微生物气味吸引剂层),层5(绿色产品层例如Dupont Sarano TM),层6(改性聚合物的引发剂层,即光、热、高能、自由基)、层7(当达到预设温度或条件时,使分子恢复

到原先形状的记忆聚合物层),层8(一层或多层具有添加剂的穿孔或微穿孔层,其使湿气/水或一些以气体或液体形式的特定诱导物通过穿孔并且进入内层中,从而允许微生物(细菌、霉菌真菌、酵母、酶等)的刺激并开始生物降解过程)。

[0093] 现在参照图1,示例形成生物可降解聚合物的一个实施方案。可以将层重新排列为大多数任意组合,并且可以根据需要加入或去掉另外的层。一层或多层微生物层(实例中的层2)包括:吞噬二氧化碳的微生物(嗜热菌)和恶臭假单胞菌,其在土壤中自然产生并且可以存活在苯乙烯上。微生物在与水或其它流体相互作用时可以悬浮和再悬浮。微生物可以是吞噬油的微生物,例如泊库岛食烷菌(*alcanivorax borkumensis*)。

[0094] 混合到本发明添加剂中的合适的微生物的实例是所谓的化学异养原核生物。这些细菌作为分解者破坏尸体、死的植物和废物固氮原核生物。许多原核生物与其它生物体以共生关系例如互利共生和偏利共栖生存。为了使特定形式的微生物(霉菌、真菌、细菌等)在塑料的分解/生物降解中起作用,在塑料中的合适的营养物对于以其为食的微生物是很重要的(在固氮细菌情况下,它将是一种固氮、硫的细菌硫(*bacteria sulfur*),等)。当悬浮在一些塑料或其它化合物的薄层基体中时,微生物还可以保持休眠。当它们与引发剂例如水接触时,微生物在使用中被活化,并且开始使含有特定营养物例如氮的塑料分解或生物降解,所述营养物必须存在以便生长。一旦营养物消失,微生物便死亡并返回土壤中。

[0095] 在一个优选的实施方案中,微生物和呋喃酮材料分散在胶囊中以促进添加剂的控制释放。胶囊表现为含有微生物和呋喃酮并且将其与聚合物隔开,以便在熔融状态中它不会被直接混合到聚合物中。

[0096] 在另一个优选的实施方案中,添加剂包括一种或多种用于控制生物降解速率的抗氧化剂。抗氧化剂可与生物可降解单体进行酶偶合,以使得到的生物可降解聚合物保留了抗氧化功能。可以制造抗氧化剂偶合的生物可降解聚合物以得到抗氧化偶合的聚合物,其以与抗氧化剂有效施用速率一致的速率降解。基于特定的应用选择抗氧化剂,并且生物可降解的单体可以是合成的或天然的。

[0097] 在又一个优选的实施方案中,使用一种或多种超临界流体将添加剂分散在聚合组合物中。超临界流体用于将添加剂扩散到原料聚合物树脂或甚至是聚合物成品中。这种超临界内部扩散方法可以重复应用而不会破坏或损害聚合物系统。这建立了该方法的整体可逆性。用超临界流体处理聚合物树脂的过程包括:(1)将一种或多种添加剂超临界扩散到聚合物树脂中;(2)在超临界流体中同时复合;和(3)除了已知的方法,进一步加工得到浸渍或内部扩散的聚合物树脂,以获得需要的一种或多种最终产品。

[0098] 在进一步优选的实施方案中,微生物是基因工程的(*genetically engineered*)并且定制用于特定的生物可降解聚合物材料。具有蛋白酶的基因工程微生物对于生物可降解塑料(例如聚 ϵ -己内酯)特别有效。这些基因工程微生物设计用于排泄有益气体和能量二元产物。这些微生物使用单体、低聚物和聚合物合成以及聚合物改性的基于酶的方法。

[0099] 实施例1:用于添加到高密度聚乙烯中的优选实施方案的实施例组合物表示如下。为了使高密度聚乙烯生物可降解,按照以下比例将添加剂组分混合到一起:

[0100] 呋喃酮化合物,在等于或大于总的添加剂载荷重量的约0-20%,或约20-40%,或约40-60%,或约60-80%或约80-100%的范围内;戊二酸,在等于或大于总的添加剂重量的约0-20%,或约20-40%,或约40-60%,或约60-80%或约80-100%的范围内;十六

