



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193039.4

[51]Int.Cl⁶

C08K 5/00

[43]公开日 1996年8月14日

[22]申请日 94.8.9

[30]优先权

[32]93.8.10 [33]US[31]08 / 104,198

[86]国际申请 PCT / US94 / 09044 94.8.9

[87]国际公布 WO95 / 04778 英 95.2.16

[85]进入国家阶段日期 96.2.9

[71]申请人 行星聚合物技术股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 R·J·比特卡夫齐

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

C08K 5/04 C08B 3/22

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 可生物降解的、可堆肥的塑料及其制法

[57]摘要

公开了可以通过对通常情况下不降解的乙酸纤维素进行致电离辐射而生产可完全堆肥的易处理的塑料制品，及用于制造该制品的树脂混合物。本发明基于下列发现：通过辐射例如电子束辐射处理乙酸纤维素，可以使其变得可生物降解。

权 利 要 求 书

1. 一种使乙酸纤维素可生物降解和可堆肥的方法,其特征在在于,它包括步骤:将取代度为约 1.5—2.5 的乙酸纤维素暴露于致电离辐射。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在在于,致电离辐射暴露为约 0.5—10 兆拉德。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在在于,致电离辐射暴露为约 2—5 兆拉德。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在在于,致电离辐射是电子束辐射,而且暴露为约 0.5—10 兆拉德。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在在于,乙酸纤维素是树脂混合物。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在在于,乙酸纤维素是热成型的制品。

7. 一种制造易处理的、可生物降解的和可堆肥的物品的的方法,其特征在在于,包括:

将主要含有乙酸纤维素的树脂混合物暴露于致电离辐射,和将辐射过的树脂混合物热成型成制品。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在在于,致电离辐射暴露为约 0.5—10 兆拉德。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在在于,乙酸纤维素的取代度为约 1.5—2.5。

10. 一种制造易处理的、可生物降解的和可堆肥的塑料制品的树脂,其特征在在于,它含有

一种含有乙酸纤维素的树脂混合物,它主要含有乙酸纤维素而

且经过约 0.5—10 兆拉德的电子束辐射。

11. 如权利要求 11 所述的树脂混合物,其特征在于,含有乙酸的纤维素的树脂混合物含有至少约 60%重量的、取代度为约 1.5—2.5 的乙酸的纤维素。

12. 如权利要求 11 所述的树脂混合物,其特征在于,含有约 15—40%的增塑剂,增塑剂选自:丙二醇、聚乙二醇、甘油和甘油三乙酸的酯组成的组,且聚乙二醇分子量小于 20,000。

说明书

可生物降解的、可堆肥的塑料及其制法

技术领域

本发明涉及生产易处理的塑料制品,这种塑料制品在固体废物中如城市的废物填埋场等中是可生物降解和可堆肥的,本发明尤其涉及用于制造这种制品的树脂及其制法。

背景技术

在本发明领域中对塑料的调查以及对塑料的开发是很广泛的。

例如,本发明的发明者就开发出了制造可水降解(hydrodegradable)的、即可水分散的塑料制品的树脂共混物,基于使用聚环氧乙烷(PEO)及某些功能上相容的聚合物。发明者还开发出了基于使用聚己酸内酯(PCL)及某些功能上相容的聚合物的可生物降解的树脂共混物。人们还在继续研究调查以寻找其他的塑料树脂,它们能够以常规方式及连续运转加工,并且生产出在城市的废物填埋场中可生物降解即可堆肥的产品。

塑料和其他材料的堆肥性是在 ASTM 标准 D. 5338-92 规定的受控堆肥条件下,通过其与微晶纤维素的比较而确定的。众所周知,自然界能很好地处理纤维素。又因为用于比较的标准物是微晶纤维素,所以对各种不同的纤维素化合物例如羟基丙基纤维素进行过调查。

一种没有被调查过的纤维素化合物是乙酸纤维素,可能是因为众所周知它是不可降解的,即用其制成的产品是既不可生物降解的,也不可水降解的。

发明描述

本发明基于下列发现：通过辐射例如电子束(E—束)辐射可以使乙酸纤维素变得可生物降解。

该发现的理论如下：在乙酸纤维素中的乙酸酯侧链基团太大，使得酶无法渗透，因此塑料产品是不可降解的。如果足够的乙酸酯侧链基团能够被去除，那么有可能使结构被充分改性从而允许酶渗透。很可能辐射会破坏醚键并使乙酸酯结构充分改性，从而允许酶渗透，因而使其可生物降解。

