



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104781208 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201280076858. 5

(22) 申请日 2012. 11. 06

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 05. 05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/063643 2012. 11. 06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/074086 EN 2014. 05. 15

(71) 申请人 英派尔科技开发有限公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·帕塔内

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所
11313

代理人 孟锐 郗名悦

(51) Int. Cl.
C04B 24/26(2006. 01)

权利要求书4页 说明书7页

(54) 发明名称

淀粉和纤维素的共聚物

(57) 摘要

本文描述了包括由至少一种交联剂相连的纤维素和淀粉的共聚物,制造该共聚物的方法,以及包括该共聚物的成形物品。该共聚物可以是生物可降解的并且相较于均聚物和其他可生物降解的聚合物具有优良的物理性能。在一些实施方案中,共聚物可以比未改性的纤维素更柔韧,并且比未改性的淀粉具有更好的结构完整性。

1. 包含纤维素和淀粉的共聚物,其中所述淀粉和纤维素由至少一种交联剂相连。
2. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述淀粉以约 80 重量百分比至约 90 重量百分比存在。
3. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述淀粉是高直链淀粉。
4. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述淀粉包括这样的淀粉,其经过蒸汽加压、酸洗、均质化、声处理或其组合。
5. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述淀粉来源于玉米、土豆、小麦或其组合。
6. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述淀粉具有约 50%至约 80%的直链淀粉含量。
7. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述纤维素已被处理,以从所述纤维素中去除至少一部分的半纤维素、木质素、糖、酚类化合物、聚苯基氧化酶、或其组合。
8. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述纤维素包括这样的纤维素,其已经过碱处理、酸洗、均质化、声处理或其组合。
9. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述纤维素的来源选自软材、硬材、再生纸、稻壳、甘蔗、甜菜、竹子和其组合。
10. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述至少一种交联剂是包含取代的 C₂至 C₁₀烃链或未取代的 C₂至 C₁₀烃链的二酰基自由基。
11. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述至少一种交联剂选自丙二酰基、琥珀酰基、马来酰基、戊二酰基、己二酰基和其组合。
12. 根据权利要求 1 所述的共聚物,进一步包含至少一种取代基,所述取代基选自环氧丙烷、乙酸酯、羧甲基纤维素、果胶、甘油和其组合。
13. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物可生物降解。
14. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物比未改性的纤维素更柔韧。
15. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物比未改性的淀粉具有更好的结构完整性。
16. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物能够被挤压、被压片、被按压、被层压、被吹塑或其结合。
17. 制备共聚物的方法,所述方法包含:
 - 提供淀粉;
 - 提供纤维素;
 - 使所述淀粉和所述纤维素结合;
 - 提供交联剂;以及
 - 使结合的纤维素和淀粉与所述交联剂接触以生产共聚物。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中使所述纤维素和所述淀粉结合提供了混合物,所述混合物以小于约 20%的结合重量比包含纤维素和淀粉。
19. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述纤维素和所述淀粉以约 1:9 至约 1:4 的纤维素与淀粉的重量比存在于所述混合物中。
20. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述接触进行约 1 小时至约 4 小时。
21. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述接触在约 20°C 至约 60°C 发生。

22. 根据权利要求 17 所述的方法,其中提供淀粉包括:
加热高直链淀粉;以及
用酸洗涤加热后的淀粉。
23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述加热包括蒸汽加压所述高直链淀粉。
24. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述酸选自磷酸、乙酸、盐酸和其组合。
25. 根据权利要求 22 所述的方法,其中提供淀粉进一步包括均质化洗涤后的淀粉。
26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述均质化在约 8,000psi 进行。
27. 根据权利要求 22 所述的方法,其中提供淀粉进一步包括声处理洗涤后的淀粉。
28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述声处理在约 60kHz 至约 1,000kHz 进行。
29. 根据权利要求 17 所述的方法,其中提供纤维素包括:
处理纤维素以去除半纤维素、木质素、糖、聚苯基氧化酶或其组合;
使处理后的纤维素与碱接触;以及
用酸洗涤与碱接触的纤维素。
30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述处理通过两级的研磨和洗涤过程进行。
31. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述碱选自氢氧化钠和氢氧化钾。
32. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述酸选自磷酸、次磷酸、磷酸、乙酸酐和乙酸。
33. 根据权利要求 29 所述的方法,其中提供纤维素进一步包括均质化洗涤后的纤维素。
34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述均质化在约 8,000psi 进行。
35. 根据权利要求 29 所述的方法,其中提供纤维素进一步包括声处理洗涤后的纤维素。
36. 根据权利要求 35 所述的方法,其中所述声处理在约 60kHz 至约 1,000kHz 进行。
37. 根据权利要求 17 所述的方法,其中提供交联剂包括:
使二酸与乙酸酐接触生成交联剂,其中所述二酸包括取代的 C2 至 C10 烃链或未取代的 C2 至 C10 烃链。
38. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述二酸选自丙二酸、琥珀酸、马来酸、戊二酸、己二酸和其组合。
39. 根据权利要求 17 所述的方法,进一步包括:
提供取代剂;以及
使结合的纤维素和淀粉与所述取代剂接触。
40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述取代剂包括选自环氧丙烷、乙酸酯、羧甲基纤维素、果胶、甘油的中的至少一种取代基和其组合。
41. 一种成形物品,包含:
共聚物,其包含纤维素和淀粉,其中所述纤维素和淀粉由至少一种交联剂相连。
42. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述淀粉以约 80 至约 90 重量百分比存在于所述共聚物中。
43. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述淀粉是高直链淀粉。
44. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述淀粉包括这样的淀粉,其经过喷气蒸煮、酸洗、均质化、声处理或其组合。

45. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述淀粉来源自玉米、土豆、小麦或其组合。

46. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中处理所述纤维素以从所述纤维素中去除至少一部分的半纤维素、木质素、糖、酚类化合物、聚苯基氧化酶、或其组合。

47. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述纤维素包括这样的纤维素,其经过碱处理、酸洗、均质化、声处理或其组合。

48. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述纤维素的来源选自软材、硬材、再生纸、稻壳、甘蔗、甜菜、竹子或其组合。

49. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述至少一种交联剂是包含取代的 C₂至 C₁₀ 烃链或未取代的 C₂至 C₁₀ 烃链的二酰基自由基。

50. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述至少一种交联剂选自丙二酰基、琥珀酰基、马来酰基、戊二酰基、己二酰基和其组合。

51. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述共聚物进一步包含选自环氧丙烷、乙酸酯、羧甲基纤维素、果胶、甘油中的至少一种取代基和其组合。

52. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述成形物品可生物降解。

53. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述共聚物比未改性的纤维素更柔韧。

54. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述共聚物比未改性的淀粉具有更好的结构完整性。

55. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中通过挤压、压片、按压、层压、热成型、注塑和 / 或吹塑所述共聚物形成所述成形物品。

56. 根据权利要求 41 所述的成形物品,其中所述成形物品是食品托盘、货板、包装托盘、瓶、箔、纸、板、用具或盘、包装隔离物、瓶盖、容器、横幅、微波容器、标志、包装用松散填充物或用于热成型或注塑的板片或箱子。

57. 一种制造可生物降解的防水层压件的方法,所述方法包含:

形成纤维素和淀粉的可生物降解的共聚物,其中所述纤维素和所述淀粉由至少一种交联剂相连;以及

将生物可降解共聚物挤压形成层压薄膜。

58. 根据权利要求 57 所述的方法,其中所述挤压在具有约 5 至约 7 个温度区域的双螺杆挤出机中进行。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中所述温度区域的温度从约 65°C 至约 125°C 变化。

60. 根据权利要求 58 所述的方法,其中所述挤压发生在约 20Bar 至约 40Bar 的压力。

61. 一种制造可生物降解的液体纸板的方法,所述方法包含:

在具有水和溶质的溶液中加热木屑以形成浆料;

使浆料与包含纤维素和淀粉的共聚物接触,其中所述纤维素和所述淀粉由至少一种交联剂相连;

将至少一部分的水从所述浆料中移除以形成潮湿的浆料;以及

在加热的汽缸上轧制所述潮湿的浆料以形成干燥纸板。

62. 根据权利要求 61 所述的方法,进一步包括将可生物降解的防水层压件的层置于干燥的液体纸板上。

63. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述可生物降解的防水层压件包括含有纤维素和淀粉的可生物降解的共聚物,其中所述纤维素和淀粉通过至少一种交联剂相连。

64. 根据权利要求 61 所述的方法,其中所述溶液包括以下的一种或多种:硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸镁、亚硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠和氧化钙。

