



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192919.1

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[43]公开日 1996年7月31日

C08J 9/12

[22]申请日 94.6.15

[30]优先权

[32]93.7.28 [33]CH[31]2280/93-4

[86]国际申请 PCT/EP94/01946 94.6.15

[87]国际公布 WO95/04104 德 95.2.9

[85]进入国家阶段日期 96.1.29

[71]申请人 生物技术生物自然包装有限公司

地址 联邦德国埃默里布

[72]发明人 I·托姆卡

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 王景朝

C08J 9/00 // C08L 3:00

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 泡沫淀粉聚合物

[57]摘要

为了制备一种基本上生物可分解的聚合物泡沫，利用热塑性的或结构破坏的淀粉或者利用一种由热塑性的或结构破坏的淀粉与至少一种生物可分解的疏水的聚合物组成的聚合物混合物。另外，该材料与一种生物可分解的纤维状的或胶囊状的材料相混合，后种材料具有毛细管固定水的能力，在此，这种材料与聚合物混合之前，至少部分地用水掺和或用水饱和。如此得到的聚合物/材料混合物将在控制压力和温度条件下进行加工，使在材料中由毛细管结合的水被释放出来，以便促成聚合物发泡。

# 权利要求书

---

1. 一种基本上可生物降解的聚合物泡沫的制备方法,其特征是,热塑性的或结构破坏的淀粉或者一种由热塑性的或结构破坏的淀粉与至少一种可生物降解的疏水聚合物构成的聚合物混合物,与一种可生物降解的纤维状的或胶囊状的材料相混合,该材料具有结合毛细活性水的能力,并且至少部分地用水掺合或饱和,紧接着或在一个单独的流程步骤中,在控制压力和温度的条件下,对聚合物/材料混合物进行加工,使材料中毛细管固定的水被释放出来,促成聚合物的发泡。

2. 尤其按权利要求 1 所述的方法,其特征是,热塑性淀粉或含有热塑性淀粉的聚合物混合物,与最多 30% (重量) 的纤维状的或胶囊状的,用水掺合或饱和的材料进行混合,其中,热塑性淀粉或热塑性淀粉/聚合物混合物的含水量小于 5% (重量),优选小于 1% (重量)。

3. 尤其按权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征是,热塑性淀粉或热塑性淀粉/聚合物混合物与纤维状的或胶囊状的材料混合是在温度范围为 100 - 200°C,优选为 130 - 170°C 进行的。

4. 尤其按权利要求 1 - 3 之一所述的方法,其特征是,纤维状的或胶囊状的材料包含至少下列纤维之一种: 大麻、黄麻、西沙尔麻、棉花、亚麻/亚麻布、桑蚕丝和/或蕉麻。

5. 尤其按权利要求 1 - 3 之一所述的方法,其特征是,纤维状的或胶囊状的材料包含至少下列物质之一种: 膨胀粘土、硅胶、琼脂糖胶 (Agarosegel)、Cephatexgel 和/或沸石。

6. 尤其按权利要求 1-4 之一所述的方法,其特征是,纤维状的或胶囊状的材料包含苕麻纤维。

7. 尤其按权利要求 1-6 之一所述的方法,其特征是,聚合物混合物含有除了热塑性淀粉以外的至少一种下列疏水的聚合物:

一取代度 $\leq 2$ 的纤维素衍生物,如:纤维素醚、纤维素酯或纤维素混合酯;

一脂肪族聚酯,如:乙内酯、聚羟基丁酸、聚羟基-丁酸-羟基-戊酸-共聚物和聚乳酸;

一疏水的脘,如:玉蜀黍脘;和/或

一聚乙烯醇,通过聚醋酸乙烯的非百分之百的水解而制得,水解度优选为大约 88%。

8. 尤其按权利要求 7 所述的方法,其特征是,聚合物混合物包含一种聚合物相介质(phasen-vermittler)、或一种高分子分散剂,在此,相介质或分散剂使淀粉相与疏水的聚合物相的分子偶合。

9. 尤其按权利要求 1-8 之一的一种方法,其特征是,为了制备或分解(Aufschliessen)可热塑性加工的淀粉,作为发泡剂或增塑剂及作为软化剂,至少使用下列一种物质:

山梨醇、甘油、季戊四醇、三甲基丙烷、聚乙烯醇、一种羟基酸,如:乳酸和/或它的盐,聚乙烯醇、一种乙氧基化的多元醇、和/或以上物质的混合物。

10. 尤其按权利要求 1-9 之一的一种方法,其特征是,热塑性淀粉或一种热塑性淀粉/聚合物混合物,其含水量 $< 1\%$ (重量),与 $2-20\%$ (重量),优选为 $4-8\%$ (重量)的用水饱和的苕麻

纤维进行混合，苕麻纤维长度大约为 0.3 - 4.0mm，优选为 0.4 - 0.6mm 混合温度在约 120 - 180°C 之间，优选为 130 - 170°C。

11. 尤其按权利要求 1 - 10 之一的一种方法，其特征是，为了制备泡沫，由热塑性淀粉或热塑性淀粉/聚合物混合物与苕麻纤维构成的混合物在大约 200 - 210°C 温度下进行加工，以促使在苕麻纤维中的毛细管固定的水释放出来，这种水作为发泡剂用于热塑性淀粉的膨胀。