酸化合物,在等于或大于总的添加剂重量的约 0-20%,或约 20-40%,或约 40-60%,或约 60-80%或约 80-100%的范围内;聚己酸内酯聚合物,在等于或大于总的添加剂重量的约 0-20%,或约 20-40%,或约 40-60%,或约 60-80%或约 80-100%的范围内;聚己酸内酯、聚(乳酸)、聚(乙醇酸)和聚(乳酸_共_乙醇酸),在等于或大于总的添加剂重量的约 0-20%,或约 20-40%,或约 40-60%,或约 60-80%或约 80-100%的范围内;以及天然或人造的器官感觉的溶胀剂(天然纤维、培养的胶体、环糊精、聚乳酸等),在等于或大于总的添加剂重量的约 0-20%,或约 20-40%,或约 40-60%,或约 60-80%或约 80-100%的范围内。

[0101] 来自几个独立测试实验室的测试结果已经确定了塑料测试膜、泡沫体和利用生物可降解配方的其它形式的生物可降解性。该测试得出结论,所述薄膜、泡沫体和其它形式在短期或长期无氧和有氧条件下是生物可降解的。

[0102] 实施例 2:

[0103] 在扫描电子显微镜(SEM)下检测含有添加剂的聚氯乙烯泡沫体的样品(样品 A)和不含添加剂的聚氯乙烯泡沫体的样品(样品 B)。此外将含有添加剂的聚氯乙烯泡沫体的样品(样品 C)和不含添加剂的聚氯乙烯泡沫体的样品(样品 D)在洗涤剂中超声处理 5 分钟,以去除附着的生物膜和微生物群落。从较大样品切出约 1 平方厘米的子样品为成像作准备。

[0104] 在 JEOL 5800LV SEM 上进行样品分析。SEM 装有 Oxford Instruments 能量分散 X-射线分光计(EDX)和 Oxford X-射线分析仪以及成像系统。加速电压为 15kV,电子束电流大约为 0.01nA。

[0105] 观察到样品 A 表面显示出附着了大量的生物膜。生物膜占据表面中的凹部(depressions)。在其它区域中,生物膜和群落位于大的连续凹部中。也观察到的是聚氯乙烯中的裂纹,其由生物膜在干燥期间收缩而暴露。

[0106] 观察到在将微生物群落去除后,样品 C 表面显示出在微生物群落下的浅凹部。这些凹部的轮廓是不规则的,反映了微生物群落不规则的轮廓。

[0107] 观察到样品 B 表面显示出附着了大量的生物膜。观察到样品 D 表面显示出无生物膜或群落。仅观察到少量能确定与微生物群落相关的凹部。样品 D 表面上可见的凹部比在样品 C 上普遍少很多。

[0108] 基于上述实施例,明显看出微生物群落嵌入到处理过的样品表面,大部分发生在浅凹部中。与未处理过的样品相比,微生物与处理过的表面牢固相连并且有更多群落存在。群落下的凹部表明,由于在处理过的样品中存在添加剂,因此它们使材料比未处理过的聚氯乙烯更快地降解。在参比样品中不存在添加剂,并且在那里微生物降解要慢得多。

[0109] 实施例 3:

[0110] 在 SEM 下检测含有添加剂的聚邻苯二酸乙二酯(polyethylenephthalate)的样品(样品 A)和不含添加剂的聚邻苯二酸乙二酯的样品(样品 B)。两个样品均用温和的洗涤剂在超声清洁器中清洗。

[0111] 使用相同的仪器,按照与实施例 2 中样品相同的方法对该样品进行分析。

[0112] 观察到样品 A 表面显示出只在表面下的泡沫,在表面上的破裂泡沫,近似平行的条痕和刮痕以及其它机械损坏。样品 A 显示出生物降解的明显证据。

[0113] 观察到样品 B 表面显示出非常平滑的表面,其中大多数缺陷是由机械加工造成

的。

[0114] 样品 A 显示出与样品 B 的明显区别。例如,样品 A 显示出可能来自于塑料中微生物气体产生的许多泡沫,以及未知来源的不成对的带状缺陷,还有脱落的表层。样品 B 显示出小的效果。样品 A 被严重降解,而样品 B 仅被轻微降解。

[0115] 实施例 4:

