

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61L 15/28

D01F 8/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00107030.4

[43] 公开日 2001 年 5 月 9 日

[11] 公开号 CN 1294020A

[22] 申请日 2000.3.8 [21] 申请号 00107030.4

[30] 优先权

[32] 1999.3.8 [33] US [31] 09/264,401

[71] 申请人 赫马特罗公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 L·N·玛奇 J·D·米勒二世
M·R·里查德斯 J·G·麦克尔
D·W·卡贝尔
V·A·贝利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

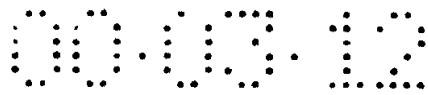
权利要求书 1 页 说明书 42 页 附图页数 7 页

[54] 发明名称 包括淀粉纤维的吸收性、柔韧性的结构

[57] 摘要

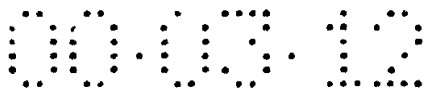
一种包括淀粉纤维的柔韧性吸收结构。在水、增塑剂和其它添加剂存在下,将天然淀粉熔融挤出并纺粘以形成低密度、吸收性柔韧结构。该结构显示与生活消费纸产品如纸毛巾,卫生纸,面纸,餐巾与湿纸巾等所需性能相匹配的性能。

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



权 利 要 求 书

1. 一种吸收性、柔韧性的结构，该结构包括假热塑性淀粉纤维。
2. 权利要求 1 的结构，其中该淀粉纤维具有尺寸约 0.01 分特至约 135 分特。
3. 权利要求 1 的结构，其中该结构具有几何平均干拉伸强度约 10g/cm 至约 1200g/cm，初始几何平均湿拉伸强度为约 2g/cm 至约 400g/cm，几何平均衰变湿拉伸强度为约 0g/cm 至约 20g/cm。
4. 权利要求 1 的结构，其中该结构具有基重 10g/cm² 至 450g/cm²。
5. 权利要求 1 的结构，进一步包括选自山梨(糖)醇、单糖类、双糖类、甘油，聚乙烯醇和聚乙二醇的增塑剂，其中所述的增塑剂占结构总重量的约 5% 重量-70% 重量。
6. 权利要求 1 的结构，进一步包括选自聚酰胺-表氯醇树脂、脲醛树脂、乙醛酸化聚丙烯酰胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯亚胺树脂、Caldas 10 树脂和 CoBond 1000 树脂的交联剂，其中所述的交联剂占结构总重量的约 0.1% 重量-10% 重量。
7. 权利要求 1 的结构，其中该结构具有吸收能力约 1 g_水/g_{干结构} 至约 15 g_水/g_{干结构}。
8. 权利要求 1 的结构，其中该结构具有总柔韧性约 1.0g/cm 至约 75g/cm
9. 一种包括假热塑性淀粉纤维的结构，其中该纤维具有玻璃转化温度 T_g 至少约 -30℃，和该结构具有几何平均衰变湿拉伸强度约 0g/cm 至约 20g/cm，其中所述的纤维具有尺寸约 0.01 分特至约 135 分特。
10. 一种包括一层或几层的吸收性结构，其中至少一层包括假热塑性淀粉纤维，和其中至少一层具有基重约 10g/m² 至 100g/m²，GMDT 范围约 40g/cm 至约 475g/cm，表观密度范围为约 0.04g/cm³ 至 0.12g/cm³，和初始 GMWT 范围为约 2g/cm 至约 200g/cm。



说 明 书

包括淀粉纤维的吸收性、柔韧性的结构

本发明涉及能被挤出成纤维形式的假热塑性淀粉。淀粉可经挤出，然后用熔喷法或纺粘法使其形成纤维状低密度结构。

众所周知，淀粉分子存在两种形式：基本上线性的直链淀粉聚合物和高支化的支链淀粉聚合物。这两种形式的淀粉具有非常不同的性质，这可能是由于不同分子间的羟基易于缔合的结果。直链淀粉的分子结构基本上是具有2-5个比较长支链的线性结构。支链的平均聚合度是约350个单体单元。在主要用适当的溶剂稀释，在某些情况下加热稀释以提供足够的分子运动自由度的条件下，线性直链淀粉链被优先取向成平行的直线排列，使一个链上的羟基与邻近链上的羟基极接近。可以认为邻近直链淀粉分子的直线性便于形成分子间氢键。因此，直链淀粉分子形成剧烈聚集。相反，支链淀粉的分子结构通过1,6- α 键被高度支化。支链的平均聚合度是约25个单体单元。由于高度支化的结构，因此支链淀粉分子不易自由移动，不容易成直线和不易缔合。

人们尝试在塑料工业的标准设备和现有已知技术上加工天然淀粉。由于天然淀粉通常具有粒状的结构，在像热塑性材料一样，将淀粉进行熔融加工前，需要对其“破坏(destructurized)”和/或改性。为了进行破坏，通常在一定压力条件下，将淀粉加热至高于其软化温度和熔融温度。淀粉粒的分子结构发生熔融和无序，从而得到破坏了的淀粉。还可以使用化学试剂和酶催化剂对淀粉进行破坏，氧化或衍生化。改性的淀粉已经被用于生产可生物降解的塑料，其中将改性的淀粉作为添加剂或次要的成分与石油基的或合成的聚合物混合。但是，当加工改性淀粉本身或用常规的热塑性加工技术(如模塑或挤出)将改性的淀粉作为主要成分与其它材料混合时，成品趋于具有高的瑕疵率。此外，人们还发现改性淀粉(单独地或作为混合物的主要成分)的熔融延伸性差；因此，不能成功地用单轴或双轴拉伸加工方法将改性淀粉加工成纤维，膜，泡沫体等等。

先有的生产淀粉纤维的尝试主要涉及湿法纺丝方法。例如，可以从喷丝头挤出淀粉/溶剂胶体悬浮液进入纺丝浴。该方法显著地取决于直链淀粉成线性

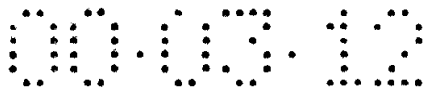
的趋势，和形成强的缔合聚集以提供最终纤维的强度和整体性。容许任何支链淀粉作为杂质，不利于纤维纺丝加工效果和最终产品的强度。由于，众所周知天然淀粉富含支链淀粉，早期的方法包括预处理天然淀粉以得到用于纤维纺丝所希望的富含直链淀粉部分。很清楚，由于大量的淀粉(也就是支链淀粉部分)被丢弃，该方法在工业规模上的生产不经济适宜。在最近的技术发展中，可将通常是高支链淀粉含量的天然淀粉湿纺成纤维。但是，该湿纺纤维是粗糙的，一般纤维直径大于50微米。另外，在该方法中所使用的大量溶剂需要另外的干燥步骤，和排放物的回收和处理步骤。有关湿纺淀粉纤维的一些参考文献包括在1979年2月13日授权给Hernandez等人的美国专利No. 4, 139, 699;在1989年8月1日授权给Eden等人的美国专利No. 4, 853, 168;和在1981年1月6日授权给Hernandez等人的美国专利No. 4, 234, 480。

Buehler等人的美国专利No. 5, 516, 815和No. 5, 316, 578涉及用于从熔融纺丝方法生产淀粉纤维的淀粉组合物。将熔融淀粉组合物从喷丝头挤过，以生产比喷丝头上的模孔直径稍大直径的长丝(即，模头膨胀效应)。接着，通过拉伸设备对长丝进行机械拉伸或热机械拉伸，以降低纤维的直径。Buehler等人的淀粉组合物的主要缺点是没使用能提高淀粉组合物熔融伸长性的高分子聚合物。因此，不能成功地将Buehler等人的淀粉组合物熔融拉细，以生产25微米或更小直径的精细纤维。

在1989年8月8日授权给Sachetto等人的美国专利No. 4, 900, 361;在1992年3月10日授权给Lay等人的美国专利No. 5, 095, 054;在1998年4月7日授权给Bastioli等人的美国专利No. 5, 736, 586;和由Hanna等人申请的1997年3月14日公开的PCT出版物W098/40434中披露了其它的可热塑性加工的淀粉组合物。这些淀粉组合物不含有高分子量聚合物，为了得到所需要的熔体粘度和熔体伸长性，需要高分子量聚合物，高分子量聚合物是生产精细纤维，薄膜或薄壁泡沫的关键性的材料特征。

纤维素纤维网如纸是在现有技术中公知的。当今低密度纤维网被广泛地用于各种产品如卫生纸，纸毛巾，面纸，餐巾与湿纸巾等等。对这些纸产品的大量需求提高了改进这些产品及其生产方法的需要。

与造纸工业有关的几个已知方面要求造纸厂要实现机器和资源的费用与将纸产品送至消费者的总费用之间的平衡。例如，大量的纸产品引起对木质基纤



纤维素纤维的需求增加,由于森林采伐导致树木的快速消耗。

另外,在常规的造纸操作中,为了形成含水纸浆浆料,将木质纤维素纤维纸再浆化、搅打或精炼以得到水合纤维。生产用于手纸、纸巾和尿布的纸产品的方法通常包括制备含水浆料,和然后接着从浆料中除去水,同时重新整理其中的纤维以形成纸幅。接着脱水,将纸幅加工成干燥的卷或片形并渐渐地转换成消费包装。必须使用各种类型的机器以协助脱水工艺和转换操作,这首先需要有效投资。

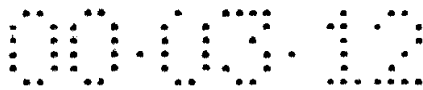
另外,常规的造纸操作包括为了得到特殊的最终产品性能,往纸浆中加入添加剂。例如,在纸的生产中经常使用添加剂如强度树脂,脱粘表面活性剂,软化剂,颜料,晶体,合成的微球体,阻燃剂,染料,香料等等。由于不被保留的部分添加剂不仅使经济受损失而且如果它变成工厂废液还会产生严重的环境污染,所以对生产者存在的难题是在造纸工艺刚结束时,这些添加剂的有效保留。还可以将添加剂加入到纸幅中,接着通过涂敷或渗透工艺(现有技术中常规已知技术)脱水。这些方法通常需要消耗过量的热能以在涂敷后再干燥纸。此外,在某些情况下,涂敷体系需要溶剂,这提高了投资费用并且需要回收可挥发材料以满足管理的要求。

在造纸中已经可以使用除了纤维素外的各种天然纤维以及合成纤维。但是,由于费用高,粘性差,化学不相容性,和在造纸体系处理困难,这些替代品不能提供市场上可接受的纤维素的代用品。在造纸工艺的各方面,淀粉纤维已被推荐作为纤维素的代用品,但是商业上打算使用这种纤维已经失败了。结果,仍然几乎唯一的从木质基纤维素各成分生产纸制品。

淀粉是具有类纤维素结构的植物碳水化合物。其中纤维素是通过(1,4)- β 键连接的D-葡聚糖单体的聚合物,淀粉是主要通过(1,4)- α 键连接的D-葡萄糖单元的聚合物。由于淀粉源自农产品,所以淀粉便宜并且丰富。当在造纸工艺的各方面加入淀粉时,企图在商业造纸工艺中使用淀粉纤维作为纤维素纤维的替代品已经失败了。

因此,需要从天然淀粉中得到廉价的和可熔融加工的组合物。在加工操作中,这类可熔融加工淀粉组合物不应需要蒸发大量溶剂或产生大量废物。此外,这类淀粉组合物应具有适用于常规塑料加工设备的熔体流变性。

还需要用于单轴和双轴拉伸加工方法的淀粉组合物能生产纤维,膜,片,



泡沫, 成形制品等等, 并且经济效益好和效率高。特别是, 淀粉组合物具有适于在熔融相以基本上连续的方式(即无过量的熔体破坏或其它瑕疵)进行单轴和双轴拉伸加工的熔体流变性。

此外, 需要对包括淀粉纤维的低密度柔韧性结构挤出或纤维纺丝技术。特别是, 包括淀粉纤维的低密度柔韧性结构, 其中该结构相对于纤维素浆料纤维结构等等, 具有改进的拉伸强度, 柔软性和吸收性, 同时保持可生物降解性和可冲洗性。

本发明提供一种包括淀粉纤维的吸收性、柔韧性结构。在水、增塑剂和其它添加剂存在下, 将天然淀粉熔融挤出并纺成纤维以形成具有表观密度从 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$, 和基重从 $10\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $450\text{g}/\text{cm}^3$ 的吸收性柔韧结构。

形成结构的淀粉纤维可以具有尺寸从约 0.01 分特至约 135 分特。在优选的实施方案中, 纤维具有尺寸从约 0.02 分特至约 30 分特, 和最优选尺寸从约 0.02 分特至约 5 分特。此外, 本发明的形成结构的纤维可以具有玻璃转化温度(Tg)从约 -30°C 至约 150°C , 更优选 -30°C 至约 100°C , 最优选从 -30°C 至约 25°C 。

本发明柔韧性结构的具体物理性能包括干拉伸强度和湿拉伸强度。以几何平均数拉伸强度测得结构的干拉伸强度从约 $10\text{g}/\text{cm}$ 至约 $1200\text{g}/\text{cm}$, 更优选可为约 $30\text{g}/\text{cm}$ 至约 $600\text{g}/\text{cm}$, 和最优选从约 $40\text{g}/\text{cm}$ 至约 $475\text{g}/\text{cm}$ 。也以几何平均数拉伸强度测得结构的湿拉伸强度从约 $2\text{g}/\text{cm}$ 至约 $400\text{g}/\text{cm}$, 更优选可为约 $2\text{g}/\text{cm}$ 至约 $200\text{g}/\text{cm}$ 。

下列说明书, 权利要求书和附图将利于更好了解本发明的这些特点和其它特点、目的和优点。

图 1a 说明用于生产淀粉纤维的转矩流变仪装置。

图 1b 说明在图 1a 所说明的转矩流变仪装置的样品桶内配置的与驱动单元相连的双螺杆单元。

图 1c 说明具有用于生产本发明精细淀粉纤维的熔喷模头的转矩流变仪装置。

图 2a 说明通风双螺杆挤出机装置。

图 2b 说明在图 2a 中所画的用于挤出装置的螺杆和混合单元的配置。

图 3a 说明无通风双螺杆挤出机装置。

图 3b 说明在图 3a 中所画的用于挤出装置的螺杆和混合单元的配置。

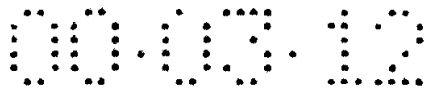


图4 说明用于假热塑性淀粉熔融纤维纺丝的喷丝板和拉伸装置。

图5 说明用于测定淀粉纤维结构吸收能力的样品架和罩子。

图6 说明用于在图5中所说明的样品架和罩子(cover)的框架横截面。

图7a 以200微米比例表示的本发明的精细淀粉纤维的扫描电镜图。

图7b 以20微米比例表示的本发明的精细淀粉纤维的扫描电镜图

在本发明中所用下列术语的意思如下:

假热塑性组合物意为通过升高温度使之软化至成为可流动态的材料,在该条件下,可按照需要成形。在同时加热和加压下可以形成假热塑性材料。假热塑性组合物不同于热塑性组合物之处在于,假热塑性组合物软化和熔化是由软化剂和溶剂的存在引起的,不能由任何温度和压力使之形成成形所需的塑性或可流动性,这是由于假热塑性材料不能如此熔融。通过 Zeleznak and Hoseny 的“Cereal Chemistry”, Vol, 64, No. 2, PP. 121-124, 1987 中所述的差示扫描量热法测量水含量对淀粉的玻璃转化温度和熔融温度的影响。

假热塑性熔体是可流动态的假热塑性材料。

玻璃转化温度 Tg 是材料从粘性或橡胶态变成硬的和较脆态的温度。

基重是单位面积(平方米)样品的重量(克),以 g/m^2 计。

厚度(Caliper)是按照如下所述测得的微观的样品厚度。

表观密度是基重除以厚度(用准确的单位换算)。表观密度的单位是克/立方厘米(g/cm^3)。

纵向(定为 MD)是平行于淀粉纤维结构的流动方向通过生产设备的方向。

横向(定为 CD)是在淀粉纤维结构的相同平面上垂直于纵向的方向。

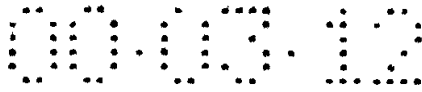
几何平均干拉伸强度(GMDT)是纵向和横向干拉伸强度(g/cm)之积的平方根。GMDT 以 g/cm 计。