12. 一种适合于制备一种可生物降解的聚合物泡沫体的聚合物混合物的制备方法，其特征是，热塑性淀粉或一种含有热塑性淀粉和含水量 < 1% (重量) 的疏水聚合物的聚合物混合物，与最多 30% (重量) 的，优选为大约 4 - 8% (重量) 的基本上用水饱和的苕麻纤维在 130 - 170°C 温度范围内进行混合。

13. 可生物降解的聚合物泡沫，其特征在于，发泡的热塑性淀粉或一种发泡的聚合物混合物包含热塑性淀粉和至少一种疏水性聚合物，所述泡沫体掺有苕麻纤维。

14. 尤其按权利要求 13 所述的聚合物泡沫，其特征在于发泡的热塑性淀粉，并至少含有泡沫体总重量的 3 - 30% (重量) 的苕麻纤维。

15. 尤其按权利要求 13 或 14 其中一项所述的聚合物泡沫，其特征在于发泡的热塑性淀粉，包含相当于热塑性淀粉重量的 20 - 35% (重量) 的甘油、山梨醇或它们的混合物作为软化剂，以及相当于泡沫体总重量的 4 - 8% (重量) 的苕麻纤维。

16. 适合于制备一种可生物降解的聚合物泡沫的聚合物混合

物，其特征是，热塑性淀粉或含有热塑性淀粉和至少一种疏水性聚合物的聚合物混合物，与基本上用水饱和的苕麻纤维同时存在。

17. 尤其按权利要求 16 所述的聚合物混合物，其特征是，含有相当于热塑性淀粉重量的 20 - 35% (重量) 的甘油、山梨醇或它们的混合物的热塑性淀粉，与基本上用水饱和的苕麻纤维相混合，苕麻组份为聚合物混合物总重量的 4 - 8% (重量)。

18. 按权利要求 13 - 15 中的一项所述的聚合物泡沫之应用，作为包装材料、作为隔热材料、作为隔音材料、作为绝缘材料、用于制造泡沫薄膜和/或所谓薄片。

# 说明书

## 泡沫淀粉聚合物

本发明涉及一种基本上生物降解的聚合物泡沫的制备方法，一种适合于制备可生物降解聚合物泡沫的聚合物混合物的制备方法，一种可生物降解的聚合物泡沫，以及可生物降解聚合物泡沫的应用。

泡沫聚合物的制备是一个已知的过程，它的进行或是用无压力的机械方式或者借助泡沫发生剂，或者通过对气体、发泡剂或溶剂的突然减压，它们在较高的温度下在塑性的或液态的聚合物坯料中产生一种膨胀压力。

该种聚合物泡沫材料具有各种不同的应用领域，如在包装方面、隔热、隔音、在建筑业和在日常生活中的许多方面等。如通常地在聚合物或塑料方面一样，在泡沫材料方面，可消除或可降解性也是一个重要因素，特别是对那些具有很高强度和不再可能压缩的泡沫材料来讲，尤其重要。

鉴于该种理由，一系列所谓的可生物降解的聚合物泡沫材料成为众所周知的，例如：淀粉泡沫材料，这是由天然的或所谓的结构破坏的 (destruktureierter) 淀粉出发，借助一种发泡剂制成这种泡沫材料。大约在一百年前，一种由淀粉制成的海绵成为已知的，它的制备是把一种煮沸的淀粉糊冷却到冰点以下的温度，随后通过解冻把水从海绵状的物料中去掉。

在 DE2304736 中，叙述了一种泡沫材料的制备方法，在这个

方法中，将碳水化合物或多糖压成颗粒状或粗结晶状，在一个隧道式炉中于  $200^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ ，添加少量的有机或无机酸或酸性盐，干加热 10 - 40 分钟。由于出现碳水化合物的高温分解，产生膨胀，由此得到一种碳化的泡沫材料。

在 DE 32 06 751 中，通过挤塑成型方法得到一种比较硬的泡沫，其方法是在一个挤塑成型机中，通过剪切力和压力使淀粉材料加热，在此，由于发泡剂添加物的反应产生气体，排出的胶凝的淀粉，在糊状的淀粉坯料固化的同时，产生膨胀和形成泡沫。作为发泡剂添加物报导用碳酸钾和磷酸，由此产生二氧化碳。

在 WO91/02023 中叙述一种淀粉泡沫，它含有淀粉和乙烯丙烯酸共聚物，它的获得是通过加入一种发泡剂，如碳酸氢钠在一种聚合物酸的存在下。二氧化碳再次成为膨胀气体。

在 WO91/18048 中将一种成核剂 (Nukleierungsmittel) 涂到淀粉颗粒上，通过加热使成核剂分解，由此产生泡沫。作为成核剂可以考虑碳酸盐，为此，二氧化碳再次成为负责的膨胀气体。

淀粉泡沫也可以按如下方法制备，例如，将淀粉粉末用水混合，将这一坯料进行挤压，在挤压中，通过产生的水蒸汽使淀粉产生膨胀。

所有这些报导的淀粉泡沫材料，通常是部分或全部的可生物降解的，当然，不言而喻，通过加入合成添加物及塑料添加剂可对分解性能产生负面影响。此外，还表明加入水作为发泡剂或通过使用二氧化碳作为膨胀气体可引起淀粉发泡，然而却产生一种不均匀的蜂窝结构，这又要求补充添加物。所必需的发泡剂组分及产生相应的水蒸汽所需要的水分，其量都很大，含量直至 20%。

