



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709457 B

(45) 授权公告日 2021. 05. 25

(21) 申请号 201680034176.6	(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256 代理人 陈文平 徐志明
(22) 申请日 2016.06.10	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107709457 A	(51) Int.Cl. C08L 67/02 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01) C08L 3/02 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/26 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01) C08L 89/00 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.02.16	
(30) 优先权数据 15305903.5 2015.06.12 EP	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2017.12.11	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2016/063373 2016.06.10	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02016/198652 EN 2016.12.15	
(73) 专利权人 卡比奥斯公司 地址 法国圣博齐尔	(56) 对比文件 JP 2012149273 A, 2012.08.09 CN 104159950 A, 2014.11.19
(72) 发明人 E·古玛德 M·沙托 A·马蒂	审查员 姜海燕
	权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称
可生物降解聚酯组合物及其用途

(57) 摘要
本发明涉及包含至少一种聚酯、具有聚酯降解活性的生物学实体和至少抗酸填料的塑料组合物及其用于制造可生物降解塑料制品的用途，其中生物学实体基于塑料组合物的总重量相当于少于11重量%。

1. 一种提高在包含选自PLA和/或PCL的至少一种聚酯的塑料材料中的生物学实体的解聚酶活性的方法,其中

-将抗酸填料与聚酯和具有聚酯降解活性的生物学实体混合,以形成可降解的塑料材料,所述塑料材料由所述至少一种聚酯、所述抗酸填料和所述生物学实体组成,

-所述抗酸填料和所述生物学实体包埋到所述至少一种聚酯中,

-所述抗酸填料是无机抗酸填料,选自碳酸盐、金属、氢氧化物盐、水滑石组、滑石、云母和粘土;

-所述生物学实体包含至少具有所述至少一种聚酯降解活性的酶和/或至少表达具有所述至少一种聚酯降解活性的酶的微生物;和

-所述混合步骤在其中所述聚酯处于部分或完全熔融状态的温度下和/或在挤出机中进行。

2. 如权利要求1所述的方法,其中将0.1重量%-10重量%的具有聚酯降解活性的生物学实体与所述聚酯混合。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中将0.1重量%-50重量%的抗酸填料与所述聚酯混合。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述抗酸填料是无机抗酸填料,选自水滑石、碳酸钙和/或氢氧化钙。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述生物学实体选自脂肪酶和蛋白酶。

6. 如权利要求1或2所述的方法,所述方法包括将以下组分混合的步骤:

-65-95%的PCL和/或PLA,基于所述塑料材料的总重量,

-2-25%的至少一种抗酸填料,基于所述塑料材料的总重量,和

-0.1-10%的具有聚酯降解活性的生物学实体,基于所述塑料材料的总重量。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述聚酯是PLA,所述生物学实体具有PLA-降解活性,并且所述抗酸填料选自水滑石、碳酸钙、滑石、云母、粘土和氢氧化钙。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述混合步骤通过挤出、挤出-复合、挤出-吹塑、吹膜挤出、流延膜挤出、压延和热成型、注塑成型、压缩模塑、挤出-膨化、旋转模塑、引缩加工、涂覆、成层、膨胀、拉挤成型、压缩-制粒和3D打印进行。

9. 如权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括用所述塑料材料制造塑料制品。

10. 抗酸填料用于提高在包含适合降解PLA和/或PCL的生物学实体的塑料材料中的所述生物学实体的降解活性的用途,其中所述塑料材料由所述生物学实体、PLA和/或PCL和抗酸填料组成;其中所述抗酸填料和生物学实体包埋到所述PLA和/或PCL中;所述抗酸填料是无机抗酸填料,选自碳酸盐、金属、氢氧化物盐、水滑石组、滑石、云母和粘土;并且所述生物学实体包含至少具有PLA和/或PCL降解活性的酶和/或至少表达具有PLA和/或PCL降解活性的酶的微生物。

可生物降解聚酯组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一种聚酯、能够降解所述聚酯的生物学实体和抗酸填料的新型塑料组合物。本发明也涉及用于产生这种塑料组合物的方法及其用于生产可生物降解塑料制品的用途。

背景技术

[0002] 塑料是便宜和耐用的材料,其用于制造用于广泛应用中的产品。结果,塑料的产量在过去的几十年间急剧增加。大部分的这些塑料用于单一用途的一次性应用或用于在制造的一年内丢弃的短寿命产品(如袋子、包括托盘的包装、容器、瓶子、农用薄膜等)。因为所涉及的聚合物的耐久性和它们对生物降解的高抗性(由于高分子量值、疏水性和结晶度),大量的塑料堆积在垃圾场和自然栖息地中,从而在世界范围内造成了日益严重的环境问题。

[0003] 为解决这些问题,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和提高其生物降解速率。例如,已经开发了可生物降解塑料产品。但是,环境降解条件对于这些可生物降解塑料不是最佳的,因而它们的降解一般部分地发生。

[0004] 最近,已经开发了包含少量的具有聚合物降解活性的生物学实体的新型塑料材料。令人感兴趣地,生物学实体能够降解所述塑料材料的至少一种聚合物。制造这种塑料材料的方法已经在专利申请W0 2013/093355中描述。通过这一方法获得的塑料材料包含分散在聚合物中的生物学实体,且可通过挤出模直接用于生产具有改善的生物降解性的塑料制品。

[0005] 通过对含聚酯的塑料材料的工作,本发明人发现有可能通过将特定填料引入塑料材料中进一步提高生物学实体的聚酯降解活性。更特别地,本发明人开发了包含至少一种聚酯、具有聚酯降解活性的生物学实体和抗酸填料的塑料组合物,且他们已经证明这些组合物与传统的塑料组合物相比,和甚至与仅包含生物学实体和聚酯的塑料组合物相比具有改善的生物降解性。此外,本发明的塑料组合物可用于塑料加工的标准操作中且不损害所得塑料制品的机械性能。

发明内容

[0006] 本发明涉及将抗酸填料用于塑料组合物中以增强生物学实体的聚酯降解活性的用途。更特别地,本发明提出添加抗酸填料和具有聚酯降解活性的生物学实体两者到含聚酯的塑料组合物中以获得具有生物降解性能的塑料组合物,且由此获得从这种塑料组合物制成的可降解塑料制品。根据本发明,生物学实体和抗酸填料均包埋到塑料组合物的聚酯中,导致它们均匀分散到最终塑料制品中。

[0007] 因此本发明的目的是提供包含至少一种聚酯、具有聚酯降解活性的生物学实体和至少抗酸填料的塑料组合物,其中生物学实体基于所述塑料组合物的总重量相当于少于11重量%。

[0008] 本发明的另一目的是提供包含至少一种聚酯、具有聚酯降解活性的生物学实体和

至少抗酸填料的塑料组合物,其中塑料组合物中聚合物和抗酸填料的总量相当于超过塑料组合物的90重量%。有利地,抗酸填料基于塑料组合物的总重量相当于塑料组合物的0.1重量%-50重量%,优选2重量%-25重量%,更优选5重量%-10重量%,甚至更优选约5重量%。

[0009] 在特定的实施方式中,塑料组合物基于塑料组合物的总重量包含:

[0010] (i) 65-95%的至少一种聚酯,优选PLA和/或PCL;

[0011] (ii) 2-25%的至少一种抗酸填料,优选选自水滑石、碳酸钙、滑石、云母、粘土和/或氢氧化钙;

[0012] (iii) 0.1-10%的具有聚酯降解活性的生物学实体,优选蛋白酶。

[0013] 本发明的进一步的目的是提供一种用于制备这种塑料组合物的方法,包括混合基于塑料组合物总重量的0.1重量%-10重量%的具有聚酯降解活性的生物学实体与聚酯和抗酸填料的步骤(a),和调理(conditioning)固体形式的步骤(a)的所述混合物的步骤(b),其中混合步骤(a)优选在其中聚酯处于部分或完全熔融状态的温度下和/或在挤出机,优选双螺杆挤出机和更优选同向双螺杆挤出机中进行。

[0014] 本发明进一步涉及本发明的塑料组合物用于制造塑料制品的用途,且涉及从本发明的塑料组合物制成的塑料制品,其中塑料组合物的生物学实体适合于降解塑料制品的至少一种聚酯。

[0015] 本发明也涉及一种用于制造包含至少一种聚酯的塑料制品的方法,该方法包括:

[0016] a. 提供根据本发明的塑料组合物,和

[0017] b. 制造塑料制品,

[0018] 其中步骤(b)优选在其中所述塑料组合物的聚酯处于部分或完全熔融状态的温度下实施和/或通过挤出、挤出-复合(extrusion-compounding)、挤出-吹塑、吹膜挤出、流延膜挤出、压延和热成型、注塑成型、压缩模塑、挤出-膨化、旋转模塑、引缩加工(ironing)、涂覆、成层、膨胀、拉挤成型(pultrusion)、压缩-制粒和3D打印进行。

[0019] 本发明的另一目的是提供一种提高包含至少一种聚酯的塑料制品的生物降解性的方法,所述方法包括聚酯与适合降解所述聚酯的生物学实体及抗酸填料混合以获得塑料组合物,且进一步用所述塑料组合物制造塑料制品。

附图说明

[0020] 图1:包含PLA的塑料组合物在12天后的比较降解速率。A:对照(包含蛋白酶但没有抗酸填料)达到28%的降解;D和E:阴性对照(包含抗酸填料但没有蛋白酶)达到少于2%的降解;B和C:根据本发明的塑料组合物(包含蛋白酶和抗酸填料两者)均达到85%的降解;

[0021] 图2:包含PLA的塑料组合物在3天后的比较解聚速率。A:对照(包含蛋白酶但没有抗酸填料);B和C:根据本发明的塑料组合物(分别包含蛋白酶和氢氧化钙或碳酸钙和氢氧化钙的混合物两者)。在3天后,塑料组合物B和C分别显示比对照A多28%和22%的解聚。

[0022] 图3:包含PLA的塑料组合物在2天后的比较降解速率。A:对照(包含蛋白酶但没有抗酸填料)达到7.5%的降解。B和C:根据本发明的塑料组合物(包含蛋白酶和分别作为抗酸填料的碳酸钙和水滑石两者)分别达到约17%和42%的生物降解。

[0023] 图4:包含PLA的塑料组合物在3天后的比较降解速率。A:对照(包含蛋白酶但没有

抗酸填料)达到10%的降解;B:阴性对照(包含抗酸填料但没有蛋白酶)达到小于1%的降解;和C:根据本发明的塑料组合物(包含蛋白酶和25%的抗酸填料)达到30%的降解;

[0024] 图5:包含PLA的两种塑料组合物在3天后的比较降解速率。B:根据本发明的塑料组合物(包含蛋白酶和碳酸钙两者)在3天后达到42%的降解,而A:对照(包含蛋白酶但没有碳酸钙)仅达到12%的降解;

[0025] 图6:包含PCL和脂肪酶的两种塑料组合物在3天后的比较降解速率。B(具有碳酸钙)达到86%的降解,而对照A(没有碳酸钙)达到21%的降解。

具体实施方式

[0026] 本发明涉及具有改善的降解性的新型塑料组合物及产生它们的方法。更特别地,本发明提供了包含生物学实体和适合于增强所述生物学实体的降解活性的抗酸填料的新型塑料组合物。本发明证明,具有活性生物学实体的合适分散和分布速率的这类组合物特别可用于产生单次使用和短寿命的塑料制品。

[0027] 定义

[0028] 本公开通过参照以下定义最好地理解。

[0029] 如本文中使用的,术语“塑料组合物”、“塑料制剂”、“塑料化合物”或“塑料材料”可互换使用且指在任何成型或调理步骤之前聚合物和另外的化合物(例如,活性剂、添加剂、载体材料、填料等等)的混合物。

[0030] 在本发明的情况中,“含聚酯塑料组合物”是指适合于制备塑料产品的熔融或固体状态的塑料化合物或塑料制剂。在本发明的情况中,塑料化合物涵盖至少一种聚酯、能够降解至少所述聚酯的生物学实体和至少一种抗酸填料的均质共混物。优选地,塑料化合物由半晶体和/或无定形聚酯或者半晶体聚酯与添加剂的混合物构成。

[0031] 在本发明的情况中,术语“塑料制品”或“塑料产品”可互换使用且是指由至少一种聚合物制成的任何物品,如塑料片、管、棒、型材、形状、大块体(massive block)、纤维等。优选地,塑料制品是制造的产品,如刚性或柔性包装、农用薄膜、袋子和麻袋(sacks)、一次性物品等。优选地,塑料制品包含半晶体和/或无定形聚合物或者半晶体聚合物与添加剂的混合物。塑料制品可以包含另外的物质或添加剂,如增塑剂、无机或有机填料。

[0032] “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。在本发明的情况中,术语“聚合物”包括天然或合成聚合物,其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)。作为实例,合成聚合物包括衍生自石油的聚合物或生物基聚合物,如聚烯烃、脂族或芳族聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚氯乙烯。天然聚合物包括木素和多糖,如纤维素、半纤维素、淀粉及其可以或不可以被塑化的衍生物。

[0033] 在本发明的情况中,术语“聚酯”是指在其主链中包含酯官能团的聚合物。酯官能团特征在于与三个其它原子键合的碳:与碳的单键、与氧的双键和与氧的单键。单键键合的氧结合于另一个碳。根据其主链的组成,聚酯可以是脂族的、芳族的或半芳族的。聚酯可以是均聚物或共聚物。作为实例,聚乳酸是由一种单体(乳酸)组成的脂族均聚物;和聚对苯二甲酸乙二醇酯是由两种单体(对苯二甲酸和乙二醇)组成的脂族-芳族共聚物。

[0034] 在本发明的情况中,术语“填料”是指加入塑料材料和/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)的化合物。填料可以是无活性的(即,惰性的)或活性的材料,且可以与塑料材料或产品的组分形成化学键。填料可以包含无机和/或有机填料。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(陶土)。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(tree bark flour)、坚果粉(nut flours)、大麻纤维、鸡毛和稻壳。

[0035] 在本发明的情况中,术语“抗酸填料”或“除酸剂”可互换使用且更特别地指具有化学地中和酸分子(甚至包含在塑料组合物中)的能力的填料。在本发明的情况中,由抗酸填料进行的中和反应一般地基于离子交换。塑料组合物中抗酸填料的存在可帮助提高和/或维持组合物的pH。抗酸填料可以是无机的或有机的,合成的或天然的,和单独地使用或作为几种抗酸填料的混合物使用。

[0036] 如本文中使用的,术语“生物学实体”指活性酶或产生酶的微生物如形成孢子的微生物,以及其组合或制剂。例如,“生物学实体”可以是指纯酶或微生物以及包含酶和/或微生物和稀释剂或载体(如稳定和/或增溶组分,包括水、甘油、山梨醇、糊精如麦芽糊精和/或环糊精、淀粉、二醇如丙二醇、盐等)的制剂。生物学实体可以为固体(例如,粉末)或液体形式。

[0037] 如本文中使用的,术语“以重量计”是指基于所考虑的组合物或产品的总重量的比率。

[0038] 在本发明的情况中,术语“约”是指 $\pm 5\%$,优选 $\pm 1\%$ 的边界或者在合适的测量装置或仪器的公差内。

[0039] 在本发明的情况中,所有百分比是基于塑料组合物的总重量的重量百分比,除非明确说明另外的情况。

[0040] 抗酸填料

[0041] 本发明人证明,有可能通过添加抗酸填料改善包含聚酯和具有聚酯降解活性的生物学实体的塑料组合物的降解性。包埋到具有生物学实体的聚酯团块中的抗酸填料的存在增强所述生物学实体的活性。更特别地,含聚酯塑料组合物中生物学实体在抗酸填料存在下的解聚酶活性高于组合物中没有这样的抗酸填料的情况。由此,本发明的组合物和/或用这样的组合物制成的塑料制品的降解速率相对于没有这样的抗酸填料的组合物/塑料制品的降解速率得到改善(即,更高)。

[0042] 因此本发明的目的是提供包含至少一种聚酯、具有聚酯降解活性的生物学实体和至少抗酸填料的塑料组合物。根据本发明,这样的生物学实体相当于塑料组合物的少于11重量%。特别地,生物学实体相当于塑料组合物的0.1重量%-10重量%。

[0043] 本发明的另一目的是提供一种提高含聚酯塑料组合物或由所述塑料组合物制成的任何塑料产品的降解性的方法,其中具有聚酯降解活性的生物学实体和抗酸填料两者添加到塑料组合物中。有利地,生物学实体和抗酸填料两者与聚酯混合以形成可进一步用于制造任何塑料产品的塑料组合物。