65. 根据权利要求 61 所述的方法,其中所述淀粉以约 80 至约 90 重量百分比存在。

66. 根据权利要求 61 所述的方法,其中所述淀粉是高直链淀粉。

淀粉和纤维素的共聚物

背景技术

[0001] 每年大约产生 14 亿吨基于石油的聚合物,并且在其初次使用后,这些中的大部分进入自然生态系统成为污染物质。合并淀粉、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、纤维素和各种共聚物的新型生物塑料构成了约 30 万吨的总聚合物产量,并且其产量正在以每年 20% 的速度增长。这些复合聚合物需要高分子量以提供强度,可取代以赋予柔韧性,适度结晶以保证湿度和蒸气压阻力,以及工程化包括变曲点的分子间酯醚化区域以启动生物降解。这些聚合物的自然降解过程需要水份、湿度、温度和微生物活动,以促进降解。目前,这些生物塑料的功能缺陷在于高吸水、脆性、加工过程中变形、和贮藏期限受环境因素如 UV 辐射和相对湿度影响,这些增加了与被包装材料相关联的不稳定速度。

发明内容

[0002] 在一些实施方案中,共聚物可以包括至少由一种交联剂连接的纤维素和淀粉。在一些实施方案中,共聚物可以是生物降解的。在一些实施方案中,共聚物可以能够被挤压、被成片、被按压、被层压、被吹塑成型、或其组合。在一些实施方案中,共聚物可以进一步包括至少一种取代基,该取代基选自环氧丙烷、乙酸酯、马来酸 (maleic)、羧甲基纤维素、果胶、甘油及其任意组合。

[0003] 在一些实施方案中,制备共聚物的方法可包括下述步骤:提供淀粉和纤维素;结合所述淀粉和纤维素;提供交联剂;以及使所述结合的淀粉和纤维素与所述交联剂接触以产生共聚物。在一些实施方案中,方法可进一步包括下述步骤:提供取代剂;以及使所述结合的淀粉和纤维素与所述取代剂接触。

[0004] 在进一步实施方案中,成形的物品可以包括在此所述的任意共聚物。在一些实施方案中,成形的物品可以通过对共聚物挤压、成片、按压、层压、热成型、注塑和 / 或吹塑而制成。

[0005] 在进一步实施方案中,描述了制备可生物降解的防水层压件的方法。在一些实施方案中,方法可以包括以下步骤:形成可生物降解的由纤维素和淀粉构成的共聚物,其中所述纤维素和淀粉通过至少一种交联剂连接;以及将可生物降解的共聚物挤压形成层合薄膜。

[0006] 在其它实施方案中,描述了制备可生物降解的液体纸板 (liquid papercard) 的方法。在一些实施方案中,方法可以包括以下步骤:加热包含水和溶质的溶液中的木屑以形成浆料;将所述浆料与由淀粉和纤维素构成的共聚物接触,其中纤维素和淀粉通过至少一种交联剂相连接;将浆料中至少一部分水去除以形成潮湿的浆料;以及用热汽缸轧制潮湿的浆料以形成干的纸板。在某些实施方案中,所述溶质可以是,例如,硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸镁、亚硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠、氧化钙或其组合。

[0007] 发明详述

[0008] 本文描述了包括由至少一种交联剂连接的纤维素和淀粉的共聚物,包括这些共聚物的组合物,制造这些方法中使用的共聚物和组合物的方法,以及包括共聚物的制品。具体

实施方案涉及由在此描述的共聚物制备可生物降解的防水层压件的方法和制备可生物降解的液体纸板的方法。一般来说,共聚物是可生物降解的,并且相较于纤维素和淀粉均聚物和其他可生物降解的聚合物具有优良的物理性能。

[0009] 各种实施方案包括由至少一种交联剂连接的纤维素和淀粉的共聚物,并且在一些实施方案中,该共聚物可进一步包括至少一种取代基,该取代基选自环氧丙烷、乙酸酯、马来酸、羧甲基纤维素、果胶、甘油和其组合。这种共聚物一般可生物降解,并且在一些实施方案中,这些共聚物可以能够被挤压、被成片、被按压、被层压、被吹塑,或其组合。因此,某些实施方案涉及被挤压、成片、按压、层压、或吹塑成型的共聚物和包括这些共聚物的其他形式或物品。

[0010] 淀粉组分可以来自任何来源,包括,例如,谷物、土豆、小麦、或其组合。在一些实施方案中,淀粉可包括这样的淀粉,其经过蒸汽加压(jet cooked)、酸洗、均化、酶处理、声处理,或其组合。因此,淀粉组分可能包括片段的、部分片段的、变性的、或部分变性的淀粉。在一些实施方案中,淀粉可以是高直链淀粉。例如,淀粉可以含有直链淀粉的含量为:约50%至约80%、约55%至约75%、约60%到约70%、或被这些例证性范围包括的任何范围或具体值。更具体的例证性的,非限制性地,淀粉包括具有以下直链淀粉含量的那些:约50%、约55%、约60%、约62%、约64%、约66%、约68%、约70%、约72%、约74%、约76%、约78%、约80%以及所列出含量之间的任何量或量的范围,包含端点。