此外与淀粉一起使用水有其它的缺点，这些缺点特别表现在所谓热塑性淀粉形成时，在一系列出版物中，这些缺点得到进一步阐述，如在国际专利申请 WO90/05161 中，以及题为“天然的和热塑性的淀粉的吸附性能”的文章中，R. M. Sala, I. A. Tomka, Die angewandte makromolekulare Chemie 199/1992, 45 - 63; 以及在 Diss. ETH Nr. 9917 Von R. M. Sala, 1992, ETH Zürich。

从中得到的结果是，假如选用热塑性淀粉或含有热塑性淀粉和例如聚己内酯的聚合物掺和物作为制备淀粉泡沫材料基础是有益的。因为结合在淀粉中的水不可能用于制备这种泡沫，所以惯用的物理的或化学的发泡剂是必需的，它们使得纯的热塑性淀粉和其掺和物的可生物分解的优点成为问题，并且/或者没有天然生长的资源。此外一系列天然存在的发泡剂与热塑性淀粉不相容或对热不稳定或使热塑性淀粉的热降解性增高。

因此，本发明的任务是提议一种可生物降解的聚合物泡沫，该种泡沫显示一种尽可能均匀的具有低密度的蜂窝结构和非常好的机械性能，以及尽可能高的耐水性。接着本发明所述的方法，特别借助权利要求 1 的方法，使该项任务得到解决。

建议一种基本上可生物降解的聚合的泡沫的制备方法，在这里，从热塑性的或结构破坏的淀粉着手，或者从一种由热塑性的或结构破坏的淀粉与至少一种进一步可生物分解的疏水的聚合物组成的聚合物混合物着手。淀粉或淀粉混合物将首先与一种可生物降解的纤维状的或胶囊状的材料进行混合，该种材料具有毛细活性结合水的能力，并且它至少充分地与水掺合或充分地完全达到饱和。如此制备的聚合物/材料混合物可以分离出来，或例如

制成颗粒，以便以后在分开的工艺中分步加工，或者直接在控制压力和温度的条件下继续加工，使材料中以毛细活性结合的水分释放出来，以便使聚合物发泡。通过纤维状的或胶囊状的材料引起水作为发泡剂的最大优点是，通过毛细活性结合的水份可以避免与聚合物母体产生不受欢迎的相互作用。在此种情况下，总水量/发泡剂量可以保持很小，而且直至按淀粉/材料混合物的总重量计算的0.1%重量以下。

为了使热塑性淀粉的出色的物理及机械性能在按本发明所述的淀粉泡沫中发挥作用，最好从热塑性淀粉或含有热塑性淀粉的聚合物混合物开始入手，在这里，热塑性淀粉或聚合物混合物的含水量小于5%重量，最好小于1%重量。热塑性淀粉或聚合物混合物可以与直至30%重量的纤维状的或胶囊状的，用水掺和或用水饱和了的材料相混合。本质上，在聚合物及聚合物混合物与用水掺和的材料相混合时，压力和温度等操作参数都不能达到足以使毛细活性结合的水和发泡剂发生释放的参数值。所以，通常情况下，热塑性淀粉及聚合物混合物与用水掺和的材料相混合时，例如在一个挤压机中进行，在温度范围大约100-200°C下。在这里，这个温度范围及选定的最佳温度，同淀粉中的增塑剂及发泡剂有关，以及与淀粉的熔融粘度有关。

作为纤维状的或胶囊状的材料可以考虑下列的纤维：大麻、黄麻、西沙尔麻 (Sisal)、棉花、亚麻/亚麻布、桑蚕丝或/焦麻 (Abaca)。作为特别合适的是所谓的青麻纤维 (Ramiefasern)，同样著名的纤维例如所谓苧麻 (Chinagrasses)。

青麻纤维经常被称为直接来源于自然的高性能纤维，因为可

以作为工业合成纤维的真正代用品。所以苧麻经常被用作增强纤维，这是由于它具有高的撕裂强度、小的撕裂伸长和高的粘附性能。其用途，可用于橡胶带的增强，可作为建筑材料的增强纤维，如水泥，石膏，还可作为热固性聚合物的增强纤维，如也作为土工纺织品 (Geotextilien) 的增强纤维。

特别优越的是由于青麻来源于天然，它是可以完全腐烂的及生物分解的。

适合于作为纤维状的或胶囊状的材料有以下材料，如膨胀粘土、硅胶、琼脂糖胶 (Agarosegel)、Cephatexgel 和沸石。

热塑性淀粉主要含有以下材料之一作为增塑剂及溶胀剂：甘油、山梨醇、季戊四醇、三甲基丙烷、聚乙烯醇、氨基醇、其它多元醇、这类化合物的混合物、乙氧基化的多元醇，如乙氧基化甘油 (Ethoxylat) 或乙氧基化山梨醇。作为增塑剂及溶胀剂不限于名单所列的这些，也可使用其它的适合于制备热塑性淀粉的增塑剂及发泡剂，在此，如前所述，水是不适宜的。

代替热塑性淀粉也可以应用一种聚合物混合物。该混合物除了含有热塑性淀粉之外，至少有一种其它疏水的聚合物组份，例如纤维素衍生物，其取代度  $< 2$ ，如纤维素醚、纤维素酯或一种纤维素混合酯；