几何平均湿拉伸强度(GMWT)是纵向和横向干拉伸强度(g/cm)之积的平方根。GMWT 以 g/cm 计。

结构是形成物质或物体的一种或几种单元的排列。

吸收能力是通过各种方法包括毛细管法、渗透法、溶剂或化学作用,材料吸收流体并保留该流体的能力。

柔韧性是指在一定负荷下变形而不断裂,并且自身回复或不回复到其先前形状的能力。



纤维是具有与两个垂直的轴相比非常长的主轴，并且具有纵横比至少4/1，优选10/1的细物品。

分特，(dtex)以g/10,000m表示的测量纤维的单位。

可冲洗性是通过几何平均变坏湿拉伸强度(GMWT)(如下所定义的)测得的。可冲洗结构具有几何平均变坏湿拉伸强度至少约20 g/cm和更优选至少约10 g/cm。

术语“结合水”是指在使淀粉与其它成分混合制备本发明组合物前，在淀粉中发现的天然存在的水。术语“自由水”是指在制备本发明组合物的过程中加入的水。本领域的普通技术人员知道一旦将各组分混合在组合物中，就不能再区分出水的来源。

在本发明中所用的所有的百分含量，比和比例是指组合物的重量百分含量，除非有另外的具体说明。

本说明书包括详细说明如下(1)本发明所用示范性材料，(2)生产本发明产品的示范性加工方法，(3)本发明材料的性能，和(4)测定本发明产品性能的分析程序。

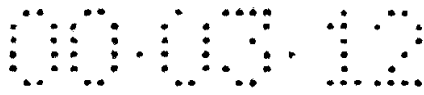
(1) 示范性材料

将用于本发明的淀粉组合物与水、增塑剂和其它添加剂混合，并熔融挤出为纤维。用标准的熔喷或纺粘技术生产淀粉纤维结构。该类结构可以有吸附性和柔韧性。可以将这些结构用作纸产品如，纸毛巾，餐巾，卫生纸，面纸，各种垫与湿纸巾的替代品。其它用途包括但不限于吸油剂，种子载体，用于混凝土的填料，压板和其它建筑材料，用于室内植物的控制水释放时间的助剂，和薄膜。

如上所述，本发明的淀粉纤维可用于形成纤维状结构，还可用于形成吸收性材料。含有本发明淀粉纤维的吸收性结构/纤维状材料可具有痕量至100%淀粉纤维，或淀粉纤维与其它适用的纤维的混合物。另外适用于混合物的纤维包括纤维素纤维，合成纤维和它们的混合物。

淀粉聚合物包括所有天然(未改性的)淀粉，物理改性的淀粉，化学改性的淀粉，生物改性的淀粉或它们的混合物。

通常天然存在的淀粉是D-葡萄糖单元的线性直链淀粉和支化的支链淀粉聚合物的混合物。直链淀粉基本上是通过(1,4)- α -D键结合了的D-葡萄糖单



元的线性聚合物。支链淀粉是在支化点上通过(1, 4)- α -D键和(1, 6)- α -D键结合的D-葡萄糖单元的高枝化的聚合物。天然存在的淀粉通常含有相对高含量的支链淀粉，例如玉米淀粉(64-80%支链淀粉)，含蜡玉米(93-100%支链淀粉)，米(83-84%支链淀粉)，土豆(约78%支链淀粉)，和小麦(73-83%支链淀粉)。尽管在本发明中可以用所有的淀粉，但是本发明最常使用源自农产品的具有高支链淀粉的天然淀粉，农产品的资源丰富，容易补给并且便宜。

可适用的天然淀粉包括但不限于玉米淀粉，土豆淀粉，蕃薯淀粉，小麦淀粉，西谷叶纤维淀粉，木薯淀粉，米淀粉，大豆淀粉，木薯淀粉，羊齿草淀粉(bracken)，藕淀粉，含蜡玉米淀粉，高支链淀粉玉米淀粉，和市售直链淀粉粉。特别优选的淀粉聚合物是天然淀粉，玉米淀粉和小麦淀粉，这是由于它们的经济且易得。

可以通过改变尺寸结构形成物理改性的淀粉。淀粉的物理改性可以是分子内改性或分子间改性的物理改性。分子内改性包括降低分子量和/或分子量分布，改变聚合物链构相等。分子间改性包括熔融和/或无序化淀粉分子，降低结晶度、晶体尺寸和颗粒尺寸等等。可以通过输入能量(如热能，机械能，热机械能，电磁能，超声波能等等)，压力，水分，分离及其结合完成这些物理改性。物理改性的淀粉包括 α -淀粉，分离的淀粉，湿处理的淀粉和热处理的淀粉。

淀粉的化学改性一般包括酸或碱的水解和氧化断链以降低分子量和分子量分布。适用于淀粉化学改性的化合物包括有机酸如柠檬酸，乙酸，乙醇酸，和己二酸；无机酸如盐酸，硫酸，硝酸，磷酸，硼酸，和偏多元酸盐例如 KH_2PO_4 ， NaHSO_4 ；Ia族和IIa族的金属氢氧化物如氢氧化钠，氢氧化钾；铵；氧化剂如过氧化氢，过氧化苯酰，过硫酸铵，高锰酸钾(potassium permagnate)，碳酸氢钠，次氯酸盐等等；和它们的混合物。本发明优选的化学试剂包括过硫酸铵，硫酸，盐酸及其混合物。

还可以通过淀粉的OH基与烯化氧类，和其它的醚-，酯-，氨基甲酸乙酯-，氨基甲酸酯或异氰酸酯-形成物质来形成化学改性的淀粉。优选化学改性淀粉是羟烷基淀粉，乙酰基淀粉或氨基甲酸酯淀粉或其混合物。化学改性淀粉的取代度是0.05-3.0，优选0.05-0.2。

淀粉的生物改性包括碳水化合物键的细菌分解或用酶如淀粉酶，支链淀粉

酶等等进行酶水解。

淀粉通常具有结合水的含量约为淀粉重量的 5%-16%。特别优选水的含量约为淀粉重量的 8%-12%。淀粉中直链淀粉的含量一般为淀粉重量的 0-约 80%，优选约 20%-约 35%。

天然的、未改性的淀粉通常具有非常高的平均分子量和宽的分子量分布，例如天然的玉米淀粉具有平均分子量约 60,000,000 和分子量分布大于 1000。通过链断裂(氧化反应或酶催化)，水解(酸或碱性催化)，物理/化学降解作用(例如通过向加工设备中输入热机械能)，或它们的结合，可将本发明淀粉的平均分子降低至所需要的范围。这些反应还可降低淀粉的分子量分布至小于约 600，优选小于约 300。热机械方法和氧化反应方法提供另外的优点在于能在熔融纺丝加工中就地实施热机械方法和氧化反应方法。

在一个实施方案中，在酸(如盐酸或硫酸)存在下水解天然淀粉，以降低分子量或分子量分布。在另一个实施方案中，可以往熔融的可纺丝的淀粉组合物中加入断链剂，使得基本上在淀粉与其它成分混合的同时发生断链反应。适合本发明的非限制性的氧化断链剂的例子包括过硫酸铵，过氧化氢，次氯酸盐，高锰酸钾和它们的混合物。通常，加入有效量的断链剂以使淀粉的平均分子量降低至所需要的范围。例如，对于单轴或双轴熔融拉细加工方法，淀粉应该具有重均分子量从约 1,000 至约 2,000,000，优选从约 1,500 至约 800,000，更优选从约 2,000 至约 500,000。具有在上述分子量范围的改性淀粉的组合物有适合的熔融剪切粘度，因此改进了可熔融加工性。改进了可熔融加工性可明显减少工艺的中断(例如减少断裂，闪光效应，疵点，意外停机)并且产品的表面外观和强度较好。

本发明组合物通常包括约 20%-约 99.99%重量，优选约 30%-约 95%重量，更优选约 50%-约 85%重量的未改性和/或改性的淀粉。在组合物中淀粉的重量包括淀粉和它的天然结合水。公知的是，作为极性溶剂或增塑剂而加入的另外的自由水，并不包括在淀粉的重量中。

高分子量聚合物(下文称“高聚物”)也基本上与本发明所用的淀粉相容。所使用的聚合物分子量应该足够高以实现与淀粉分子的缠结和/或缔合。优选高聚物具有基本上线性的链结构。尽管具有短的(C1-C3)支链的线性链或具有 1 至 3 个长支链的支化链也适用于本发明。本发明所用的术语“基本上相容”

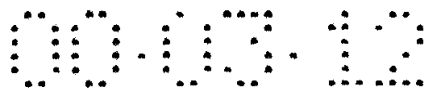
是指当将温度加热至高于组合物的软化温度和/或熔融温度时，高聚物能与淀粉形成基本上均匀的混合物(即用肉眼观察组合物，组合物呈现透明或半透明)。

用希尔德布兰德(Hildebrand)溶解度参数(δ)评估淀粉和聚合物之间的相容性。通常，当溶解度参数近似时，两种材料之间可能基本上相容。众所周知，具有 $\delta_{\text{水}}$ 值为 $48.0\text{MPa}^{1/2}$ 的水是最常用溶剂，这可能是由于水具有强的氢键。通常淀粉的 $\delta_{\text{淀粉}}$ 值与纤维素的 $\delta_{\text{纤维素}}$ 值(约 $34.4\text{MPa}^{1/2}$)近似。

不受理论约束，可以认为，为了形成基本上相容的混合物，优选本发明所适用的聚合物与淀粉分子在分子级上相互作用。相互作用范围从强度，化学型相互作用(如聚合物和淀粉之间的氢键)至聚合物和淀粉之间仅仅是物理缠结。优选本发明所用的聚合物是高分子量、基本上线性分子链的聚合物。由于在单个分子内支链近似，因此支链淀粉分子的高支化结构有利于支链的分子内相互作用。因此，可以认为支链淀粉分子与其它淀粉分子(特别是其它支链淀粉分子)之间的缠结/相互作用差或无效。与淀粉的相容性使适用的聚合物能够与支化的支链淀粉分子均匀混合和化学相互作用和/或物理缠结，通过聚合物使支链淀粉分子与另一个支链淀粉分子连接。高分子量聚合物使它能够同时与几个淀粉分子相互作用和/或物理缠结。也就是，高聚物对于淀粉分子起分子连接的作用。对于高支链淀粉含量的淀粉，高聚物的连接作用特别重要。淀粉和聚合物之间的缠结和/或连接提高了淀粉组合物的熔融伸长率，使组合物适于拉伸加工。在另一实验方案中，组合物可被单轴熔融拉细至非常高的拉伸比(大于1000)。

为了有效地与淀粉分子形成缠结和/或缔合，本发明所适用的高聚物应该具有重均分子量至少为500,000。通常聚合物的重均分子量的范围从约500,000至约25,000,000，优选从约800,000至约22,000,000，更优选从约1,000,000至约20,000,000，最优选从约2,000,000至约15,000,000。优选高分子量聚合物是由于高分子量聚合物能同时与几个淀粉分子相互作用，因此提高了拉伸熔体粘度并降低了熔体破裂。

适合的高聚物具有这样的 $\delta_{\text{聚合物}}$ ： $\delta_{\text{淀粉}}$ 和 $\delta_{\text{聚合物}}$ 之间的差小于约 $10\text{MPa}^{1/2}$ ，优选小于约 $5\text{Pa}^{1/2}$ ，和更优选小于约 $3\text{Pa}^{1/2}$ 。适合的高聚物的非限制性的例子包括聚丙烯酰胺及其衍生物，如羧基改性的聚丙烯酰胺；丙烯酸聚合物和共聚物包括聚



丙烯酸，聚甲基丙烯酸和它们的不完全的酯；乙烯基聚合物包括聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯-乙酸乙烯酯，聚乙烯亚胺等；聚氧化亚烷基如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚环氧乙丙烷，及其混合物。由选自任何一种上述所提到聚合物的单体的混合物制成的共聚物也适用于本发明。其它高聚物的例子包括水可溶的多糖类如海藻酸(盐)，角叉菜，果胶及其衍生物，壳多糖及其衍生物等等；树胶如古尔胶，黄胶(xanthum gum)，琼脂，阿拉伯树胶，刺梧桐树胶，黄耆胶，刺槐豆胶等树胶；水可溶的纤维素衍生物如烷基纤维素，羟烷基纤维素，羧甲基纤维素等等；和它们的混合物。

某些聚合物(例如聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸)通常不能得到高分子量范围(即 500,000 或更高)。可以加入少量的交联剂以增加本发明所适用的高分子量支化的聚合物。

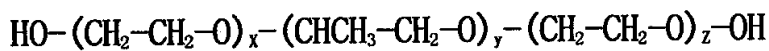
往本发明的组合物中加入有效量的高聚物以在纺丝工艺中明显地减少熔体破裂和毛细管破裂，使得可熔体纺基本上连续的具有相对恒定直径的纤维。在组合物中，通常这些聚合物存在的量是从约 0.01%-约 10%重量，更优选从 0.03%-约 1%重量，最优选从 0.05%-约 0.5%重量。令人惊讶地发现，较低浓度的这些聚合物能极大地改进淀粉组合物的熔体拉伸性。

淀粉组合物可选择性地包括添加剂以提高熔体流动性和可熔融加工性，特别是在可熔融加工的条件下，提高组合物的拉伸性。添加剂可以起增塑剂和/或稀释剂的作用以降低淀粉组合物的熔体剪切粘度。往本发明的组合物中加入有效量的高聚物增塑剂以提高流动性，因此可熔融加工。增塑剂还可改进最终产品的柔韧性，可以认为是由于增塑剂降低了组合物的玻璃转化温度。应该优选与本发明聚合物的成分基本上相容的增塑剂，所以增塑剂可以有效地改进组合物的性能。本发明所用的术语“基本上相容”是指当将温度加热至高于组合物的软化温度和/或熔融温度时，增塑剂能与淀粉形成基本上均匀的混合物，即用肉眼观察，组合物呈现透明或半透明。

为了降低淀粉纤维的玻璃转化温度从而提高纤维的柔韧性，通常将增塑剂加入到淀粉组合物中。此外，在增塑剂存在下，降低熔融粘度便于熔融挤出工艺。优选增塑剂是具有至少一个羟基，优选多羟基的有机化合物。不受理论约束，可以认为，通过与淀粉基质材料形成氢键，增塑剂的羟基可以提高相容性。

所用羟基增塑剂的非限制性例子包括糖类如葡萄糖, 蔗糖, 果糖, 棉子糖, 麦芽糖醇, 半乳糖, 木糖, 麦芽糖, 乳糖, 甘露糖, 赤藓糖, 甘油, 和季戊四醇; 糖醇类如赤藓醇, 木糖醇, 麦芽糖醇, 甘露糖醇, 山梨(糖)醇; 多醇类如乙二醇, 丙二醇, 二丙二醇, 丁二醇, 己三醇等等, 和它们的聚合物; 和它们的混合物。

本发明还可使用的羟基增塑剂是 poloxomers (聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物) 和 poloxamines (乙二胺的聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物)。可适用的“poloxomers”包括具有下列结构的聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物:



其中 X 的值从约 2-约 40, y 的值从约 10-约 50, 和 Z 的值是从约 2-约 40, 和优选 X 和 Z 具有相同的值。这些共聚物是以 Pluronic® 从 BASF Corp., Parsippany, NJ 购得的。适合的 poloxamers 和 poloxamines 是以 Synperonic® 从 ICI Chemicals, Wilmington, DE, 或以 Tetronic® 从 BASF Corp., Parsippany, NJ 购得的。

本发明还可适用的无羟基增塑剂是其它的不具有羟基而能形成氢键的有机化合物, 包括脲和脲衍生物; 糖醇如脱水山梨糖醇的酐; 动物蛋白如动物胶; 植物蛋白如向日葵蛋白, 大豆蛋白, 棉子蛋白; 和它们的混合物。所有的增塑剂可以单独使用, 或以混合物使用。

通常, 淀粉组合物中羟基增塑剂占从约 5%-约 70% 重量, 更优选从约 15%-约 60% 重量, 最优选从约 30%-约 40% 重量。通常, 淀粉组合物中无羟基增塑剂占从约 0.1%-约 70% 重量, 更优选从约 5%-约 65% 重量, 最优选从约 20%-约 60% 重量。

在一个实施方案中, 使用羟基增塑剂和无羟基增塑剂的混合物, 其中羟基增塑剂是糖类如蔗糖, 果糖, 和山梨糖醇; 和无羟基增塑剂是脲和脲衍生物。在本发明的淀粉组合物中, 脲和脲衍生物具有强的结晶趋向, 也就是, 甚至在快速冷却的条件下发生脲和脲衍生物的结晶作用, 快速冷却条件如熔喷, 纺粘, 熔体挤出, 湿纺等等。因此, 脲和脲衍生物可用作对本发明淀粉组合物改性和控制固化速率的固化剂。在优选的方案中, 往淀粉/聚合物组合物中加入有效量的蔗糖和脲的混合物, 以得到所需要的可熔融加工性和冷却速率。

