[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08L 3/02
//(C08L3/02,1:0
2,67:04,101:00)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192896.9

[45]授权公告日 2000 年 8 月 30 日

[11]授权公告号 CN 1055940C

[22]申请日 1994.7.14 [24]颁证日 2000.4.21
[21]申请号 94192896.9
[30]优先权
[32]1993.7.28 [33]CH [31]2281/93-6
[86]国际申请 PCT/EP94/02321 1994.7.14
[87]国际公布 WO95/04106 德 1995.2.9
[85]进入国家阶段日期 1996.1.26
[73]专利权人 生物技术生物自然包装有限两合公司
地址 联邦德国埃默里布
[72]发明人 I·通卡
[56]参考文献

EP0319589A	1989. 6.14	C08L101/00
EP0535994A	1993. 4. 7	C08L3/02
EP0587078A	1994. 3.16	C08J9/12
WO92/10246	1992. 6.25	A63B57/00

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 王景朝
审查员 郭 俭

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种增强的可生物降解的聚合物混合物及其制法

[57]摘要

本发明是提供一种用于改善可生物降解的聚合物的机械性能的方法以及一种适 用作所谓“工程塑料”的可生物降解的聚合物。本发明提供的聚合物是一种用 天然纤维增强了的、以可热塑加工的淀粉或含有可热塑加工的淀粉和至少一种 疏水的可生物降解的聚合物的聚合物混合物为特征的、本质上可生物降解的聚 合物或聚合物混合物。本发明还提供了所述聚合物或聚合物混合物的制备方法。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用天然纤维增强了的本质上可生物降解的聚合物混合物，所述混合物以可热塑加工的淀粉或含有可热塑加工的淀粉和至少一种疏水的可生物降解的聚合物的聚合物混合物为特征，所述的天然纤维被掺入到所述聚合物中，其特征在于，可热塑加工的淀粉包含甘油、山梨醇、季戊四醇或三羟甲基丙烷和/或它们的混合物作为溶胀剂或增塑剂；可热塑加工的淀粉通过将天然淀粉与一种或多种溶胀剂或增塑剂混合而得到；在混合步骤中除去了天然淀粉中存在的任何水分；在掺入纤维阶段，可热塑加工的淀粉中的水份含量少于 1%重量；纤维部分占可生物降解的聚合物的 5-30%重量；以及所述纤维的长度为 0.08-5mm。

2.根据权利要求 1 的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，所述的可生物降解的聚合物用天然纤维增强，其中纤维可为：苎麻纤维、棉纤维、黄麻纤维、大麻纤维、剑麻纤维、亚麻纤维、亚麻布纤维、丝线、蕉麻纤维和/或它们的混合物。

3.根据权利要求 1 或 2 的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，苎麻纤维混入可生物降解的聚合物中。

4.根据权利要求 1 的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，可生物降聚解的聚合物为这样的聚合物混合物，它含热塑性淀粉和至少一种下述聚合物:

- 取代度为 2 的纤维素衍生物;
- 脂族聚酯;
- 疏水蛋白质; 和/或
- 聚乙烯醇，通过聚醋酸乙烯酯的非百分之百水解制得。

5.根据权利要求 4 的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，

所述的聚乙烯醇是通过聚醋酸乙烯酯的88%水解得到的。

6.根据权利要求4的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，聚合物混合物还含有相介质，其中相介质使淀粉相与疏水性聚合物相间进行分子偶合。

7.根据权利要求1的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，其中含有由热塑性淀粉和聚己内酯组成的、由苎麻纤维和/或剑麻纤维增强的聚合物混合物。

8.根据权利要求1的可生物降解的聚合物混合物，其特征在于，其中含有含至少一种下述增塑剂或溶胀剂的热塑性淀粉：甘油、山梨醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、聚乙烯醇、乙氧基化的多元醇和/或它们的混合物，其中用天然纤维增强热塑性淀粉。