一种脂肪族聚酯，如聚己内酯、聚羟基 - 丁酸、聚羟基 - 丁酸 / 羟基 - 戊酸 - 共聚物或聚乳酸；

一种疏水蛋白，如玉米蛋白和/或聚乙烯醇，它是通过聚乙酸乙烯酯的非百分之百的水解作用而制得，优选的水解度为大约 88%。

作为纤维素醚的例子要提到纤维素二乙基醚 (CDE)，它与二酒石酸二乙酯增塑剂于大约 190°C 可进行热塑性加工，纤维素醚是可生物降解的。最高吸水量在 20°C 时仅为 0.04 重量份。

作为纤维素酯的例子要提到纤维素二乙酯酸酯 (CDA) 或作为混合酯的纤维素乙酸丁酸酯，它们与增塑剂一起于 180°C 可进行热塑性加工，并且是可生物降解的。在 20°C 的最高吸水量仅为 0.05 重量份。

聚己内酯可以不用增塑剂于 120°C 进行加工，它为具有 60 - 80°C 熔化温度的部分结晶体，在 -50°C 为玻璃状凝固体。其机械性能可与低密度聚乙烯相比。最高吸水量在 20°C 为 < 0.01 重量份，并且聚己内酯是可生物降解的。聚己内酯应用的一个较大的优点是它与热塑性淀粉的混合不成问题，不必采用所谓的相介质。

聚羟基 - 丁酸 / 聚羟基 - 戊酸 - 共聚物可进行热塑性加工，它显示好的机械性能以及低的吸水性，吸水量 < 0.01 重量份，并且是可生物降解的。聚乳酸也是如此，虽然它是易于热塑性加工的，而且机械性能好，以及可生物降解。

作为疏水的蛋白，例如玉米蛋白，它与 0.2 重量份的月桂酸或酒石酸二乙酯一起，于 130°C 可进行热塑性加工。

最后要提到的是聚乙烯醇，例如熟知的商品名为 Noviol，在这里比较有利的是用于制造它的聚醋酸乙烯酯有 88% 也水解。

由于热塑性的淀粉是亲水性的，而制备一种聚合物混合物所用的如前所述的搭配材料显示疏水性能，通常为制备这种混合物选用一种所谓的相介质是必要的和有益的，这种相介质不仅对热

塑性淀粉是相容的，而且同时对疏水性的聚合物也是相容的。基于淀粉和疏水聚合物具有不同的内聚能量密度，嵌段共聚物可以被考虑，因为它是由一个溶于淀粉中的链段和一个溶于疏水性聚合物相中的链段所构成。理所当然的是相介质同样是可生物降解的而且可以毫无疑问地进行热塑性加工。作为一个例子，要提出聚己内酯/聚乙烯醇共聚物。作为相介质也可以考虑用一种疏水的可生物降解的聚合物与热塑性淀粉之间的反应产物，它与疏水的聚合物相是相容的。在此，可生物降解的聚合物含有反应基团如环氧基或酸酐基团，它们至少与热塑性淀粉的一部分进行反应。

所用的相介质及用量最终是一个优化问题。重要的是，在用于制备泡沫所使用的聚合物混合物中，它尽可能均相或均匀一致，以便能够制备一种尽可能均匀的泡沫。

接着一个优选的工艺实施方案，热塑性淀粉或含有 $< 1\%$ 重量含水量的热塑性淀粉的聚合物混合物，在一个温度范围为大约 $130 - 170^{\circ}\text{C}$ 的条件下与 $2 - 20\%$ 重量的，（优选用大约 $4 - 8\%$ 重量的）用水饱和了的苕麻纤维进行混合，苕麻纤维长度大约为 $0.3 - 4.0\text{mm}$ 。混料可以在一个单螺杆挤压机中或顺式-及反式-双螺杆挤压机中进行或在一个捏和机中进行，或者也在间歇式的设备中，如一个内搅拌器或捣击捏和机中进行。在这混料过程中，重要的是在苕麻中以毛细活性结合的水份不能被释放出来。另一方面，温度和压力以及产生的机械及控制在使热塑性淀粉不发生降解。加工所用的温度，在很大程度上与热塑性淀粉中的溶胀剂及增塑剂有关，它们对淀粉的熔化粘度可以产生很大的

影响。例如含有甘油的热塑性淀粉应比含有山梨醇的热塑性淀粉选择较低的温度来加入苕麻纤维。

现在原则上可以将用苕麻纤维掺和的热塑性淀粉或含有热塑性淀粉的聚合物掺和物进行分离，并将它在一个单独的工序中或以后作为进一步制备淀粉泡沫的所谓的聚合物材料进行中间贮存。另一个可能性是将淀粉混合物直接继续加工，例如通过注射进入一个注塑模型中，在这里如此制备的模塑件必须是仍旧没发泡的。

对于泡沫制备现在重要的是在提高温度和压力的条件下加工淀粉混合物，例如在  $200 - 210^{\circ}\text{C}$ ，从而使在苕麻纤维中以毛细活性结合的水份被释放出来，以便使淀粉发泡。在此，可以将含苕麻纤维的淀粉熔化物在一个挤压机中在上述的大约  $200^{\circ}\text{C}$  加工和挤压或注射模塑，当热塑性淀粉或聚合物混合物离开喷嘴时而发泡。或者可将已经制备的注塑件放入一个模具中，在提高温度和增高压力下使之发泡。