[0011] 不同的实施方案中,在此描述的共聚物中淀粉的量可以不同,一般来说,淀粉构成了共聚物的主要成分。例如,在一些实施方案中,该共聚物可以含有淀粉的含量为:约60%重量比(wt.%)至约98wt.%、约70wt.%至约95wt.%、约80wt.%至约90wt.%、或这些例证性范围包括的任何范围或各个值。在一些具体的实施方案中,共聚物可以含有淀粉的含量为:约60wt.%、约65wt.%、约70wt.%、约75wt.%、约80wt.%、约82wt.%、约84wt.%、约86wt.%、约88wt.%、约90wt.%、约92wt.%、约95wt.%、约98wt.%或所列出含量之间的任何量或量的范围,包含端点。

[0012] 此处所述的共聚物中使用的纤维素可以来自任何来源。例如,在一些实施方案中,纤维素可以来自软材、硬材、再生纸、稻壳、甘蔗、甜菜、小麦或玉米壳、竹、椰子、可可豆壳等、或其组合。在一些实施方案中,可以处理纤维素以去除至少部分半纤维素、木质素、糖、酚类化合物(包括那些衍生物,但不限于,苯甲酸和肉桂酸)、聚苯基氧化酶等或其组合。因此,一些实施方案的纤维素的含量低于来自查明来源的天然形成的纤维素的含量或不具有这些组成。在一些实施方案中,纤维素中半纤维素、木质素、糖、或酚类化合物的含量或组成可以依赖于对纤维素的来源。在一些实施方案中,纤维素可包括这样的纤维素,其可经过碱处理、酸洗、均化、声处理、或其组合。因此,包括片段的、或变性的、或部分片段的、或变性的纤维素的共聚物都包含在实施方案中。在一些实施方案中,纤维素可包括至少一种取代基如,但不限于,由亚硫酸盐、氢氧化钠、过氧化物、环氧丙烷、氧氯化磷(phosphorous oxychloride)、乙酸酯、马来酸、硝酸盐、辛烯基琥珀酸钠或琥珀酸铝、氯化铝进行的处理、羟丙基环氧氯丙烷反应或由磷酸酐、包括三聚磷酸钠或三偏磷酸钠的混合磷酸酯进行的磷酸化作用。不想受理论约束,取代的纤维素可以通过提供位阻影响以及降低线性提高共聚物的柔韧性。

[0013] 各种交联剂可包含在此处所述的共聚物中。例如,在一些实施方案中,至少一种交

联剂可以包括具有任选取代的 C₂至 C₁₀烃链的二酰基自由基。在具体实施方案中,该至少一种交联剂可以是丙二酰基、琥珀酰基 (succinyl)、马来酰基、戊二酰基、己二酰基,等及其组合。

[0014] 通常地,上文所述共聚物显示物理性质的良好结合,同时提供生物可降解材料。例如,在一些实施方案中,该共聚物可以比未改性淀粉具有更好的结构完整性。在一些实施方案中,交联剂可以通过连接淀粉中的反向配对的 α -1,4 葡萄糖和纤维素中的 β -1,4 葡萄糖来提高共聚物的结构完整性。

[0015] 进一步实施方案包括共聚物的制备方法,其可包括以下步骤:提供淀粉和纤维素;结合纤维素和淀粉;提供交联剂;以及将结合的纤维素和淀粉与交联剂接触以产生共聚物。在一些实施方案中,该方法还可进一步包括提供取代剂,例如,环氧丙烷、乙酸酯、羧甲基纤维素、果胶、甘油、等和其组合;以及使结合的纤维素和淀粉与取代剂接触。

[0016] 纤维素与淀粉在混合物中的比例可以发生变化。例如,在一些实施方案中,纤维素和淀粉重量比率可以为约 1:1、约 1:2、约 1:3、1:4、约 1:5、约 1:6、约 1:7、约 1:8、约 1:9、约 1:10、约 1:11、约 1:12、约 1:13、约 1:14、约 1:15、约 1:16、约 1:17、约 1:18、约 1:19、约 1:20 或所列出比率之间的任何比率或比率范围,包含端点。