[0116] 在 SEM 下检测含有添加剂的膨胀的聚苯乙烯泡沫体的样品(样品 A)和不含添加剂的膨胀的聚苯乙烯泡沫体的样品(样品 B)。

[0117] 使用相同的仪器,按照与实施例 2 中样品相同的方法对该样品进行分析。

[0118] 观察到样品 A 表面显示出几类表面损坏,例如大粗孔以及围绕所述孔的粗糙边缘和裂纹。

[0119] 观察到样品 B 表面显示出很可能与泡沫制备过程有关的平滑的孔。

[0120] 样品 A 中存在表面降解,并且相信样品 A 中锯齿状的孔与样品 B 上平滑的孔具有不同的来源。样品 A 显示出与样品 B 的明显不同。因此,样品 A 的改变是来自添加剂的结果。

[0121] 实施例 5:

[0122] 在 SEM 下检测含有添加剂的高抗冲聚苯乙烯苗圃植物标签的样品(样品 A)和不含添加剂的高抗冲聚苯乙烯苗圃植物标签的样品(样品 B)。

[0123] 使用相同的仪器,按照与实施例 2 中样品相同的方法对该样品进行分析。

[0124] 观察到样品 A 表面具有许多不规则的坑和较小的类似弹坑的孔。表面层裂开和剥离产生大的坑。较小的类似弹坑的孔可以在浅坑中看见。小孔与大坑周围可见的张力裂纹没有显然的联系。

[0125] 观察到样品 B 表面显示出固有的表面粗糙,但是关于降解方面显示很少。观察到少量表面缺陷,但是它们很可能归因于机械损坏而不是降解。

[0126] 样品 A 和样品 B 显示出明显的区别。样品 A 显示出大量的在样品 B 中没有出现的坑和裂纹。样品 A 的表面被强烈地改变。由于主要变化仅发生在样品 A 上,因此它们很可能是用于处理样品 A 的添加剂的结果。

[0127] 实施例 6:

[0128] 在 SEM 下检测含有添加剂的泡沫包装的样品(样品 A)和不含添加剂的泡沫包装的样品(样品 B)。此外,将含有添加剂的聚氯乙烯泡沫体样品(样品 C)和不含添加剂的聚氯乙烯泡沫体样品(样品 D)在洗涤剂中超声处理 5 分钟以去除附着的生物膜和微生物群落。

[0129] 使用相同的仪器,按照与实施例 2 中样品相同的方法对该样品进行分析。

[0130] 观察到样品 A 表面显示出附着在泡沫包装上的多种多样且蓬勃的微生物群落。由于塑料通过附着细菌而分解,在泡沫包装中也存在弯曲的坑。

[0131] 观察到样品 C 表面显示出大量的小的圆坑。这些坑可能是由于通过附着到表面的细菌的直接溶解造成的。

[0132] 观察到即使有大量附着的微生物,样品 B 表面是平滑的。该群落似乎与在样品 A 上观察到的群落不同。

[0133] 观察到样品 D 表面是平滑且相当无特征的,但是显示出大致平行的凸脊样式。存

在一些坑,但是它们比细菌小很多,表明坑或许不是由细菌造成的。

[0134] 样品 A 和 C 显示出与样品 B 和 D 的明显区别。坑和表面缺陷广泛分布在样品 A 和 C 上,但是在样品 B 和 D 上则少很多。全部尺寸的坑和其它表面特征极大量的遍布样品 A 和 C,而在样品 B 和 D 则通常较少。由于它们具有与细菌相同的尺寸,在样品 A 和 C 上的坑很可能与塑料的微生物破坏有关。

[0135] 实施例 7:

[0136] 将具有 1 重量载荷 (weight load) % 添加剂的聚乙烯聚合物材料制成的鞋、鞋底和鞋 Mogo 饰牌 (shoe Mogo plaque) 的样品 (样品 A),具有 5 重量载荷 % 添加剂的鞋底和鞋 Mogo 饰牌的样品 (样品 B) 以及不含添加剂的鞋、鞋底和鞋 Mogo 饰牌的样品 (样品 C) 置于类似填埋场的无氧消化器环境中。样品置于容器中,该容器位于以相对恒定的速率和温度流动的大直径废水排放管下面。将样品完全覆盖在废液中。将样品在废液中覆盖 253 天。