不论该理论是否正确，已进行的测试表明这种假设的确发挥作用。对乙酸纤维素树脂进行电子束辐射，甚至是低剂量水平的辐射也会导致产生可生物降解的乙酸纤维素产品。此外，树脂的改性也不会使生产终产品的树脂的加工性有任何变化，而且终产品具有常规乙酸纤维素产品的外观和物理性能，不同点在于现在它们是可降解的。

据发明者了解，本领域中没有关于通过电子束辐射使不可降解的塑料变成可降解塑料的公开内容。

因此，本发明的一个目的是提供新颖的、可降解的塑料终产品，用于制造这种终产品的改良的可热成型树脂共混物，及制备该树脂和产品的方法。

通过下列详细的描述以及所附的附图，本发明的这些及其他目的和优点对于本领域的一般熟练技术人员而言是显而易见的。

附图的简述

图1是微晶纤维素、常规乙酸纤维素树脂颗粒、及用本发明方法改性(在2兆拉德电子束下辐射)的相同乙酸纤维素树脂颗粒的生物降解性能比较图。

发明的最佳实施方式

下面是实施发明的发明者目前构思的最佳方式的详细描述。根据所述的描述,本领域的一般熟练技术人员可对其进行改动和/或扩充。

乙酸纤维素可以从 Eastman Chemical Company (Kingport, Tennessee) 在商品名 TENITE 下购得,有各种不同配方。Eastman 的文字说明称:

“TENITE 纤维素塑料是用纤维素产生的,一种从木浆或棉短绒获得的可再生原料。”

“TENITE 乙酸酯是通过将纤维素与乙酸和乙酸酐反应而形成的,其中通常使用硫酸作为催化剂。形成的酯随后与增塑剂、热稳定剂、颜料及其他添加剂混合以产生各种配方……”

“TENITE 乙酸酯,……以各种不同配方和流程制成 3.2mm(1/8 英寸)的颗粒供模制和挤出”

乙酸纤维素可以用常规的热成型方法例如注模法、槽式浇注法(slot casting)和挤出法等制成膜、板、管或型材等形式的终产品。随树脂共混物配方的不同,热成型的终产品可以是透明的、半透明的或不透明的,无色的或有色的。其应用是极其广泛的,其中包括工具把手、眼镜框架、脸罩和眼罩、牙刷和木梳、个人护理用品、管道、医疗设备、汽车方向盘及内部装饰物、储藏用具和陈列用具、用具部件、玩具和运动用品、文具、片材和家具型材。

一般,用乙酸纤维素制得的产品是不可堆肥的。在加工制成终产品之前,从 Eastman Chemical 获得的、含有约 40%重量之内各种添加剂如增塑剂、加工助剂和其他添加剂的树脂共混物颗粒,在 45 天标准堆肥测试时间内仅有约 7%的生物降解因子。随着时间的延长树脂颗粒再发生生物降解,对数据进行外推表明因子也仅那么小,发生的有限降解可以假设为是由于添加剂造成的。用树脂制得的产品

是既不可生物降解的,也不可堆肥的。

可堆肥材料的定义如下:

“一种材料,它在城市的废物堆肥场所发生物理、化学、热和/或生物降解,从而形成堆肥,与成品肥料(腐植质)在实际上无法区分,并且在环境中按与已知的在城市固体废物中可堆肥材料如纸和纱废物的相近的速度最终矿化(生物降解成二氧化碳、水和生物量)。”

在测试有机废物系统的生物降解性和堆肥性时,测试实验室采用标准的程序以便更快地获得测试和研究结果。在将讨论的研究和测试程序中,采用的测试介质是干的活化污泥,基本对比材料是微晶纤维素,测试时间为45天。测试按ASTM标准D. 5338-92进行。

参见图1,曲线A表示微晶纤维素在特定比较测试中生物降解性能。如图所示,与在这类测试中的一般情况相同,微晶纤维素在约35天时的生物降解因子为约80%,随后便走平不再有进一步的生物降解。这与所预期的相一致。尽管已知纤维素是100%可生物降解的,也不能预期材料会100%消失,因为所有固体会有一定量的残留即生物量的残留,这是堆肥性的定义本身所决定的。纤维素是可完全堆肥的。

在图1中的曲线B表示标准的Eastman Chemical TENITE牌乙酸纤维素树脂颗粒(牌号为A036)的生物降解性能。这些树脂颗粒含有约25%酞酸二乙酯增塑剂和其他加工助剂。如图所示,在约35天时的生物降解因子为约7%,随后便在该水平基本维持不变,这表示如果有进一步的生物降解的话,也只有少量生物降解。据信,树脂颗粒发生的这种生物降解是由于存在增塑剂和其他添加剂,因为终产品本身是不可生物降解或堆肥的。

