



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90103354.5

[51] Int.Cl⁵

C08L 3/02

[43] 公开日 1991 年 1 月 23 日

[22] 申请日 90.7.4

[30] 优先权

[32]89.7.11 [33]US [31]378,120

[32]89.12.22 [33]US [31]440,955

[71] 申请人 沃纳-兰伯特公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 雅各·西尔比格 让-皮埃尔·萨凯托
戴维·约翰·伦茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 姜建成 罗才希

C08L 1/02 C08L 3/00

C08J 5/00

说明书页数: 28 附图页数:

[54] 发明名称 含无序结构淀粉的以聚合物为基料的混合组合物

[57] 摘要

一种物质组合物, 该组合物能够形成具有显著尺寸稳定性的制品, 该组合物包含: a) 无序结构淀粉; b) 至少一种选自阳离子改性多糖的化合物; 所述改性多糖的含量能增强所述制品的物理性质。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种能够形成具有显著尺寸稳定性的制品的物质组合物，该组合物包含：

a) 无序结构淀粉；

b) 至少一种选自阳离子改性多糖的化合物；所述改性多糖的含量能增强所述制品的物理性质。

2. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述的阳离子改性多糖选自淀粉、纤维素、半纤维素、木聚糖、树胶、藻酸盐、果胶和出芽短梗孢糖。

3. 权利要求 2 所述的组合物，其中所述的阳离子改性多糖选自淀粉和 / 或纤维素。

4. 权利要求 1 至 3 中任何一项所述的组合物，其中所述的阳离子改性多糖是通过多糖同一种含有氨基、亚氨基、铵基、铈基或磷基的化合物的化学反应而得到的。

5. 权利要求 4 所述的组合物，其中阳离子改性多糖带有一个叔氨基。

6. 权利要求 4 所述的组合物，其中阳离子改性多糖带有一个季铵基。

7. 权利要求 4 所述的组合物，其中阳离子改性多糖带有一个叔氨基，该叔氨基是通过同 2- 二烷基氨基乙基氯化物的化学反应而得到的。

8. 权利要求 4 所述的组合物，其中阳离子改性多糖带有一个季铵基，该季铵基是通过同 2,3-（环氧丙基）三甲基氯化铵的化学反应而得到的。

9. 权利要求 1 至 8 中任何一项所述的组合物，其中阳离子改性多糖被羟烷基和 / 或羧烷基和 / 或烷基醚基团共取代。

10. 权利要求 1 至 8 中任何一项所述的组合物，其中阳离子改性多糖的取代度是约 0.01 至 2.5，优选约 0.01 至 1.5，最优选约 0.01 至 0.5。

11. 权利要求 1 至 10 中任何一项所述的组合物，其中无序结构淀粉对组分 b) 的重量百分比是约 1:99 至 99:1。

12. 权利要求 11 所述的组合物，其中无序结构淀粉的量是全部组合物的约 50 % 至 99 %。

13. 权利要求 1 至 12 中任何一项所述的组合物，其中无序结构淀粉的含水量是全部淀粉重量的约 5 % 至 40 %，优选约 10 % 至 22 %。

14. 权利要求 1 至 13 中任何一项所述的组合物，其中另外混合有组分 c)，组分 c) 包含一种基本上不溶于水的热塑性聚合物，该聚合物不属于限定为组分 b) 的那些化合物。

15. 权利要求 14 所述的组合物，其中所述组分 c) 选自聚烯烃类、乙烯聚合物类、聚苯乙烯类、聚丙烯腈类、聚乙烯吡啶、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚缩醛类、热塑性缩聚物、聚芳醚类、热塑性聚酰亚胺类、基本上不溶于水的可结晶的聚烯化氧类和它们的混合物。

16. 权利要求 15 所述的组合物，其中组分 c) 选自聚乙烯类、聚丙烯类、聚异丁烯类、聚氯乙烯类、聚醋酸乙烯类、聚苯乙烯类、聚

酰胺类、聚酯类、聚氨酯类、聚碳酸酯类、聚对 苯二甲酸亚烷基酯类。

17. 权利要求14所述的组合物，其中组分c)选自烯/乙烯酯共聚物、烯/丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、苯乙烯/丙烯腈共聚物、烯/马来酐共聚物、部分水解的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯、部分水解的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸酯/丙烯腈共聚物和它们的水解产物、丙烯酰胺/丙烯腈共聚物、酰胺-醚和酰胺-酯的嵌段共聚物、氨基甲酸酯-酯的嵌段共聚物和它们的混合物。

18. 权利要求17所述的组合物，其中组分c)选自乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯/乙烯醇共聚物(EVAL)、乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物(EMA)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、乙烯/马来酐共聚物、酰胺-醚和酰胺-酯的嵌段共聚物、氨基甲酸酯-醚和氨基甲酸酯-酯的嵌段共聚物和它们的混合物。

19. 权利要求14所述的组合物，其中组分b)和c)之和构成全部组合物重量的约1%至99%。

20. 权利要求19所述的组合物，其中组分b)和c)之和构成全部组合物重量的约20%至80%，优选约1%至30%。

21. 权利要求 1至20中任何一项所述的组合物，其中另外混合有一种或几种物料，该物料选自辅助剂、填料、润滑剂、脱模剂、增塑剂、发泡剂、稳定剂、增量剂、化学改性剂、流动加速剂、着色剂、颜料和它们的混合物。