可以在本发明的淀粉组合物中加入稀释剂以调节淀粉组合物的熔融剪切粘



度和提高淀粉组合物的可熔体纺丝性。通常，随着稀释剂含量的增加熔融剪切粘度呈非线性降低。一般在整个组合物中加入稀释剂的量是从约 5%—约 40%重量，优选从约 7%—约 30%重量，更优选从约 10%—约 20%重量。

本发明所适用的稀释剂是极性溶剂，它具有溶解度参数 δ 值范围从约 19—约 48MPa^{1/2}，优选从约 24—约 48MPa^{1/2}，和更优选从约 28—约 48MPa^{1/2}。非限制性的例子包括水，C1-C18 线性或支链的醇，DMSO(二甲基亚砷)，甲酰胺和衍生物如 N-甲基甲酰胺，N-乙基甲酰胺，乙酰胺和衍生物如甲基乙酰胺，Cellosolv®(乙二醇烷基醚)和衍生物如丁基 Cellosolv®，苜基 Cellosolv®，Cellosolv®乙酸酯(所有的 Cellosolv®及其衍生物可从 J. T. Baker, Phillipsburg, NJ 购得)，肼，和氨。通过体积平均各个溶剂的 δ 值测定溶剂混合物的 δ 值也是公知的。因此，具有 δ 值在上述确定范围(从约 19—约 48MPa^{1/2})内的混合溶剂也适用于本发明。例如，具有组成 90/10 v/v 的 DMSO/水的混合溶剂 δ 值为约 28.5；这种混合溶剂体系适用于本发明。

已发现能形成氢键的极性溶剂更能有效地降低组合物的熔融粘度。照这样，较少量的极性溶剂足以将粘度调节至熔体纺丝所需要的范围。使用较少量的极性溶剂的另外的优点是，在熔融加工步骤期间或之后的步骤中减少了对蒸发步骤的需要，其结果有利于生产费用降低，如较低的能量损耗费用和较低的溶剂回收费用，以及符合环境/管理限制所需费用较低。

淀粉组合物还可以选择性地包括液体或可挥发性的加工助剂，加工助剂主要起熔融组合物的粘度改性剂的作用。加工助剂基本上在熔融加工阶段是可被蒸发的或被去掉的，使其在最终产品中只有残余/痕量保留。因此，加工助剂对最终产品的强度，模量，或其它性能没有负面的影响。上述所公开的极性溶剂还可以起可挥发加工助剂的作用。其它非限制性的例子包括碳酸盐如碳酸氢钠。

可以选择性地往可纺丝的淀粉组合物中加入其它配料以改进可加工性和/或改进最终产品的物理性能如弹性，拉伸强度和模量。非限制性的例子包括交联剂，乳化剂，表面活性剂，润滑剂，其它加工助剂，荧光增白剂，抗氧剂，阻燃剂，染料，颜料，填料，蛋白及其碱性盐，可生物降解的合成聚合物，蜡，低熔融的合成热塑性聚合物，增粘树脂，增量剂，湿强度树脂和它们的混合物。在组合物中这些选择性配料的含量可以是从约 0.1%—约 70%。



可生物降解的合成聚合物的例子包括聚己酸内酯；多羟基链烷酸酯包括多羟基丁酸酯，和多羟基戊酸酯；聚交酯；和它们的混合物。

通常在淀粉组合物中可以包含其它添加剂作为加工助剂以改进挤出纤维的物理性能如弹性，干拉伸强度和湿拉伸强度。通常基于非挥发性基料的重量，添加剂的存在量从0.1%-70%重量。优选添加剂是脲和脲衍生物，交联剂，乳化剂，表面活性剂，润滑剂，蛋白及其碱性盐，可生物降解的合成聚合物，蜡，低熔融的合成热塑性聚合物，增粘树脂，增量剂，湿强度树脂和它们的混合物。优选可生物降解的合成聚合物的例子包括聚己酸内酯；多羟基链烷酸酯包括多羟基丁酸酯，和多羟基戊酸酯；聚交酯；和它们的混合物。其它优选的添加剂和相关性能的添加剂包括荧光增白剂，抗氧剂，阻燃剂，染料，颜料，填料。对于本发明优选添加剂是脲，其含量20%-约60%重量。

本发明适用的增量剂的包括胶质，植物蛋白如向日葵蛋白，大豆蛋白，棉子蛋白；和水溶性多糖如海藻酸(盐)，角叉菜，瓜胶，琼脂，阿拉伯树胶和相关的胶，果胶；水溶性纤维素衍生物如烷基纤维素，羟烷基纤维素，羧甲基纤维素等等。还可以使用水溶性合成聚合物如聚丙烯酸，聚丙烯酸酯，聚乙酸乙烯酯，聚乙烯醇，聚乙烯基吡咯烷酮等等。

可以进一步加入润滑剂化合物以在本发明的生产加工过程中改进所用淀粉材料的流动性。润滑剂组合物可以包括动物或植物脂肪，优选氢化的动物或植物脂肪，特别是那些在室温下是固体的动物或植物脂肪。另外的润滑剂材料包括单甘油酯类和二甘油酯类，和磷脂，特别是卵磷脂。本发明优选的润滑剂化合物包括单甘油酯类和单硬酯酸甘油酯。

另外的添加剂包括无机填料如镁、铝、硅、和钛的氧化物可以作为廉价的填料或加工助剂加入。另外可以使用包括碱金属盐，碱土金属盐，磷酸盐等等的无机盐作加工助剂。

根据所预期的产品的最终特殊用途加入所需要的其它添加剂。例如，在一些产品如卫生纸，一次性抹布，面巾纸和其它类似的产品中，湿强度是属于所需要的。因此，经常需要将本领域公知的作为“湿强度”树脂的交联剂加入到淀粉聚合物中。

可以在 TAPPI monograph series No. 29, Wet Strength in Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New

York, 1965) 中发现关于在造纸领域实用的湿强度树脂类型的主要研究报告。通常最有用的湿强树脂是阳离子性的。已经发现聚酰胺-表氯醇树脂是最有用的阳离子聚酰胺-表氯醇湿强树脂。在 1972 年 10 月 24 日授权与 Keim 的美国专利 No. 3, 700, 623 和 1973 年 11 月 13 日授权与 Keim 的美国专利 No. 3, 772, 076 中描述了这类适合的树脂的类型, 在此引入这两篇专利作为参考。可从 Hercules, Inc. of Wilmington, Delaware 买到所用聚酰胺-表氯醇树脂, 该公司以商标 Kymene® 销售这类树脂。

还发现乙醛酸聚丙烯酰胺树脂可用作湿强度树脂。在 1971 年 1 月 19 日授权与 Coscia 等的美国专利 No. 3, 556, 932 和 1971 年 1 月 19 日授权与 Williams 等的美国专利 No. 3, 556, 933 中描述了这些树脂, 在此引入这两篇专利作为参考。可从 Cytec Co. of Stamford, CT 买到乙醛酸聚丙烯酰胺树脂, 该公司以商标 Parex®631 NC 销售这类树脂。

人们发现, 当使用交联剂如 Parex® 时, 在酸性条件下将其加入到本发明的淀粉组合物中。组合物为水不可溶的。也就是, 用下文所述的实验方法测得组合物在水中的溶解度小于 30%, 优选小于 20%, 更优选小于 10%, 最优选小于 5%。从该类组合物制成的产品如纤维和膜也是水不可溶的。

在本发明中有用的另外的水可溶性的阳离子树脂是脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂。这些多官能团树脂中更常用的官能团是含有氮的基团如氨基和连接到氮上的羟甲基。还发现在本发明中可以使用聚哌嗪 (polyethylenimine) 型树脂。此外, 可以在本发明中使用临时湿强度树脂如 Caldas®10 (由 Japan Carlit 生产) 和 CoBond®1000 (由 National Starch and Chemical Company 生产)。

对于本发明, 往组合物中加入的适用交联剂的量是从约 0.1%-约 10% 重量, 更优选从约 0.1%-约 3% 重量。

淀粉组合物的流变性

对于选择合适的材料和生产设备/工艺来讲, 淀粉组合物的流变性相当重要。组合物的流变性归因于许多因素, 包括所用各聚合物成分的类型和量, 各成分的分子量和分子量分布, 添加剂 (例如增塑剂, 加工助剂) 的量和类型, 工艺条件如温度, 压力, 形变速度, 和相对湿度, 和非牛顿材料的情况, 形变函数 (例如时间或形变时间函数关系曲线)。

本发明的淀粉组合物具有高的固含量 (即浓度高于临界浓度 C'), 使之形成



动态的或波动的缠结网，其中淀粉分子和高聚物分子暂时地缔合和不缔合。缔合可以是物理缠结形式的缔合，范德华力，或化学相互作用如氢键。具有缠结网结构的淀粉组合物呈现典型的非牛顿流体的熔体流动性。

本发明的淀粉组合物可以呈现应变硬化性，也就是拉伸粘度随应变或形变增加而增加。通常，牛顿流体在应力和/或力与应变之间呈现线性关系。也就是在牛顿流体中没有应变硬化性。另一方面，在较高应变(即应变硬化性)下，非牛顿流体力加大，而在较低应变(即类牛顿流体)下，显示线性关系的力-应变。

在非牛顿流体中流体单元所经过的应变取决于它的动力学函数，也就是，

$$\epsilon = \int_0^t \dot{\epsilon}_0(t') dt'$$

时间或相应的应变叫作亨基应变变量(ϵ_H)。对于理想的均匀单轴伸长，每个流体单元所经过的应变速率等于所施加应力赋予的形变，如通过仪器，设备或工艺所施加的外部应力。在这种理想情况下，亨基应变变量直接与样品变形/伸长有关

$$\epsilon_H = \ln(L/L_0)$$

在牛顿流体中，能最经常观察到响应所施加应力的这类理想的应变。

经常用 Trouton 比(Tr)表示拉伸流动性。被定义为拉伸粘度(η_e)和剪切粘度(η_s)之间的比，

$$Tr = \eta_e(\dot{\epsilon}_0, t) / \eta_s$$

其中拉伸粘度 η_e 取决于形变速度($\dot{\epsilon}_0$)和时间(t)。对于牛顿流体，单轴拉伸 Trouton 比具有恒定值3。对于非牛顿流体，拉伸粘度取决于形变速度($\dot{\epsilon}_0$)和时间(t)。

剪切粘度(η_s)与用标准的聚合物加工技术淀粉组合物的可熔融加工性有关，标准的聚合物加工技术如挤出，吹塑，压缩模塑，注塑等等。在本发明的熔融拉细加工方法中，使用按照下文公开的测试方法测量的淀粉组合物具有剪切粘度小于约 30Pa·s，优选从约 0.1 Pa·s 至约 10 Pa·s，更优选从 1 Pa·s 至 8Pa·s。本发明的某些淀粉组合物可以具有低熔融粘度，通常用于粘性流体的



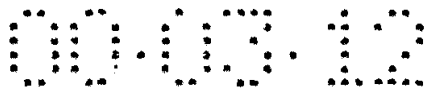
传统聚合物加工设备(如装有计量泵和喷丝头的静态混合器)能使它们混合, 输送或其它的加工。通过使用一定量的增塑剂和/或溶剂, 改进淀粉的分子量和分子量分布, 高聚物的分子量, 可以有效地改进淀粉组合物的剪切粘度。还发现降低淀粉的平均分子量是降低组合物剪切粘度的有效途径。

在传统的热塑性加工如注塑和挤出方法中, 众所周知熔融剪切粘度是用于评价材料的可熔融加工性的材料性能。对于常规热塑性的纤维纺丝如聚烯烃, 聚酰胺和聚酯来讲, 这些常用热塑性材料及其混合物的剪切粘度和拉伸粘度之间极相关。也就是, 即使可纺性主要是由熔融拉伸粘度控制的性能, 也可以主要地用熔融剪切粘度测量材料的可纺性。这种十分强的相关性使纤维工业能依赖于熔融剪切粘度选择和配制可熔体纺丝的材料。熔融拉伸粘度极少用作工业筛选的手段。

由此人们惊奇地发现, 本发明的淀粉组合物不具有这种剪切粘度和拉伸粘度之间的相关性。特别是当往淀粉组合物中加入按照本发明选择的高聚物时, 组合物的剪切粘度仍然相对地没有变化, 甚至稍稍降低。按照常规的思维, 这种淀粉组合物应该显示降低的可熔体纺丝性, 并且不适用于熔融拉伸工艺。但是, 令人惊奇地发现, 甚至当加入少量高聚物时, 本发明的淀粉组合物显示拉伸粘度显著提高。因此, 本发明的淀粉组合物具有增强的可熔融拉伸性, 并且适用于熔融拉伸工艺如吹塑, 纺粘, 吹塑薄膜, 泡沫模塑等。

拉伸粘度或伸长粘度(η_e)与组合物的熔融拉伸性有关, 对于拉伸工艺如制纤维, 膜或泡沫的工艺特别重要。拉伸粘度包括三类形变: 单轴或简单的拉伸粘度, 双轴拉伸粘度, 和纯的剪切拉伸粘度。对于单轴拉伸工艺如纤维纺丝, 熔喷, 和纺粘工艺来讲, 单轴拉伸粘度是重要的。对于双轴拉伸或制膜、泡沫片材或部件的成形工艺来讲, 其它两种拉伸粘度是重要的。人们发现高聚物的性能对熔融拉伸粘度有重要的影响。通常用于提高本发明淀粉组合物的可熔融拉伸性的高聚物是高分子量的, 基本上是线性的。此外, 在提高淀粉组合物的可熔融拉伸性方面, 与淀粉基本上相容的高聚物是最有效的。

人们已经发现, 当将选择的高聚物加入到组合物中时, 通常用于熔融拉伸工艺的淀粉组合物所具有的拉伸粘度提高至少 10 倍。通常, 当加入所选择的高聚物时, 本发明的淀粉组合物显示拉伸粘度增加约 10 至约 500, 优选 20 至约 300, 更优选约 30 至约 100。



人们还已经发现，本发明的可熔融加工的组合物通常具有 Trouton 比至少为 3。一般地，当在 90°C 和 700s^{-1} 测量时，Trouton 比范围从约 10 至约 5,000，优选从约 20 至约 1,000，更优选从约 30 至约 5,00。

当对本发明的淀粉组合物进行单轴拉伸时，以 (D_0^2/D^2) 表示拉伸比，其中 D_0 表示拉伸前丝的直径， D 表示拉伸的纤维的直径，可容易获得拉伸比大于 1000。本发明的淀粉组合物通常得到拉伸比从约 100 至约 1000，优选大于约 1000，更优选大于约 3000 和最优选大于约 5000。更具体的是，本发明的淀粉组合物具有足够的可熔融拉伸性，可以被拉伸成具有确定平均直径小于 50 微米，优选小于 25 微米，更优选小于 15 微米，甚至更优选小于 10 微米，和最优选小于 5 微米的精细纤维。

当对本发明的淀粉组合物进行双轴拉伸时，提高了可熔融拉伸性的组合物可被熔融拉伸成具有确定平均厚度(caliper)小于 0.8 密耳，优选小于 0.6 密耳，更优选小于 0.4 密耳，甚至更优选小于 0.2 密耳，和最优选小于 0.1 密耳的膜。

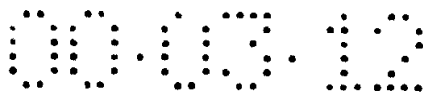
在可流动态下加工本发明的淀粉组合物，通常可流动态出现在温度等于或高于其熔融温度态。因此，加工温度范围被淀粉组合物的熔融温度控制，按照下文详述的试验方法测量熔融温度。本发明的淀粉组合物的熔融温度范围从约 $80-180^{\circ}\text{C}$ ，优选从约 $85-160^{\circ}\text{C}$ ，更优选从约 $90-140^{\circ}\text{C}$ 。某些淀粉组合物不可能显示纯“熔融性”是可以理解的。本发明中所用的术语“熔融温度”是指温度或温度范围达到或高于组合物熔融温度或软化温度的温度。

