



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90103479.7

[51] Int.Cl<sup>5</sup>  
C08L 3/02

[43] 公开日 1991年1月16日

[22] 申请日 90.6.15

[30] 优先权

[32]89.6.22 [33]US [31]369,978

[32]89.10.2 [33]US [31]430,764

[71] 申请人 沃纳-兰伯特公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 戴维·约翰·伦茨 让-皮埃尔·  
萨凯托 雅各·西尔比格

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 罗才希

C08J 5/00 A01N 25/10

// (C08L 3/02, 33:00, 23:00)

说明书页数: 26 附图页数:

[54] 发明名称 含有破坏淀粉的聚合物基共混组合物

[57] 摘要

一种热塑性聚合物组合物, 该组合物包括 a) 破坏淀粉, 和 b) 至少一种聚合物, 它不含有羟基, 并选自含有至少两种类型的官能团与同一分子相连接, 其中一种官能团是羧酸酯的聚合物, 以有效量存在的所述聚合物以增强所述制品的物理性质。组合物可含有其它的通用添加剂, 以及疏水的基本上不溶水的聚合物。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1、能形成基本上尺寸稳定性制品的物质组合物，该组合物包括：

a) 破坏淀粉，和

b) 至少一种聚合物它不含羟基，并选自含有至少二种类型的官能基团与同一分子相结合，其中一种基团是羧酸酯基团的聚合物，所述聚合物以有效量存在能增强所述的制品的物理性质。

2、根据权利要求1的组合物，其中组分b)的聚合物还含有烷氧基、羧基烷基、烷基羧基、卤素和/或吡咯烷酮基。

3、根据权利要求1的组合物，其中组分b)是一种合成聚合物，它是由丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、衣康酸与选自乙烯、氯乙烯、乙烯酯、丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、丙烯酰胺、碳酸亚乙烯酯、 $\omega$ -十八碳烯、乙烯-丁基醚、乙烯基吡咯烷酮的单体进行共聚合而获得。

4、根据权利要求1的组合物，其中组分b)是由丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、衣康酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、丙烯腈和/或甲基乙烯基醚衍生而得。

5、根据权利要求1-5的任一组合物，其中在共聚物内含羧酸基和羧酸酯部分的量是5摩尔%至50摩尔%。

6、根据权利要求1到5的任一的组合物，其中羧酸基中和形成羧酸盐基团的程度为大约30%到大约100%。

7、根据权利要求1的组合物，其中组分b)选自由聚丙烯酸-共-醋酸乙烯酯，乙烯/丙烯酸/醋酸乙烯酯共聚物，乙烯/氯乙烯/丙烯酸/醋酸乙烯酯接枝共聚物，丙烯酸/醋酸乙烯酯/氯乙烯共聚物，丙烯酸/乙烯基甲基醚共聚物，醋酸乙烯酯/丙烯酸/丙烯酸甲酯共

聚物，醋酸乙烯酯/丁烯酸共聚物，醋酸乙烯酯/马来酸共聚物，甲基丙烯酸/醋酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物，乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸酯共聚物，丙烯酸/丙烯腈共聚物，乙烯/丙烯/丙烯酸共聚物，苯乙烯/丙烯酸共聚物组成的一组分。

8、根据权利要求1至7的任一的组合物，其中破坏淀粉与组分b)的重量百分数之比为大约1:99至大约99:1。

9、根据权利要求8的组合物，其中破坏淀粉存在的量为总组合物的大约50至大约99% (重量)。

10、根据权利要求1至9的任一的组合物，其中破坏淀粉的水含量为总淀粉含量的大约5至大约40% (重量)，优选为大约10至大约22% (重量)。

11、根据权利要求1至10的任一的组合物，其中有附加掺入的组分c)，该组分c)包括基本上不溶于水的热塑性聚合物，它与组分b)所规定的那些化合物是不同的。

12、根据权利要求11的组合物，所述组分c)是选自由聚烯烃，乙烯基聚合物，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚(乙烯基咔唑) [poly(vinyl carbazols)]，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚缩醛，热塑性缩聚物，聚芳醚，热塑性聚酰亚胺，聚羟丁酸酯，高摩尔质量基本上不溶于水或可结晶的聚(烯化氧)组成的组分。