22. 权利要求 1至21中任何一项所述的组合物，其中还含有一种

农业活性化合物。

23. 权利要求 1 至 22 中任何一项所述的组合物，该组合物是一种熔化物混合物。

24. 权利要求 1 至 22 中任何一项所述的组合物，该组合物是一种冷却固化的混合物。

25. 权利要求 24 所述的组合物，它是微粒状、颗粒状或丸状的。

26. 由权利要求 1-22、24 和 25 中任何一项所述的组合物制成的一种热塑性无序结构淀粉产品，该产品具有显著的尺寸稳定性，其制作方法包含：

1) 准备一种混合物，该混合物包含淀粉和至少一种选自阳离子改性多糖的化合物；

2) 在一密闭容积中，于足够的温度和压力下加热所述混合物足够长的时间以实现所述淀粉的无序结构化和形成一种基本上均匀的熔化物；

3) 将所述熔化物成形为一种制品；

4) 让所述的成形制品冷却为基本上尺寸稳定的热塑性产品。

27. 权利要求 26 所述的产品，其中淀粉的无序结构化作用是在高于它的熔点和玻璃化转变温度的温度下进行的。

28. 权利要求 26 或 27 所述的产品，其中淀粉的无序结构化作用是在约 105℃ 至 240℃ 进行的，最好在约 130℃ 至 190℃ 进行。

29. 权利要求 27 所述的产品，其中形成熔化物的压力范围是，在所用温度下避免形成水蒸气所需的最低压力直到约 150×10^5 牛/平方米。

30. 权利要求 29 所述的产品，其中加热和加压保持到就在淀粉

的氧化和热降解的吸热变化特性之前，已经出现特定的窄的吸热转变。

31. 权利要求 26 至 30 中任何一项所述的产品，该产品是一种颗粒、小丸或粉末。

32. 权利要求 31 所述的产品，该产品经进一步熔化和加工而形成一种成形制品，该制品选自容器、瓶、管、棒、包装材料、片、泡沫、薄膜、袋、包和药物胶囊。

33. 权利要求 32 所述的成形制品，其中进一步熔化和加工包含发泡、成膜、压塑、注塑、吹塑、挤压、共挤压、真空成形、热成形和这些方法的混合。

34. 由权利要求 1 - 22、24 和 25 中任何一项所述的组合物制成的一种热塑性无序结构淀粉的基本上均匀的熔化物，该熔化物的制作方法包含：

1) 准备一种混合物，该混合物包含淀粉和至少一种选自阳离子改性多糖的化合物（组分 b）；

2) 在一密闭容积中，于足够的温度和压力下，加热所述的混合物足够长的时间，使所述淀粉无序结构化和形成所述的熔化物。

35. 权利要求 34 所述的熔化物，其中淀粉的无序结构化作用是在 105℃ 至 240℃ 进行的，最好在约 130℃ 至 190℃ 进行。

36. 权利要求 35 所述的熔化物，其中形成熔化物的压力范围是，在所用的温度下避免形成水蒸气所需的最低压力直到约 150×10^5 牛/平方米。

37. 权利要求 35 所述的熔化物，其中加热和加压保持到就在淀粉的氧化和热降解的吸热变化特性之前，已经出现了特定的窄的吸热转变。

含无序结构淀粉的以聚合物
为基料的混合物

本发明涉及聚合物组合物，该聚合物组合物能够通过加热和加压而形成尺寸稳定且增强了物理性质的制品，本发明也涉及用于制备这些组合物的预混合物。这些组合物和预混合物含无序结构淀粉和这里所述的其它聚合物。

已知存在于植物产品中的含有一定量水分的天然淀粉，可以在一个密闭容积中在高温，从而也在高压下进行处理而形成一个熔化物。这一过程通常在注塑机或挤压机中进行。淀粉通过料斗加入到一个旋转的、往复的螺杆上。进料沿螺杆向末端移动。在此过程中，通过围绕套筒外的外加热器或螺杆的剪切作用使进料的温度升高。从进料区开始并在压缩区继续，颗粒状进料逐渐熔融。然后经计量区（熔化物在此开始均质化）将其传送到螺杆的末端。螺杆末端的熔融物料可以进一步用注塑或挤压或任何其它已知的技术进行处理，从而将热塑性熔化物处理成成形制品。

这一处理方法在欧洲专利申请84 300 940.8（公开号118 240）中有阐述，该专利在这里引用作参考。这种处理方法产生一种基本为无序结构的淀粉。如上述专利中所述，形成无序结构淀粉的原因是淀粉被加热到高于它的各组分的玻璃化转变温度和熔化温度。其结果是淀粉颗粒熔化，分子结构产生了无序化，由此得到了基本为

无序结构的淀粉。“无序结构淀粉”这一名词定义为通过这种热塑性熔化物形成作用得到的淀粉。可提供参考的还有欧洲专利申请 88810455.1 (公开号298,920)、88810548.3 (公开号304,401) 和 89810046.6 (公开号 326,517), 在这些申请中进一步阐述了无序结构淀粉、其制造方法和用途。这些申请也在这里列为参考。

本发明中所用的无序结构淀粉最好已经加热到足够高的温度和足够长的时间, 以致在用差示扫描量热法 (DSC) 进行特定的吸热转变分析时, 表明就在氧化和热降解之前, 一个特定的比较窄的峰消失了, 正如上述欧洲专利申请 89810046.6 (公开号326,517) 中所阐述的。

无序结构淀粉是一种新的有用物料, 可有许多用途。生物降解性是它的一个重要性质。但是, 在湿空气中, 无序结构淀粉会从空气中吸收水分, 从而增加它的水分含量。其结果是, 由无序结构淀粉制成的成形制品, 在这样的条件下会失去它的尺寸稳定性。另一方面, 这类制品在低湿度下会干透和变脆。

热塑性淀粉具有一组独特的性质, 这些性质很有用, 但如果要求一种较软的、更有弹性的或更硬的、更坚韧的聚合物时, 这些性质会限制它的应用。

所述的热塑性淀粉可以挤压或模塑成许多有用的形状和外形。但是, 像含水量、温度和压力这样一些加工参数是关键性的, 必须严格控制以获得质量可重现的产品。这在许多应用中是另一个不利因素。

为克服这些潜在的局限性, 可以增加在宽湿度范围内的尺寸稳定性; 增加韧性 (以断裂能测定); 增加弹性 (以伸长度测定);

增加聚合物刚度（以杨氏模量测定）和增加硬度。

扩大加工宽容度可增加形状和复合物的品种和降低严格控制的要求。因此，它也可用来改进熔化物强度的控制，例如，增加对挤压、注射成型、薄膜吹制和纤维拉伸等的加工宽容度，它也可用来控制对其它基质的表面胶粘和粘附。

普通的热塑性物料是疏水的、基本上不溶于水的聚合物，这些聚合物通常是在没有水和挥发物的情况下进行加工的。淀粉则与此相反，是在有水的情况下形成一种熔化物，但是在高温下即 240°C 左右会分解。因此，预计这样一种淀粉熔化物不能同疏水的、基本上不溶于水的聚合物一起用作热塑性组分，这不但是因为如上所述在有水存在的情况下淀粉形成一种熔化物，而且也因为它具有的化学结构和亲水性质。

现已发现，当淀粉像前面所述那样，在合适的湿度和温度条件下于一个密闭容积中加热而形成一种无序结构淀粉的熔化物时，这种淀粉同由疏水的、基本上不溶于水的热塑性聚合物形成的熔化物一起加工时，基本上是可以相容的；这二种类型的熔融物料的性质呈现出有趣的结合，特别是在熔化物固化之后。