适于淀粉组合物的单轴拉伸工艺的例子包括熔体纺丝，熔喷法，和纺粘法。在 1977 年 12 月 27 日授权给 Akiyama 等人的美国专利 No. 4, 064, 605；在 1983 年 11 月 29 日授权给 Blackie 等人的美国专利 No. 4, 418, 026；和在 1989 年 8 月 8 日授权给 Bourland 等人的美国专利 No. 4, 855, 179；在 1990 年 3 月 20 日授权给 Cuculo 等人的美国专利 No. 4, 909, 976；在 1992 年 9 月 8 日授权给 Jezic 等人的美国专利 No. 5, 145, 631；和在 1996 年 3 月 14 日授权给 Buehler 等人的美国专利 No. 5, 516, 815；和在 1994 年 8 月 30 日授权给 Rhim 等人的美国专利 No. 5, 342, 335 中详细描述了这些方法。在此引入所有上述披露的内容作为参考。所得到的产品可用于空气过滤器，油与水；真空吸尘过滤器，锅炉过滤器；面罩；咖啡过滤器，茶或咖啡袋；保温材料和隔音材料；用于一次性使用的卫生产品的无纺布物

如尿布, 妇女卫生巾, 失禁用物品; 为了改进吸水性和穿着柔软的可生物降解的纺织品, 如微细纤维或可呼吸的织物; 为了收集和去掉灰尘的防静电、结构化的基料; 为了硬化纸所用的补强剂和基料(web), 硬化纸如包装纸, 信纸, 白报纸, 皱纹纸板, 和用于薄纸级的基料, 薄纸如卫生纸, 纸毛巾, 餐巾与面巾; 医疗用的如外科绷带, 伤口涂剂(wound dressing), 绷带(bandage), 皮肤修复膜(dermal patches)和自溶解缝线; 牙科使用的如牙线和牙刷毛。纤维质基料还可以包括气味吸附剂, 白蚁驱避剂, 杀虫剂, 杀鼠剂, 等等特殊用途。所得到的产品吸收水和油, 并且可用在清理溢出的油或水, 或在农业或园艺应用方面用于控制水的保持与释放。还可以往所得到的淀粉纤维或淀粉基料中加入其它材料如锯末, 木质纸浆, 塑料, 和混凝土以形成复合材料, 该复合材料可用作建筑材料如墙壁, 支承梁, 承压板, 干燥墙壁与衬垫, 和天花板铺瓦(砖); 另外的医用如铸塑, 夹板, 舌压器; 和装饰和/或燃烧用的壁炉。

本发明淀粉组合物的熔融流变性还使它适用于包括材料的双轴拉伸的常规的热性塑性工艺。由于具有合适的熔融剪切粘度和双轴拉伸粘度, 本发明的淀粉组合物可以基本上减少发生撕裂, 表面缺陷, 和其它破损或使连续工艺中断和产生不满意产品的缺陷。这些方法包括吹塑, 吹塑薄膜挤出或共挤出, 真空成形, 压力成形, 压模法, 传递模塑(transfer molding)和注塑法。在1995年4月11日授予Stepito等人的美国专利NO. 5, 405, 564; 1995年11月21日授予Yazaki等人的美国专利NO. 5, 468, 444; 1995年10月31日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 462, 982中详细描述了这些方法的非限制性的例子。在此引入所有上述披露的内容作为参考。用这些方法生产的制品包括板材, 膜, 涂敷层, 叠层, 管, 棒, 袋, 和成形制品(如瓶子, 容器)。这类制品可用作袋子如购物袋, 杂货袋, 和垃圾袋; 用于食品存贮或烹调盒; 用于冷冻食品的可微波容器; 和药物用途如药物的胶囊或糖衣。用于食品包装, 收缩包装或窗口式信封的膜可以基本上是透明的。还可以进一步加工这类膜用作其它材料如种子或肥料的廉价、可生物降解的载体。用于另外的用途如标签, 可以涂到膜或板材上的粘合剂。

还可以通过控制挥发成分(例如水, 极性溶剂)的去除, 将本发明的淀粉组合物制成泡沫。但是通常加入发泡剂或膨胀剂以生产具有发泡的或多孔的内部结构的制品。发泡剂或膨胀剂的例子包括二氧化碳, 正戊烷, 和碳酸盐类如碳酸氢钠, 或者单独成分或与具有侧羧基(例如, 聚丙烯酸, 乙烯-丙烯酸共聚物)



的聚合酸的混合物。在1994年2月22日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 228, 765; 1996年3月5日授予Chinnaswamy等人的美国专利NO. 5, 496, 895; 1998年1月6日授予Tomka的美国专利NO. 5, 705, 536; 1998年4月7日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 736, 586中详细描述了发泡工艺和成形工艺的非限制性的例子。在此引入所披露的内容作为参考。所得到的产品可以用于鸡蛋纸板; 用于热饮料的发泡杯; 用于快餐食品的容器; 肉托架; 一次性使用的如野餐或聚会用的盘和碗; 包装材料, 松散填料或模制成适合包装品(例如计算机运输包装)的材料; 保温材料; 和防噪音材料或吸音材料。

(2) 示范性工艺挤出设备

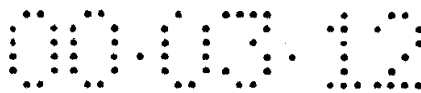
用于完成本发明方法的设备包括挤出机, 挤出机包括

- a. 包括至少一个输送单元的第一加料室,
- b. 所述第一室下游的加热的接收室并含有至少一种输送单元;
- c. 所述第二室下游的加热的破坏室, 并具有捏合单元和保留单元;
- d. 所述破坏室下游的加热的减压脱气室, 所述脱气室具有至少一个输送单元, 和
- e. 所述减压脱气室下游的加热的加压挤出室, 加压挤出室具有至少一个输送单元。

此外, 优选挤出机具有至少一个用于加工步骤a的固体传送设备, 用于加工步骤b的液体计量设备, 用于加工步骤d的脱气装置, 和用于加工步骤e的模头。优选具有以同向运行的紧密啮合螺杆的双螺杆挤出机。

对于本发明, 淀粉材料的总水含量(即水合的水和加入的水)约5%至约40%; 优选约10%至约20%。将淀粉纤维加热至足以形成假热塑性熔体的高温。该温度通常高于所形成材料的玻璃转化温度和/或熔融温度。对于本发明, 玻璃转化温度至少约-30℃, 优选约-30℃至150℃, 更优选约-30℃至约100℃, 最优选约-30℃至约25℃。优选熔融温度约100℃至约180℃。本发明的假热塑性熔体是现有技术已知的具有依赖粘度的剪切速度的聚物流体。粘度随着剪切速度升高以及温度的升高而降低。

优选在封闭体积内, 在少量水存在下加热淀粉材料以将淀粉材料转化成假热塑性熔体。封闭的体积可以是封闭的容器或在螺杆挤出装置中靠加入材料的封闭作用产生体积增加。在封闭容器中产生的压力增加包括水蒸汽压以及在挤



出机螺杆料桶中材料的压缩产生的压力。

链断裂催化剂可用于降低假热塑性熔体的粘度，链断裂剂通过辟裂在淀粉大分子中的苷键使淀粉的分子量降低。适用的催化剂包括无机酸和有机酸。适用的无机酸包括盐酸，硫酸，硝酸，磷酸，硼酸，和偏多元酸盐例如 KH_2PO_4 ， NaHSO_4 等。适用的有机酸包括甲酸，乙酸，丙酸，丁酸，乳酸，乙醇酸，乙二酸，柠檬酸，酒石酸，依糠酸，琥珀酸和包括偏多元酸盐的其它现有技术已知的有机酸。本发明优选的催化剂是盐酸，硫酸，柠檬酸，和它们的混合物。

使所用的未改性淀粉的分子量降低 2 至 5000 倍，优选 4 至 4000 倍。催化剂的浓度是每摩尔葡萄糖酐单元 10^{-6} 至 10^{-2} 摩尔，优选在 0.1×10^{-3} 至 5×10^{-3} 摩尔之间。

下面的实施例说明挤出设备的类型和用于生产淀粉纤维的操作参数。

实施例 1

该实施例的目的是说明在特殊横截面挤出淀粉纤维并拉伸至减少的横截面。使用图 1a 中所说明的转矩流变仪装置 100 生产拉伸的假热塑性淀粉纤维。转矩流变仪装置 100 包括驱动单元 110 (购自 HAAKE GmbH 的 Model Rheocord 90)，分成四个温度区域 122，124，126 和 128 的样品桶 120，进料口 121，和单毛细管模头 130，和简单的心轴分卷机 140。在图 1b 中所描述的双螺杆部件 160 (购自 HAAKE GmbH 的 model TW100) 与驱动单元 110 连接，并且被排布在样品桶 120 中。使毛细管模头齿合到模头 130 上，具有孔口直径 0.5mm 和长 5.6mm。心轴分卷机 140 包括 3 英寸的芯，3 英寸芯被固定到简单直流驱动 3 英寸直径的轴上。3 英寸芯能获得从 150-2000fpm 的表面速度。

所用原料如下：

45%重量 Durabond A Corn Starch from National Starch

25%重量水

15%重量从 Aldrich Chemicals 购得的 Urea

15%重量从 Aldrich Chemicals 购得的 Sorbitol

离线混合所有的原料，直到形成浆料。然后将浆料人工加入到转矩流变仪装置 100 的进料口 121 中。

设定转矩流变仪装置如下：

RPM	50
样品桶温度	110℃
模头温度	105℃
进料速率	1.7 g/min

转矩流变仪运行 20 分钟后，工艺稳定，并且从模头 130 喷出单根的假热塑性淀粉纤维 150。将单根纤维 150 人工缠绕到心轴分卷机 140 上。然后，为了拉伸纤维 150 提高纤维的长度并降低纤维的横截面，慢慢加速至表面速度 900 英尺/分钟。被缠绕纤维的直径在 70 和 90 微米之间。

实施例 2

该实施例的目的是说明如何排列淀粉纤维以形成淀粉纤维结构。将实施例 1 的假热塑性淀粉纤维切成 8 mm 长的原料纤维。纤维被气流植入纸中制成在美国专利 No. 4, 637, 859，以及美国专利 No. 5, 857, 498, 5, 672, 248, 5, 211, 815 和 5, 098, 519 中所描述的织物。在此引入所有内容作为参考，也可以判断为适用于该目的。使纤维蒙上 20% 的水雾(基于纤维的重量)，然后在高温干燥以生产结合的淀粉纤维结构。

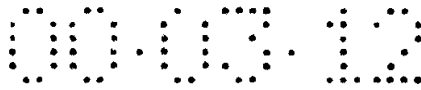
实施例 3: 用通风的双螺杆挤出机挤出淀粉纤维

该实施例的目的是说明在图 2a 中所描述的用于生产本发明的淀粉纤维的通风双螺杆挤出机的结构。使用 APV Baker (Peterborough, England) 双螺杆挤出机 200，毛细模头 212 和分卷机(未标明)生产淀粉纤维。

如图 2a 所示，双螺杆挤出机包括被分成 5 个区域的料桶 202。在挤出过程中，料桶 202 围起(enclose)挤出螺杆和混合单元，并作为保护壳。在区域 1 布置固体进料口，并在区域 1 和区域 2 布置液体进料口 206 和 208。在区域 4 包括通风口 210，用于对假热塑性熔体通风以在挤过模头 212 前降低混合物的水含量。

图 2b 说明用于双螺杆挤出机 200 的螺杆和混合单元结构 300。双螺杆挤出机包括串联安装的多组双导螺杆(TLS)和单导螺杆(SLS)。螺杆单元的特点在于大量连续的行程(lead)和这些行程的距离。

一个行程是以给定的螺旋角围绕螺杆单元芯一次的自由距离。行程的数量表示沿着螺杆长度以任何给定位置自由围绕芯的次数。行程数量的增加降低了螺杆的体积容量，并增加了螺杆压力。



螺距是对芯完成一次旋转行程所需要的距离。表示为每一完成旋转行程的螺杆单元直径的大小。减少螺距可通过螺杆提高产生的压力，并降低螺杆的体积容量。

以单元长度/单元直径表示螺杆单元的长度。

该实施例中使用 TLS 和 LSL。螺杆单元 310 是具有 1.0 螺距和 1.5 长度比的 TLS。螺杆单元 320 是具有 1.0 螺距和 1.0 L/D 比的 TLS。螺杆单元 340 是具有 1/4 螺距和 1.0 长度比的 SLS。螺杆单元 350 是具有 1/4 螺距和 1/2 长度比的 SLS。

为了提高混合性，与 SLFS 和 TLFS 螺杆还串联用作混合元件的 Bilobal 槽。为了控制流量和相应的混合时间，可以使用各种 Bilobal 槽 360 和换向单元 340, 350。

在区域 1 中，将 Durabond A 淀粉和山梨醇加入到固体进料口 204 中，并将脲加入到液体进料口 208，以 60/20/20 重量比形成混合物。在挤出机中，使这些原料与在液体进料口 206 加入的水混合以形成假热塑性熔体。温度，压力和相应的各区域的功能如表 I 所示。

表 I

区域	温度(°F)	压力(Psi 表)	螺杆说明
1	70	0	进料
2	193	34	混合
3	268	0	混合
4	210	0	减压输送
5	205	0-10	增压
模头	194	430	成形

实施例 4: 用无通风的双螺杆挤出机挤出淀粉纤维

该实施例的目的是说明在图 3a 中所描述的用于生产本发明的淀粉纤维的无通风双螺杆挤出机的结构。使用 APV Baker (Peterborough, England) 双螺杆挤出机 200，毛细模头 212 和分卷机(未标明)生产淀粉纤维。

如图 3a 所示，双螺杆挤出机包括被分成 5 个区域的料桶 202。在挤出过程中，料桶 202 围起(enclose)挤出螺杆和混合单元，并作为保护壳。在区域 1 布置固体进料口，并在区域 1 和区域 2 布置液体进料口 206 和 208。

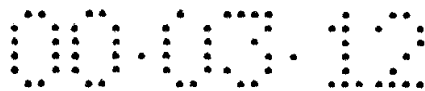


图 3b 说明用于双螺杆挤出机的螺杆和混合单元结构。

在区域 1 中，将 Durabond A 淀粉和山梨醇加入到固体进料口 204 中，并将脲加入到液体进料口 208，以 60/20/20 重量比形成混合物。在挤出机中，使这些原料与在液体进料口 206 加入的水混合以形成假热塑性熔体。温度、压力和相应的各区域的功能如表 II 所示。

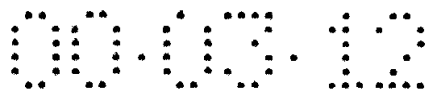
表 II

区域	温度(°F)	压力(Psi 表)	螺杆说明
1	70	0	进料
2	180	0	混合
3	260	0	混合
4	215	0	减压输送
5	193	30	增压
模头	172	150	成形

实施例 5：用无通风的双螺杆挤出机挤出发泡的淀粉纤维

本发明实施例的目的是说明没有通风口的双螺杆挤出机的各区域和与用于生产发泡的淀粉纤维的各区域相一致的操作参数，与无发泡的淀粉纤维相比，发泡的淀粉纤维密度较低并且吸收容量较高。使用在图 3a 和 3b 中所描述的包括双螺杆挤出机结构的纤维生产设备生产发泡的淀粉纤维。

在区域 1 中，将 Durabond A 淀粉和山梨醇加入到固体进料口 204 中，并将脲加入到液体进料口 208，以 60/20/20 重量比形成混合物。在挤出机中，使这些原料与在液体进料口 206 加入的水混合以形成假热塑性熔体。温度、压力和相应的各区域的功能如表 III 所示。



表III

区域	温度(°F)	压力(PSI 表)	螺杆说明
1	70	0	进料
2	180	0	混合
3	260	0	混合
4	240	0	减压输送
5	220	30	增压
模头	225	150	成形

假热塑性淀粉熔体纤维纺丝

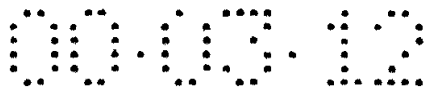
用常用的熔体纺丝工艺, 从本发明的假热塑性熔体组合物生产纤维。用于从挤出的聚合物生产无纺热塑性织物结构的设备是公知的。在一定压力下的挤出聚合物被迫通过喷丝头形成向下垂直取向帘子状的连续纤维。用与引纱型拉伸空气槽或拉细空气槽相连的空气对纤维骤冷。在1994年3月8日授予Zeldin等人的美国专利No. 5, 292, 239公开了一种设备, 为了均匀地和恒定地对纤维提供拉伸力, 该设备降低了在空气流中的非偶然紊流。

可以从包括淀粉, 水, 增塑剂和其它可选择性添加剂的混合物生产本发明的结构。如图4所示, 在挤出机中混合物被转成假热塑性熔体并通过喷丝头10被传送至拉伸单元20形成向下垂直取向帘子状的连续纤维F。