9.一种制备增强的可生物降解的聚合物的方法，其特征在于，在100－200℃温度下混合热塑性淀粉或含热塑性淀粉和一种疏水性可生物降解的聚合物的聚合混合物和占可生物降解的聚合物的 5－30%重量的天然纤维，其中所述天然纤维为：苎麻纤维、棉纤维、黄麻纤维、大麻纤维、剑麻纤维、亚麻纤维、亚麻布纤维、丝线、蕉麻纤维和/或它们的混合物，而所述纤维的长度为0.08-5 mm。

10.根据权利要求9的方法，其特征在于，在130－180℃温度下混合热塑性淀粉和占增强聚合物重量 5－30%的苎麻纤维或剑麻纤维，其中所述淀粉含占混合物重量 20-35%的用作软化剂或增塑剂的甘油或山梨醇或它们的混合物，而所述纤维的长度为0.08-4mm。

11.根据权利要求9或10的方法，其特征在于，在制备增强聚合物时，使用塑料加工业中常用的添加剂。

12.根据权利要求11的方法，其特征在于，所述添加剂如下：润滑剂、软化剂、增塑剂、填料、成型剂、阻燃剂和/或发泡剂。

说 明 书

一种增强的可生物降解的聚合物混合物及其制法

本发明涉及增强的、本质上可生物降解的聚合物及其制备方法。

可生物降解的聚合物，如淀粉、明胶、纤维素衍生物等，或它们的混合物，均处于这样的状态，即除了在已知的塑料中用作聚合物原料外，暂时只在很特殊的用途中作为聚合物原料，如用于药品等活性物的封装，用作没有机械要求的包装材料或包装辅助材料，用作餐具、杯子等等。对于作为所谓的“工程塑料”的工程应用希望其机械特性，例如抗压强度和抗拉强度较之已知塑料能更为适度，由此使其应用受到限制。

能改善这些特性的技术之一是塑料应用技术领域已知的对可生物降解的聚合物进行增强。作为增强材料，主要有玻璃纤维或玻璃球，最近还有碳纤维以及所谓的芳酰胺纤维。但这些增强剂均不可生物降解，相反，它们是极度抗天然降解的。

因此，本发明的任务是提供一种用于改善可生物降解的聚合物的机械性能的方法。

本发明的另一个任务是提供一种适用作所谓“工程塑料”的可生物降解的聚合物。

根据　　权利要求1所述，本发明提供了一种增强的、特别是可生物降解的聚合物。

根据本发明提供了一种用天然纤维增强的特别是可生物降解的聚

合物，该天然纤维通常通过塑料技术常用的方法加入到相应的可生物降解的聚合物中。可提及的天然纤维如下：苎麻纤维、棉纤维、黄麻纤维、大麻纤维、剑麻纤维、亚麻纤维、亚麻布纤维、丝线、蕉麻纤维和／或它们的混合物。

特别适合的是剑麻纤维和苎麻纤维。可提及的剑麻纤维为取自中美洲生长的剑麻龙舌兰属的长至 2 m 的叶子中的柔性纤维。另外也可使用例如用于生产船索，绳索，刷子等的偶尔也称为“剑麻大麻”的硬质纤维。苎麻纤维可从源自中国、日本和东南亚的苎麻植物中获得。至今，全世界仍有约 8 5 %的苎麻产品，即共计约 100,000 吨纤维原料产自中国。高聚物的化学结构和特定的微结构使得苎麻纤维在干及湿的状态都有动态承载能力和特别高的抗张强度。在拉力负荷下，苎麻纤维呈现可与利用玻璃纤维、金属纤维、碳纤维或芳酰胺纤维相比的很少的伸长。

因此，基于所述的性能，特别是剑麻纤维和苎麻纤维适于用作增强，因此已建议将例如苎麻纤维与金属纤维，芳酰胺纤维和碳纤维结合与石膏，水泥和环氧树脂混合。然而，基于苎麻纤维 两倍于棉纤维的高价格，其本身未能用于增加。