[0044] 本发明进一步涉及增强生物学实体的活性,和特别地其聚酯降解活性的抗酸填料用于含聚酯塑料组合物中的用途。

[0045] 在特定的实施方式中,塑料组合物包含少于50重量%,优选少于40重量%、30重

量%、25重量%、20重量%、10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%的抗酸填料。特别地,塑料组合物包含0.1重量%-50重量%的抗酸填料,优选2重量%-25重量%,更优选2重量%-15重量%,甚至更优选5重量%-10重量%。在特定的实施方式中,塑料组合物包含约10重量%的抗酸填料。在另一实施方式中,塑料组合物包含约5重量%的抗酸填料。

[0046] 抗酸填料可以是无机的或有机的。在特定的实施方式中,抗酸填料选自无机抗酸填料。这样的无机抗酸填料可以是合成的或天然的。无机抗酸填料的实例包括,但不限于:

[0047] -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

[0048] -氢氧化物盐(hydroxide salt)或金属氢氧化物,如氢氧化钙或氢氧化钾(苛性钾)或氢氧化镁或氢氧化铝或氢氧化钠(苛性钠)

[0049] -硅酸盐,如硅酸钙、硅酸钾、硅酸镁(滑石)、硅酸铝(高岭土)或其混合物如云母

[0050] -水滑石(碱式碳酸铝镁, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$),如合成的商业DHT-4A2或DHT-4A

[0051] -金属氧化物或氧化物盐,如镁的氧化物、钙的氧化物、铝的氧化物、铁氧化物、铜氧化物

[0052] -硫酸盐,如硫酸钙(石膏)、硫酸钡

[0053] -磷酸盐,如磷酸钙、羟磷灰石

[0054] -粘土,如蛭石、坡缕石-海泡石和来自蒙脱石的粘土如蒙脱土。

[0055] 优选地,无机抗酸填料选自碳酸钙、氢氧化钙、水滑石、滑石、云母或粘土。

[0056] 本发明的特定目的是提供包含PLA和/或PCL、能够降解PLA和/或PCL的生物学实体和1-50重量%的碳酸钙和/或水滑石和/或氢氧化钙的塑料组合物。优选地,生物学实体包含选自 **Savinase®**、**Everlase®** 的蛋白酶,来自 *Actinomadura keratinilytica* 或来自 *Laceyella sacchari* LP175 的蛋白酶,来自洋葱假单胞菌 (*Pseudomonas cepacia*) 的脂肪酶PS,来自荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*) 的脂肪酶AK,来自南极假丝酵母 (*Candida antarctica*) 的脂肪酶B (CalB)。

[0057] 在特定的实施方式中,摩尔比(抗酸填料)/(聚酯中包含的酸)小于0.5,优选小于0.45,更优选小于0.4。例如,在本发明的含PLA的塑料组合物中,摩尔比(抗酸填料)/(乳酸)小于0.5,优选小于0.45,更优选小于0.4。

[0058] 生物学实体

[0059] 根据本发明,塑料组合物包含适合于降解所述塑料组合物中包含的至少一种聚酯的生物学实体。本发明人已经证明,包埋到具有生物学实体的塑料组合物中的抗酸填料的存在允许提高其酶活性并由此增强塑料组合物的降解性。

[0060] 在优选的实施方式中,生物学实体包含至少具有聚酯降解活性的酶和/或至少表达和任选地分泌具有聚酯降解活性的酶的微生物。在优选的实施方式中,生物学实体在于至少具有聚酯降解活性的酶。用于本发明中的合适的具有聚酯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、羧酸酯酶、蛋白酶或聚酯酶。酶可以是纯的或富集的形式,或者是与其它赋形剂或稀释剂的混合物。也可以使用酶的组合。

[0061] 在可选的实施方式中,生物学实体包含天然地或作为特定工程化的结果(例如,重组微生物)产生这样的酶的微生物。合适的微生物的优选实例包括,但不限于细菌、真菌和

酵母。在一个实施方式中,生物学实体包含产生孢子的微生物和/或其孢子。

[0062] 在特定的实施方式中,生物学实体包含包封在纳米胶囊中的酶、包封在笼形分子中的酶和聚集在一起的酶。术语“笼形分子”指可以插入所述酶的结构中以使其稳定和使得其抗高温的分子。包封技术是本领域技术人员公知的且包括,例如,纳米乳液。

[0063] 生物学实体可以以液体或固体形式供应。例如,生物学实体可以是粉末形式。为此目的,生物学实体可以是干燥的或脱水的。用于干燥或脱水生物学实体如微生物或酶的方法是本领域技术人员公知的且包括,但不限于冻干、冷冻干燥、喷雾干燥、超临界干燥、下吸蒸发(down-draught evaporation)、薄层蒸发、离心蒸发、输送机干燥、流化床干燥、鼓式干燥或其任何组合。

[0064] 在特定的实施方式中,用于制备塑料组合物的生物学实体是与稀释剂或载体(如稳定和/或增溶组分)混合的酶和/或微生物的制剂。例如,制剂可以是包含在水的悬浮液中的酶和/或微生物及任选地另外的组分(如甘油、山梨醇、糊精、淀粉、二醇如丙二醇、盐等)的溶液。或者,制剂可以是包含与稳定粉末如麦芽糊精混合的粉末形式的酶和/或微生物的粉末。

[0065] 在特定的实施方式中,用于制备塑料组合物的生物学实体包含在含有与聚合物混合的这类生物学实体的母料中。这样的母料组合物可以包含基于母料组合物总重量的11重量%-90重量%的具有聚酯降解活性的生物学实体。优选地,母料的聚合物与塑料组合物的聚酯相容。特别地,这样的聚合物是预期的塑料组合物的聚酯。母料与塑料组合物的聚酯混合以使得塑料组合物包含0.1-10重量%的生物学实体。

[0066] 在另一特定实施方式中,生物学实体包含聚酯降解微生物的培养上清液。就这一点而言,本发明的特定目的涉及如上所述的塑料组合物,其以聚合物降解微生物的培养上清液的重量计占到0.1%-10%。上清液可经过初步处理(例如,机械地或物理地或化学地)以提高酶的浓度和/或除去其它组分如DNA或细胞碎片。

[0067] 塑料组合物

[0068] 本发明的目的是提供包含与抗酸填料一起包埋在聚酯中的活性生物学实体的塑料组合物。本发明的塑料组合物可以容易地用于进一步制备在环境条件中具有改善的降解性的塑料制品。

[0069] 塑料组合物可以为固体形式(例如,粉末或颗粒)或为液体形式。优选地,塑料组合物是具有1-60g/10min的熔体流动指数的固态物理形式。这样的熔体流动指数可以通过本领域技术人员已知的技术测量,如流动挤压塑性计或毛细管流变仪。塑料组合物的形式可以有利地适应于所述组合物的最终目的(例如,聚合物的特性、待生产的塑料产品的种类,等等)。

[0070] 有利地,塑料组合物包含选自聚乳酸(PLA)(如聚(L-乳酸)(PLLA)、聚(D-乳酸)(PDLA)、聚(D,L-乳酸)(PDLA)或PLA立构复合体(scPLA))、聚乙醇酸(PGA)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇异山梨醇酯(polyethylene isosorbide terephthalate)(PEIT)、聚丁二酸己二酸丁二醇酯(polybutylene succinate adipate)(PBSA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(polybutylene adipate terephthalate)(PBAT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚呋喃二羧酸乙二醇酯(polyethylene furanoate)(PEF)、聚(己二酸

乙二醇酯) (PEA)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylene naphthalate) (PEN) 及其衍生物或共混物/混合物的至少一种聚酯。

[0071] 在优选的实施方式中,塑料组合物包含至少PLA和/或PCL及任选地优选选自PBAT、PBS、PBSA和PHA的一种或多种聚酯。

[0072] 在特定的实施方式中,塑料组合物可以进一步包含至少一种天然聚合物,优选选自纤维素、半纤维素、淀粉和衍生物。优选地,本发明的塑料组合物包含PLA和/或PCL及至少一种选自PBAT、淀粉或面粉或其混合物的另外的聚合物。

[0073] 在另一特定实施方式中,塑料组合物包含PLA和/或PCL及至少一种聚烯烃。

[0074] 根据本发明,塑料组合物可以进一步包含一种或多种添加剂。一般说来,使用添加剂以增强最终产品(即,用所述塑料组合物制成的最终塑料制品)的特定性质。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UV剂、增韧剂、防雾剂、增容剂、滑动助剂、阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、除氧剂、墨水、粘合剂、肥料和植物检疫产品。有利地,塑料组合物包含以这些添加剂的重量计小于25重量%,优选小于20重量%,更优选小于10重量%,甚至更优选小于5重量%,通常0.1-4重量%的这类添加剂。