一个非常重要的方面是，当这种无序结构淀粉同这样的疏水热塑性物料混合时会具有出乎意料的改进的尺寸稳定性。这类聚合物组合物在共同未决的欧洲专利申请89810078.9（公开号 327,505）中有阐述，这里引用作为参考。虽然由这些组合物制成的制品比单独用无序结构淀粉制成的制品具有更好的尺寸稳定性，但是，其中阐述的组合物的物理性质仍不能达到某些最终用途所要求的那样优良。具体地说，用无序结构淀粉组合物制成的制品要保持足够的强

度和尺寸稳定性，以便完成它们所要求的功能，同时在丢弃后仍应是可被生物降解的。

现已发现，如同这里所述，用这类无序结构淀粉同特殊的疏水热塑性物料混合制成的制品，能出人意料地提高它们的熔化物的全部或部分物理性质和行为，从而克服了以上所述的一些局限性。此外，还令人惊奇地发现，许多这里阐述的混合物比未经混合的无序结构淀粉在湿空气中呈现出显著改进的尺寸稳定性，同时，当和液态水接触时又保持了令人惊奇的高度崩解作用，结果导致了高度的生物降解性。

为了达到这些性质，已经发现聚合物组合物应包含：a) 无序结构淀粉；b) 至少一种选自阳离子改性多糖的化合物（这里称作“组分b)”）；还可以有c) 一种不同于组分b) 的基本上不溶于水的聚合物。一方面，本发明涉及一种包含无序结构淀粉和组分b) 的组合物。这一组合物本身可用来制作成品制品，但它主要是作为一种预混合物，用来同基本上不溶于水的聚合物相结合。第二方面，本发明包括由无序结构淀粉、组分b) 和至少一种基本上不溶于水的聚合物（组分c)）组成的三元组合物。这些组合物的形式可以是这些组分的粉状混合物、熔化物或固态物。本发明也包括制作和使用上述组合物的方法和用该组合物制成的成形制品。

本发明的第一方面的组合物包含：

a) 无序结构淀粉；

b) 至少一种选自阳离子改性多糖的化合物。

这些共聚物组合物还可以含有一些添加剂。

具体地说，本发明的第一方面是一种能形成制品的聚合物组合

物，该制品具有很大的尺寸稳定性，所述组合物包含：

a) 无序结构淀粉；

b) 至少一种选自阳离子改性多糖的化合物；所述改性多糖的含量应能提高所述制品的物理性质（这一含量有时在这里称作组分b)的“有效量”）。

最好此共聚物组合物另外还含有至少一种组分c)：

c) 一种基本上不溶于水的热塑性聚合物，该聚合物不属于这里定义为组分b)的那些化合物之内。

本发明包括所述的聚合物组合物，其形式可以是它们的各组分的粉状混合物、熔化物，或固化形式。

如这里所述选择组分b)时，应使其同淀粉基本上相容，同时促进组分c)同淀粉和组分b)的结合物的相容性。

本发明还涉及一种生产所述聚合物组合物（熔融态的或固态的）的方法，以及一种用所述的聚合物组合物生产成形制品的方法，还涉及由此制成的成形制品。

本发明的聚合物组合物的制备方法是：把无序结构淀粉、组分b)和可有可无的组分c)以及所有其他添加剂一同混和。然后将此混合物在一密闭容积中加热到高温直至形成一种均匀的熔化物，可由此熔化物制成成形制品。

本发明的另一个生产聚合物组合物的方法包含：在一密闭容积中在高温和高压下加热需要无序结构化的淀粉足够长的时间，使淀粉无序结构化并形成一种熔化物；在淀粉的无序结构化过程之前、之中或之后加入组分b)和其它聚合物和（或）添加剂；继续加热此混合物，直至得到一种均匀的熔化物。最好将组分b)，如需要时还

有组分c)和其它添加剂，同淀粉结合在一起，此结合物形成一种熔化物。该结合物中的淀粉可以是已经全部或部分无序结构化，无序结构化作用也可以在熔化物形成过程中发生。

本发明还涉及在控制水分、温度和压力条件下将所述聚合物组合物作为一种热塑性熔化物而进行加工的方法，其中所述的加工方法是任何已知的方法，例如注塑、吹塑、挤压、共挤压、压塑、真空成形、热成形或发泡等。所有这些方法在这里都统称为“成形”。

这里所用的“淀粉”这一名词包括化学上基本未改性的淀粉，例如天然的、植物源的碳水化合物，主要包括直链淀粉和/或支链淀粉。它们可以从各种植物中提取，例如马铃薯、大米、木薯、玉米、豌豆和谷物（例如黑麦、燕麦和小麦）。优选的淀粉是从马铃薯、玉米、小麦或大米得到的。也包括由这些来源得到的淀粉混合物。此外，还包括物理改性的淀粉，例如糊化淀粉或煮熟淀粉、调整了酸值(pH)的淀粉，例如已经加入酸降低酸值到约3到6之间的淀粉。其它淀粉包括，例如马铃薯淀粉，其中同磷酸根缔合的二价离子（如 Ca^{+2} 或 Mg^{+2} 离子）已经部分地或全部地从淀粉上洗除，或者存在于淀粉中的离子已经部分地或全部地被相同的或不同的一价离子或多价离子置换。还包括经过预挤压的淀粉，如前面引述的欧洲专利申请89810046.6（公开号326, 517）中阐述的那些淀粉。

如上所述，已经发现当淀粉（例如按组合物重量计含约5%至40%水分）在一密闭容积中加热至高温时，就在氧化和热降解的吸热变化特性之前，发生一个特定的窄的吸热转变。这种特定的吸热转变可以用差示扫描量热法分析(DSC)予以测定，这种转变的标志是，就在氧化和热降解的吸热特性之前，在DSC图上出现一个特定

的比较窄的峰。该峰在所述的特定吸热转变已经发生后立即消失。

“淀粉”这个名词也包括处理过的淀粉，在该淀粉中已经发生了所述的特定吸热转变。这种淀粉在欧洲专利89810046.6（公开号326, 517）中有阐述。

虽然在目前淀粉的无序结构化要求有这里公开的水分范围，但本发明的组合物也考虑到使用按其它方法制备的无序结构淀粉，例如不用水的方法。

这一淀粉/水组合物水分含量，最好是淀粉/水组分重量的约5%至40%，优选约5%至30%。但是，为了在操作时，物料接近它的平衡含水量，也即最终暴露在游离大气中时它达到的水分，按淀粉/水组分的重量计，在加工中使用的含水量应当是10至约22%，优选的是14至约18%。

