

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99812908.9

C08L 1/10

C08L 1/12

C08L 1/14

C08L 3/00

C08L 3/02

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1225494C

[22] 申请日 1999.8.31 [21] 申请号 99812908.9

[30] 优先权

[32] 1998.9.1 [33] IT [31] T098A000735

[86] 国际申请 PCT/EP1999/006390 1999.8.31

[87] 国际公布 WO2000/012616 英 2000.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.30

[71] 专利权人 诺瓦蒙特股份公司

地址 意大利诺瓦拉

[72] 发明人 C·巴斯蒂奥利 R·洛姆比

M·尼科利尼 M·托辛

F·德格利因诺岑蒂

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张广育 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 包含淀粉和多糖酯的可生物降解组合物

[57] 摘要

可生物降解的异相组合物包括部分或完全变构和/或复合的淀粉、多糖酯及多糖酯的增塑剂。在这些组合物中多糖酯构成基体而淀粉以至少 80% 颗粒的数均尺寸小于 1 μm 且优选小于 0.5 μm 的颗粒或微区形式构成分散相。该组合物还包含能将溶液 pH 值提高并保持在 4 或更大的添加剂, 所述溶液是通过使用 1:10 的粒料: 水重量比在环境温度下使粒料形式的组合物与水接触 1 小时而获得的。

ISSN 1008-4274

1. 可生物降解的异相组合物，包括部分或完全变构和/或复合的天然淀粉、多糖酯及多糖酯的增塑剂，多糖酯构成基体，而淀粉构成分散相，特征在于组合物包括重量比为 1:0.6-1:18 的淀粉和增塑的多糖酯，多糖酯被用相对多糖酯 10-40 wt% 量的增塑剂增塑，并且淀粉为至少 80% 颗粒的数均尺寸小于 1 μm 的颗粒或微区形式，该组合物包含能将溶液 pH 值提高并保持在 4 或更大的添加剂，所述溶液是通过使用 1:10 的粒料或颗粒:水重量比在环境温度下使粒料或颗粒形式的组合物与水接触 1 小时而获得的。
2. 根据权利要求 1 的可生物降解组合物，其中多糖酯为纤维素或淀粉酯。
3. 根据权利要求 1 或 2 的可生物降解组合物，其中分散相颗粒或微区的尺寸小于 0.5 μm 。
4. 根据任意上述权利要求的可生物降解组合物，其中调节 pH 的添加剂选自碱土金属的碳酸盐和氢氧化物。
5. 根据权利要求 4 的可生物降解组合物，其中调节 pH 的添加剂选自碳酸钙和碳酸镁。
6. 根据权利要求 1-5 任意一项的可生物降解组合物，其中多糖酯为取代度为 1.5-2.5 的纤维素乙酸酯。
7. 根据权利要求 1-6 任意一项的可生物降解组合物，其中调节 pH 的添加剂以相对淀粉和增塑纤维素酯重量 0.5-30 wt% 的量存在。
8. 根据权利要求 7 的可生物降解组合物，其中调节 pH 的添加剂以 5-20 wt% 的量存在。
9. 根据权利要求 1-8 任意一项的可生物降解组合物，包括另外的选自下列化合物的聚合物添加剂：
- 与多糖酯相容的聚合物或共聚物，其上接枝含有 4-40 个碳原子的脂族或多羟基化链，
 - 由含有 2-24 个碳原子的羧基酸和二胺、脂族聚酯、聚酰胺、聚脲和聚亚烷基二醇与脂族或芳族二异氰酸酯获得的共聚物，
 - 通过接枝可溶于淀粉的多元醇、由与多糖酯相容的聚合物制备的共聚物。
10. 根据权利要求 9 的可生物降解组合物，其中所述另外的聚合物添

加剂以相对淀粉和增塑纤维素酯重量 0.1-20 wt% 的量使用。

11. 根据权利要求 1-8 任意一项的可生物降解组合物，包括另外的聚合物添加剂，选自与用脂肪酸接枝的纤维素酯相容的聚合物或共聚物及聚己内酯和脂族或芳族二异氰酸酯间的嵌段共聚物，所述脂肪酸选自油酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、芥子酸、亚油酸和蓖麻油酸。
12. 根据权利要求 1-11 任意一项的可生物降解组合物，包括用于淀粉相的增塑剂，用量相对淀粉重量为 0.5-50 wt%。
13. 根据权利要求 1-12 任意一项的可生物降解组合物，其中增塑纤维素酯:淀粉的重量比为 2:1-3:1。
14. 由权利要求 1-13 的组合物生产的制品，适于生产泡沫塑料、发泡挤塑容器、发泡挤塑板、模塑泡沫塑料。

