

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D163/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01120532.6

[43]公开日 2001年12月26日

[11]公开号 CN 1328098A

[22]申请日 2001.7.19 [21]申请号 01120532.6
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
[72]发明人 赵晓红 王献红 王佛松

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限公司
代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 一种可降解的耐水耐油保护膜的制备方法

[57]摘要

本发明提供一种可降解的耐水、耐油保护膜的制备方法,该方法将二氧化碳共聚物溶解在低毒或无毒的溶剂中配成3-6wt%的溶液,经静置、过滤除去金属氧化物,再将溶液喷涂或浸涂在已成型的淀粉、纸模塑或秸秆压制而成的餐具表面,经过干燥处理制成可降解的耐水、耐油、透明的保护膜,厚度10-20微米,金属离子含量低于1ppm,80℃水或食品油浸泡4小时,无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性,霉菌侵蚀试验为V级。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种可降解的耐水耐油保护膜的制备方法，其特征是采用环氧化物与二氧化碳的二元共聚物，环氧化物可为环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯或环氧环己烷，共聚物的分子量 80,000-200,000，交替结构含量大于 98%，二氧化碳固定率超过 40wt%；采用环氧化物与二氧化碳及酸酐的三元共聚物，环氧化物为环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯或环氧环己烷，酸酐为顺丁烯二酸酐；反丁烯二酸酐；丁二酸酐，三元共聚物的分子量 80,000-200,000，交替结构含量大于 98%，二氧化碳固定率超过 40wt%；

用于餐具保护膜的二氧化碳共聚物的纯化方法：将未经纯化的二氧化碳共聚物溶解在低毒或无毒的溶剂中配成溶液；选用的溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、二氧六环、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯，丁酸甲酯，乙酸丁酯，乙酸辛酯的一种或两种以上混合物；更适合的溶剂为甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、乙酸丁酯的一种或两种以上混合物，两种以上混合溶剂的混合比为 95-98:5-2；95-98:3-1:2-1；将该溶液静置 2-12 小时，随后过滤或离心分离，滤液再静置 2-10 小时后再进行过滤或离心分离，除去残余金属氧化物，使金属离子含量低于 5ppm；

用于餐具保护膜的制备方法：将除去金属氧化物后的二氧化碳共聚物的浓度调节为 3-6wt%，采用喷涂或浸涂的方法直接在餐具表面

形成保护膜，烘干后保护膜厚度 10-20 微米，重量占餐具的 3-8wt%。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于低毒溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、二氧六环的一种或两种以上混合物，两种以上混合溶剂混合比为 95-98:5-2；95-98:3-1:2-1。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于无毒的溶剂为甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、乙酸丁酯的一种或两种以上混合物，两种以上混合溶剂混合比为 95-98:5-2；95-98:3-1:2-1。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于二氧化碳共聚物中的金属离子含量低于 1ppm。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用溶液喷涂的方法制备二氧化碳共聚物保护膜。

6. 权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于采用浸涂的方法制备二氧化碳共聚物保护膜。

说 明 书

一种可降解的耐水耐油保护膜的制备方法

技术领域：本发明属于一种可降解的耐水耐油保护膜的制备方法。

背景技术：以发泡聚苯乙烯为主的一次性餐具（餐盒、碗、盘、杯）尽管价格低廉，但由于存在“双酚类激素效应”和“白色污染”，其使用已经受到很大限制。中国专利 CN1255508A 和 CN1273255A 提出采用淀粉为主要原料制造一次性餐具和食品包装器具，尽管淀粉用量很大，来源也很丰富，但餐具不耐水，也不耐油。中国专利 CN1234802A 提出秸秆为主要原料制备一次性餐具，但颜色较难被接受（土黄色、土白色或土褐色），且需要粘合剂。中国专利 CN1206675A 提出采用纸浆为主要原料制造一次性餐具，但由于其原料以木浆为主，原料上受到很大的限制，且必须采用掺有聚丙烯酸酯的聚偏氯乙烯为防水剂。

美国专利 USP3, 585, 168、USP3, 900, 424 和 USP3, 953, 383 采用烷基锌/含活泼氢化合物为催化剂制备了二氧化碳与环氧化合物的交替共聚物（ $M_n > 20,000$ ）和不同分子量的各种聚氨酯和聚醚。日本公开特许专利 JP02, 575, 199 和 JP02, 142, 824 采用昂贵的卟啉金属络合物为催化体系，但聚合物的分子量偏低（5000 左右）。中国专利申请 ZL89100701.6 和 ZL91109459.8 制备的聚合物纯化困难，同时分子量也有待提高。中国专利申请 CN1257885 提供了高分子量脂肪族聚碳酸

酯的制备方法。中国专利申请号 00136189.9 采用稀土催化剂合成了环氧化物与二氧化碳的共聚物，共聚物的分子量 80,000-200,000，交替结构含量大于 98%，二氧化碳固定率超过 40wt%。该二氧化碳共聚物可溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、二氧六环、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等溶剂中。

以二氧化碳和环氧化合物为原料合成的具有高度交替结构的二氧化碳共聚物，聚脂肪族碳酸酯，由于主链存在酯键，该聚合物不仅可以光降解，还是一种全生物降解塑料。高分子量二氧化碳共聚物的薄膜具有很好的透明性，还有优良的阻隔氧气和水的性能，有望在一次性餐具、可降解的医药和食品包装材料以及复合材料等方面得到广泛的应用。