然而，与可生物降解的聚合物有关系的天然纤维，特别是剑麻纤维和苎麻纤维提供了一种特别好的可能性，即这样的聚合物的机械性能会相应的得到改善，而不会同时出现对所述聚合物可生物降解性的负影响。此外，剑麻纤维和苎麻纤维为天然生长源，因此，它们例如可与淀粉，纤维素等结合，在基于天然生长源合成的聚合物基础上提供增强的聚合物，因此，所有这些物质均基于天然源。但应明白的是，剑麻纤维和苎麻纤维也适用于增强可生物降解的合成聚合物，例如纤

维素衍生物，如纤维素醚，纤维素酯或混合酯，以及脂族聚酯，如聚已内酯，多羟基丁酸等，以及疏水蛋白质，如玉米，以及聚乙烯醇，它可通过聚醋酸乙烯的非百分之百的水解而制得。

因此，当然还能用例如剑麻纤维和苎麻纤维来增加合成聚合物，如聚酰胺、聚酯、聚丙烯等；然而，与所述的合成材料相结合时因为不存在生物可降解性的问题，故而这些天然纤维就与其它增强剂如玻璃纤维，碳纤维等存在着直接竞争，因此，价格为唯一的决定性因素。

根据本发明，建议向可生物 降解的聚合物中添加约5－30%的天然纤维，当然也可向聚合物中添加更多的天然纤维，然而，这将一方面出现需要很高的剪切力才能将纤维加入到聚合物中的问题，而另一方面从一定程度开始将仅仅通过损失例如脆性来使抗拉强度和裂断伸长增加。

业已证明，增强的可生物降解的聚合物是特别有益的，它们包括热塑性淀粉或聚合物掺合物，后者包括热塑性淀粉和至少一种疏水的可生物降解的聚合物。当然，也可对用苎麻纤维增强 例如分解淀粉，但通过用例如剑麻纤维或苎麻纤维等增强剂原则上可制得高质量的“工程塑料”，自然，同时也优化作为基础的淀粉聚合物也是非常有益的。关于此方面，请参见国际专利申请WO 90／05161以及其它出版物如“ Sorptionsverhalten von nativer und thermoplastischer Stärker,”(R.M.Sala,I.A Tomka,)、Die angewandet makromolekulare Chemie (199 (1992) 45-63) 和 Diss.ETH Nr. 9917 (R.M. Sala, Zürich 1992, ETH Zürich)

此外，还可从例如含至少一种下述增塑剂或溶胀剂的热塑性淀粉出发：山梨醇，甘油，季戊四醇，三羟甲基丙烷，聚乙烯醇，乙氧基

化的多元醇或这些成份的混合物。当然，热塑性淀粉可用一种适于其制备的其它溶胀剂或增塑剂来溶解。与分解淀粉的本质区别在于，热塑性淀粉不用水进行溶解。

在使用聚合物掺合物的情况下，为使用例如苎麻纤维增强，各种热塑性淀粉均适用，特别是上述疏水的可生物降解的聚合物，就其本身而言，作为单一的聚合物组分，它可用苎麻纤维增强。此外合适的还有取代度小于2的纤维素衍生物，如纤维素醚，纤维素酯或纤维素混合酯；脂族聚酯，如聚已内酯，多羟基丁酸，多羟基丁酸／羟基戊酸共聚物和多混酸；以及疏水蛋白质如玉米；和／或通过聚醋酸乙烯非百分之百、优选约88%水解而制得的聚乙烯醇。

纤维素醚的例子已知有纤维素二乙醚（CDE），它例如可用酒石酸二乙酯增塑剂在 190℃进行热增塑，并且该纤维素醚可生物降解。20℃时最大吸水量只有约 0.04 重量份。

纤维素酯的例子已知有纤维素二乙酸酯（CDA）或作为混合酯的纤维素乙酸丁酸酯，它们可用增塑剂在约180℃进行热增塑，并且可生物降解。20℃于水中的最大吸水量只有约 0.05 重量份。