包含淀粉和多糖酯的可生物降解组合物

5 本发明涉及包含淀粉和多糖酯、适于生产能在堆肥期间快速分解的模塑制品的可生物降解组合物。

据文献报道薄纤维素乙酸酯膜可快速降解；但是，厚膜或具有厚壁的制品进行生物降解所需的时间极长。例如，少于 60% 的厚膜降解需要 2 个月。

10 这一问题在包含淀粉和纤维素酯的组合物由具有良好可生物降解性的组合物供应组成的情况下可得到解决，所述组合物适于生产在堆肥期间具有适当分解能力的成型制品。

在专利文献中描述了聚合物组间相容性改进了的但不具备适当生物降解性的包含淀粉和纤维素酯的组合物。

15 例如，EP-A-0 722 980 描述的组合物中通过使用选自各种类聚合物物质的特殊相增容剂而赋予淀粉和纤维素酯彼此间更大的相容性，并且所述增容剂除了改进相容性外还由于在纤维素酯基体中的淀粉上赋予了高水平的分散性而具有改进生物降解性的效果。

但是，由该组合物生产的制品在堆肥期间的分解速率仍太低。

20 现在已令人惊讶地发现可以显著提高由部分或全部包含变构和/或复合淀粉和多糖酯，优选纤维素酯的组合物生产的制品的生物降解性，并由此提高其在堆肥期间的分解能力。

在标准堆肥条件下所生产制品的分解时间可缩短为小于 2 个月。

25 本发明的包含淀粉和多糖酯优选纤维素酯或淀粉酯的组合物以下述微结构为特征：其中酯构成基体而变构和/或分散的淀粉构成分散相，微区或分散颗粒的数均尺寸小于 1 μm ，优选小于 0.5 μm ，该组合物包含能将溶液 pH 值提高并保持在 4 或更大的添加剂，所述溶液是通过使水：颗粒（或粒料）重量比为 10:1 在环境温度下将组合物颗粒或粒料浸没在水中 1 小时而获得的。

30 术语“部分”是指使用的变构或复合淀粉，包括可能存在一部分天然结晶淀粉，相对于起始淀粉，含量最多为 30wt%。

具有上述控制 pH 能力的添加剂具有通过中和在分解条件下水解纤维

素酯所产生酸而显著提高组合物生物降解性的效力。任何不溶于水并具有上述能力的物质均为适宜的添加剂。

添加剂的实例为碱土金属的碳酸盐和氢氧化物如 CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。 CaCO_3 是优选的添加剂。

- 5 组合物包括重量比为 1:0.6-1:18, 优选为 1:2-1:3 的淀粉和多糖酯, 多糖酯用相对多糖酯用量为 10-40 wt% 的增塑剂增塑。

调节 pH 的添加剂以相对淀粉和增塑多糖酯重量 0.5-30 wt%, 优选 5-20 wt% 的量存在。

可以使用大于 30 wt% 的量但不会带来任何有意义的进一步改进。

- 10 添加剂的量太大会对组合物的机械性能有不利影响。

除了多糖酯相的增塑剂外, 组合物还可包括以用量相对淀粉重量为 0.5-50 wt% 的淀粉相增塑剂。

为了生产如上述的精细分散微结构, 可以使用属于下列种类的其它聚合物添加剂:

- 15 a) 与多糖酯和/或淀粉相容的聚合物, 其上接枝含有 4-40 个碳原子的脂族或多羟基化链,

b) 含有 2-24 个碳原子的羧基酸和/或二胺与脂族或芳族二异氰酸酯或与环氧化合物或酸酐的共聚物,

- 20 c) 脂族聚酯、聚酰胺、聚脲或聚亚烷基二醇与脂族或芳族二异氰酸酯的共聚物,

d) 与多糖酯和/或淀粉相容的聚合物, 其上接枝有溶于淀粉的多元醇或能复合淀粉的聚合物, 及

e) 能够复合淀粉的聚合物, 如乙烯/乙烯醇或乙烯/丙烯酸共聚物、脂族聚酯和聚酰胺。

- 25 a) 型添加剂优选通过接枝脂族链而获得, 该脂族链衍生自带有可使链接枝更容易的诸如羧基基团、酯或盐端基的植物或动物脂肪的如油酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、亚油酸、芥子酸和蓖麻油酸。