组分b)的化合物选自阳离子改性多糖。

多糖和阳离子改性多糖是已知的，在1987年第二版的《聚合物科学和技术大全》（*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*）一书或 O. B. Wurzburg 的《改性淀粉：性质和用途》（*Modified Starches : Properties and Uses*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida）113页上有阐述。

多糖定义为天然存在的碳水化合物聚合物，其中的单糖单位是通过糖苷键直接连接的。多糖来源于植物界、动物界和微生物界。优选的多糖有不同的淀粉、纤维素、半纤维素、木聚糖、树胶、藻酸盐、果胶和出芽短梗孢糖。最优选的是淀粉和纤维素。

阳离子改性多糖是化学改性多糖，其中多糖的所有羟基官能团有一部分已被含有阳离子基团的残基所取代。阳离子改性多糖是通

过多糖同含有氨基、亚氨基、铵基、铈基或磷基的化合物的化学反应而得到的，这些化合物都可带有正电荷。本发明范围内的优选阳离子改性多糖是那些带有一个叔氨基或一个季铵基的多糖。

优选的是那些通过同2-二烷基氨基乙基氯化物（最好是2-二乙氨基乙基氯化物）和2,3-（环氧丙基）三甲基氯化铵反应而得到的叔氨基烷基醚形式的纤维素和淀粉衍生物。

例如，在常规反应条件下，淀粉同2-二乙氨基乙基氯化物反应产生的淀粉衍生物具有以下化学式：淀粉

-O-CH₂-CH₂-N(CH₂CH₃)₂或其盐，例如盐酸盐；同2,3-（环氧丙基）三甲基氯化铵反应产生的淀粉衍生物具有以下化学式：淀粉-O-CH₂-CH(OH)-CH₂N(CH₂CH₃)₂或其盐，例如它的盐酸盐。

最优选的是多糖（最好是纤维素或淀粉）同一种含有三烷基铵基的试剂反应而得到的季铵醚型的多糖衍生物，例如，淀粉同2,3-环氧丙基三甲基氯化铵反应得到的取代物具有以下化学式：淀粉-O-CH₂CH(OH)CH₂-N(CH₃)₃Cl。

这种含有所述叔氨基烷基醚基和/或所述季铵基醚基的多糖也可能被另外的取代基共取代。这些共取代的化合物也在本发明的范围之内。

这些另外的取代基的例子有羟烷基（优选羟乙基或羟丙基）和/或羧烷基（优选羧甲基）和/或烷基醚（优选甲基醚或乙基醚）。

被一种含有官能团的残基取代的每一葡萄糖酐单位的羟基的数目称作“取代度”（D.S.）。最大值是3.0。这里所用的“官能团”这一名词包括阳离子基团以及视需要加入的基团如羟烷基和/或羧烷基和/或烷基醚。

本发明中的取代度最好是约0.01至2.5，更优选的是约0.01至1.5。最优选的值是约0.01至0.50。

优选的多糖是那些被一个二烷基氨基烷基取代的多糖、它的盐或季铵化衍生物。最好是它们的季铵化衍生物。

表1给出取代基的例子，如上所述，这些取代基可用来取代多糖（最好是淀粉或纤维素）。取代度如上所述。

表 1

取代基编号

1	二甲氨基乙基
2	二乙氨基乙基
3	2-羟基-3-氯化吡啶丙基
4	2-羟基-3- α -氯化甲基吡啶丙基
5	2-羟基-3-三甲基氯化铵丙基
6	三甲基氯化铵乙基
7	3-三甲基氯化铵丙基
8	二甲亚氨基氨基甲酸酯氯化铵
9	二乙亚氨基氨基甲酸酯氯化铵

这些取代基可以连在任何一个提到的多糖上，最好是淀粉或纤维素。

最优选的是表1中编号为5、6和7的季铵盐。

季铵盐不一定是盐酸盐。任何其它已知的阴离子，如硫酸盐、醋酸盐，都是适用的。

如上所述，包含组分a)和b)的聚合物组合物视需要还可含有一种或几种基本上不溶于水的疏水聚合物（组分c)），以及其它的添加剂。

组分c)是一种基本上不溶于水的聚合物或这样一些基本上不溶于水的聚合物的混合物。组分c)的含量最好能提高用本发明的组合物制成的制品的物理性质（这里提到的这一量有时称作组分c)的“有效量”），例如提高所制成的最终产品的尺寸稳定性或调节可生物降解的程度。

这里所用的“基本上不溶于水的热塑性聚合物”是这样一种聚合物，它在室温下，每100克聚合物吸收水分小于10%，优选小于5%，最好在室温下每100克聚合物吸收水分小于2%。

基本上不溶于水的热塑性物料的例子有聚烯烃类，如聚乙烯(PE)、聚异丁烯类、聚丙烯类；乙烯聚合物类，如聚醋酸乙烯；聚苯乙烯；聚丙烯腈(PAN)；基本上不溶于水的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯；聚缩醛类；热塑性的聚缩物类，例如聚酰胺(PA)、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸亚烷基酯；聚芳醚类和热塑性的聚酰亚胺类；实质上不溶于水的或可结晶的高分子量聚氧化烯类，例如环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物或共聚物。

此外还包括已知的基本上不溶于水的热塑性共聚物，例如烯/乙烯基酯共聚物，最好是乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVA)；乙烯/乙烯醇共聚物(EVAL)；烯/丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物，最好是乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)；乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(EEA)；乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(EMA)；丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物；苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)；丙烯酸酯/丙烯腈共聚物；丙

烯酰胺/丙烯腈共聚物；酰胺-醚、酰胺-酯的嵌段共聚物；氨基甲酸乙酯-醚、氨基甲酸乙酯-酯的嵌段共聚物；以及它们的混合物。

这些共聚物中优选的是在预定加工温度下形成熔化物的那些共聚物，所定温度范围最好从约95℃至260℃，优选约95℃至220℃，更优选的是约95℃至190℃之间。其中优选的还有那些含有极性基团（例如醚、酰胺或氨基甲酸乙酯基团）的聚合物。这类聚合物包括乙烯、丙烯或异丁烯同乙烯基化合物的共聚物，例如，乙烯/乙烯醇共聚物(EVAL)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)；酰胺-醚、酰胺-酯的嵌段共聚物；氨基甲酸乙酯-醚、氨基甲酸乙酯-酯的嵌段共聚物；以及它们的混合物。