聚已内酯可在没有增塑剂的情况下于120℃进行处理，它为具有60℃－80℃的熔化温度的部分结晶，而在－50℃时为玻璃状凝固体。其机械性能可与低密度聚乙烯相比。20℃时的最大吸水量小于 0.01 重量份，此外，聚已内酯可生物降解。使用聚已内酯的更大的优点在于它与热塑性淀粉没有混合的问题，无需使用所谓的相介质 (phasenvermittler)。

多羟基丁酸／多羟基戊酸共聚物可进行热增塑处理，显示出良好的机械性能以及小于 0.01 重量份的低吸水量，此外，还可生物降解。

这同样适用于多混合酸，多混酸不但能进行热增塑处理，显示出良好的机械性能，而且还可生物降解。

建议例如玉米作为疏水蛋白质，它可在130℃用0.2重量份的路易斯酸或酒石酸二乙酯进行热增塑处理。

此外还有例如商品名为 Moviol 的已知的聚乙烯醇，其中优选将用于生产它的聚醋酸乙烯水解88%

优选在这样的聚合物混合物中使用相介质，所述相介质不仅与可热塑性处理的淀粉相容，而且还与疏水聚合物相容。基于淀粉和疏水聚合物不同的内聚能密度（ Kohäsions energ edicht），通常情况下适用的有嵌段共聚物，特别是由淀粉的可溶片段（Block）和疏水聚合物相中的可溶片段组成的嵌段共聚物。当然相介质也可生物降解，并能进行无缺陷的热增塑处理。在此作为例子可提及的是聚已内酯／聚乙烯醇的共聚物。

但疏水的可生物降解的聚合物与热塑性淀粉间的反应产物也适用作相介质，后者与疏水聚合物相是相容的，其中例如可生物降解的聚合物可包含与热塑性淀粉中的至少一部分反应的例如环氧基或酸酐基团等活性基团。

因此，对于所用的相介质或者添加量而言，是一个优选的问题；在泡沫合成中要使用的聚合物混合物中，重要的是它尽可能均匀或均一，以便能进行尽可能均匀的泡沫合成。

在添加天然纤维，例如苎麻纤维至可生物降解的聚合物中之前，最好通过本身已知的生化法和化学法的结合，通过除去粘胶质和半纤维素而进行脱胶（ degummiert）。苎麻纤维的制备方法最好是已知的，以前通常是将纤维在碱液中蒸煮。

对于添加而言，使用天然纤维如苎麻纤维，纤维长度为约 0.08-5 mm。通常用塑料技术中使用的聚合物混合设备，如单螺杆、双螺杆挤塑机或捏合机进行添加，其中当然也可不连续地向相应的混合物中进行添加。在将苎麻纤维添加至可生物降解的聚合物中时，重要的是所引入的机械 能以及温度如此选择，即使得可生物降解的聚合物中不发生任何降解。特别是在使用热塑性淀粉时，重要的是挤塑机中的温度应明确保持在２００℃以下，否则的话，淀粉将发生剧烈的降解。进一步处理增强塑料并不是至关重要的，例如在热塑性淀粉的情况下，可在１８０℃－２１０℃进行。

在制备增强聚合物时，还可使用其他添加剂和填料，如在塑料加工业中常用的那些，如润滑剂、成型助剂、阻燃剂、颜料等。

为了使按本发明生产的增强的可生物降解的聚合物的机械性能对所生产的成型体产生影响，除例如本发明建议的剑麻纤维或苎麻纤维外，还可使用其他可生物降解的更准确地说是天然纤维，例如棉纤维。通过例如苎麻纤维和棉纤维的混合，能用本发明建议的聚合物使制备的成型体变得柔软。因此，最佳的是将天然纤维如棉纤维、大麻纤维、黄麻纤维、剑麻纤维等与剑麻纤维或苎麻纤维混合。

