

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107835829 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 201680041075.1

(72) 发明人 M·沙托 J-P·鲁塞尔

(22) 申请日 2016.06.10

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107835829 A

11256

(43) 申请公布日 2018.03.23

代理人 陈文平 侯宝光

(30) 优先权数据

15305903.5 2015.06.12 EP

(51) Int.CI.

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C12N 9/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.11

(56) 对比文件

CN 104159950 A, 2014.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/063369 2016.06.10

WO 2014/167518 A1, 2014.10.16

CN 1730528 A, 2006.02.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/198650 EN 2016.12.15

审查员 李凌

(73) 专利权人 卡比奥斯公司

地址 法国圣博齐尔

权利要求书2页 说明书21页 附图4页

(54) 发明名称

包含高浓度生物实体的母料组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含高浓度的具有聚合物降解活性的生物实体的母料组合物及其用于制造生物可降解塑料制品的用途。

1. 一种母料组合物，其包含载体材料和具有聚合物降解活性的生物实体，其中，所述载体材料包含选自PLA、PCL、PBAT、PHA、PBS和EVA且熔点低于180°C的至少一种聚合物，其中基于所述母料组合物的总重量，所述载体材料占所述组合物重量的10%至89%，基于所述母料组合物的总重量，所述生物实体占所述组合物重量的11%至90%。

2. 根据权利要求1所述的母料组合物，其中基于所述母料组合物的总重量，所述生物实体占所述组合物重量的20%至80%。

3. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述载体材料进一步包含填料，选自碳酸钙、含水硅酸镁、铝硅酸盐、石膏、玻璃纤维、植物或植物粉、大麻纤维及它们的衍生物。

4. 根据权利要求1所述的母料组合物，其中所述载体材料包含聚合物和填料，并且其中所述聚合物的浓度高于所述填料的浓度。

5. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述载体材料占所述母料组合物重量的20%至80%。

6. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述生物实体包含至少一种具有聚合物降解活性的酶和/或至少一种表达具有聚合物降解活性的酶的微生物。

7. 根据权利要求6所述的母料组合物，其中所述载体材料包含至少一种聚合物，并且其中所述生物实体适于降解所述聚合物。

8. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，还包含至少一种添加剂，选自由增塑剂、着色剂、加工助剂、阻燃剂、光稳定剂组成的组。

9. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述载体材料包含至少一种熔点低于120°C的聚合物。

10. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述聚合物选自PCL、PBAT，并且其基于所述母料组合物的总重量包含：

(i) 50-85%的PCL、PBAT，

(ii) 15-50%的降解PLA的蛋白酶制剂。

11. 根据权利要求1或2所述的母料组合物，其中所述聚合物是PLA，并且其基于所述母料组合物的总重量包含：

(i) 50-85%的PLA，

(ii) 15-50%的蛋白酶制剂。

12. 制备根据权利要求1或2所述的母料组合物的方法，其包括以下步骤：(a) 基于所述母料组合物的总重量，将11重量%至90重量%的具有聚合物降解活性的生物实体和10重量%至89重量%的载体材料混合；和任选地，(b) 将步骤(a)的所述混合物调节成固体形式；其中步骤(a)的混合在所述载体材料处于部分或完全熔融状态的温度下和/或在挤出机中进行。

13. 权利要求1或2所述的母料组合物用于制造塑料制品的用途。

14. 由权利要求1或2所述的母料组合物制成的塑料制品，其中所述生物实体适于降解所述塑料制品的至少一种聚合物。

15. 一种用于制造包含至少一种聚合物的塑料制品的方法，所述方法包括：

A- 提供权利要求1或2所限定的母料组合物，其中所述生物实体适于降解所述塑料制品的至少一种聚合物，以及

B-在生产塑料制品期间将所述母料组合物引入所述聚合物中。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中步骤B在其中所述聚合物处于部分或完全熔融状态的温度下实施,和/或通过挤出实施。

17. 一种用于提高包含至少一种聚合物的塑料制品的生物降解性的方法,所述方法包括将所述聚合物与权利要求1或2所述的母料组合物混合并用所述混合物进一步制造塑料制品,其中所述母料组合物的生物实体降解所述聚合物。

## 包含高浓度生物实体的母料组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含高浓度生物实体的新型母料组合物。本发明还涉及生产这种母料组合物的方法,以及其用于生产塑料制品的用途。

### 背景技术

[0002] 塑料是廉价耐用的材料,用于制造各种应用广泛的产品。结果,过去几十年来塑料的生产大幅增长。这些塑料的大部分用于一次性使用的一次性应用,或用于在制造一年内丢弃的短期产品(例如袋子、包括托盘、容器、瓶子、农用膜等的包装)。由于所涉及的聚合物的耐久性以及它们对生物降解的高耐受性(由于高分子量值、疏水性和结晶度),大量的塑料堆积在垃圾填埋场和自然栖息地中,在全球范围内产生越来越多的环境问题。

[0003] 为了解决这些问题,已经开发了不同的物理、化学和/或生物化学方法来降低聚合物的生物降解抗性并提高其生物降解率。例如,生物可降解塑料产品已经被开发出来。然而,环境降解条件对于这种生物可降解塑料并不是最佳的,其降解通常部分发生。

[0004] 最近,已经开发出含有少量具有聚合物降解活性的生物实体的新型塑料材料。有趣的是生物实体能够降解所述塑料材料的至少一种聚合物。在专利申请W02013/093355中已经描述了制造这种塑料材料的方法。通过该方法获得的塑料材料含有分散在聚合物中的生物实体,并且可以通过挤出模具直接使用,以生产具有改善的可生物降解性的塑料制品。

[0005] 本发明提供了用于生产具有增加的可生物降解性的塑料制品的改进的方法和组合物。本发明人开发了含有分散在载体材料中的高浓度生物实体的母料组合物,并且他们已经表明,这样的组合物可用于生产具有显著性能的塑料材料。特别地,本发明的组合物和方法允许生产具有生物实体在塑料制品中改进的分散和分布速率的塑料制品,由此导致对生物可降解性的控制的改进。此外,本发明的方法可以用于塑料加工的标准操作,并且不会损害所得塑料制品的机械性能。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及包含嵌入载体材料中的高浓度生物实体的新型母料组合物。本发明还涉及生产这种母料组合物的方法及其用途,特别是在用于生产塑料制品的方法中。令人惊讶的是,本发明人已经发现,即使在高温下进行混合步骤的期间,也可以将大量的生物实体引入载体材料中,并且所得母料中的生物实体保留聚合物降解活性,允许有效生产具有改善的生物降解性的塑料制品。此外,本发明表明,即使当母料通过在升高的温度下混合而引入到塑料中时,即在生物实体的两次连续加热之后(即在制造母料的过程中和使用所述母料来生产塑料的过程中),塑料制品中存在有效的降解活性。本发明的母料组合物和方法因此在工业条件下为改进的塑料制品的制造提供了显著的优点。

[0007] 因此,本发明的目的是提供包含载体材料和具有聚合物降解活性的生物实体的母料组合物,其中载体材料占母料组合物总重量的10重量%至89重量%。

[0008] 基于母料组合物的总重量,母料组合物优选包含11重量%至90重量%的生物实

体。

[0009] 本发明的另一个目的是提供制备母料组合物的方法,其包括步骤:(a)将11重量%至90重量%的具有聚合物降解活性的生物实体与10重量%至89重量%的载体材料混合,和任选地(b)将步骤(a)的所述混合物调节成固体形式。

[0010] 本发明还涉及这种母料组合物用于制造塑料制品的用途。

[0011] 另外,本发明涉及由这种母料组合物制成的塑料制品,其中生物实体适于降解塑料制品的至少一种聚合物。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种用于制造包含至少一种聚合物的塑料制品的方法,所述方法包括:

[0013] A. 提供如上定义的母料组合物,其中所述母料中的生物实体适于降解所述至少一种聚合物,以及

[0014] B. 在生产所述塑料制品期间将所述母料组合物引入所述聚合物中。

[0015] 本发明的另一个目的是提供用于提高包含至少一种聚合物的塑料制品的可生物降解性的方法,所述方法包括将聚合物与本发明的母料组合物混合并用所述混合物进一步制造塑料制品,其中母料组合物的生物实体降解所述聚合物。

## 附图说明

[0016] 图1A和1B:可用于生产本发明的母料组合物的挤出机的双螺杆的示意图(图1A:供给元件和混合元件的重新分配;图1B:连续加热区Z1-Z9的重新分配)。

[0017] 图2:固体形式的本发明的母料组合物(包含50重量%的聚己内酯和50重量%的脂肪酶PS的制剂)的生物降解测试的结果;市售聚己内酯;和通过将4重量%的母料组合物与所述市售的聚己内酯混合而获得的本发明的两种不同的塑料制品。

[0018] 图3:市售聚己内酯和通过将4重量%的本发明的母料组合物(50重量%的聚己内酯和50重量%的脂肪酶PS的制剂)与所述市售聚己内酯混合而获得的本发明的塑料膜的生物降解测试的结果;

[0019] 图4:根据本发明的含有PLA和蛋白酶的母料(MB1, MB2)的降解测试的结果;两种母料显示出高降解率(分别为24%和41%);含有40%生物实体的母料表现出比含有20%生物实体的母料高两倍的降解率;

[0020] 图5:用本发明的母料制造的塑料制品(A,B)的降解测试的结果,其确认在最终的塑料制品中保持生物实体的降解活性;

[0021] 图6:与塑料制品C(8%蛋白酶)相比,用本发明的母料制备的塑料制品A(8%蛋白酶)和B(2%蛋白酶)的降解测试结果,其中生物实体直接掺入塑料制品的聚合物;结果证实,与通过将生物实体直接添加到塑料制品的聚合物中而制成的塑料制品C相比,由本发明的母料生产的塑料制品A具有更好的生物可降解性;

[0022] 图7:用本发明的母料制造的塑料制品和对照塑料制品的降解的比较结果,其中生物实体已经直接加入到塑料制品的聚合物中。结果证实用母料生产的塑料制品与对照塑料制品相比具有更好的生物可降解性。

## 具体实施方案

[0023] 本发明涉及用于生产改进的塑料材料和制品的新型组合物和方法。更具体地说，本发明提供了包含高浓度生物实体和载体材料的新型母料组合物。本发明显示这种母料组合物可用于制备具有合适的活性生物实体的分散和分布率的改进的生物可降解塑料制品。此外，尽管连续的热暴露，所述母料可以用作经典母料来制造具有整合的聚合物降解活性的塑料制品。

[0024] 定义

[0025] 通过参考以下定义将最好地理解本公开。

[0026] 如本文所用，术语“母料组合物”表示可用于将所述成分引入塑料制品或材料以赋予其所需特性的所选成分(例如活性剂，添加剂等)的浓缩混合物。母料组合物可以是固体或液体。母料组合物允许处理器在塑料制造过程中经济地引入所选成分。通常，母料组合物与基础聚合物一起使用以生产具有期望量的所选成分的最终塑料制品。优选地，本发明的母料组合物含有至少10重量%的活性成分，更优选具有聚合物降解活性的生物实体。

[0027] 在本发明的上下文中，术语“塑料制品”或“塑料产品”可互换使用，并且指由至少一种聚合物制成的任何物品，例如塑料片、管、杆、型材、形状、块状物、纤维等。优选地，塑料制品是制造的产品，诸如刚性或柔性包装、农用膜、袋子和麻袋、一次性物品等。优选地，塑料制品包含半结晶和/或无定形聚合物或半结晶聚合物和添加剂的混合物。塑料制品可以含有附加物质或添加剂，例如增塑剂、矿物质或有机填料。