[0075] 可选地或另外地,塑料组合物可进一步包含一种或多种另外的填料。例如,这样的填料可以选自,但不限于二氧化硅、石墨、碳黑、金属纤维或金属碎片、玻璃纤维、磁性填料、芳纶纤维、陶瓷纤维、锯屑、植物纤维如亚麻纤维、木质纤维、大麻纤维、竹纤维、鸡毛及其衍生物或者这些材料的共混物/混合物。

[0076] 在特定的实施方式中,塑料组合物基于塑料组合物的总重量包含:

[0077] -65-95重量%的至少一种聚酯;

[0078] -2-25重量%的至少一种抗酸填料;

[0079] -0.1-10重量%的具有聚酯降解活性的生物学实体;和任选地

[0080] -至少一种另外的聚合物和/或添加剂和/或另外的填料。

[0081] 特别地,塑料组合物基于塑料组合物的总重量包含:

[0082] -65-95重量%的PLA;

[0083] -2-25重量%的至少一种抗酸填料,优选选自水滑石、碳酸钙、氢氧化钙、滑石、云母和粘土;

[0084] -0.1-10重量%的具有PLA-降解活性的蛋白酶;和任选地

[0085] -至少一种另外的聚合物和/或一种添加剂和/或一种另外的填料。

[0086] 在另一特定实施方式中,塑料组合物基于塑料组合物的总重量包含:

[0087] -5-65重量%的第一聚酯;

[0088] -10-60重量%的第二聚酯和/或天然聚合物如淀粉或面粉;

[0089] -2-25重量%的至少一种抗酸填料;

[0090] -0.1-10重量%的具有对于所述第一聚酯的降解活性的生物学实体;和任选地

[0091] -至少一种添加剂和/或一种另外的填料。

[0092] 特别地,塑料组合物基于塑料组合物的总重量包含:

[0093] -5-65重量%的PLA;

[0094] -10-60重量%的至少选自PBAT、PHAs、PBS或PBSA的另外的聚酯和/或选自淀粉或面粉的天然聚合物;

[0095] -2-25重量%的至少一种选自水滑石、碳酸钙、氢氧化钙、滑石、云母和粘土的抗酸填料；

[0096] -0.1-10重量%的具有PLA-降解活性的蛋白酶；和任选地

[0097] -至少一种添加剂和/或一种另外的填料。

[0098] 以下表1列出了根据本发明的特定塑料组合物的实例，其中抗酸填料是或包含 CaCO_3 。优选地，聚酯是PLA，生物学实体包含具有PLA-降解活性的蛋白酶。

[0099] 表1：包含 CaCO_3 的可生物降解塑料组合物的组成

[0100]	聚酯的量	生物学实体的量	CaCO_3 量	另外的聚合物和/或另外的填料和/或添加剂的量
	3%-97%	0.1-10%	2%	0%-94%
[0101]	8%-94%	0.1-10%	5%	0%-86%
	15%-89%	0.1-10%	10%	0%-74%
	22%-84%	0.1-10%	15%	0%-62%
	29%-79%	0.1-10%	20%	0%-50%
	36%-74%	0.1-10%	25%	0%-38%
	44%-69%	0.1-10%	30%	0%-25%
	58%-60%	0.1-10%	40%	0%-2%
	5%	0.1-10%	0.1-3%	82%-94%
	10%	0.1-10%	0.1-6%	74%-89%
	20%	0.1-10%	0.1-13%	57%-79%
	30%	0.1-10%	0.1-20%	40%-69%
	40%	0.1-10%	0.1-27%	23%-59%
	50%	0.1-10%	0.1-34%	6%-49%
	60%	0.1-10%	0.1-40%	0%-39%
	70%	0.1-10%	0.1-30%	0%-29%
	80%	0.1-10%	0.1-20%	0%-19%
	90%	0.1-10%	0.1-10%	0%-9%

[0102] 以下表2列出了根据本发明的特定塑料组合物的实例，其中抗酸填料是或包含 CaOH_2 。这样的塑料组合物也可以包含一种或多种添加剂和/或另外的填料。优选地，聚酯是PLA，生物学实体包含具有PLA-降解活性的蛋白酶。

[0103] 表2：可生物降解塑料组合物的组成

	聚酯的量	生物学实体的量	CaOH ₂ 量	另外的聚合物和/或另外的填料和/或添加剂的量
[0104]	4%-97%	0.1-10%	2%	0%-93%
	10%-94%	0.1-10%	5%	0%-84%
	20%-89%	0.1-10%	10%	0%-69%
	30%-84%	0.1-10%	15%	0%-54%
	39%-79%	0.1-10%	20%	0%-40%
[0105]	49%-74%	0.1-10%	25%	0%-25%
	59%-69%	0.1-10%	30%	0%-10%
	64%-66%	0.1-10%	33%	0%-2%
	5%	0.1-10%	0.1-2%	83%-94%
	10%	0.1-10%	0.1-5%	75%-89%
	20%	0.1-10%	0.1-10%	60%-79%
	30%	0.1-10%	0.1-15%	45%-69%
	40%	0.1-10%	0.1-20%	30%-59%
	50%	0.1-10%	0.1-25%	15%-49%
	60%	0.1-10%	0.1-30%	0%-39%
	70%	0.1-10%	0.1-30%	0%-29%
	80%	0.1-10%	0.1-20%	0%-19%
	90%	0.1-10%	0.1-10%	0%-9%

[0106] 在特定的实施方式中,塑料组合物是符合本领域技术人员已知的至少一种相关标准和/或标签(labels)的可生物降解塑料组合物,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**)。

[0107] 可生物降解塑料组合物是指在环境条件下至少部分地转化成塑料组合物的至少一种聚酯的寡聚体和/或单体、水、二氧化碳或甲烷和生物质的塑料组合物。如实施例中证明的,优选的本发明塑料组合物在水中是可生物降解的。优选地,约90重量%的塑料组合物在水中少于90天内生物降解,更优选在少于60天内,甚至更优选在少于30天内生物降解。可选地或另外地,塑料组合物可以在暴露于在地形中存在的湿润和温度条件时生物降解。优选地,约90重量%的塑料组合物在环境中少于3年内生物降解,更优选在少于2年内,甚至更优选在少于1年内。或者,塑料组合物可以在工业堆肥条件下生物降解,其中温度保持高于50℃。

[0108] 产生塑料组合物的方法

[0109] 本发明也涉及用于制备如上所述的塑料组合物的方法,包括混合0.1重量%-10重量%的具有聚酯降解活性的生物学实体与聚酯和抗酸填料的步骤(a)和任选地调理固体形

式的步骤(a)的所述混合物的步骤(b)。在特定的实施方式中,该方法还包括在步骤(b)之前将至少一种添加剂与聚酯、生物学实体和抗酸填料混合的步骤。或者,这样的添加剂可以在步骤(a)中与聚酯、生物学实体和抗酸填料混合。

[0110] 在特定的实施方式中,混合步骤(a)在环境温度下通过混合粉末和/或液体进行,即,低于45℃,优选低于35℃,更优选30℃和20℃之间的温度下。

[0111] 在特定的实施方式中,步骤(a)中使用的聚酯为颗粒形式。在另一实施方式中,聚酯、抗酸填料和生物学实体为粉末形式。为此目的,聚酯和/或抗酸填料和/或生物学实体可以在混合步骤(a)之前机械预处理以得到这样的粉末形式。特别地,聚酯和/或抗酸填料可以压碎,和/或生物学实体可以干燥或脱水。优选地,该方法还包括粉末(即,聚酯和抗酸填料和生物学实体)的均质化的步骤,例如通过振摇等。这样的粉末混合物可以共混到挤出机中,如单螺杆挤出机、同向或异向设计的多螺杆挤出机、分散捏和机、往复式单螺杆挤出机(混炼挤出机)。这种挤出步骤可以确保生物学实体和抗酸填料两者在含聚酯的组合物中分散的均匀性和同质性。

[0112] 或者,混合步骤(a)用液体形式的聚酯、抗酸填料和/或生物学实体进行。例如,聚酯和/或抗酸填料在步骤(a)之前稀释在液体中,和/或使用可以包含稳定和/或增溶组分的生物学实体的液体制剂。