13、根据权利要求12的组合物，其中组分c)是选自由聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，聚氯乙烯，聚醋酸乙烯酯，聚苯乙烯，聚酰胺，热塑性聚酯，热塑性聚氨酯，聚碳酸酯，聚(对苯二甲酸亚烷酯)及其混合物组成的组分。

14、根据权利要求11的组合物，其中组分c)是选自热塑性烯属

烃/乙烯酯共聚物，乙烯/乙烯醇共聚物，烯属烃/丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物，ABS—共聚物，苯乙烯/丙烯腈共聚物，苯乙烯—丁二烯共聚物，烯属烃/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/丙烯腈共聚物及其水解产物，丙烯酰胺/丙烯腈共聚物，及其混合物。

15、根据权利要求14的组合物，其中组分c) 是选自乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，乙烯/乙烯醇共聚物，乙烯/丙烯酸共聚物，乙烯/丙烯酸乙酯共聚物，乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物，苯乙烯/丙烯腈共聚物，氨基甲酸乙酯—醚，氨基甲酸乙酯—酯的嵌段共聚物及其混合物。

16、根据权利要求11至15的任一的组合物，其中组分b)和c)的总和为总组合物重量的大约1至大约99%，优选大约20至大约80%，最优选为大约1至大约30%。

17、根据权利要求1至16的任一的组合物，其中有附加掺入一种或多种材料，该材料选自辅助剂，填料，润滑剂，模具脱模剂，增塑剂，发泡剂，稳定剂，增量剂，化学改性剂，流动促进剂，着色剂，颜料及其混合物。

18、根据权利要求17的组合物，还含有农业活性化合物。

19、根据权利要求1至18的任一的组合物，它是一种熔融共混合物。

20、根据权利要求19的组合物，它是一种冷却固化共混合物。

21、根据权利要求20的组合物，其中组合物是以粒子状，颗粒或丸状形式存在。

22、一种热塑性破坏淀粉产品，该产品通过下列方法，由权利

要求1至18， 20和21的任一个所要求的组合物制成基本上尺寸稳定的产品，该方法包括：

1) 提供一种包括淀粉和至少一种聚合物的混合物，该聚合物不含有羟基，并选自含有至少二种类型的官能团与同一分子相连结，其中一个官能团是羧酸酯基团的聚合物(组分b)；和

2) 在一密闭容积中于足够温度和压力下加热所述混合物，加热时间长至足以使所述淀粉破坏并形成基本上均匀的熔体；

3) 成型所述的熔体成制品；和

4) 让所述成型制品冷却到基本上尺寸稳定的热塑性产品。

23、根据权利要求22的产品，其中淀粉在其熔点和玻璃化转变温度以上的温度进行破坏。

24、根据权利要求23的产品，其中淀粉在大约105°C到大约240°C的温度下，优选在大约130°C到大约190°C的温度下进行破坏。

25、根据权利要求23的产品，其中熔体在所应用的温度下，在为了避免形成水蒸汽需要的最小压力到大约 $150 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的压力范围内形成。

26、根据权利要求25的产品，其中热量和压力保持到淀粉刚好在发生氧化和热降解吸热改变特性之前经受特别窄的吸热转化为止。

27、根据权利要求22至26的任一的产品，该产品是颗粒状、丸状或粉末状。

28、根据权利要求27的产品，该产品还进一步熔融和加工制成成型制品，成型制品选自容器，瓶、管、棍、包装材料、片材、泡沫、薄膜、编织袋、包和药物胶囊。

29、根据权利要求28的成型制品，其中进一步熔融和加工包括

发泡，压塑，注塑、吹塑、挤出、共挤出、真空成型，热成型及其相组合。

30、一种热塑性破坏淀粉基本上均匀的熔体，它是通过下列方法由权利要求1至18，20和21的任一所要求的组合物制成，该方法包括：

1) 提供一种包括淀粉和至少一种聚合物的混合物，该聚合物不含有羟基，并选自含有至少二种类型的官能团与同一分子相联结，其中一种官能团是羧酸酯基团的聚合物(组分b)；和