这样的基本上不溶于水的热塑性聚合物可以按照这里所述的任何要求的量加入。

这种聚合物可以以任何已知的形式使用。它们的分子量在技术上也公知。也可以使用那些分子量比较低的聚合物（低聚物）。选择一个特定的分子量范围是属于最优化和常规实验问题，对技术人员来说是已知的。

本发明的组合物中，两种组分a)和b)或三种组分a)、b)和c)加在一起总是100%，下文中按百分比给出的各组分的值，其总和为100%。

无序结构淀粉对组分b)或组分b)和c)的总和的比率可以从约1:99到99:1。但是，最好无序结构淀粉对最终材料的性质起明显作用。所以，按全部组合物重量计，其中无序结构淀粉的量优选至少约为20%，更优选的约是50%，最优选的是在约70%至99%之间。

也就是说，按全部组合物重量计组分b)或组分b)和c)加在一起的量约为80%或少于80%，更优选的是少于或等于约50%，最优选的是在约30%至1%之间。

组分b)是一种极性较强的物料。当它在本组合物中同组分c)结合起作用时，它同极性较大的组分c)比同极性较小的组分c)更易于混合，因此，用极性较大的组分c)比用极性较小的组分c)将需要较少的组分b)。技术人员能够选择合适的组分b)和c)的比率以获得一种基本上均匀的熔化物组合物。

含有1至15%（重量比）组分b)或组分b)加组分c)和99至85%无序结构淀粉的组合物，能大大改进所得物料的性质。在某些应用中，组分b)或组分b)加组分c)对无序结构淀粉组分的比率，按全部组合物重量计，最好约为1-10%:99-90%。如果无序结构淀粉含有水，则无序结构淀粉组分的百分比也包括水的重量在内。

淀粉可以在无序结构化之前同下文中提及的添加剂混合以得到一种可用于连续加工的自由流动的粉末，淀粉是在同组分b)或b)和c)或其它可有可无的添加组分混合之前无序结构化和形成颗粒的。其它需要加入的组分最好也制成颗粒，颗粒大小应同无序结构淀粉颗粒相同。

然而，可以将天然淀粉或预挤压的淀粉和/或无序结构化的粒状或粉状淀粉同粉状或粒状添加剂和/或聚合物料以任何要求的混合物或顺序一起进行加工。

因此，最好将组分a)、b)和c)以及其它常规添加剂在一个标准搅拌机中混合。然后可将此混合物通过一个挤压机制成颗粒状或丸状，作为成形制品的一种形式；也可将此成形制品作为原料而加工

成其它制品。但是，也可以省去造粒，直接加工所得熔化物，利用顺流设备生产薄膜、吹制膜，包括薄片、压型、管、泡沫或其它成形制品。这些薄片可以用于热成形。

填料、润滑剂和/或增塑剂最好在无序结构化作用之前加到淀粉中。但是，前面提到的之外的着色剂以及组分b)、c)和其它添加剂可以在无序结构化作用之前、中间或之后加入。

基本无序结构淀粉/水组分或颗粒的含水量，按淀粉/水组分的重量计，优选约10%至22%，更优选的是约12%至19%，最优选的是约14%至18%。

上述含水量是指在全部组合物中，水相对于淀粉/水组分的重量百分比，而不是相对于全部组合物本身的重量，该重量还包括任何加入的基本上不溶于水的热塑性聚合物的重量。

为了使淀粉无序结构化和/或形成一种新的本发明的聚合物组合物的熔化物，在一个挤压机的螺杆和套筒中适当地加热淀粉足够长的时间以实现无序结构化和形成熔化物。温度优选在105℃至240℃之间，更优选的是在130℃至190℃之间，这随所用的淀粉的类型而定。为进行这种无序结构化和形成熔化物，在一个密闭容积中加热此组合物。密闭容积可以是一个密闭容器，或者是由未熔化的进料的密封作用产生的容积，如同在注塑设备或挤压设备的螺杆和套筒中形成的那样。在此意义上，注塑机或挤压机的螺杆和套筒也可认为是一种密闭容器。密闭容器中产生的压力相当于在所用温度下水的蒸气压，当然也可另外施加压力和/或在象通常螺杆和套筒中那样产生压力。优选的施加压力和/或产生的压力在挤压过程中所产生的压力范围内，这个压力本身是已知的，例如 $5 - 150 \times 10^5$

牛/平方米，优选 $5-75 \times 10^5$ 牛/平方米，最优选的是 $5-50 \times 10^5$ 牛/平方米。如果这样得到的组合物只含有无序结构淀粉，它可以形成颗粒并易于按照一种选定的混合和加工步骤同其它组分混合，从而得到无序结构淀粉/聚合物原料的粒状混合物，即可加到螺杆套筒中。

然而，在螺杆和套筒中得到的熔化物可以直接注射模塑成一种合适的模型，也就是说，如果全部需要的组分都已在其中了，就可直接进一步加工成最终产品。

上述得到的粒状混合物在一个螺杆中加热，其温度通常加热到约 80°C 至 240°C 之间，优选在约 120°C 至 220°C 之间，更优选的是在约 130°C 至 190°C 之间。最好，将此混合物加热到足够高的温度和足够长的时间，直到吸热转变分析(DSC)表明就在淀粉的氧化和热降解的吸热特征之前，特定的比较窄的峰消失了。

熔化物形成时的最小压力相当于在所述温度下产生的水蒸气压。如上所述，该过程是在一个密闭容积中进行的，也就是说，这一过程中的压力范围是在挤压或模塑过程中产生的压力范围，这一压力本身是已知的，例如 $0-150 \times 10^5$ 牛/平方米，优选 $0-75 \times 10^5$ 牛/平方米，最优选的是 $0-50 \times 10^5$ 牛/平方米。

当用挤压法形成成形制品时，压力最好按照以上所述。如果本发明的熔化物是注射模塑的，则施加在注射模塑中所用的正常范围的注射压力，例如 300×10^5 牛/平方米至 3000×10^5 牛/平方米，优选 700×10^5 至 2200×10^5 牛/平方米。