[0017] 在一些实施方案中,该方法可包括在低 pH 洗涤混合物以去除酚醛树脂,例如,约 pH1 至约 pH4、约 pH1、约 pH2、约 pH3、约 pH4、或所列出 pH 之间的任何 pH 或 pH 范围,包含端点。在其它些实施方案中,该方法可包括在低 pH 洗涤后,再在高 pH 使淀粉和纤维素膨胀以引起化学取代,例如,约 pH7 至约 pH11、约 pH7、约 pH8、约 pH9、约 pH10、约 pH11、或所列出 pH 之间的任何 pH 或 pH 范围,包含端点,并且进一步实施方案可包括在膨胀以引起共聚物部分结晶后,将 pH 降低至酸性范围内,例如约 pH3 至约 pH6.9、约 pH3、约 pH4、约 pH5、约 pH6、约 pH6.9、或所列出 pH 之间的任何 pH 或 pH 范围,包含端点。不受理论约束,洗涤、膨胀、以及降低 pH 的额外步骤可以增强共聚物的结构。在其它实施方案中,类似的影响可以通过使混合物在逆流反应器中反应实现,例如,具有阿基米德螺旋 (Archimedes screw) 和梯度 pH 溶液的 D 型槽,其中梯度 pH 溶液起始于约 pH3 并且移动至约 pH9,并且然后回到约 pH4 至约 pH6。

[0018] 使结合的纤维素和淀粉与交联剂接触的步骤可进行实现良好结构完整性的足够交联所需的任何时间段。例如,交联可进行约 0.5 小时至约 5 小时、约 1 小时到约 4 小时、约 2 小时至约 3 小时、或约 0.5 小时、约 1 小时、约 2 小时、约 3 小时,约 4 小时,约 5 小时,或所列出时间之间的任何时间或时间范围,包含端点。使结合的纤维素和淀粉与交联剂接触可以在室温下进行,或可以加热纤维素、淀粉、交联剂的混合物。因此,一些实施方案包括加热纤维素、淀粉、交联剂的混合物的步骤。例如,在一些实施方案中,该接触可以在下列温度进行:约 20°C 到约 60°C、约 20°C、约 30°C、约 40°C、约 50°C、约 60°C 或所列温度之间的任何温度或温度范围,包含端点的。尽管环境温度是足够的,但是化学反应温度轻微的升高都可以增加反应速率。

[0019] 一些方法可包括提供淀粉之前加工淀粉的步骤。例如,在一些实施方案中,加工淀粉可包括加热高直链淀粉和用酸洗涤加热的淀粉,所述酸例如是磷酸、醋酸、盐酸、马来酸、柠檬酸、等及其组合。可通过任何手段,包括例如蒸汽加压,执行加热高直链淀粉。在某些实施方案中,加工淀粉可进一步包括均质化洗涤的淀粉,并在某些实施方案中,均质化可在

下列压力进行：约 6000psi、约 7000psi、约 8000psi、约 9000psi、约 10000psi，或所列压力间的任何压力或压力范围，包括端点。在其它实施方案中，加工淀粉可包括在下列频率声处理洗涤过的淀粉：例如，约 60kHz、约 100kHz、约 200kHz、约 300kHz、约 400kHz、约 500kHz、约 600kHz、约 700kHz、约 800kHz、约 900kHz、约 1000kHz、或所列频率间任何频率或频率范围，包含端点。

[0020] 一些方法还可包括提供纤维素之前加工纤维素。例如，一些实施方案包括处理纤维素以去除半纤维素、木质素、糖、聚苯基氧化酶、等或其组合的步骤。这些方法还可进一步包括使处理的纤维素和碱接触，其中所述碱例如为氢氧化钠、氢氧化钾、等；以及用酸洗涤碱接触过的纤维素，所述酸例如为磷酸、次磷酸、麟酸、醋酐、醋酸等。处理可通过任何手段进行。例如，处理可以通过两级的研磨和洗涤过程进行。在某些实施方案中，加工纤维素可进一步包括均质化纤维素，并在某些实施方案中，均质化可在下列压力下进行：约 6000psi、约 7000psi、约 8000psi、约 9000psi、约 10000psi，或所列压力之间的任何压力或压力范围，包括端点。在其它实施方案中，加工纤维素可包括声处理纤维素，其处理的频率例如约 60kHz、约 100kHz、约 200kHz、约 300kHz、约 400kHz、约 500kHz、约 600kHz、约 700kHz、约 800kHz、约 900kHz、约 1000kHz、或所列频率之间的任何频率或频率范围，包含端点。