将例如苎麻纤维添加至可生物降解的聚合物中的另一个优点在于，可提高聚合物的耐水性。特别是使用通常亲水的天然聚合物如淀粉或纤维素时，这将是一个重要的优点。

添加天然纤维如剑麻纤维或苎麻纤维的另一用途是，通过例如苎麻纤维的作用，带入毛细管湿润性，可将一定的水份保留在本身干燥的聚合物中。随后可能在高温和高压下对该聚合物进行加工，其中除去结合在苎麻纤维中的水份，以便产生聚合物泡沫。特别是在用于热

塑性淀粉中时，这是十分令人感兴趣的应用，其中如上所述，通过添加苎麻纤维，可将作为发泡剂的水引入到本身适当干燥的待处理热塑性淀粉中，以在随后通过干燥水份生产泡沫。事实还表明，可以借助用很少部分的发泡剂，更准确地说用水的这种泡沫产生技术进行处理，并能生产出十分均匀且轻质的泡沫，并有良好的机械性能。与此相反的是，现有技术中借助水生产的淀粉泡沫呈现极不均匀的泡孔结构。

现在，将通过实施例以及试验更详细地说明本发明。

实施例 1

首先从通过 65%淀粉和 35%山梨醇的分解作用制得的热塑性淀粉出发。然后，在带有不同的液体／固体计量的、商标为 Theysohn TSK 045 的混合设备（同前的双螺杆挤塑机）中进行处理。在挤塑机中选择下面的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
25℃	130℃	150℃	170℃	150℃	140℃	140℃	170℃

在 1 区中，计量 10 kg/h（千克／小时）的热塑性淀粉颗粒并熔化。在 5 区中，将另外添加 1500 g／h（克／小时）热塑性淀粉，840 g/h纤维长度为 0.5 mm的苎麻纤维和 200 g/h 硬脂酸。在混入苎麻纤维之前，通过润湿对之进行预处理，更准确地说用水使之最大程度的饱和。随后进行混合，熔融卸料以及热挤塑（Heissabschlag）。其中应该注意的是，在混合时，材料尚未发泡，这通过将温度控制在 200℃以下而实现。选择下面的挤塑参数：

挤塑机转数：	200 min^{-1}（分钟$^{-1}$）
扭矩：	最大扭矩的 65%
物料压力（喷嘴）：	400 - 800 千帕(4 - 8 巴)

作为替代实施例1所用的方法，也可从天然淀粉出发，其中首先通过添加山梨醇使热塑性淀粉分解。其中应注意的是，通过抽真空脱除天然淀粉中可能存在的水气。同样，十分重要的一点是在加工时更确切地说是在添加苎麻纤维并进行混合时，热塑性淀粉只含少量的水份，也就是说，优选水份含量小于1%重量。

实施例2

使用与实施例1相同的混合设备。并在1区中计量10kg/h的热塑性淀粉（含35%重量的山梨醇）并熔融。在5区中，另外计量1500 g/h（克／小时）的热塑性淀粉，1200 g/h的纤维长度为0.5 mm的苎麻纤维以及200 g／h的硬脂酸。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的80%

物料压力（喷嘴）：　　400千帕(4巴)

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
25℃	130℃	150℃	170℃	130℃	120℃	120℃	160℃

实施例3

天然淀粉用作例3的基础，淀粉在与例1和例2使用的类似混合设备的1区中混合。在1区中计量13.5 kg/h的淀粉，在2区中计量10kg／h的山梨醇）。然后淀粉分解形成热塑性淀粉。在4区中，真空抽掉产生的水蒸汽。在5区中，计量200 g／h制好的热塑性淀粉，1200g/h纤维长度为1mm的苎麻纤维以及200g／h硬脂酸。将如此制得的熔融物卸料并造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的65%

物料压力（喷嘴）：　　4000千帕 (40巴)

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
80℃	160℃	190℃	180℃	160℃	140℃	140℃	170℃