[0113] 或者,混合步骤(a)在其中聚酯处于部分或完全熔融状态的温度下进行。取决于聚酯的特性,混合步骤(a)因此可以在40℃或高于40℃的温度下进行,特别地在45℃、55℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃或更高的温度,或甚至高于150℃的温度。通常,这一温度不超过300℃。更特别地,温度不超过250℃。混合步骤的温度可以通过本领域技术人员根据用于产生塑料组合物的聚酯、生物学实体和/或抗酸填料的类型来适应。特别地,温度根据聚酯的熔点或熔融温度选择。在特定的实施方式中,混合步骤(a)在塑料组合物的聚酯的熔点下进行。聚酯然后处于部分或完全熔融的状态。在另一实施方式中,混合步骤(a)在高于所述聚酯的玻璃化转变温度的温度下进行,特别地在玻璃化转变温度(Tg)和所述聚酯的熔融温度之间。在另一特定实施方式中,混合步骤(a)在高于所述聚酯的熔融温度的温度下进行。

[0114] 在特定的实施方式中,塑料组合物可以通过称为“复合(compounding)”的过程,通常挤出-制粒过程产生,其中聚酯被熔化并与生物学实体和抗酸填料混合。复合在加热过程中将混合和共混技术组合,以确保最终化合物中的均匀性、同质性和分散。复合是本领域技术人员已知的技术。这种复合过程可以用挤出机,如单螺杆挤出机、同向或异向设计的多螺杆挤出机、分散捏和机、往复式单螺杆挤出机(混炼挤出机)进行。

[0115] 更一般地,混合步骤(a)可以用挤出机进行,其中聚酯被加热和熔化并与生物学实体和抗酸填料混合。聚酯可以以粉末或颗粒形式引入挤出机中,优选以颗粒形式。

[0116] 在优选的实施方式中,用于产生塑料组合物的挤出机是多螺杆挤出机,优选双螺杆挤出机,更优选同向双螺杆挤出机。在特定的实施方式中,挤出机在螺杆后进一步包括静态混合器。在另一实施方式中,挤出机与穿孔的模具一起使用。

[0117] 在优选的实施方式中,混合物在挤出机中的保留时间在5秒和3分钟之间,优选少于2分钟,更优选少于1分钟。当塑料组合物包含熔解温度低于150℃的聚酯时,混合物在挤出机中的保留时间优选少于2分钟。

[0118] 本领域技术人员将容易地将挤出机的特性(例如,螺杆的长度和直径等)和保留时

间适应于聚酯、生物学实体和预期的塑料组合物的类型。

[0119] 如上所述,生物学实体可以以粉末或液体形式引入挤出机中,如包含稳定和/或增溶组分(例如,水、甘油、山梨醇、糊精,包括麦芽糊精和/或环糊精、淀粉、二醇如丙二醇、盐等)的液体制剂。

[0120] 特别地,这样的挤出机可以包含主料斗和几个连续的加热区,其中温度可以独立地控制和调节,且其中另外的组分可以在处理过程中的不同时间添加。

[0121] 有利地,抗酸填料在混合步骤的后期且更特别地当聚酯处于部分或完全熔融状态时引入。因此均匀混合物是有利的。

[0122] 有利地,生物学实体在混合步骤的后期(即,在最后加热区中)和更特别地当聚酯处于部分或完全熔融状态中时且在抗酸填料被加入后引入。因此,减少了对提高的温度的暴露。优选地,生物学实体在挤出机中的保留时间是聚酯和/或抗酸填料的保留时间的一半或更少。

[0123] 根据本发明,在混合步骤(a)后,混合物可以以任何合适的固体形式进行调理(b)。就此而言,在优选的实施方式中,从步骤(a)得到的混合物通过模具成形为棒形。该棒然后冷却,并任选地干燥,然后以塑料组合物的颗粒的形式切碎。在进一步的实施方式中,所述塑料组合物的颗粒可以被粉碎或微粒化以产生所述塑料组合物的粉末。

[0124] 当步骤(a)得到的混合物是粉末混合物时,有可能在步骤(b)之前将粉末混合物经历挤出-制粒过程,优选在挤出机中,使得混合物处于部分或完全熔融状态。

[0125] 或者,步骤(a)得到的混合物可以以固态物理形式凝聚。

[0126] 在特定的实施方式中,本发明涉及用于制备塑料组合物的方法,包括将基于塑料组合物总重量的0.1重量%-10重量%的具有PLA-降解活性的蛋白酶与PLA和抗酸填料混合的步骤(a)及调理固体形式的步骤(a)的所述混合物的步骤(b),其中混合步骤(a)优选在150-180℃之间的温度下进行和/或在挤出机,优选双螺杆挤出机和更优选同向双螺杆挤出机中进行,且其中抗酸填料优选选自水滑石、碳酸钙和/或氢氧化钙。

[0127] 在另一特定实施方式中,本发明涉及用于制备塑料组合物的方法,包括混合基于塑料组合物总重量的0.1重量%-10重量%的具有PCL-降解活性的脂肪酶与PCL和抗酸填料的步骤(a)及调理固体形式的步骤(a)的所述混合物的步骤(b),其中混合步骤(a)优选在60-80℃之间的温度下进行和/或在挤出机,优选双螺杆挤出机和更优选同向双螺杆挤出机中进行,且其中抗酸填料优选选自水滑石、碳酸钙和/或氢氧化钙。

[0128] 在另一特定实施方式中,塑料组合物可以通过酶吸附过程获得(Jesionowski等, Adsorption (2014) 20:801-821)。本领域技术人员容易地将该过程针对塑料组合物的类型、生物学实体和/或抗酸填料进行适应。

[0129] 更一般地,塑料组合物可以通过本领域技术人员已知的任何技术产生。

[0130] 塑料制品

[0131] 本发明也涉及这样的塑料组合物用于制造具有改善的和/或受控的降解性的塑料制品的用途。

[0132] 本发明的目的还在于提供用本发明的塑料组合物制成的塑料制品,其中塑料组合物的生物学实体适合于降解塑料制品的至少一种聚酯且抗酸填料能够增强生物学实体的降解活性。

[0133] 因此,本发明涉及用于制造包含至少一种聚酯的塑料制品的方法,该方法包括:

[0134] A.提供本发明的塑料组合物;和

[0135] B.使所述塑料组合物成形为塑料制品。

[0136] 有利地,步骤B在其中塑料组合物的聚酯处于部分或完全熔融状态的温度下实施。例如,取决于塑料组合物中的聚酯的特性,步骤B可以在40℃或高于40℃的温度下进行,特别地在45℃、55℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃或更高的温度,或甚至高于150℃的温度。通常,这一温度不超过300℃。更特别地,温度不超过250℃。步骤B的温度可以通过本领域技术人员根据塑料组合物的类型和/或预期的塑料制品的种类来适应。特别地,温度根据塑料组合物的聚酯的熔点或熔融温度来选择。

[0137] 在特定的实施方式中,步骤B在聚酯的熔点下进行。聚酯然后处于部分或完全熔融的状态。在另一实施方式中,步骤B在所述聚酯的玻璃化转变温度(T_g)和熔点之间的温度下进行。在另一特定实施方式中,步骤B在高于所述聚酯的熔点的温度下进行。

[0138] 通常,所述步骤B可以通过挤出、挤出-复合、挤出-吹塑、吹膜挤出、流延膜挤出、压延和热成型、注塑成型、压缩模塑、挤出-膨化、旋转模塑、引缩加工、涂覆、成层、膨胀、拉挤成型、压缩-制粒或3D打印进行。这些操作是本领域技术人员公知的,其将容易地对工艺条件(例如,温度、保留时间等)进行适应。

[0139] 在特定的实施方式中,步骤B用粉末或颗粒形式,优选颗粒形式的固体塑料组合物实施。在另一实施方式中,步骤B用液体塑料组合物实施。

[0140] 有利地,所得塑料制品是符合本领域技术人员已知的至少一种相关标准和/或标签的可生物降解塑料制品,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**)。

[0141] 可生物降解塑料制品是指在环境条件下至少部分地转化成塑料制品的至少一种聚酯的寡聚体和/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%的塑料制品在水中少于90天内生物降解,更优选在少于60天内,甚至更优选在少于30天内。更优选地,塑料制品可以在暴露于在地形中存在的湿润和温度条件时生物降解。优选地,约90重量%的塑料制品在环境中少于3年内生物降解,更优选在少于2年内,甚至更优选在少于1年内。或者,塑料制品可以在工业堆肥条件下生物降解,其中温度保持高于50℃。