[0021] 一些方法进一步包括制备交联剂。例如，可通过将二酸 (di-acid) 与醋酐接触制备交联剂。二酸可以是包括取代或非取代的 C₂至 C₁₀烃的二酸，并且在一些实施方案中，二酸可以是丙二酸、丁二酸、马来酸、戊二酸、己二酸等及其组合。

[0022] 在此所述的任何共聚物可以形成物品或其它适用的物体，例如：食品托盘、货板 (pallet)、包装托盘、瓶、箔、纸、板、用具或盘、包装隔离物、瓶盖、各种容器、横幅、微波容器和包装、标志、海报、包装用松散填充物、用于热成型或注塑成型的板片或箱子。因此，在某些实施方案中，方法可包括通过下列方法形成共聚物的步骤，所述方法例如为挤压、成片、按压、层压、热成型、注塑、吹塑等及其组合。在一些实施方案中，可以形成物品。

[0023] 在此描述的共聚物可以用于任何目的。在某些实施方案中，共聚物可用于制造可生物降解的防水的层压件。在一些实施方案中，制备可生物降解的防水的层压件的方法可包括以下步骤：形成上述的纤维素和淀粉的生物可降解的共聚物；以及将可生物降解的共聚物挤压成层合薄膜。在一些实施方案中，淀粉可构成共聚物的约 80wt. %、约 82wt. %、约 84wt. %、约 86wt %、约 88wt %、约 90wt % 或这些值的任意二者之间的任何值。在一些实施方案中，淀粉可以是高直链淀粉。

[0024] 在具体实施方案中，挤压步骤是通过双螺杆挤出机实施的，该挤出机具有 5-7 个温度区域，可以在温度区域内在约 65℃ 至约 125℃ 的范围内改变温度。在一些实施方案中，在连续温度区域内的温度可单调增加，并且在某些实施例方案中，在连续温度区域内的温度可先增加至峰值，然后在之后的区域降低。例如，在具有 5 个温度区域的实施方案中，第一个区域的温度可以是约 65℃、第二个区域的温度可以是约 75℃、第三个区域的温度可以是约 90℃ 温度、第四个区域的温度可以是约 125℃、并且第五个区的温度可以是约 95℃。在具有 7 个温度区域的实施方案中，第一个温度区域可以是约 65℃，第二个区域可以是约 80℃，第三个区域可以是 95℃、第四个区域可以是约 110℃，第五个区域可以是约 125℃、第六个区域是约 110℃、并且第七个区域可以是约 95℃。温度区域的各种排列组合可以针对不同实施方案。在一些实施方案中，两个连续的温度区域之间的温度可以相差约

5℃、约 10℃、约 15℃、约 20℃、约 25℃、约 30℃、约 35℃、约 40℃、约 50℃、约 55℃、约 60℃ 或这些值的任意两者之间的任何值。

[0025] 在各种实施方案中,双螺杆压力可以变化。在一些实施方案中,压强可以是约 20Bar、约 25Bar、约 30Bar、约 35Bar、约 40Bar 或这些值的任意两者之间的任何值。双螺杆的旋转决定挤出层合薄膜的速度。在一些实施方案中,螺杆可以在约 50 转数每分钟 (rpm)、约 55rpm、约 60rpm、约 65rpm、约 70rpm 或这些值的任意二者之间的任意数值下转动,从而引起挤压速度为大约 0.125 米 / 分钟 (m/min)、约 0.12m/min、约 0.115m/min、约 0.10m/min 或这些值的任意二者之间的任意值。

[0026] 实施方案还涉及制备可生物降解的液体纸板的方法。制备可生物降解的液体纸板的方法可包括下述步骤:在溶液中加热木屑形成浆料;将浆料与包括由至少一种交联剂相连的纤维素和淀粉的共聚物接触;从浆料中去除至少一部分水以形成潮湿的浆料;以及用热汽缸轧制潮湿的浆料以形成干燥的液体纸板。

[0027] 在一些实施方案中,形成浆料的溶液可以包括盐,例如:硫酸钠、亚硫酸钠、硫化钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸镁、次氯酸钠、次氯酸钙、次氯酸、过氧乙酸、过硫酸盐、高锰酸盐、亚硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠、氧化钙、氯化钠、氯化钙、过氧化氢和二氧化氯。在各种实施方案中,盐可用于控制水合作用和取代反应速度。使用的盐的浓度通常可为按重量计约 0.5% 至约 5%,其取决于条件和所使用的具体的盐。在一些实施方案中,可在室温处理该溶液,而在某些实施方案中,该溶液可被加热至约 50℃。在溶液具有碱性 pH(约 9 至约 11)的实施方案中,该溶液可被加热至约 80℃ 至 120℃ 的温度。在不同的实施方案中,需要溶液具有低湿度(少于约 20%),以便于使淀粉膨胀。在这些实施方案中,潮湿的浆料可被加热至约 80℃ 至 120℃ 的温度。在不同的实施方案中,溶液可在大气压下被加热约 1 小时至约 4 小时。