[0137] 在 4 个月、6 个月和 8 个月的最后,将样品 A、B 和 C 收集并用温水和肥皂在超声清洁剂清洗,并用于塑料生物降解性的测试。

[0138] 衰减全反射分析

[0139] 对实施例 7 中的全部样品进行衰减全反射 (ATR) 分析。用 Perkin-Elmer 16PC 分光计记录这些样品的 ATR 光谱。将所有样品在 4000 至 800 cm^{-1} 的范围内扫描。该光谱表明,相对于样品 C 来说样品 A 和 B 有轻微改变。在从 4 个月标记到 8 个月标记的 ATR 光谱的比较中,样品 A 显示出生物降解性的明显增加。样品 A 的生物降解性从 2.7% 增至 15.8%。

[0140] 来自样品 B 的 4 个月标记的 ATR 光谱显示了 7.65% 的降解率。

[0141] 差示扫描量热法 (DSC) 研究

[0142] 实施例 7 中样品的机械性能和热性能显著取决于晶体结构、结晶度、分子量和支化度。熔融温度范围和玻璃化转化点随聚合物类型而强烈变化。

[0143] 对于样品来说,兴趣主要集中在材料的玻璃化转变温度 (T_g)、熔融范围和熔化热 (结晶度),以及分解。

[0144] DSC 结果表明,对于样品 B,放热 (结晶) 峰相对于样品 C 转移到不同的温度。这种转移部分是由于生物降解。

[0145] 基于上述分析数据,样品 A 和 B 正在进行生物降解。

[0146] 现在参考图 2,使用 98% 的四氢呋喃 (THF) 和 2% 的三乙胺作为流动相,进行含有或不含有添加剂的聚乙烯样品的体积排阻色谱 (SEC) 分析。提交的样品是:1) 鞋 (参比 - 不含生物批 (Bio-Batch) 添加剂),2) 鞋底 (参比),3) 鞋 Mogo 饰牌 (参比),4) 鞋 (处理过的 - 含有 5 重量载荷 % 的生物批),5) 鞋底 (处理过的 - 含有 1 重量载荷 % 的生物批),6) 鞋底 (处理过的 - 含有 5 重量载荷 % 的生物批),7) 鞋 Mogo 饰牌 (处理过的 - 含有 1 重量载荷 % 的生物批),8) 鞋 Mogo 饰牌 (处理过的 - 含有 5 重量载荷 % 的生物批)。

[0147] 在分析前将样品溶于流动相中,并且过滤。基于上面给出的色谱图,在保留时间 4.5 分钟的参比样品中的峰在 5% 的生物批样品中消失,而在 1% 的生物批样品中减少。这种高分子量峰的消失是材料降解的指示。同样另一个指示是在保留时间 9.4 分钟的低分子量部分的峰面积增加。合起来看,其显示上述测试的样品已经经历了约 4% 的降解。

[0148] 尽管如此,触摸时,在 8 个月测试最后的处理过的样品明显区别于参比样品。它们

比参比样品更具有可延展性和柔韧性。这是由于相对于参比样品,处理过的样品中的化学组合物劣化。

[0149] 基于 FTIR/ATR、DSC 和 SEC 分析,显然样品显示出约 4%生物降解的证据。

[0150] 实施例 8

[0151] 对用添加剂处理过的聚苯乙烯(样品 A)和未处理过的聚苯乙烯(样品 B)进行进一步的 ATR 分析。样品 B1 的 ATR 谱图显示在 2913.33、2850.43、2360 和 2333.33、1236.66 以及 1016.66 处的峰。处理过的样品显示在 2915.21、2847.22、2362.31、2336.88、1736.55、1460.41、1238.22 和 1017.78 处的峰。由于处理过的聚苯乙烯的主要吸收为大约 $2935\text{--}2860\text{cm}^{-1}$,并且在 1460 和 724cm^{-1} 也有吸收,因此该化合物是长的线型脂族链。在 1736 处的峰可能是酰胺或羧化物(羧酸盐或酮,这是羰基($\text{C}=\text{O}$)存在的指示)。处理过的样品表明了微生物降解的迹象。

[0152] 为了证明用添加剂处理过的样品 A 和未用添加剂处理过的样品 B 中的生物降解性,用 SEM 检测 1cm 的聚丙烯样品。按照实施例 1 所述进行 SEM 分析。

[0153] 样品 A 表明由微生物群落和生物膜造成了大量坑。孔和坑的尺寸在约 $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 以上的范围内。孔含有可见的微生物。此外该表面显示出脱落和隆起,其部分地归因于表面中的微生物作用。