在图1中的曲线C表示同样的TENITE A036乙酸纤维素树脂颗粒用本发明方法进行颗粒改性之后的生物降解性能,即使其通过电子束辐照以获得2兆拉德的辐射暴露剂量。如图所示,其生物降解性

能是未处理的乙酸酯颗粒的两倍多。事实上,降解速度几乎是3倍。此外,在45天测试时间结束时,生物降解还在继续进行。与曲线B的走平相反,曲线C继续上升,这表明生物降解还在继续。根据数据点外推,可推测在180天时其生物降解为约65%。

很明显,辐射处理极大地改变了树脂混合物的结构。其理论是,醚键被辐射处理所断开,导致乙酸酯侧链基团的减少和分子量的减小,从而允许酶渗透和化合物的生物降解。在任何一种情况下,无论是何种理论,实施本发明可以使生物降解速度近乎为原来的3倍。

上述的生物降解研究是由O. W. S. Inc (Dayton, Ohio and Gent, Belgium) 实验室进行的,它是专门从事生物降解性和堆肥性测试的独立实验室。研究是根据最近才采用的ASTM标准D. 5338-92进行的,并且通过计算碳转化为二氧化碳的转化率而密切监测以确定活性堆肥自身的生物降解性。

受控堆肥生物降解测试是对深入曝气堆肥过程的优化模拟,以确定测试物质在干曝气条件下的生物降解性。接种物由稳定的、成熟的、得自城市固体废物的有机部分的堆肥构成。将测试物质和接种物混合,然后引入稳定反应器中,在反应器中于最适氧气、温度和湿度条件下深入地进行堆肥化。

在有机物质的曝气生物降解过程中,气体混合物(主要是二氧化碳和水)是最终降解产物,同时部分有机物质被吸收用于细胞生长。二氧化碳的产生被继续监测并被综合用于确定二氧化碳的产生速度和累积二氧化碳产量。

确定了测试化合物的碳含量之后,可以计算出生物降解的百分比,用测试化合物中已经以二氧化碳(CO₂)形式转变成气态无机碳(C)的固体碳的百分比表示。同样,可以建立生物降解的动力学关系。

将测试及对照物质与接种物按约1比1.5-6份干物质的比例

进行混合,然后引入反应器。将反应器关紧,置于恒温器中。反应器的温度是连续控制的,曝气按照下列过程,这是一个真堆肥温度分布的代表性例子:

| | |
|---------|-----|
| 0—1 天 | 35℃ |
| 5—8 天 | 58℃ |
| 5—28 天 | 50℃ |
| 28—45 天 | 35℃ |

将不含二氧化碳、具有标准组成的压缩干空气通过气流控制器(它很精确地调节气流速度)进行传输,并在底部通过多孔板吹入堆肥容器。通过生物降解,测试化合物的固态碳被转化,并产生二氧化碳。

从各反应器排出的气体按一定间隔(每3小时)连续地测定二氧化碳和氧气的浓度。还按一定间隔测量流速。同样,确定累积二氧化碳产量。然后确定生物降解的百分比,用测试化合物中已经以二氧化碳(CO₂)形式转变成气态无机碳(C)的固体碳的百分比表示。

为了与本发明进行比较,下表列出了 O. W. S. Inc. 为申请人所做的研究的结果,这些研究是为了确定经常倒入废物填埋场的各种材料的生物降解性,其中大多数被认为是可生物降解的。

根据45天之后的碳转化率,测试物质按其在受控堆肥条件下的生物降解性被分成下列几类:

| | |
|------|--------------|
| 纤维素 | 76.2% |
| 纤维素纸 | 66.9%(87.8) |
| 牛皮纸 | 62.2%(81.6%) |
| 硬板纸 | 48.1%(63.1%) |
| 杂志 | 46.3%(60.8%) |
| 报纸 | 34.3%(45.0%) |
| 聚乙烯 | 0.4%(0.5%) |

在括号中的百分比是,与纤维素(已知是可完全生物降解的)的降解相比时,测试物质的生物降解百分比。

综上所述,该研究表明,聚乙烯是不可生物降解的。报纸、硬板纸和杂志有中等程度的生物降解,而纤维素纸和牛皮纸可高度生物降解。

这些研究表明,约 60—70%的生物降解是非常高的。考虑到完全可降解的纤维素本身的生物量,具有 60—70%的测试降解度的材料实际上为 80—90%可生物降解的,因而是完全可堆肥的。