[0028] 在一些实施方案中,该方法可进一步包括将可生物降解的防水层压件层置于干燥的液体纸板上,并且某些实施方案中,可生物降解的防水层压件可包括由至少一种交联剂连接的纤维素和淀粉的可生物降解共聚物,如上文所述的那些共聚物。不同的实施方案进一步包括具有多层的可生物降解的液体纸板和可生物降解的防水层压件的层压件。在一些实施方案中,所述层可以交替堆叠,以使层压件层分开两个连续的纸板层,在具体的实施方案中,顶层和底层可以由层压件制作。例如,对于具有 5 层的多层板,第一层可以是层压件、第二个层可以是纸板、第三个可以是层压件、第四层可以是纸板,和第五层可以是层压件层。可以使用纸板和层压件层配置其它各种排列组合。这种分层的纸板-层压件可用于现有技术中已知的任何合适的用途,例如,用于制造奶和奶制品、饮料等的存储容器;用于制造食品托盘、板材等,用于制造食品存储容器,用于制造运输食品、水果、肉类等的包装托盘,等等。

实施例

[0029] 实施例 1:纤维素制备

[0030] 将纤维素引入两级的粉碎研磨和洗涤程序,以去除半纤维素、颜色、糖和聚酚氧化酶 (PPO)。然后用碱处理纤维素,接着用浓度递增的酸化剂溶液进行酸洗。碱处理是通过逆流萃取或桶 (vat) 处理。然后可蒸汽加压和 / 或 60kHz 至 1000kHz 的超声处理纤维素,

以生产用于化学改性的微纤维。这些微纤维阵列的形成提供了可被取代 (>5%) 和交联 (<0.6%) 的暴露的高分子量聚合物的基底。

[0031] 实施例 2:高直链淀粉制备

[0032] 蒸汽加压源于淀粉颗粒的高直链淀粉聚合物。高直链淀粉用 60kHz 至 1000kHz 的超声处理。

[0033] 实施例 3:共聚物制备

[0034] 使用高速、低空气纳入搅拌系统 (斯科特涡轮机), 在 25°C -40°C 之间的温度下, 使实施例 1 中的纤维素和实施例 2 中的淀粉 (4:1 的重量比) 结合在 20% 的水溶液 (固体干基) 中, 进行上至 2 小时的期间, 然后通过乙酰化、酯化、丙基化 (propylation) 或琥珀酸酯化 (succination) 取代。然后, 纤维素和淀粉通过加入作为交联剂的马来酸或磷酸衍生物被交联。膨胀通过以下控制: 在碱性 pH 至酸性 pH 反应的梯度中添加盐、溶液中淀粉相对于纤维的比率、盐本身、以及抗菌的分馏的油类或硫化物的添加。

[0035] 微纤维也可与 HA 淀粉反应并且干燥以形成一种新的原材料, 该原材料可以被挤出、压片以及按压或层压成为热成形的托盘、瓶子、板条箱或用具。这些共聚物材料的制备与传统的生物塑料材料相比可提供额外的结构强度与对水分和气体传输的更大耐受度。

[0036] 实施例 4:使用共聚物的成形物品

[0037] 注塑实施例 3 的共聚物, 以形成微波炉用容器。使用实施例 3 的另一共聚物单独吹塑形成瓶子。

[0038] 实施例 5:可生物降解的层压件的制备

[0039] 生产实施例 3 的共聚物并挤压成为薄膜。使用双螺杆挤出机, 使用 5 个温度区域 (65°C -80°C -110°C -125°C -95°C) 和压强约 30Bar 并且螺杆转速约 60rpm 的具有反向螺旋片的适度剪切螺杆配置, 制备薄膜, 以使薄膜的出产率 (exit rate) 是约每分钟 0.1 米。

[0040] 实施例 6:可生物降解的液体纸板制备

[0041] 在牛皮纸制作的过程中, 共聚物与暴露的木屑一起原位制备, 其中实施这些聚合物的蒸汽加压和超声处理步骤, 并向与暴露的聚合物混合在一起的浆料添加反应化学物, 并使反应进行。