[0154] 在参比样品 B 中显示了平滑的表面,其没有样品 A 中观察到的坑和孔。未处理过的样品 B 未显示在处理过的样品上形成的外表皮。

[0155] 虽然本发明已经特别参考这些优选的实施方案进行了详细描述,但是其它实施方案可以达到相同的结果。对本领域技术人员来说本发明的变化或更改将是显而易见的,并且意欲在所附的权利要求中覆盖所有这些变化和等同物。将上面引用的所有参考文献、申请、专利和出版物的全部公开内容通过引用结合在此。

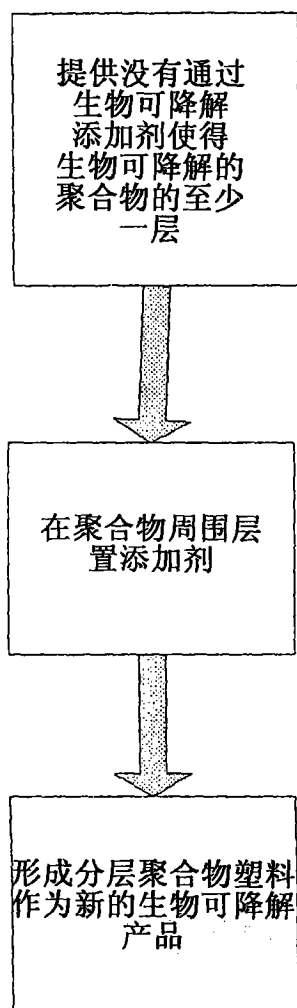


图 1

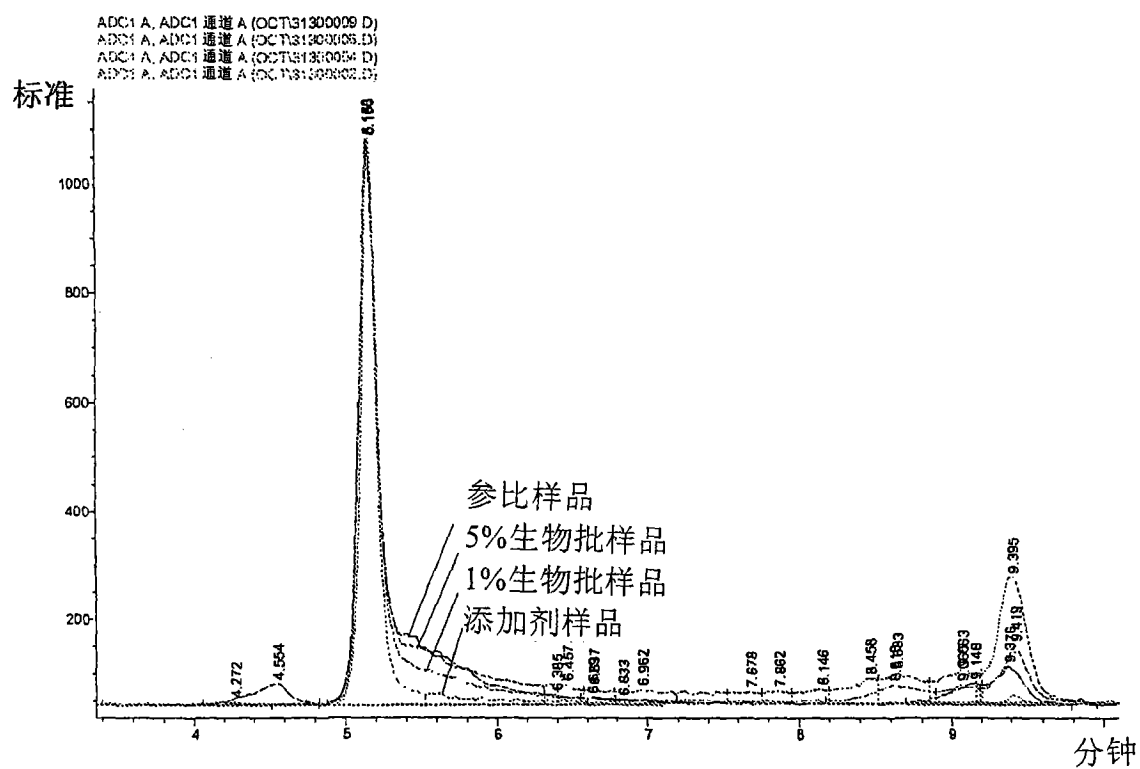


图 2