[0028] 术语“塑料材料”通常是指在任何成型或调节步骤之前的聚合物和另外的化合物(例如添加剂，增强剂等)的原始混合物。

[0029] “聚合物”是指其结构由通过共价化学键连接的多个重复单元构成的化学化合物或化合物的混合物。在本发明的上下文中，术语“聚合物”包括包含单一类型的重复单元(即均聚物)或不同类型的重复单元(即嵌段共聚物和无规共聚物)的天然或合成聚合物。作为实例，合成聚合物包括衍生自石油或生物基聚合物的聚合物，例如聚烯烃、脂族或芳族聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚氯乙烯。天然聚合物包括木质素和多糖，例如纤维素、半纤维素、淀粉及其衍生物，其可以被或不被增塑。

[0030] 在本发明的上下文中，术语“载体材料”是指能够携带大量所选成分(包括生物实体)并且能够进一步掺入塑料制品中的任何材料。有利的是，载体材料与广范围的聚合物或对于通常用于制造塑料制品的特定聚合物是相容的。优选地，载体材料与将掺入母料的主要聚合物相容。载体材料通常包含无机或有机填料，或天然或合成聚合物，或其任何组合。

[0031] 在本发明的上下文中，术语“填料”是指掺入到塑料材料和/或塑料产品中以降低其成本或任选地改善其物理性质(例如，其硬度、刚度或强度)的物质。填料可以是非活性(即惰性)材料或活性材料，并且可以与塑料材料或产品的组分形成化学键。填料可以是合成的、天然的或改性的填料。填料可以包含无机和/或有机填料。在塑料制造工业中使用的无机填料的实例包括但不限于碳酸钙(石灰石)、硅酸镁(滑石)、硫酸钙(石膏)、云母、硅酸钙、硫酸钡和高岭土(瓷土)。有机填料的实例包括但不限于淀粉、纤维素或半纤维素、谷物粉、木粉、树皮粉、坚果粉、大麻纤维、鸡羽毛和稻壳。

[0032] 如本文所用，术语“生物实体”表示活性酶或产酶微生物，例如孢子形成微生物，以及其组合或制剂。例如，“生物实体”可以指纯酶或微生物以及含有酶和/或微生物以及稀释

剂或载体的制剂,稀释剂或载体例如稳定和/或增溶组分,包括水、甘油、山梨糖醇、糊精(包括麦芽糖糊精和/或环糊精)、淀粉、乙二醇如丙二醇、盐等。生物实体可以是固体(例如粉末)或液体形式。

[0033] 如本文所用,术语“按重量计”是指基于所考虑的组合物或产品的总重量的比例。

[0034] 在本发明的上下文中,术语“约”是指+/-5%、优选+/-1%的余量,或在合适的测量装置或仪器的偏差内。

[0035] 生物实体

[0036] 本发明涉及包含载体材料和具有聚合物降解活性的生物实体的母料组合物,其中所述生物实体占所述母料组合物的大于11重量%。根据本发明,这种母料组合物表现出聚合物降解活性,并可用于赋予塑料材料和制品改进的生物降解性。

[0037] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含超过15重量%、优选超过20重量%、更优选超过30重量%、甚至更优选超过40重量%的生物实体。有利的是,母料组合物包含11重量%至90重量%、优选20重量%至80重量%、更优选30重量%至70重量%、甚至更优选40重量%至60重量%的生物实体。在一个优选的实施方案中,母料组合物包含约50重量%的生物实体。

[0038] 在一个优选的实施方案中,生物实体包含至少一种具有聚合物降解活性的酶和/或至少一种表达并任选地分泌具有聚合物降解活性的酶的微生物。

[0039] 在一个具体实施方案中,生物实体包括至少具有合成聚合物降解活性的酶和/或至少一种表达并任选地分泌具有合成聚合物降解活性的酶的微生物或由其组成。优选地,生物实体包括至少一种具有聚酯降解活性的酶和/或至少一种表达并任选地分泌具有聚酯降解活性的酶的微生物或由其组成。

[0040] 适用于本发明的具有聚合物降解活性的酶的实例包括但不限于解聚酶、酯酶、脂肪酶、角质酶、水解酶、蛋白酶、聚酯酶、加氧酶和/或氧化酶,如漆酶、过氧化物酶或加氧酶。酶可以是纯的或富集的形式,或与其他赋形剂或稀释剂混合。也可以使用酶的组合。

[0041] 在另一个实施方案中,生物实体包含天然产生这种酶或由于特定的工程化(例如重组微生物)而产生这些酶的微生物。合适的微生物的优选实例包括但不限于细菌、真菌和酵母。在一个实施方案中,生物实体包含孢子形成微生物和/或其孢子。

[0042] 在一个具体实施方案中,生物实体包含包封在纳米胶囊中的酶,所述纳米胶囊由与母料的载体材料相同的材料、包封在笼分子中的酶和聚集在一起的酶组成。在另一个具体实施方案中,生物实体包含在不同于母料的载体材料的材料中包封在纳米胶囊中的酶。特别地,这种材料选自与母料的载体材料相容和/或可混溶的材料。术语“笼分子”是指可插入所述酶的结构中以稳定它们并使其耐高温的分子。包封技术是本领域技术人员所熟知的,并且包括例如纳米乳液。

[0043] 生物实体可以以液体或固体形式供应。例如,生物实体可以是粉末形式。为了这个目的,生物实体可以被干燥或脱水。干燥或脱水生物实体例如微生物或酶的方法是本领域技术人员熟知的,包括但不限于冻干、冷冻干燥、喷雾干燥、超临界干燥、下拉蒸发、薄层蒸发、离心蒸发、传送机干燥、流化床干燥、转鼓干燥或它们的任何组合。

[0044] 在一个具体实施方案中,用于制备母料的生物实体是与稀释剂或载体混合的酶和/或微生物的制剂,稀释剂或载体如稳定和/或增溶组分。例如,所述制剂可以是包含在水

中悬浮的酶和/或微生物,以及任选的附加组分如甘油、山梨糖醇、糊精、淀粉、二醇如丙二醇、盐等的溶液。或者,所述制剂可以是包含粉末形式的酶和/或微生物与稳定化粉末(例如麦芽糖糊精)混合的粉末。

[0045] 在一个具体实施方案中,生物实体包含聚合物降解微生物的培养上清液。就此而言,本发明的具体目的涉及如上定义的液体母料组合物,其包含20重量%至80重量%、更优选30重量%至70重量%、甚至更优选40重量%至60重量%的聚合物降解微生物的培养上清液。可以对上清液进行处理(例如机械地或物理地或化学地)以增加酶的浓度和/或除去其它组分如DNA或细胞碎片。

[0046] 载体材料

[0047] 根据本发明,基于组合物的总重量,母料组合物包含10重量%至89重量%的载体材料。在一个具体实施方案中,载体材料占少于80重量%,优选少于70重量%,更优选少于60重量%。例如,本发明优选的母料组合物包含20-80重量%的、优选30-70重量%、更优选40-60重量%的载体材料。在一个具体实施方案中,母料组合物包含约45重量%的载体材料。母料组合物中的载体材料的量可以通过本领域技术人员公知的技术容易地评估,例如热解重量分析或光谱学。其在制造母料时可以很容易地进行控制。

[0048] 根据本发明,载体材料优选选自无机或有机填料,或天然或合成聚合物,或它们的任何组合。

[0049] 在一个具体实施方案中,载体材料包含聚合物。聚合物可以选自天然或合成聚合物。特别地,母料组合物包含可被母料组合物的生物实体降解的聚合物。

[0050] 天然聚合物可选自木质素、多糖如纤维素或半纤维素,淀粉,几丁质,壳聚糖及其衍生物或它们的共混物/混合物。在一个具体实施方案中,天然聚合物在其用于生产母料组合物之前被增塑(例如通过增塑剂如水或甘油)。这种增塑步骤改变了天然聚合物的化学结构,允许其通过塑料生产过程使用。

[0051] 合成聚合物可以选自但不限于聚烯烃、脂族或半芳族聚酯、聚酰胺、聚氨酯或乙烯基聚合物及它们的衍生物或这些材料的共混物/混合物。

[0052] 用于本发明的优选聚烯烃包括但不限于聚乙烯(PE),聚丙烯(PP),聚甲基戊烯(PMP),聚丁烯-1(PB-1),聚异丁烯(PIB),乙烯丙烯橡胶(EPR)、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM),环烯烃共聚物(COC)及其衍生物或它们的共混物/混合物。

[0053] 用于本发明的优选的脂族聚酯包括但不限于聚乳酸(PLA)、聚(L-乳酸)(PLLA)、聚(D-乳酸)(PDLA)、聚(D,L-乳酸)(PDLA)、PLA立体络合物(scPLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚羟基链烷酸酯(PHA)、聚己内酯(PCL)、聚琥珀酸丁二醇酯(PBS);半芳族聚酯选自聚对苯二甲酸乙二酯(PBT),聚对苯二甲酸丙二酯(PTT),聚对苯二甲酸丁二酯(PTT),聚对苯二甲酸异山梨醇乙二酯(PEIT),聚己二酸琥珀酸丁二酯(PBSA),聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT),聚富马酸乙二酯(PEF),聚(己二酸乙二酯)(PEA),聚萘二甲酸乙二酯(PEN)及它们的衍生物或共混物/混合物。

[0054] 用于本发明的优选的聚酰胺聚合物(也称为尼龙)包括但不限于聚酰胺-6或聚( $\beta$ -己内酰胺)或聚己酰胺(PA6)、聚酰胺-6,6或聚(己二酰己二胺)(PA6,6)、聚(11-氨基十一烷酰胺)(PA11)、聚十二内酰胺(PA12)、聚四亚甲基己二酰胺(PA4,6)、聚五亚甲基癸二酰胺(PA5,10)、聚六亚甲基壬二胺(PA6,9)、聚六亚甲基癸二酰胺(PA6,10)、聚六亚甲基十二酰

胺(PA6,12)、聚间亚二甲苯己二酰胺(PAMXD6)、聚己二酰己二胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物(PA66/6T)、聚己二酰己二胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物(PA66/6I)及它们的衍生物或共混物/混合物。

[0055] 优选的乙烯基聚合物包括聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚氯乙烯(PVdC)、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯乙烯醇(EVOH)、聚乙烯醇(PVOH)和这些材料的衍生物或共混物/混合物。

[0056] 在一个具体实施方案中,母料的载体材料包含至少一种熔融温度低于180°C和/或玻璃化转变温度低于70°C的聚合物,优选选自PLA、PCL、PBAT、PHA、PBS和EVA。优选地,母料的载体材料包含至少一种熔融温度低于120°C和/或玻璃化转变温度低于30°C的聚合物,优选选自PCL、PBAT和EVA。

[0057] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含“通用”聚合物,即与宽范围的聚合物相容的聚合物。通常,已知的通用母料组合物使用乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)作为载体材料。