[0042] 本公开在预期作为各个方面的示例说明的本申请中所述的特定实施方案方面不受限制。如对本领域技术人员显而易见的, 在不背离其精神和范围下, 可以进行许多更改和改变。除了本文列举的那些, 由上述描述, 在本公开范围内的功能等效的方法和装置都对本领域技术人员是显而易见的。这样的更改和变化意欲落入附加权利要求书的范围内。本公开仅受附加权利要求书的各项以及相当于这些权利要求所赋予权利的全部范围一起的限制。应当理解, 该公开内容不限于当然可以变化的特定方法、试剂、化合物、组合物或生物系统。还应当理解, 本文所使用的术语仅出于描述特定实施方案的目的, 而不意欲是限制的。

[0043] 关于本文中基本上任何复数和 / 或单数术语的使用, 当适合于上下文和 / 或应用时, 本领域技术人员可以将复数转换为单数和 / 或将单数转换为复数。为了清楚起见, 本文可清楚地给出多种单数 / 复数变换。

[0044] 本领域技术人员应当理解, 通常, 本文中并且特别是在所附权利要求 (例如, 所附权利要求的主体) 中使用的术语通常意欲作为“开放性”术语 (例如, 术语“包括”应当解释为“包括但不限于”, 术语“具有”应当解释为“至少具有”, 术语“包含”应当解释为“包含

但不限于”等)。本领域技术人员应当进一步理解,如果意欲引入特定数量的权利要求列举项,则这样的意图将在权利要求中明确地列举,并且在不存在这种列举项的情况下,不存在这样的意图。例如,为了有助于理解,以下所附权利要求可以包含引导性的短语“至少一个”和“一个或多个”的使用以引入权利要求列举项。然而,即使当同一个权利要求包含引导短语“一个或多个”或“至少一个”和不定冠词比如“一个”或“一种”时,这种短语的使用不应当解释为暗示由不定冠词“一个”或“一种”引入的权利要求列举项将包含这样引入的权利要求列举项的任何特定权利要求限定为仅包含一个这种列举项的实施方案(例如,“一个”和/或“一种”应当解释为指“至少一个”或“一种或多种”);这同样适用于以引入权利要求列举项的定冠词的使用。另外,即使明确地叙述特定数量的所引入的权利要求列举项,本领域技术人员应当认识到将这种列举项解释为意指至少所叙述的数量(例如,没有其他修饰的单纯列举项“两个列举项”意指至少两个列举项,或者两个以上列举项)。此外,在其中使用类似于“A、B 和 C 等中的至少一个”的惯例的那些情况下,通常这种表述意味着本领域技术人员应当理解的惯例(例如,“具有 A、B 和 C 中的至少一个的体系”应当包括,但不限于具有单独的 A、单独的 B、单独的 C、A 和 B 一起、A 和 C 一起、B 和 C 一起、和/或 A、B 和 C 一起等的体系)。本领域技术人员应当进一步理解实际上呈现两个或多个可选择术语的任何转折性词语和/或短语,无论在说明书、权利要求书还是附图中,都应当理解为包括术语的一个、术语的任何一个或全部两个术语的可能性。例如,短语“A 或 B”应当理解为包括“A”或“B”或“A 和 B”的可能性。

[0045] 此外,当公开内容的特征或方面以马库什组的方式描述时,本领域技术人员将认识到,该公开内容由此也以任何单独的成员或马库什组的成员的亚组的方式描述。

[0046] 如本领域技术人员应当理解的,用于任何和所有目的,如在提供书写描述的方面,本文公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何所列范围可以容易地被认为是充分描述并能够使同一范围可以容易地分解为至少两等份、三等份、四等份、五等份、十等份等。作为非限制性实例,本文所讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中间三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员也应当理解的,所有语言比如“高达”、“至少”等包括所叙述的数字并且是指可以随后分解为如上所述的子范围的范围。最后,如本领域技术人员应当理解的,范围包括每个单独的成员。因此,例如,具有 1-3 种取代基的组是指具有 1、2 或 3 中取代基的组。类似地,具有 1-5 种取代基的组指具有 1、2、3、4 或 5 个取代基的组,以此类推。

[0047] 尽管就“包含 (comprising)”各种组分或步骤(解释为意思“包括但不限于”)方面描述各种组合物、方法和设备,但是该组合物、方法和设备也可“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分或步骤、组成”,并且此术语应被理解为限定基本上是封闭的成员组。