2) 在一个密闭容积中，在足够温度和压力下加热所述混合物，加热时间长到足以使所述淀粉产生破坏，并形成基本上均匀的熔体。

3) 把所述熔体成型成制品；和

4) 让所述成型制品冷却到基本上尺寸稳定的热塑性产品。

31、根据权利要求30的熔体，其中淀粉的破坏是在其熔点和玻璃化转变温度以上的温度下进行的。

32、根据权利要求31的熔体，其中淀粉的破坏是在大约105°C至大约240°C温度，优选在大约130°C到大约190°C的温度下进行的。

33、根据权利要求32的熔体，其中熔体在所应用温度下，在为了避免生成水蒸汽需要最小压力到大约 $150 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的压力范围内生成。

34、根据权利要求33的熔体，其中热量和压力保持到淀粉刚好发生氧化和热降解吸热变化特性之前经受特别窄的吸热转化为止。

## 含有破坏淀粉的聚合物基共混组合物

本发明涉及通过加热和加压能形成具有尺寸稳定性并增强了制品物理性能的聚合物组合物。本发明也涉及用于制备这些组合物的预混物，这些组合物和预混物都包含如文中所述的破坏淀粉和其它聚合物。

众所周知，存在于植物产品中的天然淀粉并含有一定量的水，它能在一个密闭容积内在高温和高压下处理而形成熔体。这一过程在注塑机或挤出机中很方便地进行。通过进料斗将淀粉装到旋转的往复螺杆中，物料沿着螺杆移向末端，这一过程中，螺杆温度依靠机筒外围的外部加热器和螺杆的剪切作用来升温。开始为进料区并延续到压缩区，颗粒料逐渐熔融，然后通过计量区（在此发生均匀熔融）转送到螺杆的终端。在螺杆末端的熔融物料可通过注塑或挤出或任何其它已知的处理热塑性熔融物的技术进行进一步处理，得到成型制品。

这种处理已在欧洲专利申请号84300940.8(公开号118240)中进行描述(此引证的专利作为参考)，产生一种基本上破坏的淀粉，正如上述专利中所述，其理由在于淀粉是在其组分的玻璃化转变温度和熔融温度以上进行加热的，其结果，淀粉颗粒的分子结构发生熔融和无序，以致于获到基本上破坏的淀粉。“破坏的淀粉”定义为通过上述热塑性熔融生成而制得的淀粉。也参考欧洲专利申请号88810455.1(公开号298920)，88810548.3(公开号304401)和89810046

6(公开号326517), 在这些专利中进一步叙述了破坏的淀粉, 制造破坏淀粉的方法及其应用。此处引证这些专利申请作为参考。

最好是在本发明中所用的破坏淀粉被加热到足够高的温度和足够长的时间, 使由差热扫描量热法(DSC)显示的特殊吸热转变分析表明在氧化和热降解之前, 特定的相对窄峰正好消失, 如同在上述欧洲专利申请号89810046.6(公开号326517)中所述。

破坏淀粉对许多应用方面是一种新的和有用的物质。一种重要性是它的可生物降解性。但是, 在潮湿的空气中, 破坏淀粉能从空气中吸取水分, 因此增加它的水分含量。其结果, 由破坏淀粉制成的成型制品可能在那种条件下失去其尺寸稳定性。在另一方面, 那种制品在低的温度下可能被干燥并变脆。

热塑性淀粉具有独特性质, 而这些独特性质很有用, 但也可能限制热塑性淀粉于所需较软的更富有弹性或较硬较韧聚合物中的使用。

上叙的热塑性淀粉能被挤塑和模塑成许多有用的型材。但是加工参数, 例如水含量, 温度和压力一般是要求严格的, 必须控制在很窄的范围内才达到可重现质量的产品, 这一点对于许多应用方面是更为不利的。