因此，本发明提供一种基本上是均匀熔化物的热塑性无序结构淀粉，其形成方法包含：

1)准备一种含有淀粉和至少一种选自阳离子改性多糖的化合物的混合物；

2)在一密闭容积中，于足够的温度和压力下，加热所述的混合物足够长的时间，以实现所述淀粉的无序结构化和形成所述的熔化物。

本发明也提供一种具有显著尺寸稳定性的热塑性无序结构淀粉产品，其形成方法包含：

1)准备一种含有淀粉和至少一种选自阳离子改性多糖的化合物（组分c）的混合物；

2)在一密闭容积中，于足够的温度和压力下，加热所述的混合物足够长的时间，以实现所述淀粉的无序结构化和形成一种基本上均匀的熔化物；

3)将所述熔化物成形成一种制品；

4)冷却所述成形制品成一种基本上尺寸稳定的热塑性产品。

以上阐述的二种方法的步骤1)中提供的混合物都可另外含有组分c)和在此处阐述的一些添加剂。

很多种亲水聚合物都可以用作添加剂，包括水溶性的和水溶胀性的聚合物。照此，它包括动物明胶、植物明胶；蛋白质，例如向日葵蛋白质、大豆蛋白质、棉籽蛋白质、花生蛋白质、油菜籽蛋白质、丙烯酸化蛋白质；水溶性多糖、烷基纤维素、羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素，例如甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丁基甲基纤维素、纤维素酯类和羟烷基纤维素酯类，例如纤维素乙酰基酞酸酯(CAP)、羟丙基甲基纤维素(HPMCP)；用淀粉制成的类似的

已知聚合物；水溶性的或水溶胀性的合成聚合物，例如：聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、紫胶和其它类似的聚合物。

优选的是合成聚合物，最优选的是聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇。这些亲水聚合物可以视需要而加入，加入量按淀粉/水组分计，可多到约 50%，优选可多到 30%，最优选的是在约 5%至20%之间。如加入了任何亲水聚合物，则在决定组合物中适当的水分含量时，它的质量应同淀粉一起考虑。

其它可用的添加剂例如可以有辅助剂、填料、润滑剂、脱模剂、增塑剂、发泡剂、稳定剂、着色剂、颜料、增量剂、化学改良剂、流动加速剂、以及它们的混合物。

填料的例子有无机填料，例如镁、铝、硅、钛等的氧化物，其浓度按所有组分的总重量计，优选约0.02%至50%，最好约0.20%至20%。

润滑剂的例子有铝、钙、镁和锡的硬脂酸盐以及滑石、硅酮等，其浓度按组合物总重量计可为约0.1-5%，优选约0.1-3%。

增塑剂的例子包括低分子量聚烯化氧例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙丙二醇；低分子量的有机增塑剂，例如甘油、季戊四醇、甘油-醋酸酯或二醋酸酯或三醋酸酯；丙二醇、山梨醇、二乙基硫代琥珀酸钠等，加入的浓度按所有组分的总重量计，约为0.5-15%，优选约0.5-5%。着色剂的例子包括偶氮染料、有机或无机颜料、或是天然着色剂。优选无机颜料，例如铁或钛的氧化物，这些已知氧化物加入的浓度按所有组分的重量计约为0.001-10%，优选约0.5-3%。

此外还可加入用来改进淀粉物料流动性的化合物，例如动物脂

肪或植物脂肪，最好是它们的氢化形式，特别是那些在室温下是固态的脂肪。这些脂肪的熔点最好是50℃或更高。优选十二碳、十四碳、十六碳和十八碳脂肪酸的三甘油酯。

这些脂肪可以单独加入而不加进增量剂或增塑剂。

这些脂肪可以有利地单独加入，或者同甘油一酸酯和/或甘油二酸酯或磷脂特别是卵磷脂一起加入。甘油一酸酯和甘油二酸酯最好得自上述类型的脂肪，即十二碳、十四碳、十六碳和十八碳脂肪酸。

所用的脂肪、甘油一酸酯、甘油二酸酯和/或卵磷脂的总量，按淀粉和任何加入的亲水聚合物的总重量计，可多到约5%，优选约0.5-2%之间。

这些物料还可含有稳定剂，例如抗氧化剂，如硫代双酚、烷基叉双酚仲芳胺；光稳定剂，例如紫外吸收剂和紫外猝灭剂；过氧化氢分解剂；自由基清除剂；抗微生物的稳定剂。

本发明的组合物在一个密闭容积中加热，即在控制含水量和压力的条件下加热时，形成热塑性熔化物。这种熔化物可以像传统的热塑性物料一样加工，例如用传统的设备进行注塑、吹塑、挤压和共挤压（杆、管和薄膜挤压）、压塑、发泡等生产已知的制品。这些制品包括瓶、薄片、薄膜、包装材料、管、杆、层压薄膜、袋、包、药物胶囊、颗粒、粉末或泡沫等。

例如，可以用这些组合物以熟知的方法制备低密度包装材料（如泡沫）。需要时，可以利用传统的发泡剂，对某些组合物来说，水本身就可起发泡剂的作用。改变组成和加工条件，可以按需要生产开孔泡沫和闭孔泡沫。用本组合物生产的这些泡沫同用没有加进

本发明的组分b)和c)的淀粉生产的泡沫相比较，证明性质得到了改进（例如尺寸稳定性、耐湿性等）。

这些组合物可以用作活性物质的载体物料，也可同活性成分（例如药物和/或农业活性化合物如杀虫剂）混合，再在随后的应用中释放出这些成分。产生的挤压物料可以形成颗粒或加工成细粉。

下列实施例进一步举例说明本发明，但不是要限制发明的范围，发明范围由所附的权利要求书限定。

实 施 例 1

(a) 将5000克含16.0%水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中，在搅拌下加入451克水。在上述淀粉和水的混合物中，在搅拌下加入42克2-羟基-3-三甲基氯化铵丙基淀粉醚(DS=0.05)（组分b）；425克乙烯-乙烯醇共聚物（组分c），其中含71%（摩尔）乙烯醇和29%（摩尔）乙烯，Solvay公司出售的Clarene L-4；42.5克氢化脂肪（润滑剂/脱模剂），Boehringer Ingelheim出售的Boeson VP；21.25克熔化物流动加速剂（卵磷脂），Lucas Meyer出售的Metarlin P；21.25克二氧化钛（颜料和固体混合物流动加速剂）。最终混合物的含水量是20.8%。

(b) 取5000克(a)中制备的混合物，通过料斗加到LSM 30型Lelstritz单螺杆实验用挤压机中，挤压机的温度分布是55℃/145℃/165℃/165℃。螺杆转速是50转/分。压出物输出是每分钟110克。