与各种各样的，在现有技术水平已知的淀粉泡沫相反，接着本发明所制备的由热塑性淀粉构成的泡沫及含有热塑性淀粉的聚合物混合物构成的泡沫显示一种特别均匀的蜂窝结构、低密度和非常好的机械性能。机械性能当然也由于苕麻纤维的存在而受到决定性的影响，因为众所周知苕麻纤维适合于显著地改善聚合物及塑料的机械性能。

在制备适合于发泡的可生物降解的聚合物例如热塑性淀粉时，如果加入添加物，例如增塑剂、润滑剂、软化剂等当然是可能的和有时也是有益的。如果掺入一定的已以毛细活性结合了水份

的材料，如苕麻纤维也是有益的，在掺入之前，纤维是进行表面处理，例如上胶或去胶，以便通过聚合物能够得到对比较好的浸润性。在聚合物及聚合物混合物进行混料时，也可以添加阻燃剂、染料等等。

在制备聚合物泡沫时，要注意提，在添加增塑剂、润滑剂特别是软化剂等添加物时，粘度不能太低。低粘度对泡沫的制备产生负作用，在粘度太低时，有产生萎缩的危险。如果在聚合物混合物中，和热塑性淀粉一起使用的其它聚合物组分显示出一个非常低的粘度时，并且由于这些其它组分的份额太高，总粘度变低时，要发泡的材料也可出现低粘度。总之，为了用于制备一个本发明的泡沫而制备一种聚合物掺和物时，应该注意到，其中所含的热塑性淀粉的粘度不能有显著的降低。如果在要发泡的材料中，水含量太高，也会导致粘度太低。最后粘度太低也可能是个预兆，在要发泡的材料中所用的热塑性淀粉分解的太厉害。

聚合物泡沫的性能也可以通过所用的苕麻纤维的长度进行调节，或者通过掺入不同的材料，例如用带有棉花纤维的替苕麻纤维，以便使泡沫材料具有较高的柔韧性。例如苕麻纤维与膨胀粘土或与硅胶等混合是可能的。

本发明适合创造一种生物分解的聚合物泡沫，它基本上由发泡的热塑性淀粉或一种发泡的热塑性聚合物混合物构成，该混合的用一种材料混合或掺合，这种材料具有毛细活性结合水份的能力。对这种材料它可以或者是一种纤维状的材料，如大麻、黄麻、西沙尔麻 (Sisal)、棉花、亚麻/亚麻布、桑蚕丝、焦麻 (Abaca) 或者优先的是苕麻纤维，或者是一种胶囊状材料，例如膨胀粘土、硅

胶、琼脂糖胶 (Agarosegl)、Cephalexgl、或沸石。

按本发明所定义的聚合物泡沫适合于作为包装材料、作为隔热或隔音及通常作为绝缘材料,以及在建筑业的各种用途。

随后实施例对本发明作进一步阐述。

#### 实施例 1:

从热塑性淀粉出发,它是由 65% 淀粉和 35% 山梨醇通过分解 (Aufschliessen) 而制取的。在一个商名为 Theysohn TSK 945 的混料设备 (同步双螺杆挤压机,带有不同的液体/固体计量) 中进行加工。在挤压机中,选定以下的温度分布:

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

在 1 区以 10kg/小时的剂量加入热塑性淀粉颗粒,并熔化。在 5 区以 1500g/小时的剂量补加热塑性淀粉,以 840g/小时的剂量加入纤维长度为 0.5mm 的苎麻纤维和以 200g/小时剂量加入硬脂酸。苎麻在掺入之前,通过浸湿进行预处理,确切地说用水尽可能饱和。随后进行混合和熔化出料以及热挤塑。在这里,应该注意的是材料在混料时不能发泡,这通过将温度控制在 200°C 以下就可以达到。挤压机选择下列的参数值:

挤压机的转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 65%

坯料压力 (喷嘴): 4 - 8bar

作为替代实施例 1 采用的工艺过程,也可以从天然的淀粉开始,这里首先通过加入山梨醇,使热塑性淀粉增溶。这里要注意,在各种情况下存在于天然淀粉中的水份,将通过抽真空去除。实

实际上,热塑性淀粉在加工时更确切地说在与苕麻纤维掺入和混料时,仅仅含有少量水份,也就是说优先的含水量为1%重量。

#### 实施例 2:

采用如实施例 1 相同的混料设备。并将 10kg/小时的热塑性淀粉(含有 35% 重量的山梨醇)计量加入到 1 区并熔化。在 5 区另外计量加入 1500g/小时剂量的热塑性淀粉以及 1200g/小时的苕麻纤维,其纤维长度为 0.5mm,和 200g/小时的硬脂酸。

掺压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 80%

坯料压力(喷嘴): 4bar

混料设备的温度分布:

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

#### 实施例 3:

天然淀粉为实施例 3 的基础,该淀粉在与实施例 1 和 2 相同的混料设备中的 1 区进行混料。在 1 区里计量加入 13.5kg/小时的淀粉,在 2 区里将 10kg/小时剂量的山梨醇加进去。然后使淀粉分解成为热塑性淀粉。形成的水蒸汽在 4 区里通过真空抽走。在 5 区里计量 200g/小时已准备好的热塑性淀粉以及 1200g/小时苕麻纤维,其纤维长度为 1mm,和 200g/小时硬脂酸。如此制备的熔化物料被排出并造粒。