喷丝头10包括现有技术已知的装置。喷丝头10包括多个喷丝孔12, 喷丝孔12具有用于纤维生产的常规孔径。喷丝头装置10适于可流动性的熔体, 所以每个喷丝孔12具有相同的流速。

拉伸单元20包括开口上端22, 开口下端24和提供压缩空气到下游方向内部喷嘴(未标明)的空气供应管线26。当压缩的空气流过内部喷嘴时, 空气被拽进拉伸单元20的开口上端22形成快速流动的空气流流到下游方向。空气流对纤维产生拉力, 在出拉伸单元20的开口下端24之前, 使纤维被拉细或被拉伸。从拉伸单元20出来的本发明的纤维可以具有尺寸从约0.01分特至约135分特。优选从拉伸单元20出来的纤维可以具有尺寸从约0.02分特至约30分特。最优选从拉伸单元20出来的纤维可以具有尺寸从约0.02分特至约5分特。

从拉伸单元20出来时, 纤维堆积到移动的传送带30上以形成包括纤维的柔韧性, 低密度结构。然后用常规的技术使纤维彼此相接。优选在1997年11



月 18 日授予 Lu 的美国专利 No. 5, 688, 468 中所描述的工艺用于生产本发明结构, 在此引入以作参考。

除纺粘结构外, 还可以用本发明的组合物和方法生产单一纤维, 复型纤维, 短纤维, 中空纤维, 成形纤维如多叶形纤维和多组分纤维。这些纤维的生产工艺可以用混合挤出机一步生产假热塑性淀粉熔体并输送至喷丝头, 而不需要冷却通过熔体过滤器输送至喷丝头。还可以用现有技术已知的梳理工艺、气流法工艺和类似工艺使人造淀粉纤维转化成柔韧性低密度的结构。

(3) 材料性能

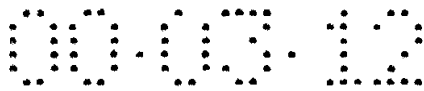
各种产品如一次性的毛巾, 卫生纸, 面纸, 餐巾与湿纸巾证明了包括基本重量和表观密度(前面已经定义过的)的各种物理性能。包括假热塑性淀粉纤维的结构具有基本重量从 $10\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $450\text{g}/\text{cm}^3$ 。更优选该结构具有基本重量从 $12\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $150\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外, 本发明的结构具有表观密度从 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$, 更优选具有表观密度从 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$, 和最优选具有表观密度从 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 。

上述所列的产品还显示一定的机械性能, 特别是强度, 柔韧性和吸收性。强度的测量包括几何平均干拉伸强度(GMDT)和几何平均湿拉伸强度(GMWT), 其中 GMWT 包括初始湿拉伸强度和衰变湿拉伸强度。柔韧性与刚性有关, 并且属于柔软性。吸收能力与产品吸收液体的能力以及保持液体的能力有关。

前述所定义的几何平均干拉伸强度(GMDT)提供一种结构的干拉伸强度的量度标准。用于测量该量度标准的方法如下。对于本发明, 包括假热塑性淀粉纤维的结构具有 GMDT 从约 $10\text{g}/\text{cm}$ 至约 $1200\text{g}/\text{cm}$ 。更优选结构具有 GMDT 从约 $30\text{g}/\text{cm}$ 至约 $600\text{g}/\text{cm}$ 。最优选结构具有 GMDT 从约 $40\text{g}/\text{cm}$ 至约 $475\text{g}/\text{cm}$ 。

前述所定义的几何平均湿拉伸强度(GMWT)提供一种结构的湿拉伸强度的量度标准。在水中浸 5 秒钟后, 几何平均初始拉伸强度是结构的湿拉伸强度。用于测量该量度标准的方法如下。对于本发明, 包括假热塑性淀粉纤维的结构具有 GMWT 从约 $2\text{g}/\text{cm}$ 至约 $400\text{g}/\text{cm}$ 。更优选结构具有 GMWT 从约 $2\text{g}/\text{cm}$ 至约 $200\text{g}/\text{cm}$ 。

在水中浸 30 分钟后, 结构的湿拉伸强度的量度是几何平均衰变拉伸强度。对于本发明, 包括假热塑性淀粉纤维的结构具有 GMDWT 从约 $0\text{g}/\text{cm}$ 至约 $20\text{g}/\text{cm}$ 。更优选结构具有 GMDWT 从约 $0\text{g}/\text{cm}$ 至约 $10\text{g}/\text{cm}$ 。



通常靠专业的或非专业的评估小组测量手感柔软性。可将柔软感觉分成两种：结构柔软性(bulk softness)和表面柔软性。结构柔软性与片材的刚性和柔韧性有关，而表面柔软性与表面织法和平滑性有关。高柔软性需要柔韧性。用于测量结构的总柔韧性的方法如下。本发明的结构具有总柔韧性范围从约 1.0g/cm 至约 75g/cm；优选从约 2.0g/cm 至约 50g/cm；更优选从约 2.0g/cm 至约 35g/cm。

各种产品如一次性的毛巾，卫生纸，面纸，餐巾与湿纸巾需要一定的吸收性。

本发明的吸收能力是指吸收容量，吸收容量是用结构吸收蒸馏水的量并保持水量的量度标准。用于测量结构的吸收能力的方法如下。本发明的结构具有吸收能力从约 1 g_水/g_{干结构} 至约 15 g_水/g_{干结构}；优选从约 2 g_水/g_{干结构} 至约 14 g_水/g_{干结构}；更优选从约 3 g_水/g_{干结构} 至约 13 g_水/g_{干结构}。

(4) 分析方法

(a) 样品处理和制备

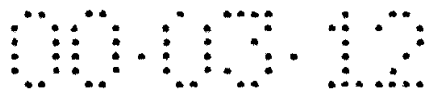
在测试前，将样品置于相对湿度 48%–50% 和温度 22℃ 至 24℃ 条件下，直到得到含水量约 5% 至约 16% 的样品。通过热电电流分析 TGA (Thermo Gravimetric Analysis) 测定水的含量。为了进行热电电流分析，使用自 TA Instruments 的高分辨 TGA2950 热电电流分析仪。称约 20mg 样品并加入到 TGA 盘中。按照生产商的说明，将样品和盘插入到装置中，并以 10℃/min 的速率升温至 250℃。按下式，用失重和起始重量测量样品的%含水量：

$$\% \text{含水量} = \frac{\text{起始重量} - \text{重量}@250^\circ\text{C}}{\text{起始重量}} * 100\%$$

其中所有重量以毫克计

(b) 基本重量

从预处理样品制成一 8 层厚的叠层，将 8 层厚的叠层切成 4 英寸 × 4 英寸的面积。用从 Acme Steel Rule Die Corp. (Stevens St. Waterbury Conn., 06714) 得到的标准模头进行切割。为了准确测量样品的重量，使用最小 0.01g 读数的上皿式天平。将 8 层的叠层放到上皿式天平的称盘上。用天平罩保护天平以防止空气流动和其它干扰。当天平的读数恒定时记录重量。以 g 测



量重量。

重量读数除以测试的层数。得到重量读数再除以该重量样品的面积，样品面积是 16 平方英寸(约等于 0.0103 平方米)。

基重所用的计量单位是 g/m^2 。用上述提到的 0.0103 平方米计算该值。

(c) 厚度

将预处理的样品切成大于基座(foot)尺寸，以测量厚度。所使用的基座是面积 3.14 平方英寸的圆面(circle)。

将样品放在一水平的平直表面上，固定在水平表面和具有水平负载表面的加载基座之间，其中加载基座负载表面具有约 3.14 平方英寸的圆表面积，并对样品施加约 $15\text{g}/\text{cm}^2$ (0.21psi) 的控制压力。厚度是平直表面和加载基座负载表面之间的缝隙。在从 Thwing-Albert, Philadelphia, Pa 得到的 VIR Electronic Thickness Tester Model II 上能获得这种测量结果。重复测量厚度并记录至少 5 次。结果以毫米表示。

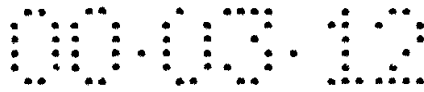
用厚度试验得到的记录读数的总值除以记录的读数次数。结果以毫米(mm)表示。

(d) 干拉伸强度

使用 Thwing-Albert Intellect II Standard Tensile Tester (Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154) 在 1 英寸宽的样品条上测量干拉伸强度。该方法打算用最终的纸产品，卷轴样品和未转换的原料测量。

从预处理样品制成两个 8 层厚的叠层。将一个叠层切成具有 7 英寸长边平行于纵向的 1 英寸 \times 7 英寸四个样条。注意这些样品是纵向样品。另外切成具有 7 英寸长边平行于横向的 1 英寸 \times 7 英寸四个样条。用切刀(从 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154 购得的，具有安全防护的 JDC-1-10 或 JDC-1-12) 切得所有切割样品。总共制成 8 个样品：四个 1 英寸 \times 7 英寸样条，每个 8 层厚，7 英寸长边平行于纵向；和四个 1 英寸 \times 7 英寸样条，每个 8 层厚，7 英寸长边平行于横向。

用 Thwing-Albert Intellect II Standard Tensile Tester 测量四个纵向的 8 层厚的叠层和四个横向的 8 层厚的叠层的每个样品拉伸条。加合测量 8 层叠层的纵向样品拉伸条的四次结果除以 4 (测试的纵向样条数)。总数除以 8 (每个



拉伸样条所用单元数)。重复计算横向样品条测量结果。

以 g/inch 计算所得结果。进行准确的单位换算得到以 g/cm 记录的结果。

(e) 初始湿拉伸强度

为了测试初始拉伸强度，在进行拉伸测试前，将部分样品在水中浸5秒。用 Thwing-Albert Intelect II Standard Tensile Tester (Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154) 和 Finch Wet Strength Device, Catalog Number 731D (Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154) 在1英寸宽的样品条上测量湿拉伸强度。

在制备样品和测试湿拉伸强度前，应该将样品在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘箱中老化5分钟 ± 10 秒。应将样品悬挂在烘箱中使空气在它们之间循环。

在一定恒定温度和湿度的房间制备样品和测量湿拉伸的各方面。平衡后，从老化的样品制成两个5层厚的叠层。将一个5层厚叠层切成具有4英寸长边平行于纵向的1英寸 \times 4英寸四个纵向样条。另外切成具有4英寸长边平行于横向的1英寸 \times 4英寸四个横向样条。用纸切刀 (从 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154 购得的，具有安全防护的 JDC-1-10 或 JDC-1-12) 切得所有切割样品。总共制成8个样品：四个1英寸 \times 4英寸样条，每个5层厚，4英寸长边平行于纵向；和四个1英寸 \times 4英寸样条，每个5层厚，4英寸长边平行于横向。

用 Thwing-Albert Intelect II Standard Tensile Tester 测量四个纵向的5层厚叠层和四个横向的5层厚叠层的每个样品拉伸条。加合测量5层厚叠层的纵向样品拉伸条的四次结果除以4 (测试的纵向样条数)。总数除以5 (每个拉伸样条所用单元数)。重复计算横向样品条测量结果。

以 g/inch 计算所得结果。进行准确的单位换算得到以 g/cm 记录的结果。

(f) 衰变湿拉伸 (浸30分钟)

与初始湿拉伸强度相同，所不同的是在进行湿拉伸强度测试前，将样品在水中浸30分钟。

(g) 柔韧性

本发明所用的柔韧性被定义为力-伸长%曲线的正切斜率，该正切通过原点 (通过0点) 和通过曲线中每宽1厘米所需要的力是20克的点。例如样品伸长



10% (即 0.1cm/cm 长), 每厘米样品宽要用 20g 的力, 用下式计算通过 (0%, 0) 和 (10%, 20) 的正切斜率:

$$\text{斜率} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

本发明总的柔韧性是指纵向柔韧性和横向柔韧性的几何平均值。从数学上讲, 该值是以 g/cm 计的纵向柔韧性和横向柔韧性之积的平方根。

(h) 吸收性

本发明将吸收能力定义为: 使样品在水浴中浸 30 ± 3 秒, 然后使其在水平位置放置 120 ± 5 秒, 接着以 75° 角 (距水平面的角度) 放置 60 ± 5 秒, 在 $73^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{F}$ 下, 每克样品保持的蒸馏水的量 (g)。

将预处理的样品切成 11 英寸 \times 11 英寸的样品。标记样品的纵向, 并在扭力天平上称重至 $\pm 0.01\text{g}$, 并记录。该值作为样品干重。对样品称重后, 将干样品架 (进一步描述如下) 放到天平上称重, 记录重量至 $\pm 0.01\text{g}$ 。该值作为架干重。

将样品放到架上并盖好架罩 (进一步描述如下)。将装有样品的架和罩轻轻地和完全地水平浸 (深度 2-3 英寸) 在温度 $73^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{F}$ 蒸馏水浴中 30 ± 3 秒。

在浸 30 ± 3 秒后, 慢慢提升 (水平地) 样品, 轻轻地去掉架罩, 放置样品和架子 120 ± 5 秒以流干水。当样品放置在水平位置时, 轻轻地擦去架上的水而不触样品。

接着干燥架子, 并完全水平放置一段时间。轻轻地提高样品和架子, 使纵向以 75° 角 (距水平面的角度) 放置 60 ± 5 秒。该放置时间完成后, 使架子和样品回到水平位置, 并再次干燥存续的水。将架子和样品轻轻地放到天平上并记录重量 $\pm 0.01\text{g}$ 。该值作为样品和架子湿重。

测量并记录 3 次纵向样品和 3 次横向样品的吸收能力。在横向测量过程中, 样品的横向以 75° 角 (距水平面的角度) 放置。

样品架和罩子的说明如图 5 所示。由 16GA 铝 (生产后 Teflon 涂膜的) 构成的具有图 6 所示的横截面的框架 400。框架 400 的外部尺寸 405, 410 是约 13.75 英寸 \times 约 16.75 英寸。尼龙线 420 (0.3mm 直径) 被紧紧地交叉绑在铝框 400 上, 如图 5 中的所示图形。所有的斜列线越过那些垂直和/或平行于框架 400 的线。

按下列计算式每个测试6次(所有单位是g):

样品湿重=样品和架子湿重 - 架子干重

吸收能力=(样品湿重 - 样品干重)/样品干重

重复计算每个的6次测量值和所有的6个吸收能力的平均数并以 $g_w/g_{干重}$ (水的克数/样品干重的克数)报告。

(i). 剪切粘度

使用旋转粘度计(由Rheometrics制造的Model DSR 500)测量组合物的剪切粘度。将预热的样品组合物加载到流变仪的样品桶(使用约60克样品)中。将样品桶保持在90℃的试验温度。加载样品后,通常有空气鼓泡至表面,空气不会对操作产生影响。对于较粘的样品,在开始测试前,压缩样品以去掉熔融样品内的气泡。程序控制粘度计,以直线上升地施加从10达因/厘米到5000达因/厘米的应力。用应变仪测量样品所经历的应变。从中得出组合物的表观粘度。作出 $\log(\text{表观粘度})$ 与 $\log(\text{剪切速率})$ 的关系曲线,并且用幂函数式 $\eta = Ky^{\alpha-1}$ 校正曲线,其中K是材料常数,y是剪切速率。所报告的本发明淀粉组合物的剪切粘度是用幂函数关系式外推法至剪切速率 $700s^{-1}$ 处的值。

(j). 拉伸粘度

使用毛细管流变仪(由Geotfert制造的Model Rheograph2003)测量拉伸粘度。使用具有D直径为0.5mm,长为0.25mm(即 $L/D=0.5$)的孔板模头进行测量。模头与保持在90℃的试验温度的样品桶的较低末端相连。将预热的样品组合物加载到流变仪的样品桶中,基本上填满样品桶。加载样品后,通常有空气鼓泡至表面,空气不会对操作产生影响。对于较粘的样品,在开始测试前,压缩样品以去掉熔融样品内的气泡。以选择的速率程序控制活塞,将样品从样品桶推至孔板模头。随着样品从样品桶推至孔板模头,样品经受压降。从压降和通过孔板模头的样品流速得到表观粘度。通常按现有技术已知的程序对表观粘度进行校正。用剪切校正因子和Cogswell方程校正拉伸粘度。记录在剪切速率 $700s^{-1}$ 处的校正的拉伸粘度值。

众所周知,按照本文描述的方法使用孔板模头并应用校正因子可以测量拉伸粘度。有关拉伸粘度测量的更详细的内容被披露在S. H. Spielberg等的The Role Of End-Effect On Measurements Of Extensional Viscosity In Filament Stretching Rheometers, Journal of Non-Newtonian Fluid