将压出物切割成颗粒，贮存供进一步加工。

(c) 为进一步加工，将颗粒放在一个常规搅拌机中，边搅动边加水调节颗粒的含水量至17%。然后将所得物料通过料斗加到一个

Kloeckner - Ferromatic FM 60 注塑机中，生产出拉力试验块。温度分布是90℃/155℃/155℃/155℃，螺杆转速是180转/分，粒重8.8克，停留时间450秒，注射压力1450巴，反压30巴。

全部拉力试验块都在一个相对湿度50%的人工气候室中调节五天作为任意的标准条件。

试验块是标准的德国工业标准(DIN)设计(DIN 53455号)。

(d)然后在一个Instron拉力试验仪上测定调节好的拉力试验块的应力/应变行力，每一试验用四块。

试样在室温下以每分钟10毫米的伸长率来测定。结果列在表1中，并和从同样的淀粉（以相同的方法加工，但不含组分b)和c)）得到的拉力试验块测得的结果作比较。从结果可以看出，断裂应变（断裂时的伸长）是从15.82%至42%，断裂能从194.3千焦耳/平方米至485千焦耳/平方米，表明混合的物料比未混合的物料坚韧度有相当大的增加。

表 1		
	断裂应变 (%)	断裂能 (千焦耳/平方米)
淀粉		
(未混合的淀粉)	15.82	194.3
三元混合物		
(实施例1)	33.33	415.75

当然，不同的混合组合物有不同的所示物理参数值。取得最好

的值是一个最佳化问题，它可以通过改变不同组分的浓度来达到，这对技术专家是毫无问题的。

用以下实施例2到9中的混合物重复实施例1，得到的结果同表1所示类似。

实 施 例 2

重复实施例 1，但组分c)用乙烯醇-醋酸乙烯共聚物（含87-89%（摩尔）乙烯醇和11-13%（摩尔）醋酸乙烯，Alr Products 出售的Alrvol 540S）代替。组分比例的变化列在表2中。

表 2

混合物号	淀粉：组分b)+c) (重量比)	组分b):组分c) (重量比)
2	50:50	100:0
3	60:40	99:1
4	70:30	50:1
5	80:20	20:1
实施例 1	91.5:8.5	10:1
6	90:10	1:1
7	94:6	1:10
8	98:2	1:50
9	99:1	1:99

产生的注塑聚合物比未改性的淀粉聚合物更坚韧，更耐湿空气。坚韧度是通过抗弯曲断裂性来判定的，它从混合物9至混合物2而增加，这同阳离子淀粉含量的总增加相一致。在所有情况下，在湿空气中的抗软化性比未改性淀粉都有改进，混合物1、4、5和6的抗软

化性特别好。这些结果说明出乎意料的混合在性能上的优点。

实 施 例 3

(a) 将9500克含15.1%水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中, 在搅拌下加入 425克季铵阳离子淀粉($DS=0.07$)(Avebe出售的 Posamyl E7); 80.75克氢化脂肪(润滑剂/脱模剂)(Boehringer Ingelheim出售的 Boeson VP); 40.37克熔化物流动加速剂(卵磷脂)(Lucas Meyer 出售的 Metarin P)。最终混合物的含水量是14.4%。

(b)取 10000 克 (a) 中制备的混合物, 通过料斗加到 Werner & Pfleiderer同向旋转双螺杆挤压机(Continua 37型)中。

套筒四段的温度分布分别是 $20^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$ 。

挤压是以每小时8.8千克混合物输出进行的(螺杆转速200转/分)。在进口处以每小时 1.9千克的流速加入水。挤压机的最后一段中施以300毫巴低压, 使部分水成水蒸气而去除。

在经过再润湿和在室温下达到平衡后测得的颗粒含水量是17.15%。

(c)将(b)中得到的预混合好的混合物颗粒(含水量: 17.5%)通过料斗加到一个Arburg 329-210-750注塑机中生产出拉力试验块。套筒的温度分布是: $90^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}$ 。

粒重是8克, 停留时间450秒, 注射压力1210巴, 反压80巴, 螺杆转速180转/分。

将这样得到的拉力试验块放在相对湿度为50%的人工气候室中调节五天作为一种任意的标准条件。

试验块是标准的德国工业标准(DIN)设计(DIN 53455)。

(d) 然后在一个Zwick拉力试验仪上测定调节好的拉力试验块的应力/应变行为。

在室温下用每分钟10毫米伸长率测定试样。结果列在表 3 中，并和从同样的淀粉（以相同的方法加工，但不含组分b)和c)）得到的拉力试验块的结果作比较。

表 3

	未混合的	实 施 例 号				
	淀粉	3	4	5	6	7
断裂应变 (%)	22	36	34	30	25	35
断 裂 能 (千焦耳/ 平方米)	325	495	460	400	350	450

实 施 例 4

(a) 将8900克含15%水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中，在搅拌下加入 765克季铵阳离子淀粉 (DS=0.07) (Avebe出售的 Posamyl E7) (组分b))；85克乙烯-醋酸乙烯共聚物 (组分 c)) (含 80% (摩尔) 乙烯和 20% (摩尔) 醋酸乙烯，Exxon 出售的 Escorene UL 02020)；85克聚乙烯(BASF的 Lupolen 2410T)；80克氢化脂肪 (润滑剂/脱模剂，Boehringer Ingelheim出售的 Boeson VP)；40克熔化物流动加速剂 (卵磷脂，Lucas Meyer 出售的 Metarlin P)。最终混合物的含水量是13.4%。

(b) 取 10000克(a)中制备的混合物，通过料斗加到一个Werner

及 Pfeiderer 同向旋转双螺杆挤压机 (Continua 37 型) 中。

套筒四个段的温度分布分别是 $20^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}/180^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$ 。

挤压是以每小时 8.1 千克混合物输出进行的 (螺杆转速 200 转/分)。在进口处以每小时 2.1 千克的流速加入水。因此挤压过程中物料的含水量是 31.4%。挤压机的最后一段中施以 200 毫巴低压, 使部分水成水蒸气而去除。

在室温下平衡后测得的颗粒含水量是 16.8%。

(c) 将 (b) 中得到的预混合好的混合物颗粒 (含水量: 16.8%) 通过料斗加到一个 Arburg 329-210-750 注塑机中生产出拉力试验块。套筒的温度分布是: $90^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}$ 。