[0142] 本发明还提供用于提高包含至少一种聚酯的塑料制品的生物降解性的方法,其中该方法包括混合聚酯与适合用于降解所述聚酯的生物学实体和抗酸填料以获得塑料组合物的步骤及用所述塑料组合物制造塑料制品的步骤。

[0143] 实施例

[0144] 实施例1-包含聚乳酸(PLA)、Savinase®和作为抗酸填料的碳酸钙或氢氧化钙的塑料组合物

[0145] 1A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程

[0146] 制备制剂A-E(表3)以评价碳酸钙(CaCO₃)或氢氧化钙(Ca(OH)₂)作为抗酸填料增加PLA组合物的降解的能力。

[0147] 表3:制剂

	PLA	蛋白酶(Savinase®)	糊精	CaCO ₃	Ca(OH) ₂
A	95%	2.5%	2.5%	-	-
B	95%	2.5%	-	2.5%	
C	95%	2.5%	-	-	2.5%
D	95%	-	2.5%	2.5%	-
E	95%	-	2.5%	-	2.5%

[0149] 百分比基于制剂的总重量以重量百分比给出。

[0150] A对应于对照:抗酸填料被中性糊精替代;

[0151] D和E对应于阴性对照。没有蛋白酶。

[0152] 制剂使用以下制备:

[0153] -PLA (聚乳酸聚合物,来自NatureWorks的PLA 4043D),为从浸没在液氮中并使用 Ultra Centrifugal Mill ZM 200系统粉碎的PLA颗粒获得的粉末形式(<500μm)。

[0154] -来自Novozymes的固体形式的 **Savinase®** 16L,其已知具有降解PLA的能力 (Degradation of Polylactide by commercial proteases;Y.Oda,A.Yonetsu,T.Urakami 和K.Tonomura;2000)。固体形式的 **Savinase®** 16L通过在3.5kDa膜上超滤、透析、添加糊精和通过冷冻干燥的干燥从商业液体形式获得。

[0155] -糊精(来自Terreos的MALDEX 190Wheat)或碳酸钙(来自OMYA的CaCO₃)或氢氧化钙(来自Sigma Aldrich的Ca(OH)₂)。

[0156] 基于这些制剂,可生物降解的基于聚乳酸的塑料组合物通过挤出方法制备。

[0157] 已经使用复合机或同向双螺杆挤出机(“Haake MiniLab II ThermoFisher”)。这一复合机依次地包含手动进料元件、两个同向螺杆和双螺杆的头部。

[0158] 所有粉末在引入复合机中之前通过手动振摇混合在一起。混合物然后引入进料区中并推入施加手动压力的螺杆挤出机中。混合物使用80RPM的双螺杆旋转速度经过同向螺杆。挤出的温度固定于165℃。PLA、生物学实体和抗酸填料(或糊精)的混合物然后到达螺杆头部,其包含直径0.4mm的一个孔,其中混合物被推挤以形成条带形状。这一挤出物然后用剪线钳切割以获得颗粒形式的塑料组合物。

[0159] 1B-塑料组合物的生物降解性的测试

[0160] 评估了从实施例1A获得的塑料组合物的生物降解性。

[0161] 100mg的各颗粒样品(A-E)被称重和引入透析管中。3mL的0.1M Tris-HCl缓冲液pH 9.5添加到透析管中,然后封闭。透析管然后引入含有50mL的0.1M Tris-HCl缓冲液pH 9.5的塑料瓶中。

[0162] 解聚通过在Infors HT Multitron Pro孵育摇床中45℃,150rpm下孵育各样品来开始。等份的1mL缓冲液定期地采样,在0.22μm注射器式过滤器上过滤,并通过具有Aminex HPX-87H柱的高压液相色谱(HPLC)进行分析以监测乳酸(LA)和乳酸二聚体(DP2)的释放。使用的色谱系统是包括泵模块、自动进样器、50℃恒温的柱温箱和220nm的UV检测器的 Ultimate 3000UHPLC系统(Thermo Fisher Scientific,Inc.Waltham,MA,USA)。洗脱剂是

5mM H_2SO_4 。注射20 μL 的样品。LA按照从商业LA产生的标准曲线测量。

[0163] 塑料制品的水解基于释放的LA和DP2计算。降解的百分比通过在给定时间的LA加DP2中包含的LA与塑料组合物的PLA中初始包含的LA的摩尔比计算。在测试的12天后的解聚结果显示于图1中。

[0164] 结果证明,添加 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 到塑料组合物允许显著提高PLA的降解。

[0165] 实施例2-包含PLA、蛋白酶和抗酸填料混合物的塑料组合物

[0166] 2A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程

[0167] 制备以下制剂A-C(表4)以评价作为抗酸填料的单独碳酸钙(CaCO_3)或与氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)混合的碳酸钙(CaCO_3)提高PLA组合物的降解的能力。

[0168] 表4:制剂

[0169]

	PLA	蛋白酶	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
A	90%	10%	-	-
B	85%	10%	-	5%
C	85%	10%	2.5%	2.5%

[0170] 百分比基于制剂的总重量以重量百分比给出。

[0171] 制剂使用以下制备:

[0172] -如实施例1A中所述的粉末形式的PLA、碳酸钙和氢氧化钙,

[0173] -固体形式的来自*Actinomadura keratinilytica*菌株的蛋白酶。固体形式的来自*Actinomadura keratinilytica*的蛋白酶从发酵过程,接着在3.5kDa膜上的超滤、透析、添加糊精和通过雾化的干燥获得。这种蛋白酶已知降解PLA,如专利W0 2016/062695中所述的。

[0174] 基于这些制剂,可生物降解的基于聚乳酸的塑料组合物通过挤出方法制备。挤出方法与实施例1A中所描述的方法相同。

[0175] 2B-塑料组合物的生物降解性的测试

[0176] 评价了从实施例2A获得的塑料组合物的生物降解性。

[0177] 解聚测试使用如实施例1中展示的相同材料和方法进行。

[0178] 塑料组合物的水解基于释放的LA和LA二聚体计算。降解的百分比关于制剂中PLA的最终百分比计算。在测试的3天后的解聚结果与对照样品A(无抗酸填料,100%基质)相比较而表示(图2)。

[0179] 结果证明,添加 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两者到塑料组合物也允许增强基于PLA的组合物的降解。

[0180] 实施例3-包含PLA、蛋白酶和天然或商业无机酸填料的塑料组合物

[0181] 3A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程

[0182] 评估和比较无机合成除酸剂(DHT4-A2)和无机天然除酸剂(CaCO_3)两者的效能。

[0183] 制备以下制剂A-C(表5)以评价商业水滑石(碱式碳酸铝镁(DHT4-A2))增加PLA组合物的降解的能力。

[0184] 表5:制剂

[0185]

	PLA	蛋白酶	CaCO_3	DHT4-A2
A	95%	5%	-	-

B	90%	5%	5%	-
C	90%	5%	-	5%

[0186] 百分比基于制剂的总重量按重量百分比给出。

[0187] 制剂使用如实施例1A中所述的粉末形式的PLA和碳酸钙、如实施例2A中所述的固体形式的来自Actinomadura keratinilytica菌株的蛋白酶和DHT4-A2 (来自Kyowa Chemical Industry) 制备。