[0058] 在另一个实施方案中,载体材料包含填料。填料可以选自塑料工业中使用的任何常规填料。填料可以是天然的或合成的。填料可以选自无机或有机填料。在一个优选的实施方案中,无机填料选自但不限于方解石、碳酸盐或金属碳酸盐,如碳酸钙(或石灰石)、碳酸钾、碳酸镁、碳酸铝、碳酸锌、碳酸铜、白垩、白云石,硅酸盐如含水硅酸镁如滑石或皂石、硅酸钙(硅灰石)、硅酸钾、硅酸镁(滑石)、硅酸铝(高岭土)或其混合物如云母、蒙脱石如蒙脱土、蛭石、和坡缕石-海泡石,硫酸盐如硫酸钡或硫酸钙(石膏)、云母、氢氧化物盐或金属氢氧化物如氢氧化钙或氢氧化钾(钾盐)或氢氧化镁或氢氧化铝或氢氧化钠(苛性钠)、水滑石,金属氧化物或氧化物盐如氧化镁或氧化钙或氧化铝或氧化铁或氧化铜,粘土,石棉,二氧化硅,石墨,炭黑,金属纤维或金属薄片,玻璃纤维,磁性填料,聚芳族酰胺纤维,陶瓷纤维及它们的衍生物或这些材料的共混物/混合物。在另一个优选的实施方案中,有机填料选自木粉,植物或植物粉如谷物粉(玉米粉、小麦粉、米粉、大豆粉、坚果壳粉、蛤壳粉、玉米芯粉、软木粉、稻壳粉);锯末;植物纤维如亚麻纤维、木纤维、大麻纤维、竹纤维、鸡羽毛及它们的衍生物或这些材料的共混物/混合物。天然聚合物也可用作有机填料如木质素或多糖如纤维素或半纤维素、淀粉、几丁质、壳聚糖及这些物质的衍生物或共混物/混合物。本领域技术人员可根据母料组合物的类型和按照本申请提供的指导来调整填料的类型和确切量。

[0059] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含聚合物和填料两者。例如,母料组合物优选包含比填料更多的聚合物。相反地,母料组合物可以包含比聚合物更多的填料。

#### [0060] 其他化合物

[0061] 母料组合物可以进一步包含一种或几种其他的化合物。

[0062] 特别地,母料组合物可以进一步包含一种或多种添加剂。一般而言,使用添加剂是为了提高最终产品(即,用所述母料组合物制成的最终塑料制品)的特定性能。例如,添加剂可以选自但不限于增塑剂、着色剂、加工助剂、流变剂、抗静电剂、抗紫外剂、增韧剂、防雾剂、增容剂、增滑剂、火焰阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、除氧剂、油墨、粘合剂、肥料和植物检疫产品。有利的是,母料组合物包含少于20重量%、优选少于10重量%、更优选少于5重量%的添加剂,通常为0.1重量%至4重量%的添加剂。

[0063] 在另一具体实施方案中,母料组合物还包含至少一种促氧化剂元素,优选选自但

不限于金属羧酸盐如钴、铁、锰、镍或锌。有利的是，母料组合物包含小于20重量%，优选小于10重量%，更优选小于5重量%的促氧化剂，通常为0.1重量%至4重量%的添加剂。

[0064] 母料组合物

[0065] 本发明的目的是提供包含嵌入载体材料中的高浓度活性生物实体的母料组合物。根据本发明，将具有聚合物降解活性的大量活性生物实体添加到载体材料中以生产其中存在聚合物降解活性的组合物。本发明的母料组合物可以容易地用于进一步制备在环境条件下具有改善的降解性的塑料制品或材料。

[0066] 母料组合物可以是固体形式(例如粉末或颗粒)或液体形式。优选地，母料组合物为熔体流动指数在1至60之间的固体物理形式。这种熔体流动指数可以通过本领域技术人员已知的技术如毛细管流变仪或熔体流动流变仪测量。母料组合物的形式可以有利地适合于所述组合物的最终目的(例如聚合物的属性，待生产的塑料产品的种类等)。

[0067] 以相同的方式，生物实体及它们的量可以适合于最终的塑料产品。

[0068] 在一个具体实施方案中，基于母料组合物的总重量，母料组合物包含：

[0069] -5-30重量%的至少一种聚合物；

[0070] -5-30重量%的至少一种填料；

[0071] -30-70重量%的具有聚合物降解活性的生物实体；和可选地

[0072] -至少一种添加剂和/或促氧化剂。

[0073] 在另一个具体实施方案中，基于母料组合物的总重量，母料组合物包含：

[0074] -30-70重量%的至少一种聚合物；

[0075] -5-30重量%的至少一种填料；

[0076] -20-40重量%的具有聚合物降解活性的生物实体；和可选地

[0077] -至少一种添加剂和/或促氧化剂。

[0078] 在另一个实施方案中，基于母料组合物的总重量，母料组合物包含：

[0079] -30-70重量%的至少一种聚合物；和

[0080] -30-70重量%的具有聚合物降解活性的生物实体；和可选地

[0081] -至少一种添加剂和/或促氧化剂。

[0082] 特别地，所述生物实体能够降解母料组合物的聚合物。

[0083] 在另一个实施方案中，基于母料组合物的总重量，母料组合物包含：

[0084] -30-70重量%的至少一种填料；和

[0085] -30-70重量%的具有聚合物降解活性的生物实体；和可选地

[0086] -至少一种添加剂和/或促氧化剂。

[0087] 在一个具体实施方案中，本发明涉及母料组合物，其包含30-70重量%的脂肪酶制剂和30-70重量%的聚己内酯，优选40-60重量%的脂肪酶制剂和40-60重量%的聚己内酯，更优选约50重量%的脂肪酶制剂和约50重量%的聚己内酯。

[0088] 在另一个实施方案中，母料组合物包含15-60重量%、优选15-50重量%的蛋白酶(例如蛋白酶K或Savinase®或来自Actinmadura keratinilytica的蛋白酶或来自Laceyella sacchari LP175的蛋白酶)制剂和50-85重量%的PLA，优选20-40重量%的蛋白酶制剂和60-80重量%的PLA。

[0089] 在一个具体实施方案中，母料组合物包含15-45重量%的降解PLA的孢子制剂、25-

65重量%的PLA和10-50重量%的小麦粉,优选15-35重量%的降解PLA的孢子制剂、35-55重量%的PLA和20-40重量%的小麦粉,更优选约25重量%的降解PLA的孢子制剂、约45重量%的PLA和约30重量%的小麦粉。

[0090] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含20-60重量%的脂肪酶制剂、30-70重量%的PCL和1-30重量%的CaCO<sub>3</sub>,优选30-50重量%的脂肪酶制剂、40-60重量%的PCL和1-20重量%的CaCO<sub>3</sub>,更优选约40重量%的脂肪酶制剂、约50重量%的PCL和约10重量%的CaCO<sub>3</sub>。

[0091] 在另一个具体实施方案中,母料组合物包含15-50重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和50-85重量%的PBAT,优选20-40重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和60-80重量%的PBAT,更优选约40重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和约60重量%的PBAT。

[0092] 在另一个具体实施方案中,母料组合物包含15-50重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和50-85重量%的PCL,优选20-40重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和60-80重量%的PCL,更优选约40重量%的降解PLA的蛋白酶制剂和约60重量%的PCL。

[0093] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含15-50重量%的降解PLA的蛋白酶制剂、40-80重量%的PCL和1-30重量%的CaCO<sub>3</sub>,优选20-40重量%的降解PLA的蛋白酶制剂、40-60重量%的PCL和1-20重量%的CaCO<sub>3</sub>,更优选约30重量%的降解PLA的蛋白酶制剂、约60重量%的PCL和约10重量%的CaCO<sub>3</sub>。

[0094] 在一个具体实施方案中,母料组合物包含15-50重量%的氧化酶制剂、45-85重量%的PE和1-20重量%的促氧化剂,优选20-40重量%的氧化酶制剂、55-75重量%的PE和1-10重量%的促氧化剂,更优选约30重量%的氧化酶制剂、约65重量%的PE和约5重量%的促氧化剂。

[0095] 在一个具体实施方案中,母料组合物是符合本领域技术人员已知的相关标准和/或标签的至少一个的生物可降解母料组合物,例如标准EN 13432、标准ASTM D6400、OK Biodegradation Soil (Label Vinçotte)、OK Biodegradation Water (Label Vinçotte)、OK Compost (Label Vinçotte)、OK Compost Home (Label Vinçotte)。

[0096] 生物可降解母料组合物是指在环境条件下至少部分地转化成母料的至少一种聚合物的低聚物和/或单体、水、二氧化碳或甲烷和生物质的母料组合物。如实施例所示,本发明优选的母料组合物在水中是可生物降解的。优选地,约90重量%的母料组合物在少于90天内,更优选在少于60天内,甚至更优选在少于30天内在水中被生物降解。备选地或另外地,当暴露于在景观中发生的潮湿和温度条件下,母料组合物可以被生物降解。优选地,约90重量%的母料组合物在环境中在少于3年内、更优选在少于2年内、甚至更优选在少于1年内被生物降解。或者,母料组合物可以在工业堆肥条件下被生物降解,其中温度保持在50°C以上。

#### [0097] 母料生产方法

[0098] 本发明还涉及制备如上所述的母料组合物的方法,其包括:步骤(a)将基于母料的总重量11重量%至90重量%的具有聚合物降解活性的生物实体和10重量%至89重量%的载体材料混合,以及任选地,步骤(b)将步骤(a)的所述混合物调节成固体形式。在一个具体实施方案中,该方法还包括将至少一种添加剂和/或至少一种促氧化剂与生物实体和载体

材料混合的步骤。

[0099] 在一个具体实施方案中,混合步骤(a)在环境温度即低于45℃、优选低于35℃、更优选30℃至20℃的温度下通过混合粉末和/或液体来进行。

[0100] 例如,混合步骤(a)用载体材料和生物实体的粉末进行。为此目的,可以在混合步骤(a)之前对载体和/或生物实体进行机械预处理,以产生这样的粉末形式。特别地,载体材料可以被粉碎,和/或生物实体可以被干燥或脱水。优选地,该方法进一步包括粉末(即,载体材料和生物实体)的均质化步骤,例如通过摇动等。这样的粉末混合物可以共混入挤出机中,例如单螺杆挤出机、同向旋转或反向旋转设计的多螺杆挤出机、分散捏合机、往复式单螺杆挤出机(共捏合机)。这样的挤出步骤确保了在载体材料处于部分或完全熔融状态的温度下生物实体在载体材料中分散的均一性和均匀性。

[0101] 或者,混合步骤(a)是用液体形式的载体材料和生物实体进行的。例如,在混合步骤(a)之前将载体材料在液体中稀释和/或使用包含稳定和/或增溶组分的生物实体的液体制剂。

[0102] 或者,在优选的实施方案中,混合步骤(a)在载体材料处于部分或完全熔融状态的温度下进行。因此,混合步骤(a)可以在40℃或40℃以上、特别是在45℃或45℃以上、55℃或55℃以上、60℃或60℃以上、70℃或70℃以上、80℃或80℃以上、90℃或90℃以上、100℃或100℃以上或甚至高于150℃的温度下进行,这取决于载体材料的属性,更具体地取决于聚合物的属性。通常,这个温度不超过300℃。更具体地说,温度不超过250℃。混合步骤的温度可以由本领域技术人员根据用于生产母料组合物的载体、聚合物和/或填料的类型进行调整。特别地,根据载体材料的组分的熔点或熔融温度来选择温度。在一个具体实施方案中,混合步骤(a)在载体材料的聚合物的熔点下进行。然后聚合物处于部分或完全熔融状态。在另一个实施方案中,混合步骤(a)在所述聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)和熔点之间的温度下进行。在另一个具体实施方案中,混合步骤(a)在高于所述聚合物的熔点的温度下进行。