粒重是 8.0 克, 停留时间 450 秒, 注射压力 1430 巴, 反压 80 巴, 螺杆转速 180 转/分。

将这样得到的拉力试验块放在相对湿度为 50% 的人工气候室中调节五天作为一种任意的标准条件。

试验块是标准的德国工业标准 (DIN) 设计 (DIN 53455)。

(d) 然后像实施例 3 中那样, 在 Zwick 拉力试验仪上测定调节好的拉力试验块的应力/应变行为。

结果列在表 3 中。

实施例 5

(a) 将 8900 克含 15.1% 水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中, 在搅拌下加入 765 克季铵阳离子淀粉 ($\text{DS}=0.07$) (组分 b), Avebe 出售的 Posamyl E7); 170 克热塑性聚酰胺弹性体 (Atochem 出售的 Pebax-MA-4011); 75.65 克氢化脂肪 (润滑剂/脱模剂, Boeson VP); 37.82 克熔化物流动加速剂 (卵磷脂/Metarlan P)。最终混合物的含水量是 12.1%。

(b)取9000克(a)中制备的混合物,通过料斗加到实施例3中所述的同样的同向旋转双螺杆挤压机中。混合物的挤压是用以下的温度分布进行的:20℃/220℃/220℃/80℃。挤压实验的其它参数如下:

物料输出	8.4千克/小时
螺杆转速	200转/分
加入水	2.1千克/小时
低压(最后一段)	600毫巴
挤压过程中的含水量	30.4%

在室温下平衡后测得的颗粒含水量是17.3%。

(c)用实施例3的(c)中所述的同样的注塑机加工(b)中得到的颗粒。套筒的温度分布是90℃/165℃/165℃/165℃。其它加工参数是:

粒重	8克
停留时间	450秒
注射压力	1830巴
反压	80巴
螺杆转速	180转/分

对所生产出的拉力试验块进行调节,并按实施例3(d)中所述那样,在Zwick拉力试验仪上进行测定。

结果列在表3中。

实 施 例 6

(a)将8000克含14.9%水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中,在搅拌下加入340克季铵阳离子淀粉(DS=0.07, Avebe出售

的Posamyl E7) ; 680克热塑性聚氨酯弹性体 (组分c), DOW化学公司出售的Pelletthane 2103-80-AE; 680克聚酰胺-聚醚嵌段共聚物 (组分 c), Atochem 出售的 Pebax-MA-4011) ; 68克氢化脂肪 (润滑剂/脱模剂, Boeson VP) ; 34克熔化物流动加速剂 (卵磷脂, Metarlin P) 。最终混合物的含水量是13.1 %。

(b)取9000克(a)中制备的混合物, 通过料斗加到实施例 3 中所述的同样的同向旋转双螺杆挤压机中。

混合物的挤压是用以下加工参数进行的:

温度分布	20 °C / 220 °C / 220 °C / 80 °C
物料输出	8.4 千克 / 小时
螺杆转速	200 转 / 分
加入水	2.1 千克 / 小时
低压 (最后一段)	150 毫巴
挤压过程中的含水量	31.2 %

经过再润湿和在室温下平衡后, 颗粒的含水量是16.8 %。

(c)用实施例 3 的同样的注塑机加工(b)中的颗粒。加工参数如下:

温度分布	90 °C / 165 °C / 165 °C / 165 °C
粒重	7.8 克
停留时间	450 秒
注塑压力	1650 巴
反压	80 巴
螺杆转速	180 转 / 分

在实施例 3 的(d)中所述的Zwick拉力试验仪上测定如此生产和

调节好的拉力试验块。

结果列在表3中。

实 施 例 7

(a) 将7000克含15.1%水分的马铃薯淀粉放在一个高速搅拌机中，在搅拌下加入1700克季铵阳离子淀粉 (DS=0.07) (组分 b)，Avebe出售的Posamyl E7)；425克热塑性聚酰胺弹性体 (Atochem出售的 Pebax-MA-4011)；425克热塑性弹性体聚氨酯-聚醚嵌段共聚物 (组分c)，Dow化学公司出售的Pellathane 2103-80-AE)；59.5克氢化脂肪 (润滑剂/脱模剂，Boeson VP)；29.8克熔化物流动加速剂 (卵磷脂，Metarin P)。最终混合物的含水量是10.9%。

(b)取9000克(a)中制备的混合物，通过料斗加到实施例3中所述的同样的同向旋转双螺杆挤压机中。

混合物的挤压用以下加工参数进行：

温度分布	20℃/220℃/220℃/80℃
物料输出	8.4千克/小时
螺杆转速	200转/分
加入水	2.1千克/小时
低压 (最后一段)	600毫巴
挤压过程中的含水量	27.8%

在室温下平衡后，颗粒含水量是17.3%。

(c)用实施例3的(c)中所述同样的注塑机加工(b)中得到的颗粒。

加工参数如下：

温度分布	90℃/175℃/175℃/175℃
粒重	8克

停留时间	450 秒
注塑压力	1650 巴
反压	80 巴
螺杆转速	180 转 / 分

实 施 例 8

重复实施例5，但组分b)用二乙氨基乙基淀粉(DS=0.1)代替，组分c)用Bayer出售的K30聚乙烯吡咯烷酮代替。产生的注塑聚合物比用未改性的淀粉聚合物更坚韧，更耐湿空气。

实 施 例 9

重复实施例5，但组分b)用3-三乙基醋酸铵丙基淀粉醚(DS=0.05)代替，用乙烯醇-醋酸乙烯共聚物(87-89%(摩尔)乙烯醇，11-13%(摩尔)醋酸乙烯(Air Products的Alrvol 540S))作组分(c)。产生的注塑聚合物比未改性的淀粉聚合物更坚韧，更耐湿空气。

实 施 例 10

重复实施例1的(a)节和(b)节，但将含水量调节到22%，并从冲模面上取下切割刀。得到连续的压出物，由于水分过度蒸发，压出物形成泡沫状，将压出物切割成30-40毫米长，用作一种松散的填充料或包装隔热材料。

实 施 例 11

在实施例1-9的每一个注塑操作中，进行一项实验以说明泡沫制作方法的实用性。按实施例1或3(a)、(b)和(c)节中所述制得熔融物料，在每一实验中都被挤压到开放大气中(c节)，而不是注塑到一个密闭的模具中。在每种情况下，物料都转变成发泡状压出物，

可以用作包装中的松散的填充料。

实 施 例 12

将实施例 1 或3中得到的颗粒，同聚苯乙烯以30:70的重量比相混合，再按实施例11进行处理。产生的泡沫状压出物具有非常细而均匀的微孔结构，该结构适合于包括结构泡沫材料在内的多种用途。