[0188] 基于这些制剂,可生物降解的基于聚乳酸的塑料组合物通过如实施例1A中所描述的方法的挤出方法制备。

[0189] 3B-塑料组合物的生物降解性的测试

[0190] 评价了从实施例3A获得的塑料组合物的生物降解性。

[0191] 解聚测试使用如实施例1中展示的材料和方法进行。

[0192] 塑料组合物的水解基于释放的LA和LA二聚体计算。降解的百分比关于制剂中PLA的最终百分比计算。在测试的2天后的解聚结果显示在图3中。

[0193] 结果证明,在两天的测试后,包含商业水滑石的组合物C的降解速率比包含天然碳酸钙的组组合物的降解速率高超过两倍。

[0194] 实施例4-包含PLA、Savinase®和各种不同量的碳酸钙 (CaCO₃) 的塑料组合物

[0195] 4A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程

[0196] 评估了较高浓度的碳酸钙 (CaCO₃) 的效能。

[0197] 为了这个目的,制备了不同的制剂A-C (表6)。

[0198] 表6:制剂

[0199]		PLA	蛋白酶	糊精	CaCO ₃
	A	95%	5%	-	-
[0200]	B	70%	-	-	25%
	C	70%	5%	-	25%

[0201] 百分比基于制剂的总重量以重量百分比给出。

[0202] A对应于对照样品 (无抗酸填料) 和B对应于阴性对照 (无蛋白酶)。

[0203] 包含PLA、蛋白酶Savinase® 16L和粉末形式的碳酸钙的制剂如实施例1A中所述制备。

[0204] 基于这些制剂,可生物降解的基于聚乳酸的塑料组合物通过如实施例1A中所描述的方法的挤出方法制备。

[0205] 4B-塑料组合物的生物降解性的测试

[0206] 评价了从实施例4A获得的塑料组合物的生物降解性。

[0207] 解聚测试使用如实施例1中展示的材料和方法进行。

[0208] 塑料制品的水解基于释放的LA和LA二聚体计算。降解的百分比关于制剂中PLA的最终百分比计算。在测试的3天后的解聚结果显示在图4中。

[0209] 实施例5-包含PLA、Everlase®和碳酸钙的塑料组合物

- [0210] 5A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程
- [0211] 按照这一实验,评估了碳酸钙增加PLA组合物中包含的 **Everlase®** 的降解活性的能力。
- [0212] 为了这个目的,制备了制剂A和B:
- [0213] -制剂A=95%的PLA+5%的 **Everlase®**
- [0214] -制剂B=90%的PLA+5%的 **Everlase®** +5%的碳酸钙
- [0215] 百分比基于组合物的总重量以重量百分比计算。
- [0216] 制备了包含固体形式的PLA (聚乳酸聚合物, Accurel的PLA XP951/B) 和如实施例1中所述的碳酸钙和固体形式的来自Novozymes的 **Everlase®** 16L (用糊精以固态再配制) 的组合物。固体形式的 **Everlase®** 16L通过透析、添加糊精和冷冻干燥的干燥从商业液体形式获得。
- [0217] 基于这些制剂,可生物降解的基于聚乳酸的塑料组合物通过挤出方法制备。
- [0218] 使用的挤出方法与实施例1A中所描述的方法相同。
- [0219] 5B-塑料组合物的生物降解性的测试
- [0220] 进一步测试所述塑料组合物的生物降解性。
- [0221] 100mg的样品A和B各自引入含有50mL的0.1M Tris-HCl缓冲液pH 9.5的塑料瓶中。解聚通过在Infors HT Multitron Pro孵育摇床中45°C, 150rpm下孵育各样品来开始。等份的1mL缓冲液定期地采样并在0.22µm注射器式滤器上过滤。样品按照实施例1A中所述的相同材料和方法进行分析。
- [0222] 塑料制品的水解基于释放的LA和LA二聚体计算。降解的百分比关于制剂中PLA的最终百分比计算。在测试的3天后的解聚结果显示在图5中。
- [0223] 实施例6-包含聚己内酯 (PCL)、脂肪酶和碳酸钙 (CaCO₃) 的塑料组合物
- [0224] 6A-通过挤出方法制造塑料组合物的过程
- [0225] 制备两种制剂A和B (表7) 以评估碳酸钙对包含PCL的塑料组合物的影响:
- [0226] 表7: 制剂
- [0227]
- | | PCL | 脂肪酶 | CaCO ₃ |
|---|-----|-----|-------------------|
| A | 95% | 5% | - |
| B | 90% | 5% | 5% |
- [0228] 百分比基于组合物的总重量以重量百分比计算。
- [0229] 制剂使用以下制备:
- [0230] -粉末形式的PCL (聚己内酯聚合物, 来自Perstorp的CAPA6500)。PCL以从浸没在液中并使用Ultra Centrifugal Mill ZM 200系统粉碎的PCL颗粒获得的粉末形式 (<1mm) 使用。
- [0231] -固体形式的脂肪酶 (来自Amano的Amano Lipase PS), 已知用于降解PCL, 和
- [0232] -碳酸钙 (来自OMYA)。
- [0233] 基于这些制剂,可生物降解的基于PCL的塑料组合物通过挤出方法制备。
- [0234] 所有粉末在引入复合机 (与实施例1A中使用的相同的复合机) 中之前通过手动振荡混合在一起。混合物然后引入进料区中并推入施加手动压力的螺杆挤出机中。混合物使

用80RPM的双螺杆旋转经过同向螺杆。温度固定于80℃。聚合物、生物学实体和抗酸填料的混合物然后到达螺杆头部,其包含0.4mm长的一个孔,其中混合物被推挤以形成条带形状。这一挤出物然后用剪线钳切割以获得颗粒形式。

[0235] 6B-塑料组合物的生物降解性的测试

[0236] 所述塑料组合物的生物降解性进一步评价。

[0237] 为了这个目的,500mg的各样品称重并引入包含25mL的渗透水的塑料瓶中。

[0238] 解聚通过在Infors HT Multitron Pro孵育摇床中45℃,150rpm下孵育各样品来开始。等份的1mL缓冲液定期地采样并在0.22μm注射器式过滤器上过滤,样品通过具有Aminex HPX-87H柱的高压液相色谱 (HPLC) 进行分析以监测6-己酸 (HHA) 的释放。使用的色谱系统是包括泵模块、自动进样器、50℃恒温的柱温箱和220nm的UV检测器的Ultimate 3000UHPLC系统(Thermo Fisher Scientific, Inc. Waltham, MA, USA)。洗脱剂是5mM H₂SO₄。注射20μL的样品。HHA按照从商业HHA (Alfa Aesar) 产生的标准曲线测量。