[0103] 在一个具体实施方案中,母料组合物可以通过称为“配混”的过程生产,通常是挤出-造粒过程,其中载体材料被熔化并与生物实体混合。配混在加热过程中结合了混合和共混技术,以确保最终混合物的均一性、均匀性和分散性。配混是本领域技术人员已知的技术。这样的配混过程可以用挤出机如单螺杆挤出机、同向旋转或反向旋转设计的多螺杆挤出机、分散捏合机、往复式单螺杆挤出机(共捏合机)进行。

[0104] 在另一个具体实施方案中,母料组合物可以通过称为“锭剂化(pastillation)”的方法来生产,如专利EP 2 173 529中所公开的。

[0105] 更一般地说,混合步骤(a)可以用挤出机进行,其中载体材料被加热并熔化并与生物实体混合。

[0106] 在一个优选的实施方案中,用于生产母料组合物的挤出机是多螺杆挤出机,优选双螺杆挤出机,更优选同向旋转的双螺杆挤出机。在一个具体实施方案中,挤出机在螺杆之后还包括静态混合器。在另一个实施方案中,挤出机与穿孔的模具一起使用,优选双孔模具。

[0107] 在优选的实施方案中,混合物在挤出机中的停留时间为5秒至3分钟,优选小于2分钟,更优选小于1分钟。当母料包含熔点低于180℃的聚合物时,混合物在挤出机中的停留时间优选小于2分钟。

[0108] 本领域技术人员将容易地适应挤出机的特性(例如,螺杆的长度和直径等)以及载体材料的停留时间、添加剂和预期的母料组合物类型。

[0109] 载体材料可以以粉末或颗粒形式,优选以颗粒形式引入挤出机中。

[0110] 如上所述,可以将生物实体以粉末或液体形式例如包含稳定和/或增溶组分(例如水、甘油、山梨糖醇、糊精(包括麦芽糖糊精和环糊精)、淀粉、乙二醇如丙二醇、盐等)的液体制剂引入挤出机中。

[0111] 有利的是,在混合步骤的后期阶段引入生物实体,更具体地,当载体材料处于部分或完全熔融状态。因此,减少在升高的温度的暴露。优选地,生物实体在挤出机中的停留时间是载体材料的停留时间的一半或更短。

[0112] 根据本发明,在混合步骤(a)之后,可以将(b)混合物调节成任何合适的固体形式。就这一点而言,在一个优选的实施方案中,液体或熔融的混合物通过模具成型为棒。然后将棒冷却,并任选干燥,然后以母料的颗粒和/或锭剂形式切碎。在另一个实施方案中,所述母料的颗粒可以被粉碎或微粉化以产生所述母料的粉末。

[0113] 当步骤(a)发出的混合物是粉末混合物时,可以在步骤(b)之前将粉末混合物送入挤出造粒工艺,优选在挤出机中,使得混合物处于部分或完全熔融状态。

[0114] 或者,步骤(a)发出的生物实体和载体材料粉末的混合物以固体物理形式附聚。

[0115] 或者,母料组合物可以通过酶吸附方法生产,例如在Jesionowski et al., Adsorption (2014) 20:801-821中描述的那些。这样的方法是本领域技术人员熟知的,并且将根据母料组合物的类型、生物实体的类型和/或将掺入母料的载体材料的类型而容易地调整。

[0116] 特别地,母料组合物可以根据母料组合物的类型通过本领域技术人员已知的任何技术来生产。

#### [0117] 制造塑料制品的方法

[0118] 本发明还涉及本发明的母料组合物用于制造具有改善的可降解性或可降解性控制的塑料制品的用途。本发明的母料组合物可以容易地用于在制造过程中向聚合物供应具有聚合物降解活性的生物实体。根据本发明,生物实体选自能够降解塑料制品的聚合物的生物实体。令人惊奇的是,本发明人已经发现即使在母料组合物与熔融聚合物混合并且混合物成形为预期形式的热处理之后,生物实体仍然表现出聚合物降解活性。取决于生物实体的属性、聚合物的属性、塑料制品的类型及它们的用途等,可将不同量的母料组合物添加到聚合物中。此外,所得塑料制品显示出所述生物实体的良好分散和分布率。

[0119] 本发明的另一目的是提供由本发明的母料组合物制成的塑料制品,其中母料组合物的生物实体适于降解塑料制品的至少一种聚合物。

[0120] 本发明涉及一种用于制造包含至少一种聚合物的塑料制品的方法,所述方法包括:

[0121] A. 提供本发明的母料组合物,其中所述生物实体适于降解所述塑料制品的所述至少一种聚合物,以及

[0122] B. 将所述母料组合物引入所述至少一种聚合物中。

[0123] 有利地,聚合物选自天然或合成聚合物,和/或其衍生物和/或混合物。天然聚合物优选选自木质素或多糖如纤维素或半纤维素、淀粉、几丁质、壳聚糖及它们的衍生物以及这

些材料的共混物/混合物,但不限于此。在一个具体实施方案中,天然聚合物在掺入之前被增塑化。合成聚合物优选地选自但不限于聚烯烃、脂族或半芳族聚酯、聚酰胺、聚氨酯或乙烯基聚合物及它们的衍生物及它们的混合物。

[0124] 母料组合物的载体材料有利地与将掺入所述母料的聚合物相容。在一个具体实施方案中,塑料制品的聚合物与母料组合物的聚合物相同。

[0125] 在另一个实施方案中,塑料制品的聚合物不同于母料组合物的聚合物,并且母料组合物包含聚合物和不适于降解母料组合物的聚合物的生物实体。在该具体实施方案中,母料的载体材料包含至少一种熔融点低于180°C或低于150°C和/或玻璃化转变温度低于70°C的聚合物,优选选自PLA、PCL、PBAT、PHA、PBS和EVA。优选地,母料的载体材料包含至少一种熔点低于120°C或低于100°C和/或玻璃化转变温度低于30°C的聚合物,优选选自PCL、PBAT和EVA。

[0126] 或者,母料组合物包含“通用”聚合物,即与宽范围的聚合物相容的聚合物。通常已知的通用母料组合物使用乙丙乙酸乙烯酯共聚物(EVA)作为载体材料。因此,母料组合物不能被其中所含的生物实体降解。有利的是,步骤B在将要掺入母料的聚合物处于部分或完全熔融状态的温度下实施。例如,步骤B可以在高于55°C、特别是高于60°C、70°C、80°C、90°C、100°C或甚至高于150°C的温度下进行,这取决于将掺入母料组合物的聚合物的属性。通常,这个温度不超过300°C。更具体地说,温度不超过250°C。混合步骤的温度可以由本领域技术人员根据母料组合物的类型,将掺入母料的聚合物的类型和/或预期的塑料制品的种类来调整。特别地,根据将掺入母料的聚合物的熔点或熔融温度来选择温度。

[0127] 在一个具体实施方案中,步骤B在所述聚合物的熔点下进行。然后聚合物处于部分或完全熔融状态。在另一个实施方案中,步骤B在所述聚合物的玻璃化转变温度(Tg)以上和/或在所述聚合物的玻璃化转变温度(Tg)和熔点之间的温度下进行。在另一个具体实施方案中,步骤B在高于所述聚合物熔点的温度下进行。

[0128] 典型地,所述步骤B可以通过挤出、挤出配混、挤出吹塑、流延膜挤出、压延和热成型、注射成型、压缩成型、挤出溶胀、旋转成型、熨烫、涂布、分层、展开、拉挤成型、压缩造粒或3D打印实施。这样的操作是本领域技术人员熟知的,其将容易地调整工艺条件(例如,温度、停留时间等)。

[0129] 在一个具体实施方案中,步骤B用固体母料组合物例如粉末或颗粒来实施。特别地,聚合物在步骤B中以粉末或颗粒形式引入,优选以颗粒形式引入。在另一个实施方案中,步骤B用液体母料组合物实施。

[0130] 在一个具体实施方案中,将聚合物和母料组合物分别引入到用于进行步骤B的装置中。有利地,首先引入聚合物,然后引入母料组合物。优选地,当将母料组合物引入所述装置中时,聚合物已经处于部分或完全熔融状态。

[0131] 在另一个具体实施方案中,将聚合物和母料组合物同时引入到用于进行步骤B的装置中。为了这个目的,母料组合物和聚合物可以有利地通过振荡等混合在一起,优选在环境温度下,在步骤B前。有利地,该实施方案使用母体组合物和聚合物的固体形式进行。

[0132] 在一个具体实施方案中,与塑料制品的最终重量相比,将0.01-20重量%、优选小于15重量%、更优选小于10重量%、甚至更优选小于5重量%的母料组合物添加到聚合物中。在另一个具体实施方案中,与塑料制品的最终重量相比,将25-40重量%、优选至多30重

量%、更优选至多40重量%的母料组合物添加到聚合物中。

[0133] 在一个具体实施方案中,将1重量%至5重量%的母料组合物掺入和/或混合至95重量%至99重量%的处于部分或完全熔融状态的聚合物。

[0134] 有利地,塑料制品是符合本领域技术人员已知的相关标准和/或标签中的至少一个的生物可降解塑料制品,例如标准EN 13432、标准ASTM D6400、OK Biodegradation Soil (Label Vinçotte)、OK Biodegradation Water (Label Vinçotte)、OK Compost (Label Vinçotte)、OK Compost Home (Label Vinçotte)。

[0135] 生物可降解塑料制品是指在环境条件下至少部分转化成母料的至少一种聚合物的低聚物和/或单体、水、二氧化碳或甲烷和生物质的塑料。例如,塑料制品在水中是可生物降解的。优选地,约90重量%的塑料制品在少于90天内、更优选在少于60天内、甚至更优选在少于30天内在水中生物降解。更优选地,当暴露于景观中发生的潮湿和温度条件时,塑料制品可以被生物降解。优选地,约90重量%的塑料制品在环境中在少于3年内、更优选在少于2年内、甚至更优选在少于1年内被生物降解。或者,塑料制品可在工业堆肥条件下被生物降解,其中温度保持在50°C以上。

[0136] 本发明还提供了用于提高包含至少一种聚合物的塑料制品的生物可降解性的方法,其中所述聚合物与包含能够降解所述聚合物的生物实体的本发明的母料组合物混合,并且塑料制品还用所述混合物制造。

[0137] 本发明的母料组合物(其中生物实体大量存在)的使用即使在多次热处理之后也保持其聚合物降解活性。因此,将聚合物与包含高浓度活性生物实体的母料组合物混合而获得的塑料制品与没有这种生物实体的塑料制品相比表现出更好的生物降解性。有趣的是,所述塑料制品与其中生物实体直接掺入塑料制品的聚合物中的塑料制品相比还表现出更好的生物降解性。

[0138] 实施例

[0139] 实施例1-颗粒形式的包含PCL和脂肪酶的母料组合物的制备

[0140] 已经制备了包含颗粒状PCL(聚己内酯聚合物,Perstorp的CAPA6500)和固体形式的脂肪酶PS酶(Sigma Aldrich的Amano脂肪酶PS)的母料组合物。