挤压机的参数:

挤压机的转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 65%

坯料压力(喷嘴): 4bar

混料机的温度分布:

1 区 2 区 3 区 4 区 5 区 6 区 7 区 8 区

80°C 160°C 190°C 180°C 160°C 140°C 140°C 170°C

温度分布图表明, 在 2 至 4 区里的温度调节在 160°C 和 190°C 之间, 该温度对于热塑性淀粉的分解是必要的和有益的。随后将温度降到 160°C 及 160°C 以下, 以防止水份从苕麻纤维的毛细管中逸出。

代替山梨醇当然也可以用季戊四醇或甘油或者其它的适合的增塑剂, 用来分解热塑性淀粉。按着所调节的淀粉/增塑剂混合物的粘度也就是如此分解的热塑性淀粉的粘度, 可以在 4 区和后面的区内选择用于添加掺入苕麻纤维的较低的温度。

实施例 4:

全部设置的参数都与实施例 3 相同, 只是在 5 区中, 将 200g/小时改为 400g/小时计量加入硬脂酸。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 60 - 65%

坯料压力(喷嘴): 30 - 40bar

实施例 5:

在 1 区的 13.5kg/小时的剂量加入淀粉, 在 2 区以 10kg/小时计量加入山梨醇。然后进行淀粉分解。在 4 区除去不需要的水分。在 5 区将事先准备好的分解的热塑性淀粉以 200g/小时的剂

量、纤维长度为 2mm 的苕麻纤维以 240g/小时的剂量和一种中性的脂肪酸酯作为加工助剂,以 360g/小时的量加入。熔化物料被抽出并造粒。

挤压机参数:

挤压机转数: 250 转/分

转矩: 最大扭矩的 55%

坯料压力(喷嘴):

挤压机的温度分布:

1 区    2 区    3 区    4 区    5 区    6 区    7 区    8 区

80°C 160°C 190°C 180°C 170°C 160°C 160°C 170°C

实施例 6:

与实施例 5 相同的工艺流程,只是在 5 区加工助剂的剂量由 360g/小时改为 470g/小时。

挤压机参数:

挤压机转数: 250 转/分

转矩: 较低的值,如实施例 5 坯料压力(喷嘴):

坯料压力(喷嘴): -

挤压机的温度分布:

1 区    2 区    3 区    4 区    5 区    6 区    7 区    8 区

80°C 160°C 190°C 180°C 150°C 135°C 135°C 135°C

实施例 7:

在 1 区里,以 10kg/小时的剂量将预先准备好的分解的热塑性淀粉加入,以及在 2 区里以 160g/小时剂量加水作为加工助剂。在 4 区里再将水除掉。在 5 区里,以 2000g/小时的剂量加入预先制

备好的分解的热塑性淀粉，以及以2400g/小时的剂量加入纤维长度为2mm的苕麻纤维和以360g/小时的剂量加入中性的脂肪酸酯作为加工助剂。随后抽出熔化物料并造粒。

挤压机参数：

挤压机转数：200 转/分

转矩： 最大转矩的 65%

坯料压力(喷嘴)： -

挤压机的温度分布：

1 区 2 区 3 区 4 区 5 区 6 区 7 区 8 区

40°C 130°C 155°C 170°C 150°C 140°C 140°C 170°C

实施例 8：

在 1 区里，以 10kg/小时的剂量将预先备好的分解的热塑性淀粉加入，以及在 2 区里，以 160g/小时的剂量加水作为加工助剂。在 4 区里再除掉水份。在 5 区里，以 2000g/小时的剂量加入预先备好的分解的热塑性淀粉以及以 1200g/小时的剂量加入纤维长度为 1mm 的苕麻纤维和以 360g/小时的剂量加入中性的脂肪酸酯作为加工助剂。随后抽出熔化物料并造粒。

挤压机参数：

挤压机转数：200 转/分

转矩： 最大转矩的 50 - 55%

坯料压力(喷嘴)： -

挤压机的温度分布：

1 区 2 区 3 区 4 区 5 区 6 区 7 区 8 区

25°C 130°C 155°C 170°C 150°C 140°C 140°C 170°C

### 实施例 9:

基础: 预先分解的含 33% 甘油热塑性淀粉; 纤维长度为 0.5mm, 纤维的含水量为 7%。

配料机的温度分布:

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

在 1 区里, 以 15kg/小时的剂量加入热塑性的淀粉颗粒并熔化。在 4 区里以 340g/小时的剂量加入苕麻纤维, 在 5 区里以 1500g/小时的剂量加入热塑性淀粉和以 200g/小时的剂量加入硬脂酸。然后进行熔化出料和热成型。值得注意的是在配料过程中材料不能发泡(温度 < 200°C)。

挤压机参数:

挤压机转数: 150 转/分

转矩: 最大转矩的 45%

坯料压力(喷嘴): 4bar

### 实施例 10:

预先分解好的含 33% 甘油热塑性淀粉; 纤维长度为 0.5mm, 纤维含水量为 7%。

配料机的温度分布:

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

在 1 区里, 以 20kg/小时的剂量加入热塑性淀粉颗粒并熔化。在 4 区以 670g/小时的剂量补充加入苕麻纤维, 在 5 区以 2500g/小时的剂量加入热塑性淀粉和以 200g/小时的剂量加入硬脂酸。