如上述温度分布所示，2区－4区的温度设置在160℃－190℃，该温度是必需的更准确地说是优选的，以便使热塑性淀粉分解。随后，将温度降至160℃或更低，以便阻止从苎麻纤维毛细管中排出水份。

当然也可使用季戊四醇或甘油替代山梨醇，或使用其他合适的增塑剂使热塑性淀粉分解。根据淀粉／增塑剂混合物、更准确地说是如此分解的热塑性淀粉所期望的粘度，可在4区和随后的区内选择用于添加苎麻纤维的较低的温度。

实施例4

所有的设置均与实施例3一样，只是在5区中，重新计量400g／h来代替200g／h的硬脂酸。

挤塑参数：　　200 min^{-1}

挤塑机转数：　　最大扭矩的60－65%

物料压力（喷嘴）：　　3000 － 4000千帕(30 － 40巴)

实施例5

在1区中计量 13.5 kg/h 淀粉，在2区中计量10kg／h山

梨醇。随后进行淀粉的分解。在4区中，除去不需要的水份。在5区中，计量200 g／h已分解的热塑性淀粉，240 g/h纤维长度为2mm的苎麻纤维以及360 g／h用作加工助剂的中性脂肪酸酯。取出熔融物并造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数： 250 min^{-1}

扭矩： 最大扭矩的55%

物料压力（喷嘴）： －

挤塑温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
80℃	160℃	190℃	180℃	170℃	160℃	160℃	170℃

实施例6

进行与实施例5相同的处理，只是在5区用470 g／h的加工助剂来替代360 g／h的加工助剂。

挤塑参数：

挤塑机转数： 250 min^{-1}

扭矩： 如例5那样的较低值

物料压力（喷嘴）： －

挤塑温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
80℃	160℃	190℃	180℃	150℃	135℃	135℃	135℃

实施例7

在1区中添加10 kg／h已分解的热塑性淀粉，在2区中添加160 g／h作为加工助剂的水。在4区中再将水除去。在5区中，

添加 2000 g／h已分解的热塑性淀粉，2400g／h纤维长度为 2mm的苎麻纤维以及360g／h作为加工助剂的中性脂肪酸酯。然后取出熔融物并造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的65%

物料压力（喷嘴）：　　-

挤塑温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
40℃	130℃	155℃	170℃	150℃	140℃	140℃	170℃

实施例8

在1区中计量10kg／h已分解的热塑性淀粉，在2区中计量160g／h作为加工助剂的水。在4区中除去水。在5区中添加2000 g／h已分解的热塑性淀粉、1200g／h纤维长度为1mm的苎麻纤维以及360g／h作为加工助剂的中性脂肪酸酯。然后，取出熔融物并造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大值的 50-55%

物料压力（喷嘴）：　　-

挤塑温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
25℃	130℃	155℃	170℃	150℃	140℃	140℃	170℃

实施例9

基础：含33%甘油、已分解的热塑性淀粉；纤维长度为0.5mm，纤维的水含量7%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
100℃	180℃	180℃	150℃	120℃	120℃	120℃	170℃

在1区中计量15kg／h热塑性淀粉粒料并熔融，在4区另外添加360g／h苎麻纤维，在5区添加1500 g／h热塑性淀粉和200g／h硬脂酸。然后进行熔融物卸料和热成型。应指出的是，在混合时物料还没起泡（温度200℃）。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　150 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的45%

物料压力（喷嘴）：　　400千帕(4巴)

实施例10

含33%甘油的已分解的热塑性淀粉；纤维长度0.5mm，纤维的水含量7%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
100℃	180℃	180℃	150℃	120℃	120℃	120℃	170℃

在1区计量20kg／h热塑性淀粉粒料并熔融。在4区另外添加670g／h苎麻纤维，在5区添加2500 g／h热塑性淀粉和200g／h硬脂酸。然后进行熔融物卸料并热成型。温度不超过200℃。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　100 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的55%

物料压力（喷嘴）：　　1000千帕(10巴)