[0141] 已经使用配混机或共旋转双螺杆挤出机(“Coperion ZSK 18 megalab”)。该配混机依次包括第一进料元件、两个混合元件和第二进料元件(见图1A)。配混机包括九个连续的加热区Z1至Z9(见图1B),其中温度可被独立控制和调节。在区域Z9之后存在另外的区域Z10,对应于双螺杆的头部。

[0142] 根据该实验,将50重量%的聚己内酯与50重量%的脂肪酶混合并且挤出,温度分布如下表1中所述。

[0143] 表1:配混机的温度分布

[0144]

区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10(头)
T°C	50°C	80°C	80°C	80°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C

[0145] 将聚合物以2kg/h的流量(重量规格)引入主料斗(Z1区之前)。聚合物经过区域Z1至Z5,温度升高至80°C(Z4),导致熔融聚合物。将生物实体(即脂肪酶制剂)以2kg/h的流量通过侧进料器N°2引入区域Z6中,其中温度降低至至多60°C。

[0146] 然后通过以300转/分钟旋转双螺杆将生物实体和聚合物从区域Z7到区域Z9混合到一起。从Z1到Z9的停留时间约为1分钟。然后聚合物和生物实体的混合物到达包含直径为2.5mm的两个孔的螺杆头(Z10)，其中混合物被推挤以形成称为丸粒的粒状，然后在水中冷却并干燥，然后调节。螺杆末端的温度测量为69°C。

[0147] 获得颗粒状母料组合物，其包含基于母料组合物总重量的50重量%的聚合物和50重量%的生物实体。

[0148] 实施例2-颗粒形式的包含PLA和PLA解聚酶的母料组合物的制备

[0149] 使用如实施例1中所述的配混机，制备包含颗粒状PLA聚合物(来自Natureplast的聚乳酸PLE 003，其预先在65°C下干燥4小时)和PLA解聚酶(来自Sigma Aldrich的70%的蛋白酶K，以粉末形式再悬浮于30%的甘油中)的液体制剂的母料组合物。

[0150] 根据该实验，将70重量%的PLA与30重量%的PLA解聚酶的液体制剂混合并挤出，温度分布如下表2中所述。

[0151] 表2:配混机的温度分布

[0152]	区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10(头)
	T°C	135°C	150°C	170°C	180°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C

[0153] 将PLA以7kg/h的流量引入主料斗(在Z1区之前)。PLA经过Z1到Z5区域，温度升高到180°C(Z4)，导致PLA熔化。然后将酶以3kg/h的流量通过侧进料器N°2引入Z6中，其中温度降至140°C。

[0154] 然后通过双螺杆以200转/分钟旋转，酶和PLA从区域Z7到区域Z9混合在一起。从Z1到Z9的停留时间约为1分30秒。然后PLA和生物实体的混合物到达包含直径为2.5mm的两个孔的螺杆头(Z10)，其中混合物被推挤以形成丸粒，然后在水中冷却并干燥，之后调节。获得颗粒状的母料组合物，其包含70重量%的PLA和30重量%的PLA解聚酶制剂。

[0155] 实施例3-颗粒形式的包含PLA、小麦粉和细菌孢子的母料组合物的制备

[0156] 使用如实施例1中所述的配混机制备母料组合物。母料包含：

[0157] • 预先在65°C下干燥4小时的颗粒状的PLA聚合物(来自Natureplast的聚乳酸PLE 003)

[0158] • 也被预先干燥的小麦粉，和

[0159] • 孢子制剂，通过冻干地衣芽孢杆菌的培养上清液而获得

[0160] 根据该实验，将45重量%的PLA与30重量%的小麦粉和25重量%的孢子制剂混合然后挤出，温度分布如下表3中所述。

[0161] 表3:配料机的温度分布

[0162]	区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10(头)
	T°C	135°C	150°C	170°C	180°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C

[0163] 将PLA以4.5kg/h的流量引入主料斗(Z1区之前)。将小麦粉以3kg/h的流量引入侧进料器N°1(Z3)中，其中PLA已经处于部分或完全熔融状态。混合物通过区域Z3到Z5，其中温度升高到180°C(Z4)，导致PLA和小麦粉的熔融混合物。然后通过侧进料器N°2以2.5kg/h的流量将孢子引入Z6中，其中温度降至140°C。

[0164] 然后通过双螺杆以200转/分钟旋转，将孢子、PLA和面粉从区域Z7到区域Z9混合在一起。从Z1到Z9的停留时间约为1分30秒。PLA、面粉和孢子的混合物然后到达包含直径为

2.5mm的两个孔的螺杆头 (Z10) ,其中混合物被推挤以形成丸粒,然后在水中冷却并干燥,之后调节。获得颗粒状的母料组合物,其含有与30重量%的小麦粉和25重量%的孢子制剂混合的45重量%的PLA。

[0165] 实施例4-颗粒形式的包含PCL、碳酸钙和脂肪酶的母料组合物的制备

[0166] 使用如实施例1中所述的配混机制备母料组合物。母料包含:

[0167] • 颗粒状PCL(聚己内酯聚合物,Perstorp的CAPA 6500)

[0168] • 填料碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)

[0169] • 固体形式的脂肪酶PS酶(Sigma Aldrich的Amano脂肪酶PS)

[0170] 根据该实验,将50重量%的PCL与10重量%的CaCO<sub>3</sub>和40重量%的酶混合并挤出,温度分布如下表4中所述。

[0171] 表4:配混机的温度分布

区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10(头)
T°C	50°C	80°C	80°C	80°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C

[0173] 将PCL以5kg/h的流量引入主料斗(在Z1区之前)。将CaCO<sub>3</sub>以1kg/h的流量引入侧进料器N°1(Z3)中,其中PCL已经处于部分或完全熔融状态。混合物通过区域Z3至Z5,其中温度升高至80°C(Z4),导致聚合物PCL和填料CaCO<sub>3</sub>的熔融混合物。然后将酶以4kg/h的流量通过侧进料器N°2引入Z6中,其中温度降至60°C。

[0174] 然后通过双螺杆以200转/分钟旋转将酶、PCL和CaCO<sub>3</sub>从区域Z7到区域Z9混合在一起。从Z1到Z9的停留时间约为1分30秒。然后PCL、CaCO<sub>3</sub>和酶的混合物到达包含直径为2.5mm的两个孔的螺杆头(Z10),其中混合物被推挤以形成丸粒,然后在水中冷却并干燥,之后调节。获得颗粒状的母料组合物,其包含与10重量%的CaCO<sub>3</sub>和40重量%的酶混合的50重量%的PCL。

[0175] 实施例5-颗粒形式的包含PE、漆酶和促氧化剂的母料组合物的制备

[0176] 使用如实施例1中所述的配混机制备母料组合物,母料包含:

[0177] • 颗粒状聚乙烯(PE)(Braskem的Green PE)

[0178] • 由红球菌属(Rhodococcus sp.)产生的漆酶制剂(如赤红球菌DSM 45332和/或玫瑰色红球菌ATCC 29672)

[0179] • 促氧化剂铁锰

[0180] 根据该实验,将65重量%的PE与5重量%的促氧化剂和30重量%的漆酶制剂混合并且挤出,温度分布如下表5所述。

[0181] 表5:配料机的温度分布

区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10(头)
T°C	130°C	135°C	135°C	145°C	140°C	140°C	150°C	160°C	180°C	190°C

[0183] 将PE以6.5kg/h的流量引入主料斗(Z1区之前)。将促氧化剂以0.5kg/h的流量引入侧进料器N°1(Z3)中。混合物通过区域Z3到Z5,其中温度升高到145°C(Z4),导致PE和促氧化剂的熔融混合物。然后将酶以3kg/h的流量通过侧进料器N°2引入Z6中,其中温度降至140°C。

[0184] 然后通过双螺杆以200转/分钟旋转将酶、PE和促氧化剂从区域Z7到区域Z9混合在一起。从Z1到Z9的停留时间约为1分30秒。然后PE、促氧化剂和酶的混合物到达包括直径为

2.5mm的两个孔的螺杆头 (Z10) ,其中混合物被推挤以形成丸粒,然后在水中冷却并干燥,之后调节。获得颗粒状的母料组合物,其包含与5重量%的促氧化剂和30重量%的酶混合的65重量%的PE。

[0185] 实施例6-粉末形式的包含PCL和脂肪酶的母料组合物的制备

[0186] 已经制备了包含颗粒状PCL (聚己内酯聚合物,Perstorp的CAPA6500,其进一步被微粉化以产生所述聚合物粉末) 和粉末形式的脂肪酶PS酶 (Sigma Aldrich的Amano脂肪酶PS) 的母料组合物。

[0187] 将100克PCL和100克脂肪酶PS酶通过在约25°C的环境温度下摇动来混合。

[0188] 由此获得粉末形式的母料组合物,其包含与50重量%的生物实体混合的50重量%的PCL。

[0189] 实施例7-使用母料组合物制造可生物降解的塑料制品

[0190] 使用实施例1的颗粒状母料组合物通过挤出-配混工艺生产可生物降解的基于聚己内酯的塑料制品和通过流延膜挤出工艺生产可生物降解的基于聚己内酯的膜。所述塑料制品和膜的可生物降解性已被进一步测试。

[0191] 7A-使用本发明的母料组合物通过挤出-配混工艺制造塑料制品的方法

[0192] 使用实施例1的配料机生产塑料制品。不同区域的温度分布适合于掺入母料的聚合物和制品的种类(参见下表6)。更具体地,测试了两种不同温度分布对生物实体活性的影响。

[0193] 塑料制品的聚合物是聚己内酯(Perstorp的PCL CAPA 6500),母料组合物是根据实施例1获得的。

[0194] 表6:配混机的温度分布

区域	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10 头
[0195]	分布 1	55°C	80°C	100°C	120°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C
	分布 2	135°C	150°C	170°C	180°C	140°C	140°C	140°C	140°C	140°C

[0196] 将颗粒状PCL以7.68kg/h的重量规格引入料斗(Z1之前)。聚合物经过Z1至Z5区域以被熔化。在温度分布2中,聚合物经历了较高的温度。然后将颗粒状的母料组合物以0.32kg/h的重量规格引入侧进料器N°2 (Z6) 中。因此引入基于混合物总重量的4重量%的母料组合物。母料组合物和聚合物从区域Z7到区域Z9混合在一起,双螺杆以200转/分钟旋转。

[0197] 然后熔融的聚合物和母料组合物的混合物以8kg/h的输出流速到达螺杆头 (Z10) ,其包括直径为2.5mm的两个孔,其中混合物被推挤以形成塑料丸粒。

[0198] 由此获得的塑料制品包含2重量%的生物实体和98重量%的PCL。

[0199] 7B-由7A制成的塑料制品的生物降解性试验

[0200] 已经进行了不同的生物降解性试验,使用:

[0201] -由两个不同温度分布获得的实施例7A的两个塑料制品;

[0202] -实施例1的母料组合物

[0203] -市售聚己内酯(Perstorp的PCL CAPA 6500)。

[0204] 生物降解性试验在水中进行。在生物降解测试过程中,使用空茶袋来保护样品。在一周、两周、四周和八周后,通过质量损失测量不同产品的可降解性。

[0205] 首先,将产品和空茶袋在通风烤箱中在40°C下烘干一晚。然后,将它们在23°C和50%湿度下热调节的室中保持1小时。之后,将每个产品约5克的几个样品放在不同的茶袋中(精确测量,精确到毫克)。然后将茶袋浸入1升水的罐(Cristalline®)中。然后在一周、两周、四周或八周后取出每种产品的样品,并在40°C的通风烘箱中保持一晚。然后,将样品在23°C和50%湿度下热调节的室中保持1小时。然后精确测量样品的质量,精确至毫克,以评估质量损失。