Mechanics, Vol. 64, 1996, p. 229-267; Bhattacharya等的Uniaxial Extensional Viscosity During Extrusion Cooking From Entrance Pressure Drop Method, Journal of Food Science, Vol. 59, No. 1, 1994, p. 221-226中, 在此引入这两篇的内容作为参考。还公知的是可以用双曲线模头(hyperbolic die)或半双曲线模头测量拉伸粘度。用双曲线模头或半双曲线模头测量拉伸粘度的详细内容公开在1994年19月25日授权与Collier的美国专利 No. 5, 357, 784中, 在此引入其公开内容作为参考。

(k). 分子量和分子量分布

使用混合床柱, 用凝胶渗透色谱(GPC)测量淀粉的平均分子量(M_w)和分子量分布(MWD)。

仪器的配件如下:

泵	Waters Model 600E
系统控制器	Waters Model 600E
自动进样器	Waters Model 717Plus
柱子	具有长600mm和内径7.5mm的PL gel 20 μ m Mixed A柱 (凝胶分子量从1,000至40,000,000)。
检测器	Waters Model 410 差示折光仪
GPC软件	Waters Millennium®软件

用具有分子量245,000;350,000;480,000;805,000;和2,285,000的葡聚糖标准样校正柱子。可从American Polymer Standards Corp., Mentor, OH购得这些葡聚糖标准样。通过将标准样溶解在流动相中, 以制得约2mg/ml的校正标准样。使溶液安静的过夜。然后使用注射器(5ml, Norm-Ject, 可从VWR得到的)通过注射器过滤器(5 μ l尼龙膜, Spartan-25可从VWR得到)对它轻轻地旋流和过滤。

淀粉样品的制备, 首先加热在自来水中有40%重量淀粉的混合物, 直到混合物胶化。然后, 将1.55g胶化的混合物加入到22g流动相中以制3 mg/ml溶液, 该溶液是通过搅拌5分钟, 把混合物放到105 $^{\circ}$ C烘箱中加热1小时, 从烘箱中移出混合物, 并冷却至室温制成的。用上述的注射器和注射器过滤器过滤溶液。

用自动进样器加入过滤了的标准样品或样品溶液以冲洗在100 μ l注射回路中存在的先前测试材料, 并将当前测试材料注入柱子。保持柱子在70 $^{\circ}$ C。以流



动相为背景，用保持在50℃、灵敏度范围设定在64的差示折光指数检测器测量流出柱子的样品。流动相是溶解了0.1% w/v LiBr的DMSO。流速设定在1.0ml/min，并且无梯度洗脱(即，在测定过程中流动相是恒定的)。每个标准样或样品在GPC上测定三次，取平均值。

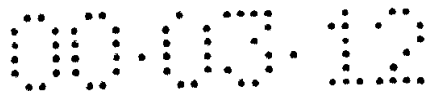
高聚物的平均分子量由材料供应商提供。

(1). 热性能

使用TA Instruments DSC-2910(已经用铟金属标准样校正的)测定本发明淀粉组合物的热性能，如化学文献所报道的铟金属标准样具有熔融温度(起始)156.6℃，每克熔融热6.80卡。按照生产商的操作手册进行标准DSC操作程序。由于在DSC测试过程中，挥发性的物质进一步(例如，水蒸汽)从淀粉组合物中挥发，因此，使用装有O型环密封的大体积盘以防止挥发性物质从样品盘中逸出。在控制条件下，以相同速率加热样品和内标(一般是空盘)。当在样品中发生实际上的或假的相变化时，DSC仪器测量相对于内标而进出样品的热流量。仪器界面用计算机控制试验参数(例如加热/冷却速率)，并收集、计算和记录数据。

将称重的样品放入盘中并用O型环和盖封住。通常样品的尺寸是25-65mg。将封住的盘放在仪器中，并设定用于测量热的计算机程序如下：

1. 在0℃平衡；
2. 在0℃保持2分钟；
3. 以10℃/min加热至120℃；
4. 在120℃保持2分钟；
5. 以10℃/min冷却至30℃；
6. 在室温平衡24小时，从DSC仪器中移出样品盘，并将其放在30℃控制条件下；
7. 把样品盘放回DSC仪器中，并在0℃平衡；
8. 保持2分钟；
9. 以10℃/min加热至120℃；
10. 在120℃保持2分钟；
11. 以10℃/min冷却至30℃；
12. 移出所用的样品。



计算机计算和记录热分析结果为对于温度或时间的差热流量(ΔH)。一般差热流量是标准化的和基于单位重量记录的(例如cal/mg)。而当样品显示假的相变如玻璃转化时,可以用 ΔH 对时间/温度曲线的差以更容易地测量玻璃转化温度。

(m). 水溶性

通过加热混合各成分制成样品组合物,并搅拌至形成基本上均匀的混合物。通过将熔融组合物涂到Teflon®板上并在室温冷却,铸塑成薄膜。然后在100℃烘箱完全干燥(例如在膜/组合物中没有水)该膜。然后将干燥的膜平衡至室温。把平衡后的膜碾成粒。

为了测定在样品中的%固体含量,将2至4克碾碎的样品放进预称重的金属盘中,记录盘和样品的总重。将称重后的盘和样品放置在100℃的烘箱中2小时,然后取出并立即称重。按照下式计算%固体含量:

(碾碎的样品和盘的干重-盘重)

$$\% \text{固体含量} = \frac{\text{—————}}{\text{—————}} \times 100$$

(首次称量的碾碎的样品和盘的重量-盘重)

为了测定样品的溶解度,在250ml烧杯中称10g碾碎的样品。加入去离子水至总重100g。在搅拌盘上将样品和水混合5分钟。搅拌后,往离心管中倾入至少2ml搅拌后的样品。在10℃以20,000g离心1小时。取离心样品的上层液,并测量折光率。按照下式计算样品的%溶解度:

(折光率#) X1000

$$\% \text{可溶性固体} = \frac{\text{—————}}{\text{—————}}$$

%固体

实施例

在实施例中所用的原料如下:

具有重均分子量 100,000 的改性淀粉 Crystal Gum®; 具有重均分子量 2,000 的改性淀粉 Nadex®; 具有重均分子量 800,000 的改性淀粉 Instant-n Oil®; 所有这些原料购自 National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, NJ.

购自 Cytec Co., Stamford, CT 的具有重均分子量 12,000,000 至 14,000,000 的羧基化的聚丙烯酰胺 Superfloc®A-130.

购自 Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY 的具有重均分子量分别为 15,000,000 和 5,000,000 至 6,000,000 的非离子聚丙烯酰胺 PAM-a 和 PAM-b.

购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 的具有平均分子量分别为 750,000 的聚乙烯亚胺.

购自 Cytec Co., Stamford, CT 的低分子量乙醛酸化的聚丙烯酰胺 Parex®631NC, 和低分子量乙醛酸化的脲醛树脂 Parex®802.

购自 BASF corp., Parsippany, NJ. 的 Pluronic®F87 非离子 poloxomer.

购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 的脲、蔗糖和乙二醛(40%水溶液).

实施例 6

通过混合 45%重量淀粉(Crystal Gum), 40.5%重量脲, 4.5%重量蔗糖, 和 9.8%重量自由水, 并用手搅拌以形成浆料, 制成本发明可熔融加工的组合物. 在水中溶解聚丙烯酰胺(PAM-a, $M_w=15,000,000$) 以形成 PAM 含水溶液. 往浆料中加入等份的聚合物/水溶液. 然后蒸发在浆料中的水, 直到在最后的混合物中聚丙烯酰胺的重量百分含量是 0.2%重量为止.

组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $0.65\text{Pa}\cdot\text{s}$, 和拉伸粘度 $1863.2\text{Pa}\cdot\text{s}$.

对比实施例 6b

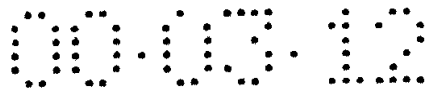
按照实施例 6 制备对比淀粉组合物, 所不同的是没有往组合物中加入聚丙烯酰胺. 组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.35\text{Pa}\cdot\text{s}$, 和拉伸粘度 $43.02\text{Pa}\cdot\text{s}$. 实施例 6 和对比实施例 6b 表明加入少量的高聚物稍稍地降低了剪切粘度, 和显著地增加了拉伸粘度.

实施例 7

通过混合 50%重量淀粉(Crystal Gum), 30%重量脲, 1.5%重量蔗糖, 和 18.5%重量自由水, 并用手搅拌以形成浆料, 制成本发明可熔融加工的组合物. 在水中溶解聚丙烯酰胺(Superfloc A-130, $M_w=12-14,000,000$) 以形成 PAM 含水溶液. 往浆料中加入等份的聚合物/水溶液. 然后蒸发在浆料中的水, 直到在最后的混合物中聚丙烯酰胺的重量百分含量是 0.003%重量为止.

组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.12\text{Pa}\cdot\text{s}$, 和拉伸粘度 $46.0\text{Pa}\cdot\text{s}$.

对比实施例 7b



按照实施例 2 制备对比淀粉组合物, 所不同的是没有往组合物中加入聚丙烯酰胺。组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.23\text{Pa}\cdot\text{s}$, 和拉伸粘度 $0.69\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。实施例 7 和对比实施例 7b 表明加入少量的高聚物稍稍地降低了剪切粘度, 和显著地增加了拉伸粘度。

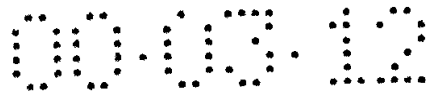
实施例 8

用具有熔喷模头的转矩流变仪加工实施例 6 的组合物。转矩流变仪如图 6 所示。转矩流变仪装置 100 包括驱动单元 110 (购自 HAAKE GmbH 的 Model Rheocord 90), 分成四个温度区 122, 124, 126 和 128 的样品桶 120, 进料口 121, 和熔融纺丝模头装置 131。双螺杆部件 160 (购自 HAAKE GmbH 的 model TW100) 与驱动单元 110 连接, 并且被排布在样品桶 120 中。通过泵 140, 6 英寸宽的熔喷模头装置 131 (购自 JM Laboratories, Dawsonville, GA) 与样品桶的末端相连。模头装置具有喷丝板, 喷丝板具有每线性英寸 52 个孔, 并且孔直径 $0.015''$ (0.0381cm), 周围有 $0.02''$ 宽的空气通道 152, 高速空气流 151 撞击刚刚出喷丝板的挤出丝。空气流有效地将丝吹离喷丝头的同时也拉细了丝。

按照实施例 6 所描述的, 通过混合 45% 重量淀粉 (Crystal Gum), 0.2% 重量聚丙烯酰胺 (PAM-a), 40.5% 重量脲, 4.5% 重量蔗糖, 和 9.8% 重量水, 制备组合物。通过进料口 121 将混合物重力加料到转矩流变仪中。设定转矩流变仪和模头装置如下:

料桶温度	
122 区	70°C
124 区	90°C
126 区	90°C
128 区	90°C
转矩	100rpm
模头温度	126.7°C
空气温度	126.7°C
空气压力	35psi
泵	40rpm

通过泵将混合物从挤出机输送到熔喷模头中。本发明得到具有纤维直径从 8 至 40 微米拉细的丝 (或精细纤维)。



值得注意的是，在可熔融加工组合物中淀粉的重量百分含量包括淀粉的重量和结合水(其平均占淀粉的约8%)的重量。可以理解的是如此制备的组合物可用于单轴和双轴拉伸工艺。但是，在熔融加工过程中失掉了大量的水，得到的淀粉纤维，膜或类似产品含有少量水或没有水。得到的产品确实含有某些结合水(可能从环境吸收的微量水)。因此可用固体成分(基于干燥固体计算)准确地表示所得组合物产品。例如按照实施例8制成的纤维混合物基于干燥固体计算，9.8%重量自由水来自整个组合物和8%的结合水来自淀粉，那么余量是固体含量。因此，基于干燥固体计算实施例8的纤维组合物有淀粉固体(没有结合水)47.8%重量，聚丙烯酰胺0.23%重量，脲46.8%重量和蔗糖5.2%重量。

实施例9

将实施例7的组合物熔融喷成本发明的精细纤维。图7a是用实施例8所描述的工艺，从实施例7的组合物制得的以200微米比例表示的精细淀粉纤维的扫描电镜图。图7b是以20微米比例表示的相同淀粉纤维的扫描电镜图。两个图表明实施例9的淀粉纤维具有相当恒定的纤维直径约5微米。

实施例10

在80℃，将15g淀粉(Crystal Gum, Mw=100,000)，和15g自由水混合在一起，用手搅拌直至混合物变成基本上均匀或稠化。在自由水中溶解高聚物(PAM-a, Mw=15,000,000)以形成已知浓度的PAM含水溶液。往淀粉/水混合物中加入等份的聚合物/水溶液，使整个的混合物含有0.006gPAM-a。然后加热整个混合物以蒸发水，直到最后的混合物(淀粉，PAM-a和水)的重量等于30g为止。该混合物主观上显示出适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。

实施例11-13

用与实施例5相同的方式制备淀粉(Crystal Gum)，高聚物 and 水的混合物。这些混合物的最终组合物如下所示。

	Mw		实施例-11	实施例-12	实施例-13
淀粉 Crystal Gum	100,000	%重量	49.99	49.99	46.92
聚丙烯酰胺 SuperflocA-130	12-14,000,000	%重量	0.02		
PAM-b	5-6,000,000	%重量		0.02	
聚乙烯亚胺	750,000	%重量			6.17
水		%重量	49.99	49.99	46.91

本发明这些组合物主观上显示出适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。

实施例 14-16

按照与实施例 1 相同的方式制备下列的组合物。

	Mw		实施例-14	实施例-15	实施例-16
淀粉 Crystal Gum	100,000	%重量	41.54	20.77	20.77
Nadex	2,000	%重量		20.77	
Instant-n Oil	800,000	%重量			20.77
聚丙烯酰胺 PMA-a	15,000,000	%重量	0.08	0.08	0.08
脲		%重量	6.23	6.23	6.23
蔗糖		%重量	6.23	6.23	6.23
Parez 631 NC		%重量	1.04	1.04	1.04
水		%重量	44.88	44.88	44.88

预期本发明的这些组合物具有适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。并且基于本发明所公开的试验方法，已经将水调节至 PH 2，预期得到的纤维具有水溶解度小于 30%。

实施例 17

通过混合 45%重量淀粉(Crystal Gum), 0.2%重量聚丙烯酰胺(PAM-a), 40.5%重量脲, 4.5%重量蔗糖, 和 9.8%重量水以形成浆料, 制备可熔融加工的组合物。按照与实施例 8 所描述相同的方式, 使用如图 1c 所示的转矩流变仪, 将组合物熔喷成精细纤维, 所不同的是用加料计将混合物加入转矩流变仪中。

设定转矩流变仪和模头装置如下:

料桶温度	
122 区	70℃
124 区	90℃
126 区	90℃
128 区	90℃
转矩	140rpm
加料速度	16g/min
模头温度	137.8℃
空气温度	137.8℃
空气压力	50psi
泵	40rpm

本发明得到具有纤维直径从 10 至 30 微米拉细的丝(或精细纤维)。纤维被气流成网法植入纸中制成在美国专利 No. 4, 637, 859 中公开的织物, 以及美国专利 No. 5, 857, 498, 5, 672, 248, 5, 211, 815 和 5, 098, 519 中的织物。在此引入所有内容作为参考, 也可以判断为适用于该目的。

实施例 18

测试从实施例 17 的气流成网法工艺得到的网对于油的吸收能力。为了比较油吸收能力, 分别将一滴购买的马达油(SAE 20 级, Society of Automobile Engineers'指定的)放置到网上, 和市场上购得的纸巾上。在如下方面网显示出改进的油吸收能力比市场上购得的纸巾强: (1)网比市场上购得的纸巾吸油快, 显示出在网表面上保留时间较短; 和(2)30 秒后, 网的斑点直径尺寸是市场上购得的纸巾的斑点直径尺寸的约 1.5 至 2 倍。

实施例 19

该实施例所说明的本发明的淀粉组合物能被制成建筑材料, 例如压板。通过混合 60%重量淀粉(Crystal Gum), 0.1%重量聚丙烯酰胺(SP2), 2%重量脲, 2%重量蔗糖, 1.5%重量 Parex 631 NC 和 33.4%重量水(用硫酸调节至 PH 2), 以形成浆料, 制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1c 所示的转矩流变仪(Model Rheocord 90)中, 并在如上述实施例 17 所述条件下操作, 所不同的是用单毛细模头(具有 1mm 直径和温度 90℃)代替熔融纺丝模头。当还是湿的