实施例11

含33%甘油、已分解的热塑性淀粉；纤维长度为0.5mm，纤维的水含量7%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	180℃	180℃	150℃	120℃	120℃	120℃	170℃

在1区中计量20kg／h热塑性淀粉。在4区计量1260g／h苎麻纤维，在5区计量3000 g／h热塑性淀粉和200g／h硬脂酸。然后进行造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的50%

物料压力（喷嘴）：　　1200千帕(12巴)

实施例12

聚合物掺混物，由50%热塑性淀粉（用33%山梨醇和甘油水解，山梨醇和甘油的比例1：1）和50%聚己内酯组成；纤维长度0.5mm，纤维　水含量7%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	180℃	180℃	120℃	120℃	120℃	120℃	150℃

在1区中计量20kg／h聚合物混合物。在4区添加 1260 g/h 苎麻纤维。

挤塑参数：

挤塑机转数： 200 min^{-1}

扭矩： 最大扭矩的50%

物料压力（喷嘴）： 400千帕(4.0巴)

实施例13

根据实施例12的聚合物混合物。

挤塑机温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	180℃	180℃	120℃	120℃	120℃	120℃	150℃

在1区中计量20kg／h聚合物混合物粒料。在4区添加2100g／h苎麻纤维，然后进行造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数： 200 min^{-1}

扭矩： 最大扭矩的50%

物料压力（喷嘴）： 400千帕(4.0巴)

实施例14

首先，与将土豆淀粉用作淀粉基料的已制得的聚合物混合物相反，在本实施例14中使用含35%山梨醇的已分解玉米热塑性淀粉。纤维长度0.5mm，纤维水含量7%。

挤塑机的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	160℃	180℃	160℃	160℃	160℃	160℃	170℃

在1区中计量15kg／h热塑性淀粉。在4区另外添加900g／h苎麻纤维，在5区添加 1500 g／h已制好的热塑性淀粉和400g／h硬脂酸。

挤塑参数：

挤塑机转数： 200 min^{-1}

扭矩： 最大扭矩的45%

物料压力（喷嘴）： 600千帕(6.0巴)

实施例15

与例14相似的热塑性淀粉：纤维长度0.1mm，纤维的水含量7%。

挤塑机的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	160℃	180℃	160℃	160℃	160℃	160℃	170℃

在1区中计量15kg／h的热塑性淀粉。在4区另外添加1800 g／h苎麻纤维，在5区添加 1500 g／h热塑性淀粉和400g／h硬脂酸。

挤塑参数：

挤塑机转数： 200 min^{-1}

扭矩： 最大值的45%

物料压力（喷嘴）： 1000千帕(10巴)

实施例16

与实施例14和15相似的热塑性淀粉；纤维长度为1.0mm，纤维的水含量18%。

挤塑机的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	160℃	180℃	160℃	160℃	160℃	160℃	170℃

在1区中计量15kg／h热塑性淀粉。在4区添加1800g／h苎麻纤维，在5区添加3000 g／h热塑性淀粉和400g／h硬脂酸。然后进行造粒。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　200 min^{-1}

扭矩：　　最大值的50%

物料压力（喷嘴）：　　600千帕(6.0巴)

实施例17

纯聚已内酯；纤维长度1.0mm，纤维水含量18%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
30℃	150℃	150℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃

在1区中计量15kg／h的聚已内酯。在2区添加1800g/h苎麻纤维，5区添加5kg／h聚已内酯。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　125 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的45%.