[0206] 对于实施例7A的塑料制品,所获得的结果显示,在水中温育8周后生物降解性为90%;而市售的CAPA聚合物在8周后没有表现出任何重量损失(参见图2)。实施例1的母料组合物在两周后呈现超过90%的质量损失。

[0207] 这些实验证明,生物实体经受住了母料制备过程和塑料制品制造过程中遭受的连续热处理。

[0208] 7C-使用本发明的母料通过流延膜挤出工艺制造塑料膜的方法

[0209] 使用单螺杆挤出机和流延膜挤出工艺将实施例1的粒化母料与聚己内酯(由Perstorp制造的PCL CAPA 6500)混合。

[0210] 挤出机:“Monovis Rheocord Sustem 40(A Haake BuchlerProduct)”。挤出机包括Z1至Z3的三个区域和挤出模具,其中温度可被独立地控制和调节。挤出机长约40厘米。将来自ThermoElectron公司的辊压延机系统固定在挤出机的末端,以生产厚度为100μm、宽度为5cm的膜。

[0211] 在这个实施例中,本发明的母料以最终产品总重量的4%的比例掺入。

[0212] 首先将实施例1的母料(20克)和聚合物CAPA 6500(480克)(均为颗粒状)振荡在一起。然后将颗粒在30°C下真空干燥一晚,并引入Z1之前的挤出机中。颗粒从Z1到Z3被熔化并混合,直到挤出模具由于单螺杆以18-20转/分钟旋转。混合物的停留时间约为30秒。在这个特定的实例中,Z1、Z2、Z3和挤出模具的温度都调节为140°C。

[0213] 生产的塑料膜包含2重量%的生物实体和98重量%的聚合物。

[0214] 7D-来自7C的塑料膜的生物降解性试验

[0215] 已经进行了不同的生物降解性试验,使用:

[0216] -最初的聚合物聚己内酯(由Perstorp制造的PCL CAPA 6500)。

[0217] -7C的塑料膜

[0218] 生物降解性试验在水中进行。在生物降解测试过程中,冬季作物保护纱已被用于保护样品。在一周、两周、四周和八周后,通过质量损失测量不同产品的可降解性。

[0219] 首先,将产品和冬季作物保护纱在通风烘箱中在40°C下干燥一晚。然后,将它们在23°C和50%湿度下热调节的室中保持1小时。之后,每个产品的几个样品放在不同的冬季作物保护纱中。然后将纱浸入1升水的罐(Cristalline®)中。然后在一周、两周、四周或八周后取出每种产品的样品,并在40°C的通风烘箱中保持一晚。然后,将样品在23°C和50%湿度下热调节的室中保持1小时。然后精确测量样品的质量,精确至毫克,以评估质量损失。

[0220] 结果显示,在水中温育8周后,塑料膜的生物降解性超过10%,而市售的CAPA聚合

物在8周后没有表现出任何重量损失(参见图3)。

[0221] 这些实验证明,生物实体经受住了母料制备过程和塑料制品制造过程中遭受的连续热处理。

[0222] 实施例8-具有聚乳酸(PLA)和蛋白酶的母料组合物和塑料制品

[0223] 8A. 制造母料的方法

[0224] 已经制备了包含粉末形式的聚乳酸(来自NatureWorks的聚乳酸,PLA 4043D)和以固体形式配制的蛋白酶(Novozyymes的Savinase®16L)的母料组合物。

[0225] PLA是将颗粒浸入液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统微粉化至尺寸<500μm的细粉而获得。

[0226] 通过在3.5kDa膜上超滤、渗滤、添加糊精并通过冷冻干燥干燥,从商业液体形式获得Savinase® 16L的固体形式。Savinase® 16L被认为是降解PLA(由商业蛋白酶降解聚交酯;Y.Oda,A.Yonetsu,T.Urakami和K.Tonomura;2000)。

[0227] 已经使用配混机或共旋转双螺杆挤出机来生产母料组合物("Haake MiniLab II ThermoFisher")。该配混机依次包括手动进料元件、两个同向旋转螺杆和双螺杆头。

[0228] 根据该实验,制造两种母料组合物(表7) :

[0229] 表7:母料组合物

	PLA	蛋白酶
MB1	80%	20%
MB2	60%	40%

[0231] 基于母料组合物的总重量计算百分比。

[0232] 在引入配混机之前通过手动摇动将蛋白酶(生物实体)和聚合物混合在一起。然后将混合物引入进料区,并施加手动压力手动压入螺杆挤出机。混合物通过共旋转螺杆,其使用80RPM的旋转速度。温度固定在150°C。然后聚合物、生物实体的混合物到达包括直径为0.4mm的一个孔的螺杆头,其中混合物被推挤以形成条形。然后用切割钳切割该挤出物以获得颗粒形式。

[0233] 获得颗粒状的母料组合物,其包含60-80重量%的聚合物和20-40重量%的生物实体。

[0234] 8B-母料组合物的生物降解性试验

[0235] 已经进行了母料MB1和MB2的生物降解性试验。

[0236] 将100mg每个样品称重并引入透析管中。在关闭之前,将3mL的0.1M Tris.HCl缓冲液pH 9.5加入透析管中。然后将透析管引入含有50mL 0.1M Tris.HCl缓冲液pH 9.5的塑料瓶中。

[0237] 通过在Infors HT Multitron Pro温育振荡器中在45°C以150rpm温育每个样品来开始解聚。定期取1mL缓冲液的等分试样,用0.22μm注射器过滤器过滤,并用Aminex HPX-87H柱通过高压液相色谱(HPLC)分析以监测乳酸(LA)和乳酸二聚体(DP2)的释放。所用的色谱系统是Ultimate 3000UHPLC系统(Thermo Fisher Scientific, Inc. Waltham, MA, USA),其包括泵模块、自动取样器、恒温在50°C的柱温箱和220nm的UV检测器。洗脱液是5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。注射20μL的样品。LA根据商业LA制备的标准曲线测量。

[0238] 通过在给定时间LA加上DP2中包含的LA相对于最初在PLA中包含的LA的摩尔比计算降解百分比。6天后的解聚结果如图4所示。有趣的是,即使MB1的降解率很高,含有相当于MB1的两倍的生物实体的量的MB2的降解率要高出两倍。

[0239] 8C-制造塑料制品的方法

[0240] 已经使用颗粒状的母料组合物通过挤出工艺生产可生物降解的聚乳酸基塑料制品。所述塑料制品的生物降解性已被进一步测试。

[0241] 使用实施例8A的配混机制造塑料制品。温度分布适合于掺入母料的聚合物。

[0242] 塑料制品的聚合物是聚乳酸(NatureWorks的PLA 4043D,与实施例8A相同),颗粒状的母料组合物是根据实施例8A获得的。以相当于最终塑料制品的总重量的20重量%添加每种母料组合物。还加入相当于最终塑料制品的5重量%的粉末形式的碳酸钙(来自OMYA)。因此,粉末形式的PLA以相当于最终塑料制品的总重量的75重量%加入。

[0243] PLA是以由PLA颗粒浸入液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统进行微粉化而获得的粉末形式(<500μm)使用。将母料、聚合物和CaCO<sub>3</sub>通过手动摇动混合在一起,然后引入配混机中。按照实施例8A中描述的方案进行挤出。只有挤出温度被修改,固定在155°C。

[0244] 表8:塑料制品的组成

	制剂	最终组合物	挤出温度 (°C)
[0245]	A 75% PLA + 20% MB1 + 5% CaCO <sub>3</sub>	91% PLA + 4 %蛋白酶 + 5% CaCO <sub>3</sub>	155
	B 75% PLA + 20% MB2 + 5% CaCO <sub>3</sub>	85% PLA + 8%蛋白酶 + 5% CaCO <sub>3</sub>	155

[0246] 8D-塑料制品的生物降解性试验

[0247] 已经使用塑料制品A和B进行了生物降解性试验。

[0248] 随后的解聚使用与实施例8B中暴露的相同的材料和方法进行。通过在给定时间的LA加上DP2中包含的LA相对于最初在PLA中包含的LA的摩尔比计算降解百分比。

[0249] 如图5所示,16天后,塑料制品A(含有4%的生物实体)的降解率约为6%,而塑料制品B(含有8%的生物实体)的降解率为约12%。两种塑料制品均表现出降解率。有趣的是,生物实体在塑料制品中的活性仍然存在,就像其在母料中,证实即使经过两次温度处理,生物实体的活性仍然保持。

[0250] 实施例9-具有聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)和蛋白酶的母料组合物和塑料制品

[0251] 9A-制造母料的方法

[0252] 已经制备了包含粉末形式的聚合物(聚己二酸对苯二甲酸丁二酯,来自BASF的PBAT Ecoflex Blend C1200)和以固体形式配制的蛋白酶(Novozymes的Savinase® 16L)的母料组合物。已知蛋白酶具有PLA降解活性。

[0253] PBAT粉末由颗粒浸入液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统微粉化至尺寸<500μm的细粉末而获得。通过在3.5kDa膜上超滤、渗滤、添加糊精并通过冷冻干燥干燥,从市售液

体形式获得固体形式的Savinase® 16L。

[0254] 母料的组成如下:60重量%的PBAT和40重量%的蛋白酶。基于母料组合物的总重量计算百分比。

[0255] 除了关于在120°C下固定的挤出温度之外,已经使用与实例8A中相同的配混机和挤出方案。

[0256] 9B-制造塑料制品的方法

[0257] 使用含有PLA降解蛋白酶的实施例9A的颗粒状母料组合物通过挤出工艺生产可生物降解的PLA基塑料制品。所述塑料制品的生物降解性已被进一步测试。

[0258] 使用实施例8A的配混机制造塑料制品。温度分布适合于掺入母料的聚合物。

[0259] 塑料制品的聚合物是聚乳酸(来自NatureWorks的PLA 4043D,与实施例8A相同),母料组合物是根据实施例9A获得的母料组合物,并以颗粒形式使用。以相当于塑料制品制剂的总重量的20重量%加入母料组合物。也加入相当于5重量%的粉末形式的碳酸钙(来自OMYA)。因此,以基于最终塑料制品的总重量的75重量%添加PLA。PLA以从PLA颗粒浸没在液氮中并使用超离心研磨机ZM200系统进行微粉化获得的粉末形式(<500μm)使用。

[0260] 将母料、聚合物和CaCO<sub>3</sub>通过手动摇动混合在一起,然后引入配混机中。按照实施例8A中描述的方案进行挤出。

[0261] 由此获得的塑料制品的组成如下:75%PLA+12%PBAT+8%蛋白酶+5%CaCO<sub>3</sub>(基于塑料制品的总重量,按重量计)。

[0262] 9C-塑料制品的生物降解性试验

[0263] 已经使用与实施例8B中披露的相同的材料和方法进行了生物降解性试验。基于LA和LA释放的二聚体,计算塑料制品的水解。根据配方中PLA的最终百分比计算降解百分比。