然后进行熔化出料和热成型。温度不超过 200°C。

挤压机参数:

挤压机转数: 100 转/分

转矩: 最大扭矩的 55%

坯料压力(喷嘴): 10bar

实施例 11:

预先分解的含 33% 甘油热塑性淀粉; 纤维长度为 0.5mm, 纤维含水量为 7%。

配料机的温度分布:

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

在 1 区里, 热塑性淀粉以 20kg/小时的剂量加入。在 4 区里, 苕麻纤维以 1260g/小时的剂量加入。在 5 区里, 热塑性淀粉以 3000g/小时的剂量和硬脂酸以 200g/小时的剂量加入。造粒。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大扭矩的 50%

坯料的压力(喷嘴): 12bar

实施例 12:

聚合物掺和物的组成为 50% 的热塑性淀粉 (用 35% 山梨醇和甘油以 1:1 的混合物进行分解) 和 50% 的聚己内酯。纤维长度为 0.5mm, 纤维的含水量为 7%。

配料机的温度分布:

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

在 1 区里, 聚合物混合物颗粒以 20kg/小时的剂量加入。在 4 区里, 苕麻纤维以 2100g/小时的剂量加入。造粒。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 50%

坯料压力(喷嘴): 4.0bar

实施例 14:

聚合物混合物不同于前面制备的混合物, 前面是以土豆淀粉作为基料, 而在实施例 14 中是采用以 35% 山梨醇分解的玉米—热塑性淀粉。纤维长度为 0.5mm, 纤维含水量为 7%。

挤压机的温度分布:

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

在 1 区里, 以 15kg/小时的剂量加入热塑性淀粉。在 4 区里, 以 900g/小时的剂量补充加入苕麻纤维, 在 5 区里, 以 1500g/小时的剂量加入预先备好的热塑性淀粉和以 400g/小时剂量加入硬脂酸。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大转矩的 45%

坯料压力(喷嘴): 6.0bar

实施例 15:

热塑性淀粉与实施例 14 相同。纤维长度为 0.1mm, 纤维的含水量为 7%。

挤压机的温度分布:

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

在 1 区里, 以 15kg/小时的剂量加入热塑性淀粉。在 4 区里, 以 1800g/小时的剂量补充加入苕麻纤维和在 5 区里以 1500g/小时的剂量加入热塑性淀粉和 400g/小时的剂量加入硬脂酸。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大值的 45%

坯料压力(喷嘴): 10 bar

实施例 16:

热塑性淀粉同于实施例 14 和 15。纤维长度为 1.0mm, 纤维的含水量为 18%。

挤压机的温度分布:

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

在 1 区里, 以 15kg/小时的剂量加入热塑性淀粉。在 4 区里, 以 1800g/小时的剂量加入苕麻纤维, 在 5 区里, 以 3000g/小时的剂量加入热塑性淀粉和以 400g/小时的剂量加入硬脂酸。造粒。

挤压机参数:

挤压机转数: 200 转/分

转矩: 最大值的 50%

坯料压力(喷嘴): 6.0bar

#### 实施例 17:

纯的聚己内酯。纤维长度为 1.0mm, 纤维的含水量为 18%。

配料机的温度分布:

1 区 2 区 3 区 4 区 5 区 6 区 7 区 8 区

30°C 150°C 150°C 80°C 80°C 80°C 80°C 80°C

在 1 区里, 以 15kg/小时的剂量加入聚己内酯。在 2 区里, 以 1800g/小时的剂量加入苎麻纤维。在 5 区里, 以 5kg/小时的剂量加入聚己内酯。

挤压机参数:

挤压机转数: 125 转/分

转矩: 最大转矩的 45%

坯料压力(喷嘴): 5.0bar

#### 实施例 18:

含 32% 山梨醇的分解的玉米—热塑性淀粉。纤维长度为 0.5mm, 纤维的含水量为 18%。

配料机的温度分布:

1 区 2 区 3 区 4 区 5 区 6 区 7 区 8 区

60°C 180°C 180°C 180°C 180°C 180°C 200°C 200°C

在 1 区里, 以 25kg/小时的剂量加入热塑性淀粉。在 4 区里, 以 1830g/小时的剂量加入苎麻纤维。在 5 区里, 以 4kg/小时的剂量加入热塑性淀粉。在这个实验里, 在纤维混入以后, 在同一流程内, 直接发泡。

挤压机参数:

挤压机转数: 100 转/分

转矩: 最大扭矩的 70 - 80%

坯料压力(喷嘴): 50bar

实施例 19:

制备设备不同于上面所述的实施例, 是用一个 Buss - 捏和机(蜗杆直径为 46mm)。淀粉和增塑剂(35% 山梨醇)作为基料。纤维长度为 0.5mm, 纤维的含水量为 7%。

Buss - 捏和机的温度分布:

0 区    1 区    2 区    3 区    4 区

90°C    90°C    130°C    150°C    150°C

Buss - 捏和机有 4 个加热区 (1 - 4 区), 0 区在这里相当于可加热的蜗杆。

淀粉在这里用 2.5% 苕麻纤维预先混合 (按最终产物计算 TPS = 淀粉 + 山梨醇)。以 13.5kg/小时的剂量将淀粉/纤维混合物和 7kg/小时的山梨醇一起加入 1 区。然后进行增塑和随后的冷造粒。