和粘性时，挤出条被撒上锯末或刨花。将被撒的条压到一起以形成圆木。以 40 °C 强力空气加热 2 小时以去掉淀粉组合物中的残余水，圆木被干燥了。最后的产品是 47.8% 重量锯末和 52.2% 重量淀粉组合物的圆木。

实施例 20

该实施例说明，可在本发明中加入结构材料作为补强剂。该实施例使用从组合物制成的纤维，而不使用高聚物。可以认为当使用本发明的组合物时，产品会显示较好的或相当的性能。

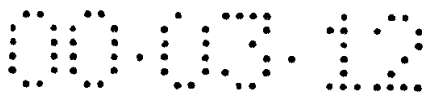
按照下列步骤制备对比水泥样品：将 5 份市售 Quikrete Anchoring 水泥与 1.5 份清洁的自来水混合，直至得到一致性的浓浆。为了得到用于评估的恒定尺寸的样品，在 5 分钟内混合，将水泥加入到圆筒型模子中。通过从底部堆起糊状水泥混合物，填满薄壁模子 5”长和内径 0.23”（例如市场购得的麻茎（straws））。该填充方法消除了成品样品中的空气。在评价前，使样品老化 5 天。在外表面上仔细刻划（scored on）模子，以不损坏里面的样品，然后剥离模子以再（retrieved）装入对比样品（实施例 20b）。

通过混合 45% 重量淀粉（购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®），15% 重量脲，15% 重量山梨糖醇，25% 重量水以形成浆料，制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1c 所示的转矩流变仪（Model Rheocord 90）中，并在如上述实施例 19 所述条件下操作。纤维直径是约 0.02”，并且将纤维切成 1”长用于本发明。按照下列步骤将水泥加入到挤出的像意大利面条的条样中：将 5 份市售 Quikrete Anchoring 水泥与 1.5 份清洁的自来水和 0.5%（基于干重）淀粉纤维混合。需要另外加入一定量的水，以得到与上述对比实施例相一致的可对比较样。填满样品模，并使样品（实施例 20）老化和以与上述相同的方式再装入样品。

通过用手使之弯曲至不能再弯，主观地评价样品。主观评价实施例 20 比对比实施例 20b 稍弱。实施例 20 具有表观密度 1.46 克/线性英寸，而对比实施例 20b 具有表观密度 1.48 克/线性英寸。因此，证明实施例 20 提供重量轻并费用较低（基于体积）的产品。

实施例 21

该实施例说明，当该材料与盆栽土壤混合时，本发明的组合物可被预先制成控制水释放的材料。控制水释放有利于园艺植物和农业植物在相对低湿环境



和/或稀少浇水的环境茁壮生长。

通过混合 50%重量淀粉(购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®), 0.1%重量聚丙烯酰胺(SP2®), 15%重量脲, 15%重量山梨糖醇, 1.5%Prez®, 18.4%重量水以形成浆料, 制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1c 所示的转矩流变仪(Model Rheocord 90)中, 并在如上述实施例 19 所述条件下操作。在与盆栽土壤混合前, 将组合物挤出成像薄的意大利面条的样条。淀粉基样条与盆栽土壤的比取决于各种类型植物的需要。通常, 10%重量淀粉基样条的盆栽土壤显示满意的水保持/释放结果。

实施例 22-24 使用从没有用高聚物的组合物制成的膜。可以认为当在这些每个实施例中用本发明的组合物时, 得到的产品显示有益改进了的各性能, 例如较薄厚度, 较高柔韧性。

实施例 22

该实施例说明, 使用具有 L/D 比为 40 的 Werner&Pfleiderer ZSK-30 共旋转双螺杆挤出机, 将本发明的组合物制成薄膜。螺杆配置由四个捏合区域和五个输送区域组成。由一个未加热的进料区接着七个加热区组成的挤出机样桶被指定为连续的 A 区, B 区, 1 区, 2 区, 3 区, 4 区, 和 5 区。控制样桶的整个温度如下, 并设定螺杆速度 150rpm。

区域	A	B	1	2	3	4	5
温度	50	50	50	95	95	95	95 °C

通过用 K2V-T20 体积进料器(从 K-Tron Inc., Pitman, NJ 购得)计量固体材料加入到挤出机中, 和用微型泵(从 Milton-Roy, Ivyland, PA 购得)计量液体材料加入到挤出机的 1 区中, 制备可熔融加工的组合物。各成分是: 44%重量淀粉(购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®), 18%重量脲, 18%重量蔗糖, 20%重量水。以流速 33cm³/min 将混合物从挤出机输送至 Zenith B-9000 齿轮泵, 进入 6 英寸宽的平幅膜模头(从 Killion Extruders, Cedar Grove, NJ 购得), 其中齿轮泵保持在 96°C, 膜模头保持在 94°C 和模头开口设定在 15 密耳。将所得到的膜挤出到 37°C 的 12 英寸宽急冷辊(从 Killion Extruders 购得)上。然后以 5 fpm 速度将膜卷到纸芯上。得到的膜约 1 密耳厚, 手感稍粘, 并且具有良好的柔韧性, 例如可被重复



弯曲 180 度而不断裂或形成死褶。

实施例 23

该实例说明，从实施例 23 得到的膜可被制成用于农业的种子载体。按照该事实例制成的种子载体膜提供一种廉价的材料，能铺设该材料以有效地覆盖和播种大面积种子。该材料保湿有利于种子发芽，并且该材料是可生物降解的，不需要回收和处理。将实施例 22 的膜放到单面释放纸上，并撒上草子(从 Midwestern Supply 购得，或从其它园艺供应商店购得)。将另一片单面释放纸放到种子上。将该装置放在 1/4 英寸(0.635cm)铝板之间，并且将其插入到 6 英寸 × 6 英寸(15.24cm × 15.24cm)预热到 207℃ 的 Carver 热压机中。在低/接触压力下平衡该装置 1 分钟，然后将压力提高到 6000 磅最大压力。使该装置在最大压力下保持 1 分钟，并且快速减压。从热压机中取出该装置，并将其冷却到室温。所得到的膜复合材料显示出膜和种子之间的良好结合，可处理膜复合材料而不损失种子。

实施例 24

该实例说明，从实施例 22 得到的膜是可熔化的，能将膜制成基本上透明的用作可密封食品的储存袋，购物袋，杂货袋，和垃圾袋等等的袋子/小袋。重叠两片 4 英寸 × 4 英寸(10.16cm × 10.16cm)膜，用一片释放纸插入其间。释放纸应该比膜小，所以至少膜的三个边彼此直接接触。用 Vertrod 脉冲密封机(Model 24LAB-SP)密封重叠膜的三个边。将密封机设定在 50%电压，60Psi 压力，采样时间(1 秒接触，5 秒分开)6 秒，和总共密封时间 1 分钟。所得到的袋子显示均匀的三面焊接密封。可选择性地密封第四面，以形成完全的密封袋。

实施例 25

该实例说明本发明的水可溶的淀粉组合物。通过混合 50%重量淀粉(Crystal Gum)，交联添加剂(交联添加剂的类型和用量如下表所示)，和余量的水(已用硫酸调节至 PH 2)。其中使用乙二醛(40%水溶液)，不需要调节水 PH 值。按照上面所述用于水溶解度的试验方法制备组合物和试验样品。结果如下表所示：

溶解度

<u>%添加剂</u>	<u>Parez631</u>	<u>乙二醛</u>	<u>Parez802</u>
0.00%	37%	37%	37%
0.12%		16%	
0.20%		10%	
0.25%	28%		48%
0.32%		11%	
0.40%		7%	
0.50%	16%		16%
0.75%	14%		9%
1.00%	14%		6%
1.50%	11%		4%

在此引入贯穿全说明书的所有专利，专利申请(任何授权的，以及任何相应公开的外国专利申请)，和所提到文献的公开内容作为参考。不特别地承认，但是在此引入作参考的所有文件教导或公开本发明。