[0264] 4天后,由实施例9A的母料组合物制成的塑料制品的解聚率为48%。

[0265] 有趣的是,这种塑料制品的降解结果可以与实施例8C的塑料制品B相比较,都含有8%的蛋白酶。实例8C的塑料制品B的降解率在12天后达到12%,而实施例9C的塑料制品在4天内达到48%。这个结果可以表明,生产包含具有较低熔融温度即需要较低的挤出温度的聚合物母料的组合物是有利的,这允许在最终的塑料制品中更好地保持生物实体的活性。

[0266] 实施例10-具有聚己内酯(PCL)和蛋白酶的母料组合物和塑料制品

[0267] 10A-制造母料的方法

[0268] 已经制备了包含粉末形式的PCL(聚己内酯聚合物,来自Perstorp的CAPA 6500)和Novozymes公司已知具有PLA降解活性的蛋白酶Savinase® 16L的母料组合物。

[0269] PCL粉末是由PCL颗粒浸没在液氮中并使用超离心研磨机ZM200系统微粉化至尺寸<500μm的细粉末而获得。通过在3.5kDa膜上超滤、渗滤、添加糊精并通过冷冻干燥从市售液体形式获得固体形式的Savinase 16L。

[0270] 根据该实验,将60重量%的聚己内酯与40重量%的蛋白酶(基于母料组合物的总重量)混合。

[0271] 除了温度固定在65°C之外,已经使用与实施例8A中相同的配混机和挤出方案。

[0272] 10B-制造塑料制品的方法

[0273] 使用颗粒状母料组合物通过挤出工艺生产可生物降解的聚乳酸基塑料制品。所述

塑料制品的生物降解性已被进一步测试。

[0274] 使用实施例8A的配混机制造塑料制品。温度分布适合于掺入母料的聚合物。

[0275] 塑料制品的聚合物是聚乳酸(来自NatureWorks的PLA 4043D),母料组合物是根据实施例10A获得的。添加塑料制品制剂的总重量5-20重量%的颗粒状母料,导致不同的制剂(参见表9)。还加入相当于5重量%的粉末形式的碳酸钙(来自OMYA)。

[0276] PLA是以由PLA颗粒浸入液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统进行微粉化获得的粉末形式(<500μm)使用。

[0277] 将母料、聚合物和CaCO<sub>3</sub>在引入配混机之前通过手动摇动混合在一起。按照实施例8A中描述的方案进行挤出。只有温度被修改,固定在150°C。

[0278] 表9:塑料制品的组成

	制剂	最终组合物	挤出温度 (°C)
[0279]	A 75% PLA +20%母料 + 5% CaCO <sub>3</sub>	75% PLA + 12% PCL + 8% 蛋白酶 + 5% CaCO <sub>3</sub>	150
	B 90% PLA + 5%母料 + 5% CaCO <sub>3</sub>	90% PLA + 3% PCL + 2% 蛋 白酶 + 5% CaCO <sub>3</sub>	150
	C 对照样品	75% PLA +12% PCL + 8% 蛋白酶 + 5% CaCO <sub>3</sub>	2 次在 150°C

[0280] 通过将PLA(75重量%)、PCL(12重量%)、蛋白酶(8重量%)和CaCO<sub>3</sub>(5重量%)以粉末形式混合来制备对照样品(C)。所用的材料与实施例10A中所述的PCL和蛋白酶相同,与实施例9A中所述的PLA和CaCO<sub>3</sub>相同。C的挤出使用与实施例8A中所述相同的配混机进行。根据上述方案,首先挤出粉末混合物。将得到的挤出物用切割钳切成颗粒状。然后根据实施例8A中所述的方案(150°C,80RPM)将该颗粒形式第二次挤出。对照样品C反映了当塑料制品直接由含有最终量的生物实体(因此与制剂A比较)的混合物制造时的情况。

[0281] 10C-塑料制品的生物降解性试验

[0282] 已经使用与实施例8B中披露的相同的材料和方法进行了生物降解性试验。通过在给定时间LA加上DP2中包含的LA相对于最初包含在PLA中的LA的摩尔比计算降解百分比。

[0283] 图6显示了8天后的解聚结果。

[0284] 如预期的那样,塑料制品A表现出比塑料制品B更好的降解,这是因为塑料制品A在其制剂中包含比塑料制品B多4倍的蛋白酶。

[0285] 有趣的是,具有与塑料制品A相同的最终配方的对照塑料制品C显示出比A更低的降解率。这可以表明,与其中生物实体被直接掺入到塑料制品的聚合物中的塑料制品相比,由母料制造的塑料制品表现出更好的生物降解性。

[0286] 实施例11-具有聚己内酯(PCL)、蛋白酶和CaCO<sub>3</sub>的母料组合物和塑料制品

[0287] 11A:制造母料的方法

[0288] 已经制备了包含粉末形式的PCL(聚己内酯聚合物,来自Perstorp的CAPA 6500)、以固体形式配制的蛋白酶(Novozymes的Savinase® 16L)(已知具有PLA降解活性)和碳酸

钙CaCO<sub>3</sub>(来自OMYA)的母料组合物。

[0289] PCL粉末由PCL颗粒浸没在液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统微粉化至尺寸<500μm的细粉末获得。通过在3.5kDa膜上超滤、渗滤、添加糊精并通过冷冻干燥干燥,从市售液体形式获得固体形式的Savinase 16L。

[0290] 根据该实验,基于母料组合物的总重量,将60重量%的聚己内酯与30重量%的蛋白酶和10重量%的碳酸钙CaCO<sub>3</sub>混合。

[0291] 除了涉及温度固定在65°C之外,已经使用与实施例8A中相同的配混机和挤出方案。

[0292] 11B-制造塑料制品的方法

[0293] 使用颗粒状母料组合物通过挤出工艺生产可生物降解的聚乳酸基塑料制品。所述塑料制品的生物降解性已被进一步测试。

[0294] 使用实施例8A的配混机制造塑料制品。温度分布适合于掺入母料的聚合物。

[0295] 塑料制品的聚合物是聚乳酸(来自NatureWorks的PLA 4043D),母料组合物是根据实施例11A获得的。以塑料制品制剂的总重量的25%加入颗粒状母料。

[0296] PLA是以从PLA颗粒浸入液氮中并使用超离心研磨机ZM 200系统进行微粉化获得的粉末形式(<500μm)下使用。

[0297] 在引入配混机之前通过手动摇动将母料和聚合物混合在一起。按照实施例8A中描述的方案进行挤出。只有温度被修改,固定在150°C。

[0298] 由此获得的塑料制品包含7.5重量%的蛋白酶、2.5重量%的CaCO<sub>3</sub>、15重量%的PCL和75重量%的PLA。

[0299] 11C-塑料制品的生物降解性试验

[0300] 对照样品通过以粉末形式混合PLA(75重量%)、PCL(15重量%)、蛋白酶(7.5重量%)和CaCO<sub>3</sub>(2.5重量%)制备。所用的材料与实施例11A中的PCL、蛋白酶和CaCO<sub>3</sub>以及实施例8A中所述的PLA相同。使用实施例1A中所述的相同配混机进行挤出。根据实施例11B中描述的方案,第一次挤出粉末混合物。用切割钳切割所获得的挤出物以获得颗粒形式。根据实施例11B中所述的方案(150°C,80RPM)将该颗粒形式第二次挤出。对照样品反映了塑料制品直接由含有最终量的生物实体的混合物制造的情况。

[0301] 已经使用与实施例8B中披露的相同的材料和方法进行了生物降解性试验。通过在给定时间LA加上DP2中包含的LA相对于最初包含在PLA中的LA的摩尔比计算降解百分比。

[0302] 图7显示了31小时后的解聚结果。

[0303] 有趣的是,由实施例11A的母料生产的塑料制品显示出比对照样品更好(高8倍)的降解率。这可以表明,与其中生物实体直接掺入到塑料制品的聚合物中的塑料制品相比,由母料组合物生产的塑料制品表现出更好的生物可降解性。