捏和机参数:

捏和机转数: 200 转/分

单位功率输入为 300 瓦小时/kg

### 含苕麻纤维的聚合物泡沫的制备

实施例 20 - 泡沫试验 1:

采用实施例 9 的材料。

发泡是在一个 Collin 公司产的单蜗杆挤压机中进行(蜗杆直径为 45mm)。

挤压机的温度分布(°C): 120/160/200/200/200

发泡是经过一个安装上的长为 8mm, 直径为 1.5mm 的毛细管而进行的。

在最高转数(120 转/分)时, 达到的压力最大为 70bar。

达到的最低密度为  $340\text{kg/m}^3$ 。

实施例 21 - 泡沫试验 2:

采用实施例 16 的材料。

发泡是在一个 Arburg - 注射模塑机 (Typ 270M 蜗杆直径为 25mm) 中进行。

这里采用的圆周速度为 30M/分, 经过一个直径为 1mm 的喷嘴喷出来。

温度分布(°C): 120/180/210/210/210

达到的密度:  $300\text{kg/m}^3$

实施例 22 - 泡沫试验 3:

采用实施例 19 的材料。

这里利用前面的注射模塑机, 通过一个 3mm 的喷嘴进行喷出。

温度分布(°C): 90/140/160/200/200

达到的密度:  $160\text{kg/m}^3$

实施例 23 - 泡沫试验 4:

采用实施例 18 的材料。

这里发泡是在混入苎麻纤维之后, 直接在 Theysohn - 配料机中在一个工艺内进行的(参数见实施例 18)。有效的坯料温度这里为大约 200 - 210°C。压力达到 50bar。发泡是通过一个 3mm 长

和 3mm 直径的毛细管进行的。

达到的密度:  $190\text{kg/m}^3$

与苕麻纤维一起发泡, 除了一个适合的材料之外, 还有两个参数具有决定性影响, 即压力和温度。此外, 熔化物料也就是泡沫体的出料速度也起重要作用。原则上可以讲, 提高压力 (直至 300 - 400bar), 在苕麻纤维情况下用较低的温度, 如此得到的泡沫总是显示一个较低的密度。当然温度降低不能低于大约  $200^\circ\text{C}$ , 否则贮存在苕麻纤维上的水份不能被释放出来。在采用热塑性淀粉的情况下, 温度不能超过  $210^\circ\text{C}$ , 因为随着温度的提高, TPS 可能产生降解, 从而使泡沫体的性能变坏。所以要注意对发泡设备的适当的冷却。这里所用的设备能达到的压力大约仅为 70bar 以下 (通常生产设备的工作压力为 250 - 350bar)。如此用苕麻纤维制备的泡沫体其密度全部在  $160 - 340\text{kg/m}^3$  范围以内, 与其原料的密度大约在  $1500\text{kg/m}^3$  相比, 已经产生了可观的发泡效果。但是尽管如此若采用最佳的工艺条件, 还可以使密度明显的降低。

此外, 从所进行的泡沫试验中还得知, 用纤维长度为大约 0.5 - 0.6mm 的苕麻纤维对加工有利。苕麻纤维的份额占泡沫总重量的 4 - 8% 重量为宜, 因为在饱和的苕麻纤维的情况下和一个较高的份额时, 可能使要发泡的材料中水的含量太高, 从而使粘度由于太高的含水量而大大降低。在制备泡沫时的低粘度, 如前所述, 是不受欢迎的。

用在实施例 20 - 23 中制备的泡沫材料, 进一步作耐压试验。用一个 15mm 高的圆筒。将充填其中的泡沫材料压下 3mm, 同时在压下的状态保持 1 分钟, 随后去掉压力, 为了测量回弹能力, 再

等候 1 分钟。为了比较，采用一种含有 31.5% 重量的山梨醇且不加纤维的热塑性淀粉，出于对比的目的，这种热塑性淀粉用 3.5% 水和 0.15% 重量微细滑石粉(作为成核剂)进行发泡。不仅按实施例 20 - 23 所用的四种泡沫材料，而且也将对比泡沫材料一起在 70% 空气温度下进行空气调节。

用青麻纤维掺和的泡沫材料得到的回弹能力为 82 - 91%，在此，按实施例 22 的材料其回弹能力为 87 - 91%，按实施例 23 的泡沫材料其回弹能力为 88 - 91%。与此相对照的，不加芒麻纤维的对比泡沫材料其回弹能力为 81 - 89%。

如此表明，按本发明所制备的泡沫材料，较对比泡沫材料具有更高的耐压强度。

最后要指出的是，按实施例 20 - 23 制备的泡沫材料，对比泡沫材料具有更高的抗大气潮湿性。这一效果应归功于泡沫材料中的芒麻纤维组份。

在实施例 1 - 23 中叙述的配力和试验条件，不言而喻，只是为了进一步解释本发明的例子。显然，代替纯的热塑性淀粉，可用含有热塑性淀粉的聚合物混合物。此时发然要注意，混合物的总粘度不显著低于纯的热塑性淀粉的粘度。另外还可以用其它填料代替芒麻纤维，但是它们一方面必须是生物可分解的，另一方面具备结合毛细活性水的能力。本发明的基本想法是，为了使一种可生物降解的聚合物发泡，使用一种同样可生物分解的填料来替代发泡剂或游离的水，该填料具有结合毛细活性水的能力。