因此,本发明的辐射过的乙酸纤维素符合完全可堆肥塑料的标准。

纤维素可具有 0—3 不等的取代度;0 取代度时为赛璐玢;3 取代度时为三乙酸酯。特别感兴趣的乙酸纤维素是取代度为约 1.5—2.5 的种类。

为了增加生物降解的速度和程度,在本发明的乙酸纤维素树脂共混物或化合物中采用的加工助剂是由会增加生物降解的增塑剂组成的,即它们选自由丙二醇、聚乙二醇、甘油和甘油三乙酸酯组成的组。这些添加剂的用量为树脂共混物的约 15%—40%重量。如果使用,聚乙二醇应具有较低的分子量,例如小于 20,000,并且分子量最佳为约 5000。

在上述的测试中用作样品的、经电子束辐射过的乙酸纤维素 A036 树脂颗粒是由 E—Beam Services, Inc. (Plainview, New York and Cranbury, New Jersey)根据发明者的指示进行电子束辐射处理的。

乙酸纤维素还可以用其他致电离辐射源如 X 射线和钴 60 成功地进行辐射。但是,电子束辐射是优选的,因为它安全、干净、不涉及有害射线,也不需要使用放射性材料。

为了有效地、经济地进行处理,辐射剂量为 0.5—10 兆拉德,更佳为 2—5 兆拉德。此外,尽管终产品本身可以被辐射处理,但是对处于 Eastman Chemical 生产的大小均匀的颗粒形式的树脂进行处理是更经济、更可靠的方法。

Eastman 生产的未处理的颗粒的熔体指数(melt index)为约 3.5。辐射明显降低了分子量并使熔体指数增大。用 2 兆拉德辐射剂量进行处理时,颗粒的熔体指数为约 6.5,因而特别适合形成薄膜,例如那些在透明密封泡型罩(blister packaging)中使用的。用约 3 兆拉德辐射剂量进行处理时,颗粒的熔体指数为约 7.5,因而特别适合形成片材,尤其是厚约 15 密耳的片材,可以通过热成型将其制成终产品如易处理的盘子餐具、食品容器,例如快餐店的蛤壳式容器。用约 4 兆拉德辐射剂量进行处理时,颗粒的熔体指数为约 8.5,因而特别适合用于制造注模产品。

对用 3 兆拉德辐射剂量处理过的 TENITE A036,根据 ASTM 片材标准“MI”,测试方法 A 进行测试。其中使用 No. D1238 冲模,模孔为 0.0148 英寸,模长 0.8 英寸,模宽 42 英寸,模温度为约 190℃。树脂可完美地加工,如以前在测试设备上测试的乙酸钠纤维素一样好,然后产生 15 密耳厚、40 英寸宽的透明无色的玻璃状片材,其质量与任何其他乙酸钠纤维素一样好。片材随后被热成型制成蛤壳式容器。片材可完美地加工并产生出色的、玻璃状的、透明容器。

对于注模产品,本发明的经辐射处理的乙酸钠纤维素可以与未处理的乙酸钠纤维素一样加工并且生产出具有常规性能的产品,其额外优点是使产品易于处理并具有堆肥性。尤其是,注模循环时间应为 15 秒左右,与乙酸钠纤维素常规循环时间相同,与发明者以前开发的聚己酸内酯树脂共混物所需要的 45—60 秒的循环时间不同。