除了说明和描述本发明的特殊试验方案外，可以进行的另外的各种变化和
改进对于本领域普通技术人员是显而易见的，不背离本发明的精神和范围。

说明书附图

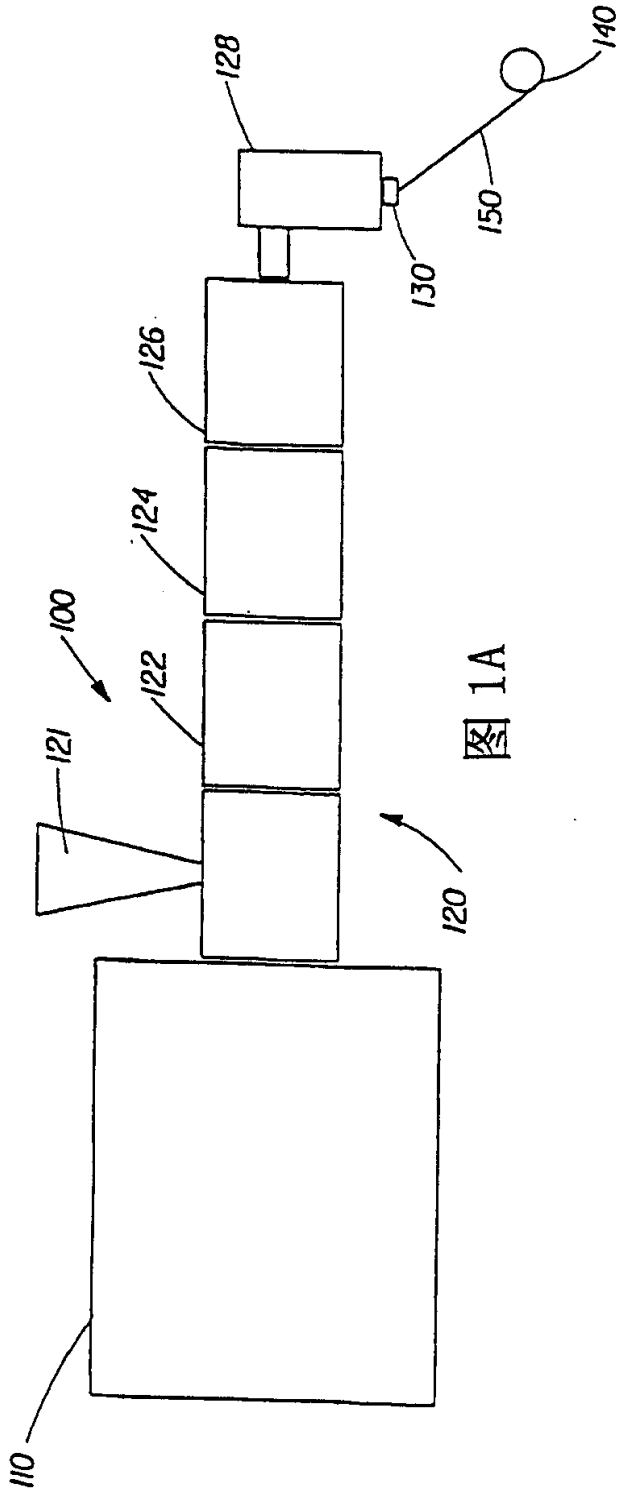


图 1A

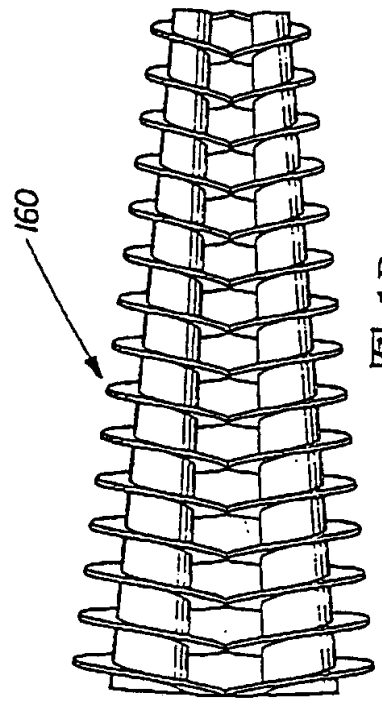


图 1B

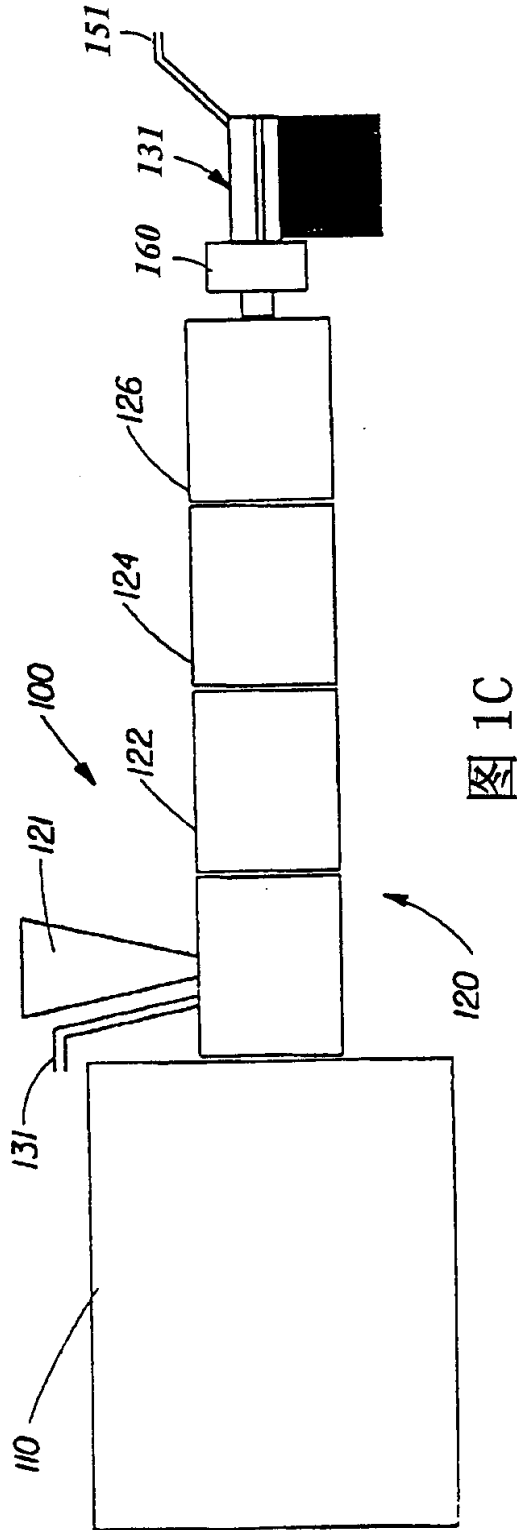


图 1C

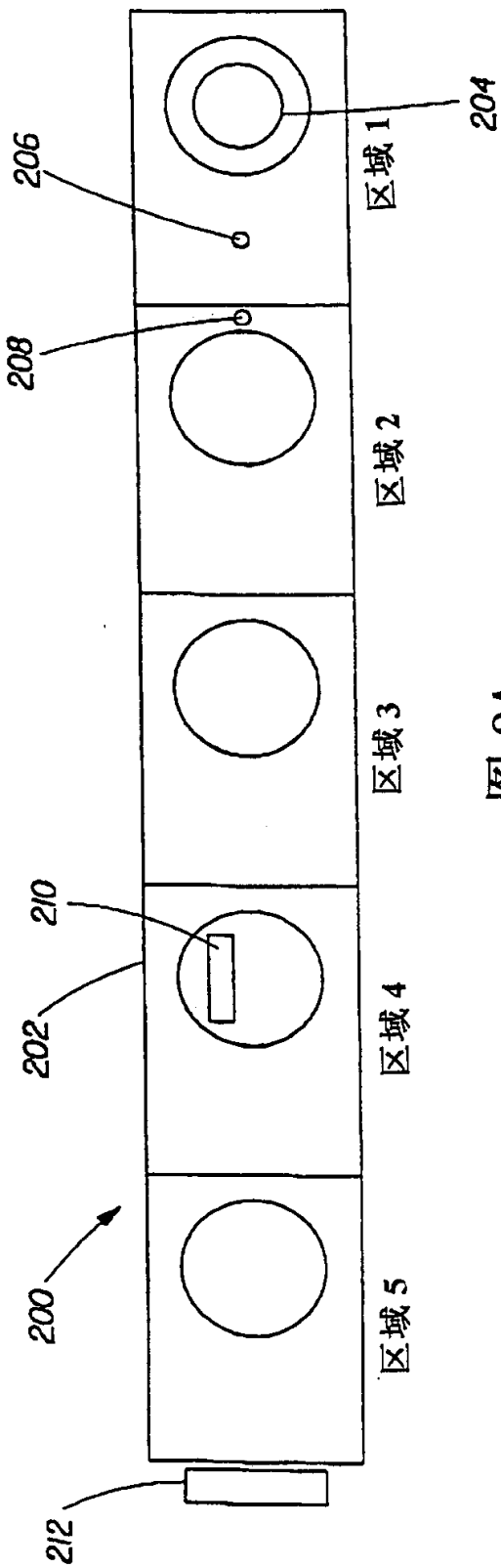


图 2A

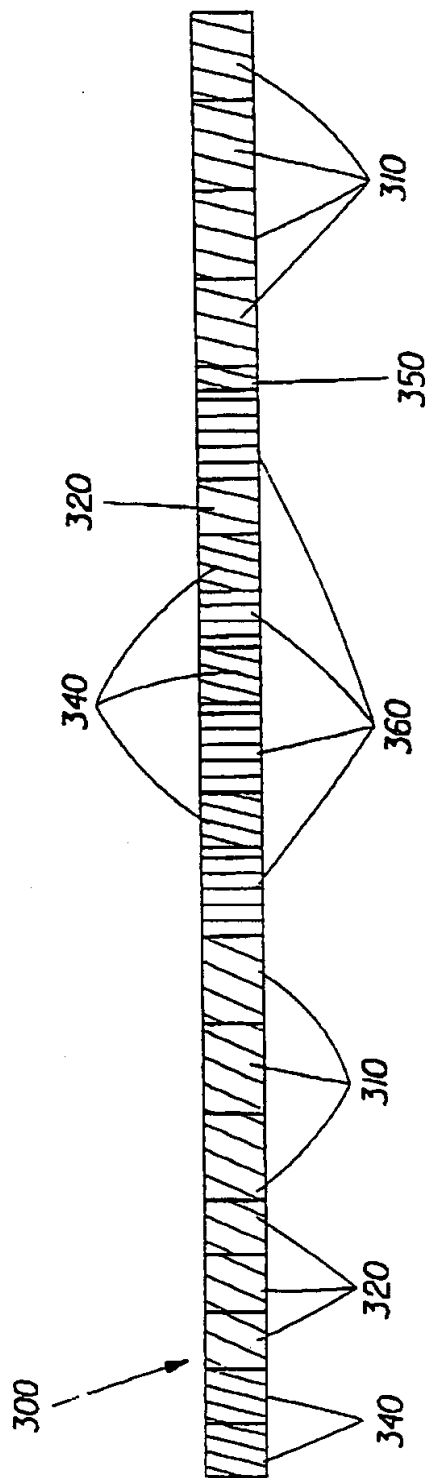


图 2B

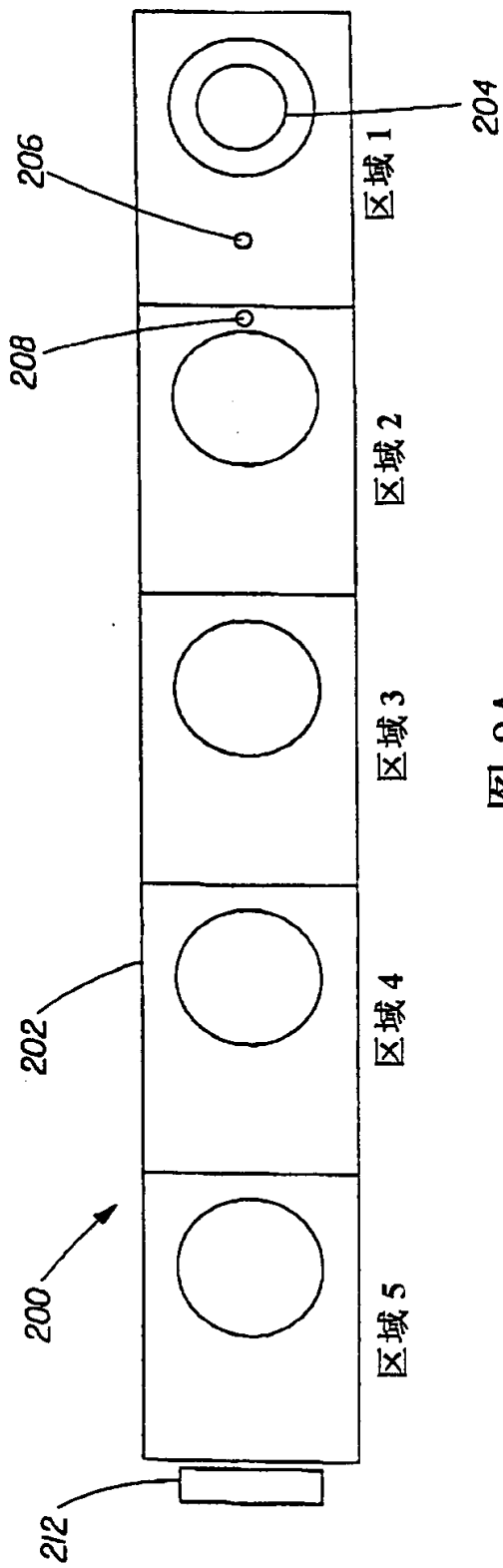


图 3A

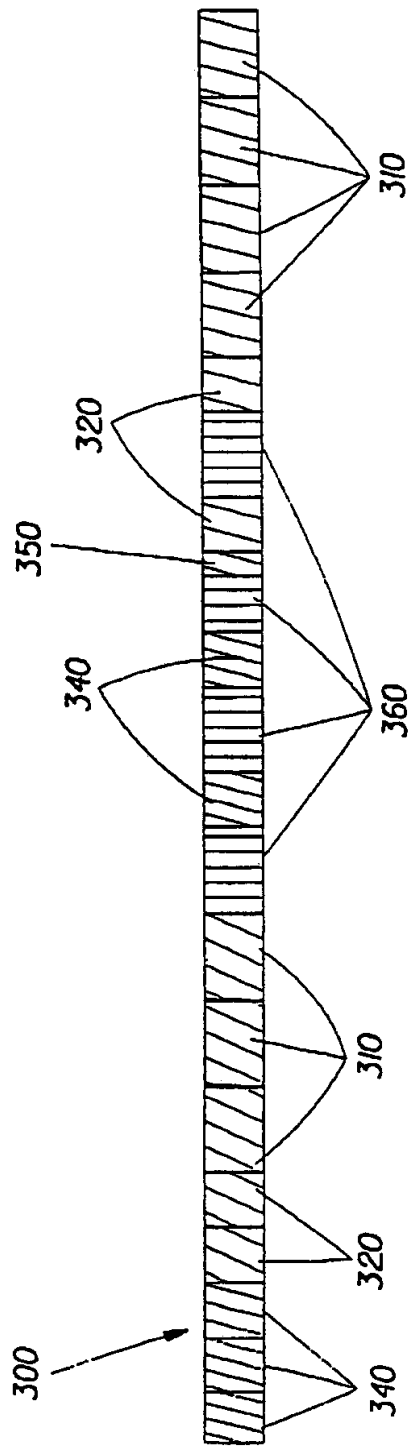


图 3B

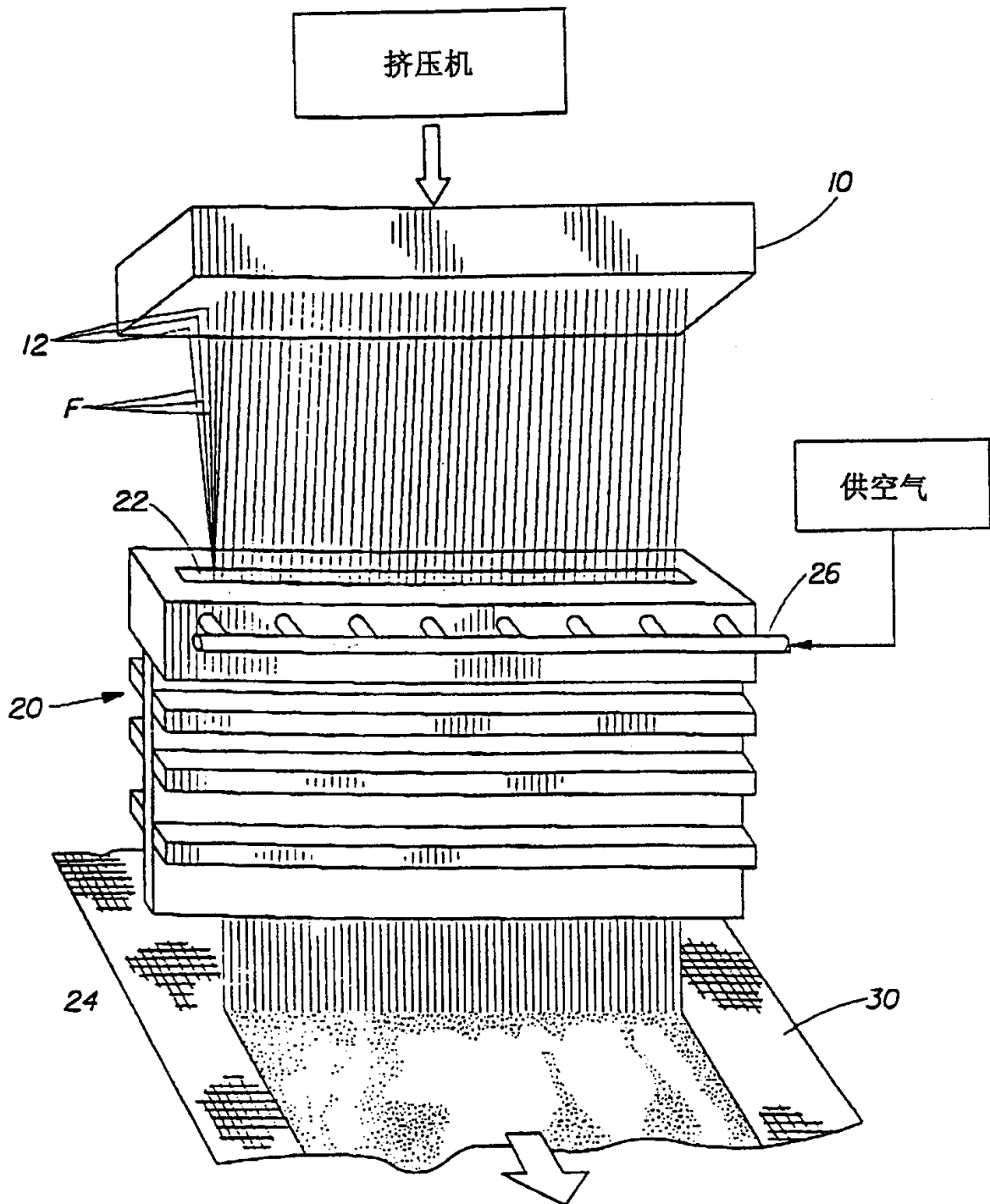


图 4

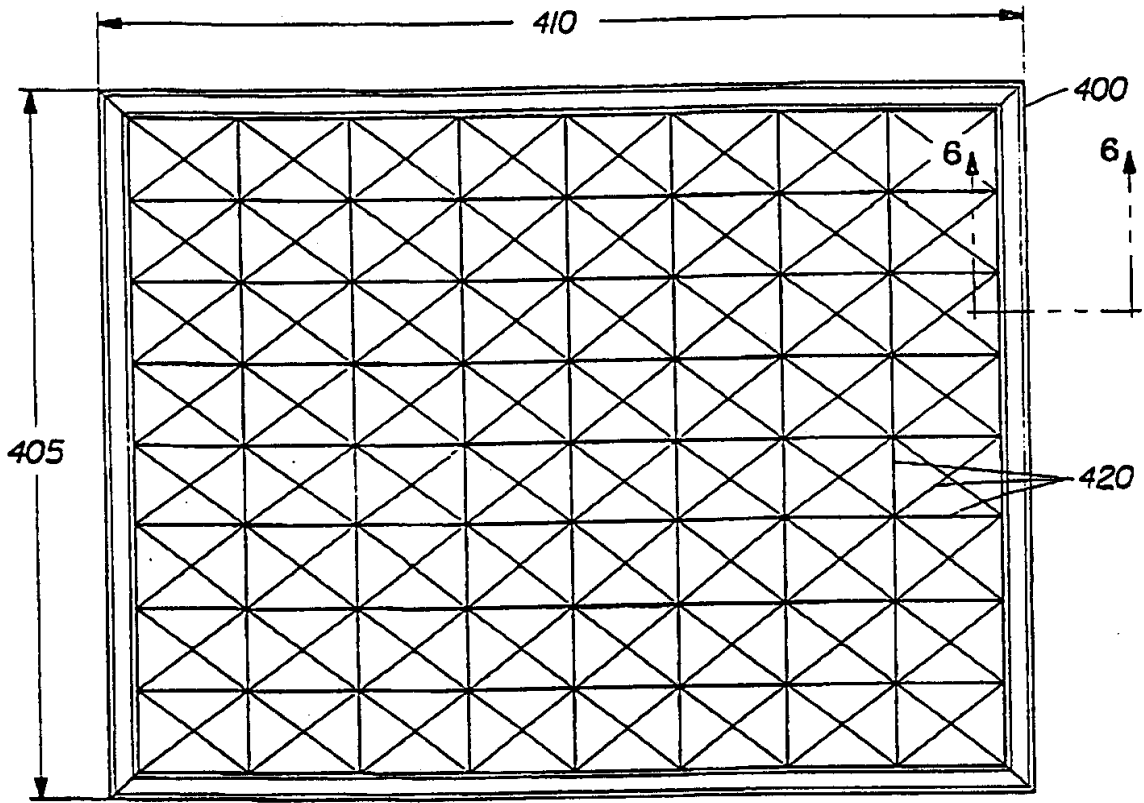


图 5

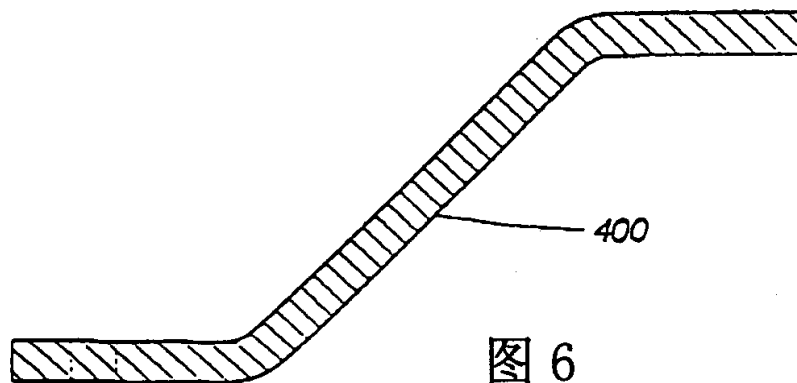


图 6

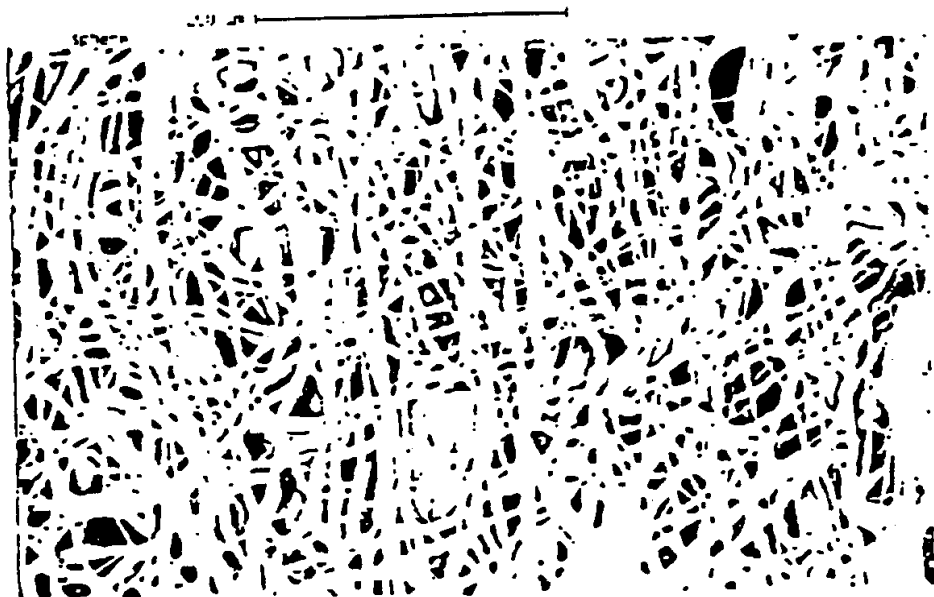


图 7A



图 7B