与纤维素酯相容的聚合物的实例为:

- 30 - 各种取代度 (DS) 的纤维素酯,
- 各种 DS 值的淀粉酯, 如乙酸酯,
- 各种 DS 值的淀粉酯, 如淀粉与乙二醇或丙二醇的反应产物,
- 部分水解的聚乙酸乙烯酯,

- 脂族聚酯和脂族/芳族共聚酯。

接枝链的数目为聚合链中每 100 个单体单元有 0.1-100, 优选 0.2-50, 更优选 0.3-20 个接枝链。

5 b)型和 c)型添加剂的实例为可由脂族聚酯如聚己内酯和聚丁二酸二乙酯生产的共聚物。

由 Goodrich 以 Estane 商标 54351 级出售的己内酯-氨基甲酸乙酯共聚物为 b)类共聚物的代表。

添加剂以相对淀粉和增塑多糖酯重量和 0.1-20 wt%, 优选 0.5-10 wt % 的量存在。

10 除了上述组分, 本发明的组合物还可包含用量最多为 30 wt%, 优选少于 10 wt% 的聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、热塑性聚酯合成聚合物如聚己内酯、己内酯与异氰酸酯的共聚物、乳酸聚合物、聚乙烯或聚丁烯及一般的聚亚烷基己二酸酯、癸二酸酯和壬二酸酯。

15 用于制备组合物的淀粉为从各种植物如玉米、小麦、马铃薯、木薯和谷类淀粉中提取的天然淀粉。术语淀粉还包括高支链淀粉含量的淀粉(“蜡状”淀粉)、高直链淀粉含量的淀粉。

最终组合物包含部分或全部变构和/或复合的淀粉。变构淀粉是指失去其颗粒结构的淀粉(这意谓着不存在在 250-700 倍放大倍数范围内可由光学显微镜在极化光下可见的马尔他十字形)。

20 复合淀粉是指在氯仿中除去纤维素或淀粉酯后在 $946-947\text{ cm}^{-1}$ 附近的第二派生 FTIR 中显示吸收带(在高淀粉浓度时不用抽提纤维素或淀粉酯)或在 X-射线衍射实验中在 2θ 为 12-13 和 20 附近也显示峰的淀粉。

代表性纤维素和淀粉酯包括各种取代度的纤维素乙酸酯、丙酸酯和/或丁酸酯。DS 为 1.5-2.5 的纤维素乙酸酯是优选的。

25 用于纤维素酯的增塑剂优选选自下列化合物:

- 与最多含有 6 个碳原子的脂族酸的甘油酯, 特别是二醋精和三醋精,

- 柠檬酸酯, 特别是柠檬酸三甲酯或三乙酯, 以及乙酰基-三乙基柠

柠檬酸酯，

- 酒石酸二烷基酯，
- 脂族酸酯、内酯和交酯，
- 脂族酸二烷基酯如由乙二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸得到者，优选己二酸二丁酯和癸二酸二丁酯，
- 烷基基团含有1-10个碳原子的芳香酸二烷基酯，特别是邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、甲氧基乙基邻苯二甲酸酯和乙氧基乙基邻苯二甲酸酯，
- 聚乙二醇己二酸酯、戊二酸酯或癸二酸酯，
- 烷基和芳基磷酸酯，特别是三乙基和三甲苯基磷酸酯，
- 脂肪酸烷基酯如油酸丁酯，
- 聚合物增塑剂如由Rohm and Haas以商标Paraplex、Arche Daniels Midland以Admex和Union Carbide以Flexol出售的产品，
- 三羟甲基丙烷和季戊四醇、带有烷基磷酸酯端基的聚乙二醇的混合脂族-芳族酯。

优选增塑剂为同时用作淀粉相和纤维素酯相增塑剂者。醋精属于该优选种类。

- 淀粉增塑剂包括水、甘油、甘油乙氧基化物、乙二醇或丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-, 1,3-, 1,4-丁二醇、1,6-, 1,5-己二醇、山梨糖醇二乙氧基化物和三羟甲基丙烷一乙氧基化物。

淀粉通常在与所有其它组分混合物混合阶段被直接增塑。但是，也可以使用淀粉相和纤维素相被分别增塑的两段法。

- 本发明组合物的制备包括在加热挤塑机中或在从流变学观点看可保证使淀粉和纤维素酯组分彼此相容的适当温度和剪切应力条件的任何封闭容器中混合各组分，在水和增塑剂存在下于80-210℃下进行。