为了克服那应用的潜在限制, 提高在广泛温度范围内的尺寸稳定性, 提高韧性(测量断裂能)和弹性(测量伸长), 降低聚合物刚性(测量杨氏模量)和增加硬度是有用的。

扩大加工范围以增加各种各样的型材和复合材料, 并降低了严格控制的需要。因此, 改进控制熔体强度也是有用的, 例如增加挤出、注塑、吹膜或抽丝的加工范围, 控制与其它物质的表面粘着性

和粘合力也是有用的。

普通的热塑性材料是疏水的、基本上不溶于水的聚合物，通常是在无水及无挥发物质存在下进行加工。相反，淀粉在水存在下生成熔体，但是在高温下(即约240℃)分解。因此，认为这种淀粉熔体不可能与疏水的基本上不溶于水的聚合物材料一起用作热塑性组分，这不仅因为淀粉在水存在下(如上述)形成熔体，而且因为淀粉的化学结构和亲水性质。现在已经发现，淀粉在一个密闭的容积中，在合适的水分和温度条件下(如上述)加热能形成破坏淀粉熔体，在它加工过程中，基本上与疏水的基本上不溶于水的热塑性聚合物所形成的熔体相互混溶；并且两种类型的熔融材料表明是有良好的结合性质，尤其是熔体固化以后更是如此。

一个很重要方面是意外地改进了所述破坏淀粉与上述疏水的热塑性材料共混的尺寸稳定性。该聚合物组合物在欧洲专利申请号89 810078.9 公开327505)中已被叙述，此处引证该专利作为参考。

尽管由上述组合物制成的制品比仅由破坏淀粉制成的制品具有较好的尺寸稳定性，但是文中所述的组合物的物理性质没有对于某些最终使用所需那样好。特别重要的是由破坏淀粉组合物制成的制品保持足够的强度和尺寸稳定性，以便完成它们所需作用，同时在处置之后仍是可生物降解。

现在已发现由上述破坏淀粉与如本发明所叙的特殊疏水性热塑性材料共混物制成的制品表明意外地提高了熔体的全部或部分物性和行为，克服了如上所说明的限制。而且，意外地发现与没有共混破坏淀粉相比，所述许多共混物在湿的空气中大大提高了尺寸稳定性，而与水分接触中，仍保留异常高度的分解，结果可导致高度的生物

可降解性。

为了达到上述性质，已经发现制造有用的聚合物组合物，它包括a)破坏淀粉，b)至少有一种聚合物，它是不含有羟基，并选自含有至少二种类型官能团与同一分子相结合，其中一种类型官能团是羧酸酯基团(此文中称“组分b”)的聚合物，和任选(C)一种基本上不溶于水的聚合物，但不同于如组分b)所规定的那些聚合物。在一方面，本发明涉及一种组合物，它包含破坏淀粉和组分b)。这种组合物用于制造成品，但是它主要用作与基本上不溶于水的聚合物结合的预混物。在第二方面，本发明包括由破坏淀粉、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。这些组合物可以是组分的粉末混合物形式，熔体，或固体形式。本发明也包括上述组合物的制造方法和应用，以及由其制造的成型制品。

本发明第一方面的组合物包括：a)破坏淀粉，和b)至少一种聚合物，它不含有羟基，并选自含有至少二种类型的官能团与同一分子结合，其中一种官能团是羧酸酯基团的聚合物。

上述聚合物组合物可任选含有其它添加剂。特别是本发明的第一方面是一种聚合物组合物，它能形成具有基本上尺寸稳定性的制品，该聚合物组合物包括a)破坏淀粉，和b)至少一种聚合物，它是不含有羟基，并选自含有至少二种类型的官能团与同一分子结合，其中一种官能团是羧酸酯基团的聚合物：以有效量存在的所述聚合物能增强制品的物理性质(此量有时候被称为组分b的有效量)：