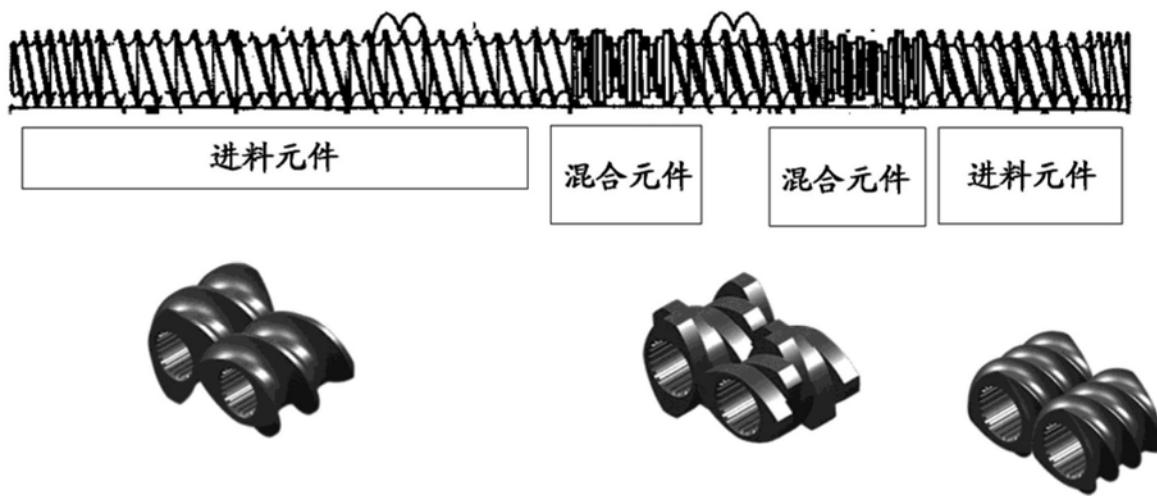


图1A

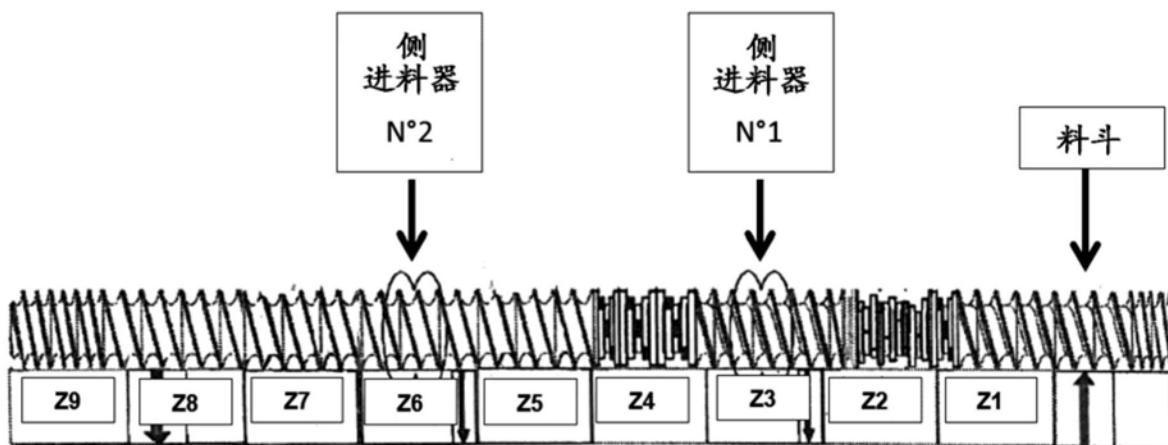


图1B

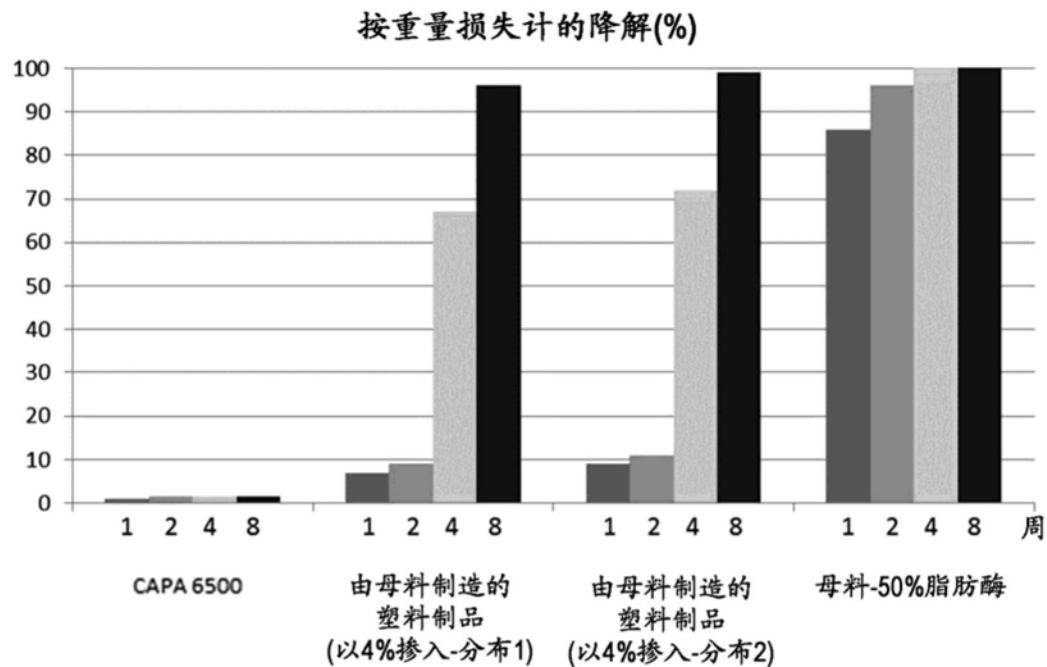


图2

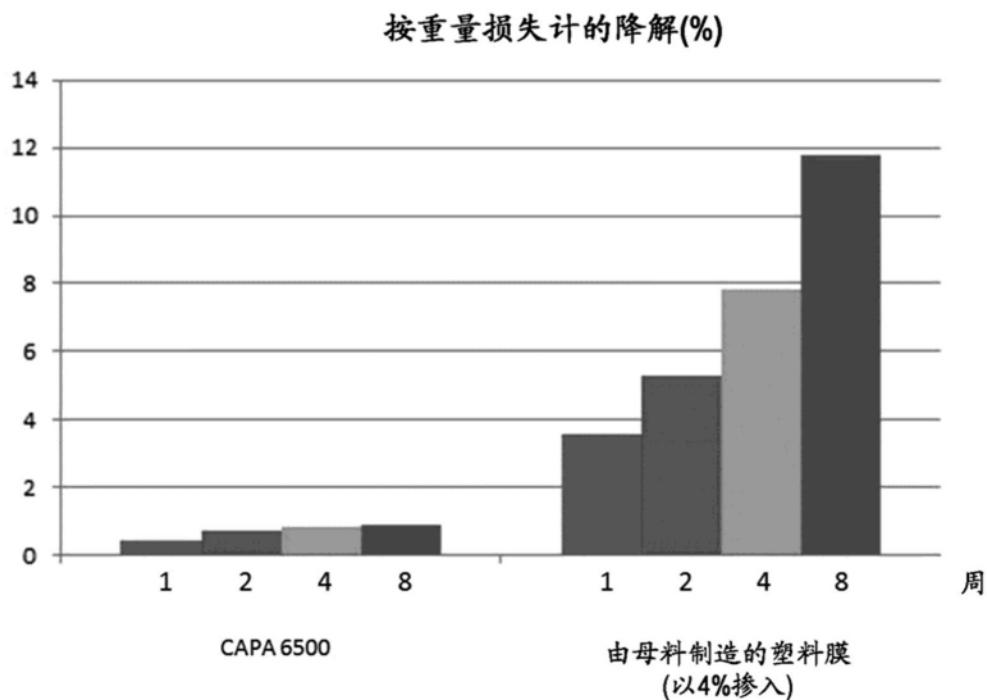


图3

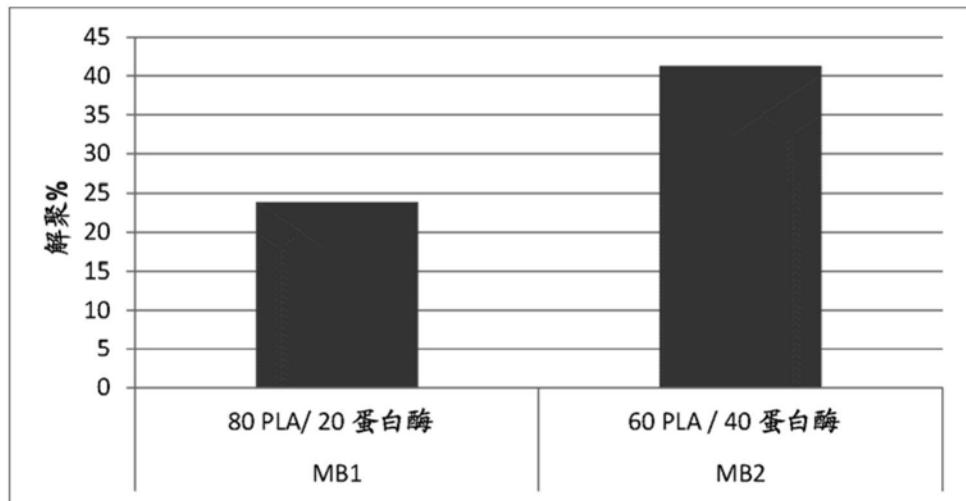


图4

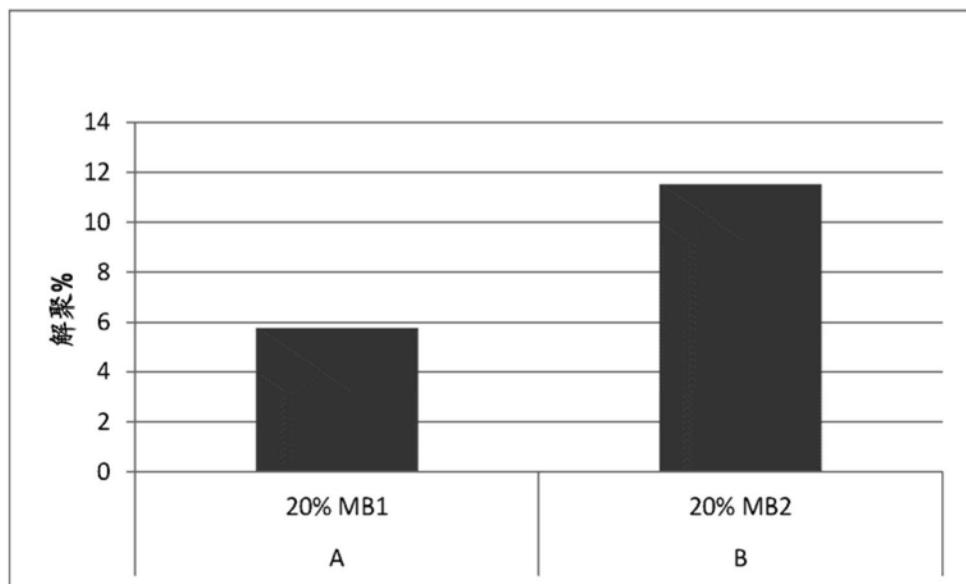


图5

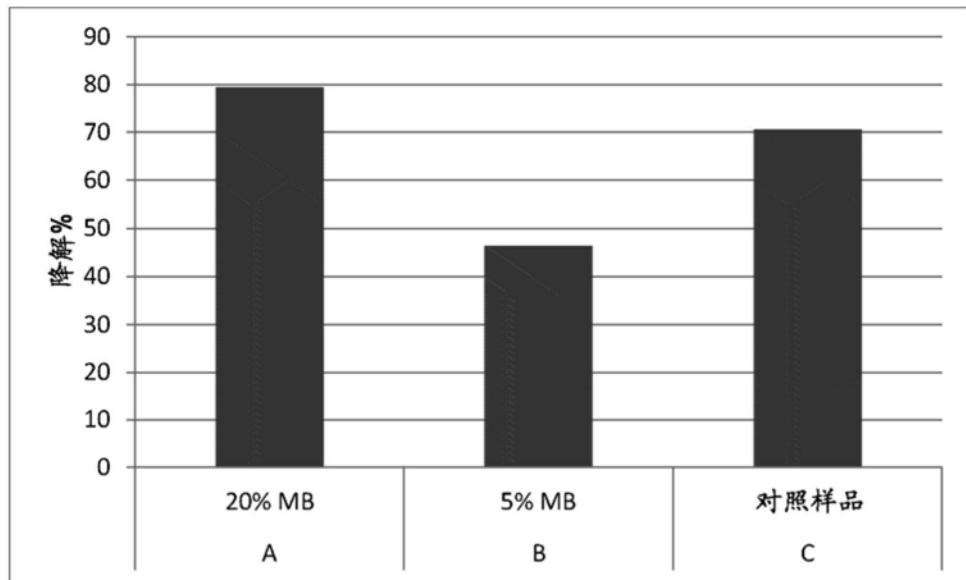


图6

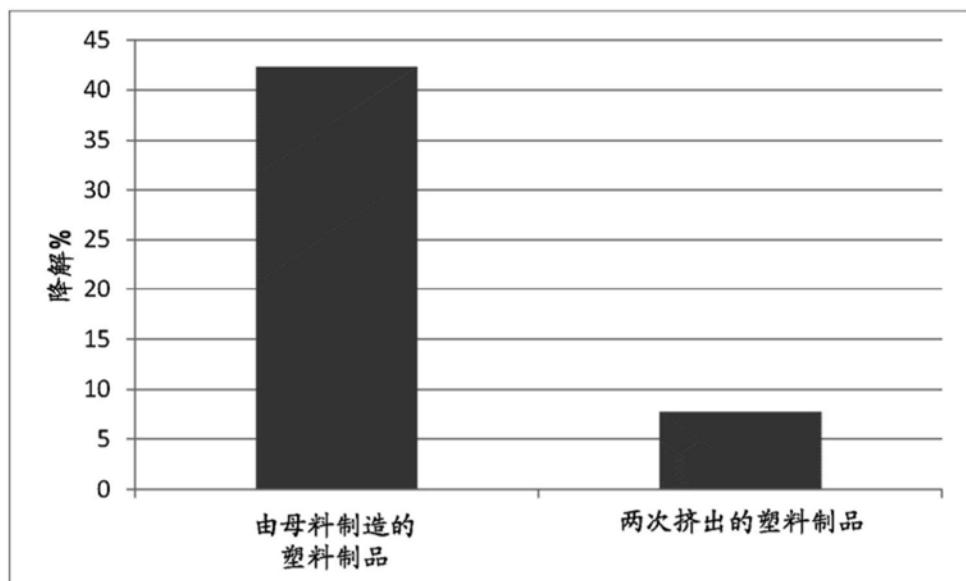


图7