制备组合物的优选方法包括：

- 第一步，包括让各组分从挤塑机中通过，在挤塑机中所耗时间为2-50秒，在此期间使淀粉和纤维素酯在增塑剂及可能加入的水作用下经历膨胀，在80-180℃进行，
- 混合步，在此期间使上述步骤的混合物经历特别适于使熔融纤维素酯和淀粉粘度相似(如果起始粘度不同)的剪切应力条件，

- 选择性脱气步骤, 得到水含量少于 6 wt% 的熔体, 它同时可保证在挤塑产品中不形成气泡。如果要生产发泡材料, 水含量可高于 6 wt% 且可达到 18-20 wt%。

挤塑所得熔融材料形成粒料, 利用任何常规技术由此生产制品, 或者组合物可直接被挤塑生产模塑或注塑制品。

本发明组合物适于生产泡沫塑料、发泡挤塑容器、发泡挤塑板、模塑泡沫塑料、注塑制品如玩具和一次性餐具及一般要求在堆肥期间分解时间不超过 2 个月的任何用途的制品。提供下列实施例是出于说明的目的而非要限制本发明范围。

10 实施例

实施例 1-4 为对比例; 实施例 5-7 为根据本发明的。

(A) 混合

实施例的组合物是使用直径为 30 mm 且 L:D=25 的 2030 型双螺杆 APV 挤塑机制备的。16 个控温区的温度分布如下:

15 $60^{\circ}\text{C} \times 1-100^{\circ}\text{C} \times 1-180^{\circ}\text{C} \times 14$ 。

螺杆旋转速率为 120 rpm。

(B) 注塑

将由挤塑机生产的粒料供给 Sandretto 系列 60 注压机以生产成型试验样品。通过光学显微镜或通过 SEM 电子显微镜检测样品的表面质量。

20 还试验了样品的生物降解性。

试验结果在表 1 和 2 中给出。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
Aceplast LS	75	44	44	44	38	38	38
CAB			44				
二醋精	25			16	14	14	14
环氧化豆油		16	16				
玉米淀粉		32	32	27	25	25	25
DS = 1.3 的乙酰化淀粉					5		
Sorbilene(山梨糖醇乙氧基化物)		7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
芥酰胺		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SAC DS 1.3/月桂酸酯 4.6				5			
SAC DS 1.1/月桂酸酯 3.2					5		
碳酸钙					5	10	
氢氧化镁							
粘土							10
脚注	a	B	c	a, d	a, d	a, d	a, d

在表 1 中, 各组分的量为重量百分比。

(a) 试验材料的生物降解性(结果在表 2 中给出)

5 (b) 试验样品发生严重分层

(c) 试验样品倾向于分层

(d) 样品表面外观均匀无剥落。

根据 SEM, 所有具有表面特性(d)的样品均具有这样的微观结构:

10 其中分散的淀粉相为微区形式, 至少 80% 的微区的数均尺寸小于 0.3 μm 。

表符号说明

1) Aceplast LS (商标) 为由意大利 Verbania 的 Societa Acetati S.p.A 出售的取代度为 2.5 的纤维素乙酸酯。

15 2) CAB 为由 Eastman Chemicals 以商标 CAB 831-20 出售的纤维素丁酸酯/乙酸酯。

3) DS=1.3 的乙酰化淀粉是由 National Starch 生产的并称作“78-0403 GDS-1233”。

4)表中所指添加剂是由DS为1.3和2.1的淀粉乙酸酯(SAC)通过接枝上每100单体单元SAC基团含量为4.2和3.2的月桂基基团而生产的。

接枝是使用月桂酰氯在二甲基乙酰胺中进行的。

用吡啶中和后,用乙醚沉淀出增容剂。

5 组合物的生物降解性

生物降解性是通过记录样品的重量损失而进行试验的,样品被装入聚丙烯网(网眼1 mm)中并放入到湿度为55%且被加热到55℃的培养箱中的老化堆肥基底中。装入许多样品,即每个网一个样品以便在降解时间内过程连续。对于每个样品,使用50 g堆肥。结果在表2中给出。

10

表2 样品经过15, 60和150天后重量损失百分比

实施例	15天	60天	150天
1	18.6	23.1	26.3
4	29.8	39.1	51.7
6	40.0	>90.0	完全降解
7	50.0	>90.0	完全降解