较好的这种聚合物组合物另外还包括至少一种组分c)：c)基本上不溶于水的热塑性聚合物，与组分b)定义的那些化合物不同。

本发明所述的聚合物组合物以其组分的粉状混合物的形式，熔

体形式,或固化形式存在。选择如本发明所述的组分b)与淀粉基本上是可相容的,也能促进组分c)与结合的淀粉和组分b)的相容性。

本发明进一步涉及生产以熔融或固体形式存在的所述聚合物组合物的方法,以及由所述聚合物组合物生产成型制品的方法和由此制造的成型制品。

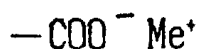
本发明的聚合物组合物是通过把破坏淀粉,组分b),和任选组分c,以及其它的添加剂混合而制备,然后将这种混合物在一个密闭容积内加热到高温,直到制得均匀的熔体并能由此而制成成型制品。

或者,生产本发明聚合物组合物的方法包括:加热淀粉,此过程是在破坏条件下,即在高温高压的密闭容积中,其时间足够破坏淀粉并形成熔体,在上述淀粉破坏之前、期间或之后将组分b)以及其它聚合物和/或添加剂加入,并将混合物连续加热直到制得均匀熔体为止。较好的是将组分b)和(如果需要的话)组分c,以及其它添加剂与淀粉混合,混合物生成熔体。在这种混合物中的淀粉可能已经全部或部分破坏或在熔体形成过程中可能发生破坏作用。

本发明进一步涉及在控制水含量、温度和压力条件下像热塑性熔体那样生产所述聚合物组合物的方法,所述的生产方法是任何已知的方法,例如注塑,吹塑,挤出,共挤出,压塑,真空成型,热成型或发泡,所有这些方法都共同的涉及所谓“成型”。

文中所用术语“官能团”包括所有已知的极性基团,它可与聚合链键合,这类基团为例如羟基、烷氧基、羧基、羧基烷基、烷基羧基、卤素、吡咯烷酮基、乙缩醛等,从这些基团中所选择的那些基团不会降解淀粉。

文中所用的术语“羧酸盐”包括由下式表示的基团



其中 $\text{Me}^+$ 表示 $\text{NH}_4^+$ ，或单价或多价的金属阳离子，优选的是碱金属或碱土金属阳离子或锌，最好是钠、镁或锌。

文中所用的术语“淀粉”包括化学上基本上没有改性的淀粉，正如天然的，植物源的，主要由直链淀粉和/或支链淀粉组成的碳水化合物。这些天然淀粉可从各种植物，其例子为土豆、稻米、木薯淀粉、玉米、碗豆和谷物类，例如黑麦、燕麦和小麦中提取。优选的从土豆、玉米、小麦或稻米中提取的淀粉，由这些天然源制得的淀粉混合物被注视。它还包括物理改性淀粉，例如胶凝或熬炼淀粉。含有改性酸值(PH)的淀粉，例如，加入酸降低它的酸值到大约3至大约6的范围。进一步包括的淀粉例如是土豆淀粉，其中与磷酸盐基团相缔合的像 $\text{Ca}^{+2}$ 或 $\text{Mg}^{+2}$ 之类的二价离子能从淀粉中部分或全部被洗出或者存在淀粉中任选离子可被相同或不同的单价或多价离子部分或全部所代替。还包括预挤出淀粉，如在上述引证欧洲专利申请号88810548.3(公开号304401)。

如上所述，已发现例如水含量在大约5至大约40% (重量) (以组合物的重量为基准) 的淀粉在一密闭容积中并加热到高温时，刚好在氧化和热降解吸热变化特性之前，经受特别窄的吸热转变，该特别吸热转变可通过差热扫描量热法分析(DSC)测定，并正好在氧化和热降解吸热特性之前由特别相当窄峰表示在DSC图上。峰一消失提及的特别吸热转变就进行，术语“淀粉”也包括处理淀粉，在此指经受所述特别吸热转变，该淀粉在EP89810046.6(公开号326517)中被叙述。

尽管当前淀粉的破坏需要存在水(其中范围已在文中所透露),但本发明的组合物也期望使用由其它方法制备的破坏淀粉,例如该方法不使用水的情况。

这类淀粉/水组合物的水含量优选为约5至约40%(淀粉/水组分的重量),更优选为约5至30%。但是,为了使所用材料接近于它的平衡水含量[当它最终暴露在自然大气(free atmosphere)]操作,在加工中应最好使用所得淀粉水含量大约10至大约22%,优选大约14至大约18%(重量)(以淀粉/水组分为基准计算的)。