物料压力（喷嘴）：　　500千帕(5.0巴)

实施例18

含32%山梨醇、已分解玉米热塑性淀粉；纤维长度0.5mm，纤维水含量18%。

混合设备的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	8区
60℃	180℃	180℃	180℃	180℃	180℃	200℃	200℃

在1区中计量25kg／h热塑性淀粉。在4区计量1830g／h芒麻纤维，在5区添加4 kg/h 热塑性淀粉。在该试验中，在同一过程中，在掺入纤维后即起泡。

挤塑参数：

挤塑机转数：　　100 min^{-1}

扭矩：　　最大扭矩的70－80%

物料压力（喷嘴）：　　5000千帕(50巴)

实施例19

与上述实施例不同，用 Buss Ko-Kneter（46mm的螺旋直径）进行制备。将淀粉和增塑剂（35%山梨醇）用作基料；纤维长度0.5mm，纤维水含量7%。

Buss 捏合机的温度分布：

0区	1区	2区	3区	4区
90℃	90℃	130℃	150℃	150℃

BussKo-kneter 有4个热区（1－4区），而0区相当于可加热的螺杆。

在此先将淀粉和2.5%的芒麻纤维混合（得到的最终产物TPS＝淀粉＋山梨醇）。然后在1区中计量 13.5kg／h淀粉／纤维混合物和7 kg/h 山梨醇，然后进行增塑和冷造粒。

捏合机参数：

捏合机转数：　　200 min^{-1}

具体的功率输入为300wh／kg

实施例20

用双螺杆捏合机 ZSK 40（Werner & Pfleiderer,Stuttgart）进行生产。

将含部分聚已内酯的热塑性淀粉用作基料。作为纤维材料，使用平均长度为 0.08 mm 的剑麻纤维。在1区中计量加入两种组份，即 8 kg/h 热塑性淀粉和800g／h剑麻纤维。然后进行连续造粒。捏合机中的温度分布：

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区
30℃	160℃	160℃	140℃	130℃	130℃	130℃

转数：　　100 转/分

扭矩：　　最大扭矩的 35%

物料压力：　　1000 千帕(10 巴)

试验 1

在本试验中，利用 Brabender 实验室捏合机将不同百分数的长4mm的苎麻纤维混入热塑性淀粉中，淀粉中含35%的山梨醇。

表 1

纤维部分 (重量%)	原料	9	17	23	29
相对抗拉强度 (相对于原料)	1	1.8	2.8	3.2	3.7
相对断裂伸长 (相对于原料)	1	1.3	1.5	1.7	2

试验 2

再用双螺杆挤塑机将苎麻纤维混入含 35%山梨醇的热塑性淀粉中，所混入的纤维长度为 0.5 mm，百分数为 7.5% 和 13%。

表 2

	原料(纯的可热塑加工的淀粉)	7.5%重量的纤维	13%重量的纤维
抗拉强度 (N/m^2)	2.0×10^7	2.9×10^7	4.2×10^7
断裂伸长 (%)	1.6	2.3	3.5
E-模量 (N/m^2)	1×10^9	1×10^9	8×10^8

13%纤维时E－模量的降低和7.5%纤维时E－模量的恒定是由于热塑性淀粉再次的轻度降解之故。事实表明，通过使用双螺杆挤塑机和改善的加工方式，相对于试验 1 来说能大大地减少降解。通过适当的机械设计和加工方式的最优化，能最大程度的抑制降解。

比较表 1 和表 2 值，在可能的范围内可看出在增加苎麻纤维部分时，表 1 的相对抗拉强度的增加大于表 2。这一作用特别归因于试验 1 使用长纤维。

在实施例1－20和试验1和2所用的配方或试验条件中，只是列举用来更详细的解释本发明的例子，或例如列出了生产条件。当然也可用天然纤维如剑麻纤维或苎麻纤维来增强其它的聚合物或聚合物混合物。当然也可用其它的纤维如棉纤维、黄麻纤维、大麻纤维、亚麻纤维、亚麻布纤维、丝线、蕉麻纤维和／或它们的混合物来替代剑麻纤维或苎麻纤维。本发明的实质是，自身可生物降解的聚合物或聚合物混合物不会由于混入增强剂的增强作用而至少部分损失可生物降解性。通过混入天然纤维，如剑麻纤维或苎麻纤维，在出现聚合物或聚合物混合物的显著增强作用的同时不会损失可生物降解性。