因此,本发明的目的和优点可以用常规的、实用和经济的方式获得。

尽管本发明的某些优选实施例在此进行了描述,但是应理解,可以在所附的权利要求书限定的本发明范围内对其进行各种改动、重组和修改,这同样落于本发明范围之内。

说明书附图

生物降解率

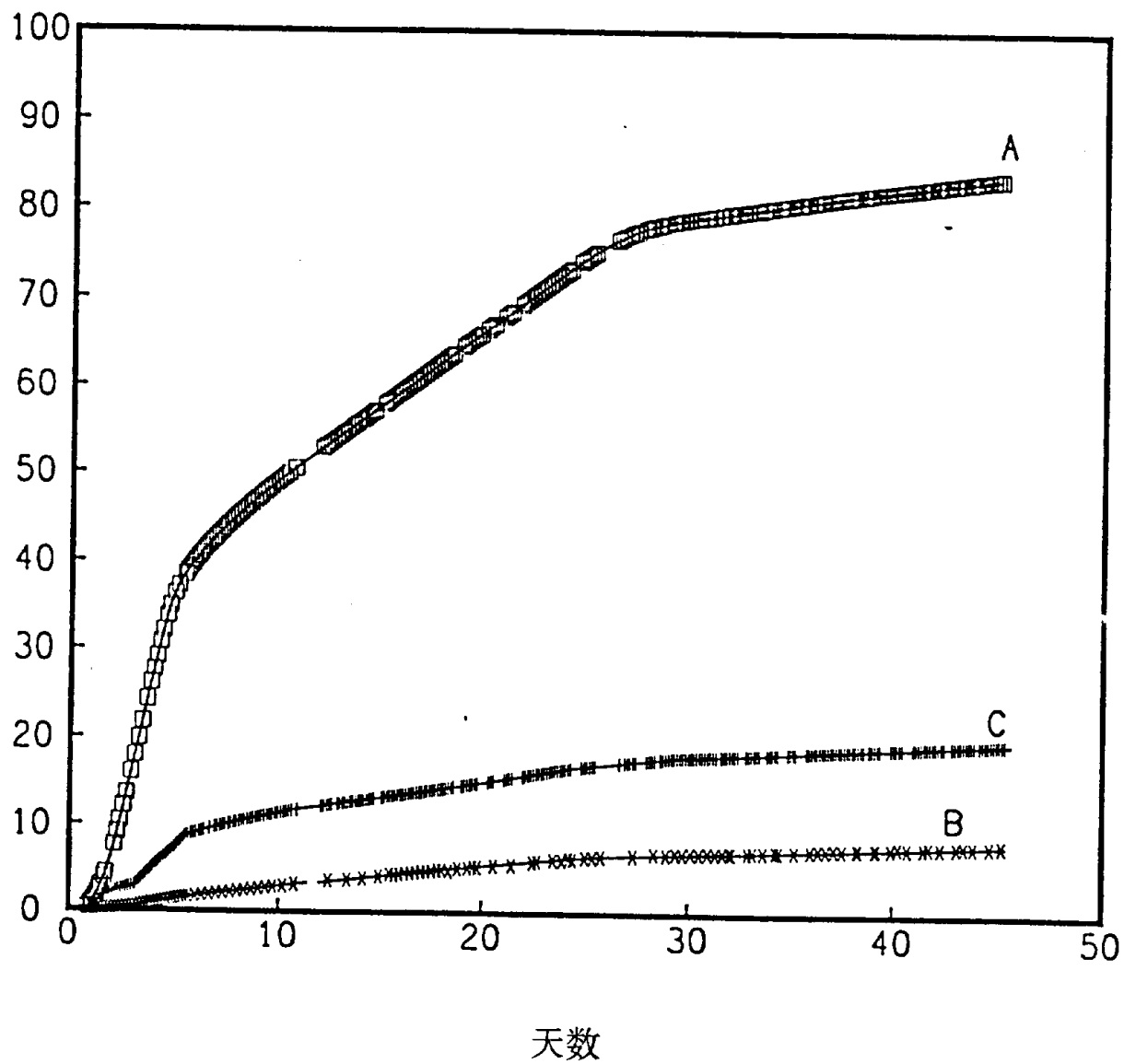


图 1

权 利 要 求 书

按照条约第 19 条的修改

1. 一种增加乙酸纤维素共混物及其制品的生物降解性和堆肥性的方法,其特征在於,包括,

用电子束辐射在至少约 2 兆拉德辐射剂量下辐照乙酸纤维素树脂共混物,共混物主要含有取代度为约 1.5—2.5 的乙酸纤维素。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在於,乙酸纤维素树脂共混物是用 10 兆拉德之内的电子束辐射剂量进行辐射的。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在於,乙酸纤维素树脂共混物是用约 2—5 兆拉德的电子束辐射剂量进行辐射的。

4. 一种处理过的乙酸纤维素树脂混合物,它具有比未处理树脂混合物更速度和程度的生物降解性和堆肥性,并且可用于制造具有比未处理树脂混合物更速度和程度的生物降解性和堆肥性的一次性、可生物降解的和可堆肥塑料制品,其特征在於,它含有

一种主要含有取代度为约 1.5—2.5 的乙酸纤维素的乙酸纤维素树脂混合物,而且已用电子束辐射在至少约 2 兆拉德辐射剂量下辐照。

5. 如权利要求 4 所述的混合物,其特征在於,含有约 15—40% 重量的增塑剂,增塑剂选自:丙二醇、聚乙二醇、甘油和甘油三乙酸酯组成的组,且聚乙二醇分子量为约 5,000。

6. 一种制造乙酸纤维素制品的方法,该制品具有更高的生物降解速度并且是可堆肥的,其特征在於,它包括步骤:

用电子束辐射在至少约 2 兆拉德辐射剂量下辐照乙酸纤维素树脂混合物,该混合物主要含有取代度为约 1.5—2.5 的乙酸纤维素,和

将辐射过的树脂混合物热成型成制品。