组分b)的聚合物优选是合成聚合物,含有羧酸酯基团以及其它单元的共聚物为宜,该共聚物是通过丙烯酸,甲基丙烯酸,丁烯酸、马来酸、衣康酸(例如以它的酸或羧酸酯形式与单体如乙烯、氯乙烯、乙烯酯(如醋酸乙烯酯)、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、丙烯酰胺、 $\omega$ -十八烯、乙烯丁基醚、乙烯基吡咯烷酮和其它已知的单体进行共聚合而获得。所述共聚物和它的衍生物都是已知的。

如果使用含有羧基的单体来制备聚合物,那么至少有部分羧基必须用上述规定的阳离子中和。该共聚物以及它的生产方法都是已知的。较好的组合b)基本上不含有游离酸基。

组分b)的聚合物可有一个通式,其中重复单元的数目随各个共聚物的类型而变化,并且该聚合物本来是已知的,如在“Encyclopedia of polymer science and Technology, Interscience publ. vol. 14, 1971”所述。这些共聚物可通过下列通式(结合了上述单体单元)来具体实例化。主链中的单元表示在每种共聚物内各个单体单元,这些单元可按任何已知方式结合,包括无规或嵌段共聚合。



聚物，丙烯酸/醋酸乙烯酯/氯乙烯共聚物，丙烯酸/乙烯基甲基醚共聚物，醋酸乙烯酯/丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物，醋酸乙烯酯/丁烯酸共聚物，醋酸乙烯酯/马来酸共聚物，甲基丙烯酸/醋酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物，丙烯酸/丙烯腈共聚物，乙烯/丙烯/丙烯酸共聚物，苯乙烯/丙烯酸共聚物，其中部分或所有酸基总是以它的羧酸酯形式存在。

在共聚物中含有羧基和羧酸酯部分的量取决于共聚物的类型，所述量一般为5摩尔%至50摩尔%，优选为8摩尔%至40摩尔%，最优选为10摩尔%至30摩尔%。

羧酸基中和而形成羧酸盐基的程度较好为30~100%，更好为40~90%。

如上所述，包括组分a)和b)的聚合物组合物可任选含一个或多个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上述基本上不溶于水的聚合物的混合物。组分C最好以有效量存在，以增强由本发明的组合物制成的制品的物理性质(此量有时候称组分C的“有效量”)。

文中所用“基本上不溶于水的热塑性聚合物”的含义是在室温下每100克聚合物吸水率为小于10%，优选为小于5%，更优选小于2%。

基本上不溶于水的热塑性材料的例子是聚烯烃类，例如聚乙烯(PE)、聚异丁烯；聚丙烯；乙烯基聚合物类，例如聚氯乙烯(PVC)、聚醋酸乙烯酯；聚苯乙烯类；聚丙烯腈类(PAN)；聚丙烯酸酯类；聚甲基丙烯酸酯类；聚缩醛；热塑性缩聚物，如聚酰胺(PA)，聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯，聚亚烷基对苯二甲酸酯、聚芳醚和聚酰亚胺；和

高摩尔质量,基本上不溶于水的或可结晶的聚(烯化氧), 例如环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物和共聚物。

已知的基本上不溶于水的热塑性共聚物还包括如链烯/乙烯酯共聚物, 优选为乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA); 乙烯/乙烯醇共聚物(EVAL); 链烯基/丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物, 优选是乙烯/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); ABS共聚物; 苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN); 苯乙烯-丁二烯共聚物, 烯属烃/马来酐共聚物, 优选为乙烯/马来酐共聚物; 丙烯酰胺/丙烯腈共聚物及其混合物。