[0239] 塑料制品的水解基于释放的HHA计算。降解的百分比关于制剂中PCL的最终百分比计算。在测试的3天后的解聚结果显示于图6中。

[0240] 结果证明,添加CaCO₃到塑料组合物允许显著提高PCL的降解。

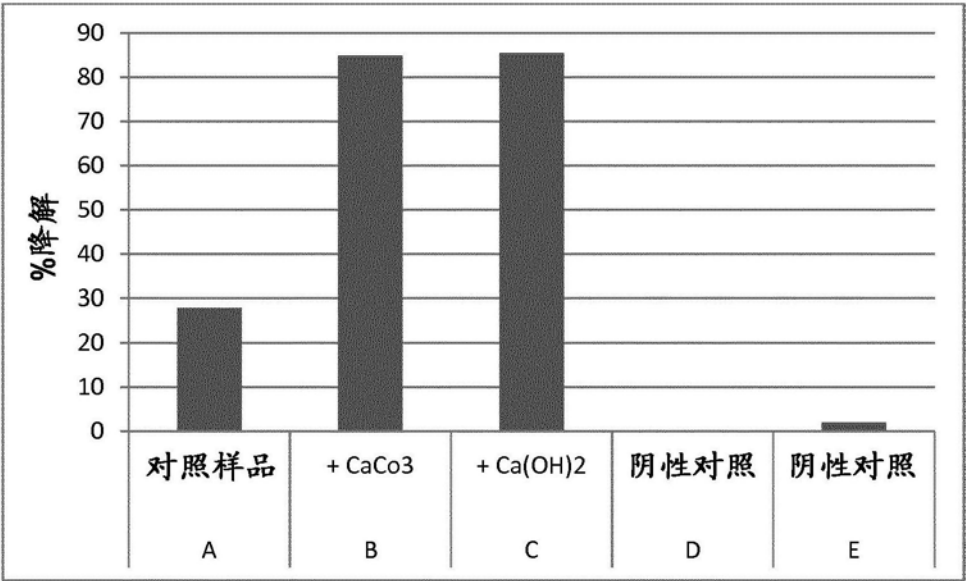


图1

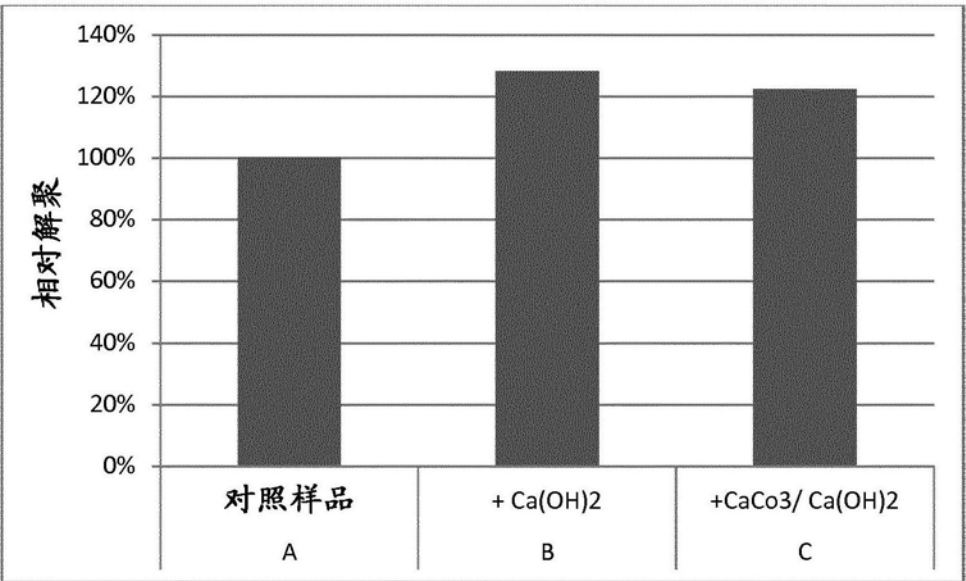


图2

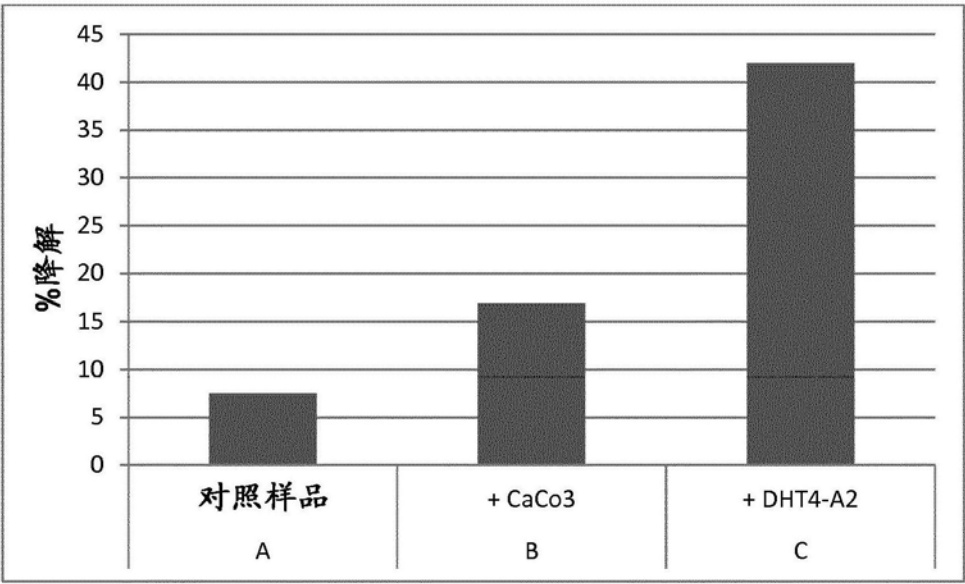


图3

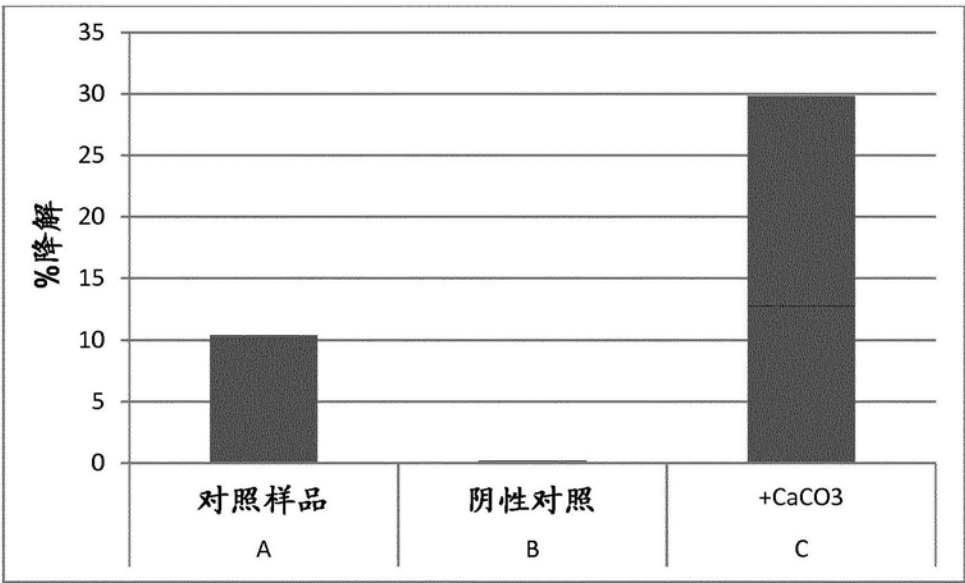


图4

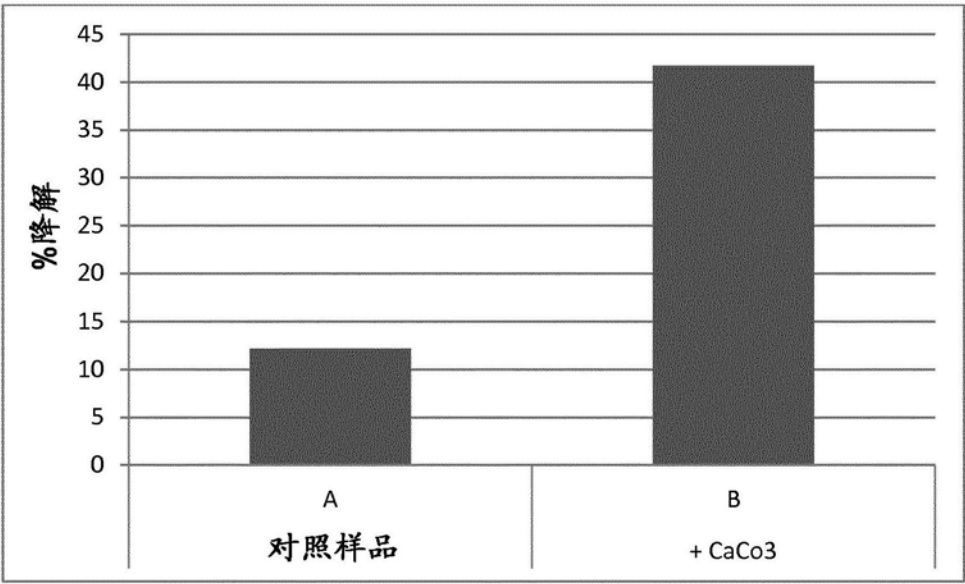


图5

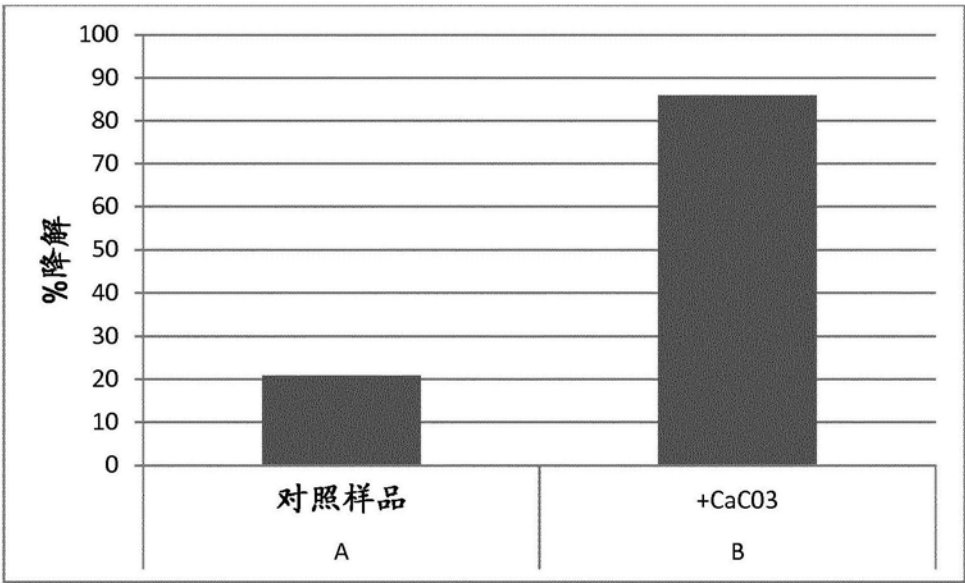


图6