发明内容：本发明的目的是提供一种可降解的耐水耐油保护膜的制备方法。该保护膜主要由二氧化碳共聚物所组成，具有优良的阻隔氧气的性能。将二氧化碳共聚物溶解在低毒或无毒的溶剂中，配成 3~6wt% 的溶液，喷涂或浸涂在已经成型的淀粉餐具的表面，经过干燥处理除去残余溶剂，制成可降解的耐水、耐油、透明的保护膜。

本发明采用的环氧化物与二氧化碳的二元共聚物为环氧乙烷-二氧化碳；环氧丙烷-二氧化碳；氧化苯乙烯-二氧化碳；环氧环己烷-二氧化碳二元共聚物。共聚物分子量 80,000-200,000，交替结构含量大于 98%，二氧化碳固定率超过 40wt%；采用的三元共聚物是环氧化物—二氧化碳—酸酐聚合物，环氧化物为环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯

或环氧环己烷；酸酐为顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸酐或丁二酸酐。共聚物分子量 80,000-200,000，交替结构含量大于 98%，二氧化碳固定率超过 40wt%。

本发明所采用的溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、二氧六环、甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯，丁酸甲酯，乙酸丁酯，乙酸辛酯的一种或两种以上混合物。最佳溶剂为甲酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、乙酸丁酯的一种或两种以上混合溶剂。两种以上混合溶剂的混合比为 95-98:5-2；95-98:3-1:2-1。

具体工艺过程是将环氧化物与二氧化碳二元共聚物或三元共聚物溶解在低毒或无毒溶剂中配制成 3-6wt% 的溶液；该溶液静置 2-12 小时，随后进行过滤或离心分离，过滤液再静置 2-6 小时，进行过滤或离心分离，除去残余金属氧化物使金属离子含量低于 5.0ppm；金属离子含量低于 5.0ppm 的二氧化碳二元或三元共聚物溶液，采用喷涂或浸涂的方法直接在餐具：淀粉、秸秆或纸浆的容器表面形成 10-20 微米厚的保护膜，共聚物重量占餐具的 8-12wt%，餐具金属离子含量低于 1ppm；80℃ 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

具体实施方式：

实施例 1

交替结构含量大于 98%，数均分子量 87,000，玻璃化转变温度 40.1℃ 的环氧丙烷-二氧化碳二元共聚物 20g 溶解在 400ml 二氯甲烷

中，配成 5wt% 的溶液。静置 10 小时后，过滤除去金属氧化物；滤液再静置 5 小时，过滤后滤液中加入二氯甲烷稀释成 3wt% 溶液。将该溶液室温喷涂在淀粉餐具的表面，烘干后保护膜厚度为 15 微米。金属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 2

交替结构含量大于 98%，数均分子量 123,000，玻璃化转变温度 41.1°C 的环氧丙烷-二氧化碳二元共聚物 20g 溶解在 400ml 乙酸乙酯中配成 5wt% 的溶液，静置 8 小时后，过滤除去金属氧化物；滤液再静置 6 小时，过滤后滤液中加入乙酸乙酯稀释成 3wt% 溶液。将淀粉餐具在上述溶液中进行室温浸涂，烘干后保护膜厚度为 20 微米。金属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 3

交替结构含量大于 98%，数均分子量 196,000，玻璃化转变温度 42.5°C 的环氧丙烷-二氧化碳-丁二酸酐三元共聚物 10g 溶解在 200ml 乙酸丁酯中配成 5wt% 的溶液。静置 10 小时后，过滤除去金属氧化物；滤液再静置 4 小时，过滤后滤液中加入乙酸丁酯稀释成 3.5wt% 溶液。将该溶液室温喷涂在淀粉餐具的表面，烘干后保护膜厚度为 14 微米。金属离子含量低于 1ppm，80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 4

交替结构含量大于 98%，数均分子量 115,000，玻璃化转变温度 40.6°C 的环氧丙烷-二氧化碳-顺丁烯二酸酐三元共聚物 20g 溶解在 400ml 乙酸乙酯/乙酸辛酯混合溶剂，重量比 80:20 配成 5wt% 的溶液。静置 12 小时后，过滤除去金属氧化物；滤液再静置 2 小时，过滤后滤液中加入乙酸乙酯/乙酸辛酯混合溶剂，重量比 80:20 稀释成 3wt% 溶液。将该溶液室温喷涂在秸秆餐具的表面，烘干后保护膜厚度为 10 微米。金属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 5

交替结构含量大于 98%，数均分子量 82,000，玻璃化转变温度 55.2°C 的环氧丙烷-二氧化碳-环氧环己烷三元共聚物 24g 溶解在 400ml 二氯甲烷中，配成 6wt% 的溶液。溶液静置 7 小时后，离心除去金属氧化物；再静置 10 小时，离心后离心液用二氯甲烷稀释成 5wt% 溶液。将该溶液浸涂在淀粉餐具的表面，烘干后保护膜厚度为 20 微米。金属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 6

将实施例 1 中获得的二氧化碳共聚物/二氯甲烷溶液不经稀释浓度 5wt%，喷涂在纸浆餐具的表面，得到 18 微米后的保护膜。金

属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。

实施例 7

将实施例 1 中获得的二氧化碳共聚物/二氯甲烷溶液不经稀释浓度为 5wt%，浸涂在秸秆压制而成餐具的上，得到 17 微米后的保护膜。金属离子含量低于 1ppm。80°C 水、食品油浸泡 4 小时，无渗漏、餐具不变形。冷餐油和乙醇脱色试验为阴性，霉菌侵蚀试验为 V 级。