从中优选的共聚物在一固定加工温度下(95~260°C范围内, 优选为140~210°C范围内)形成熔体。

从中优选的共聚物是含有极性基团如醚基酯基、酰胺基或尿烷基的那些聚合物。上述聚合物包括如乙烯、丙烯或异丁烯与乙烯基化合物或丙烯酸酯的共聚物, 例如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(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), 酰胺-醚类、酰胺-酯类的嵌段共聚物, 尿烷-醚类、尿烷-酯类的嵌段共聚物, 及其它们的混合物。

最优选的是含有一个类型的官能基团的那些聚合物, 该官能基相同于组分B的官能团, 但不是羧基。

上述基本上不溶于水的热塑性聚合物可按文中叙述的任何所需量加入。上述聚合物可采用任何已知形式, 它的分子量在原有技术中一般也知道。也可能使用相当低分子量(低聚物)的上述聚合物。选择聚合物的分子量是一个最佳化的问题, 在现有技术中的熟练工

人都知道。

按照本发明的组合物，两组分a)和b)或三组分a)、b)和c)总是相加到100%，下文给出的组分(按%)量的总和也为100%。

破坏淀粉与组分b)和任选与组分b)和c)的总数之比可能是1:99到99:1。但是据介绍破坏淀粉对最终物质的性质起极重要的作用。因此，优选破坏淀粉存在的量至少20%，更优选为50%，最优选范围为70~99%(重量)(对整个组合物而言)。也就是说组分b)和任选组分b)和c)总和的存在量大约80%或更小，更适宜的小于或等于50%，最优选范围为30%到1%(重量)(以整个组合物计)。

组分b)是一种相对极性物质，当它在本组合中与组分c)结合起作用时，他就能与更极性组分c)混合比与极性小的组分混合更迅速。因此，用更极性的组分c)，比用极性小的组分需要相对小的组分B。熟练的技术工人能选择组分b)和c)的适宜比例，以便获得基本上均匀的熔体组合物。

1至15%(重量)的组分b)或任意的组分b)和c)的总和与99~85%的破坏淀粉的混合物，制得的材料性能方面发明已大在改进，对于某些应用，所述组分b)或任选的组分b)和c)的总和与破坏淀粉组分比例优选的为1—10%到99—90%(重量)。如果破坏淀粉含有水，这种破坏淀粉组分的百分数是指破坏淀粉/水组分，即包括水的重量。

淀粉可与添加剂(下文所称)混合产生对连续加工有用的自由流动的粉末，它在与组分b)和任选组分c)或其它任选添加组分混合之前是破坏的和颗粒状的。添加的其它组分最好是颗粒状，与颗粒状的破坏淀粉颗粒大小相同。

但是，能够将天然淀粉或预挤出和/或破坏的颗粒状或粉状淀粉与粉状或颗粒状添加剂和/或聚合物材料一起按任何所需混合物或次序进行加工，因此，较好是将组分a)、b)、和c)与添加剂在混合机中混合，然后将这种混合物通过挤出机而生产颗粒料或丸作为一种成型制品的形式用于进一步加工。但是，直接使用下游设备来生产薄膜、包括吹膜、片材、型材、管、管材、泡沫制品或其它成型制品，就可能避免造粒和加工所制得的熔体。片材可用热成形。

填料、润滑剂和/或增塑剂最好在淀粉破坏之前加到淀粉中，而添加着色剂以及组分b)、c)和其它添加剂可在淀粉破坏之前，破坏期间或破坏之后加入。

基本上破坏的淀粉/水组分或颗粒的水含量优选为大约10至22% (重量) (以淀粉/水组分计)。优选的为12至19%，尤其以14至18% (重量)为宜。

水含量(上述为水的百分数)与总的组合物中淀粉/水组分的重量有关，与总的组合物本身重量无关，组合物的重量也包括任何加入的基本上不溶于水的热塑性聚合物的重量。

为了使破坏淀粉和/或生成本发明新的聚合物组合物的熔体，在挤出机的螺杆和机筒进行适当加热，加热时间长到足以发生破坏作用，并形成熔体。温度较好为105°C至240°C，更好为130°C至190°C，这取决于所用淀粉的类型。为了发生这种破坏和生成熔体，组合物最好在密闭容积中加热。密闭容积可能是一密闭容器或由在注塑或挤出设备的螺杆和机筒中非熔化物料的密封作用而产生的容积。在这种功能中，注塑机或挤出机的螺杆和机筒应理解作为密闭容器。在密闭容器中所产生的压力相当于所用温度时水的蒸汽压，

但是当然可应用附加压力和/或如在螺杆和机筒正常操作而产生的压力， 优先应用和/或产生的压力是在挤压机中所产生的压力范围, 并且本来是已知的， 例如5至 $150 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ， 优选为5至 $75 \times 10^5 \text{N/m}^2$ , 最优选的为5至 $50 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 。如果如此制得的组合物正好是破坏淀粉， 就可进行造粒， 并按选择混合和加工步骤准备与另外组分混合制得破坏淀粉/聚合物原料的粒状混合物， 送入螺杆机筒中。但是在螺杆和机筒中得到的熔体可(用如注塑模)直接注成适宜模型， 即如果全部所需组分都已存在， 可直接进一步加工成最终产品。

在螺杆内， 将上述获得的颗粒混合物加热到一般为约 $80^\circ\text{C}$ 到 $240^\circ\text{C}$ ， 优选为大约 $120^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 和尤其以约 $130^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 为宜。最好将上述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) 表明在淀粉氧化和热降解之前特别的相对窄峰刚消失为止。

生成熔体的最小压力相应于在所述温度下所产生的水的蒸汽压力。在如上所说明那样的密闭容积中进行的加工， 即在挤出中， 或模塑加工中发生的本来就已知的压力范围， 例如为 $0 \sim 150 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ， 优选为 $0 \sim 75 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ， 最优选为 $0 \sim 50 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 。

当由挤压成型一种成型制品时， 压力最好如上所述。如果本发明的熔体是如注塑成模， 在注塑中所用注塑压力为正常范围， 例如为 $300 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 到 $3000 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ， 优选为 $700 \times 10^5$ 至 $2200 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 。

因此， 本发明提供一种通过下列方法生成的基本上均匀的热塑性破坏淀粉的熔体， 该方法包括1) 提供一种包括淀粉和至少一种聚合物的混合物， 该聚合物是不含羟基并选自含有至少二种类型的官

能基团与同一分子相连，其中一种官能基团是羧酸酯基团(组分B)的聚合物；和2)在一个密闭容积中，在足够温度和压力下加热所述的混合物，加热时间长到足以使所述淀粉破坏，并形成所述的熔体。

本发明也提供一种通过下述方法而形成尺寸基本上稳定性的热塑性破坏淀粉产品，该方法包括：1) 提供一种包括淀粉和至少一种聚合物的混合物，所述聚合物不含有羟基，并选自含有至少两种类型的官能团与同一分子连结，其中一种官能基团是羧酸基团的聚合物(组分B)；2) 在一密闭容积中于足够温度和压力下，加热所述混合物，加热时间长到足以使所述淀粉产生破坏，并生成一个基本上均匀的熔体；3) 把所述熔体成型成制品；和 4) 让所述成型制品冷却到尺寸基本上稳定的热塑性产品。

在上述方法的任一个的步骤1)中提供的混合物可附加含有如文中所述的组分C)和添加剂。各种亲水性聚合物可用作添加剂，这些聚合物包括水溶性和水可溶胀的聚合物。因此，它包括动物明胶、植物明胶；各种蛋白质如向日葵蛋白质、大豆蛋白质、棉子蛋白质、花生蛋白质、菜子蛋白质、丙烯酸酯蛋白质；水溶性的聚糠、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，纤维素酯和羟基烷基纤维素酯如：纤维素乙酰邻苯二甲酸酯(CAP)、羟丙基甲基纤维素(HPMCP)；羧基烷基纤维素类，羧基烷基烷基纤维素、羧基烷基纤维素、由淀粉制造的类似已知聚合物；羧基甲基纤维素和它们的碱金属盐；水溶性或水可溶胀性合成聚合物例如：聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯邻苯二甲酸酯(PVAP)、聚乙烯基吡咯烷酮、适宜的还有邻苯二甲酯的明胶、

明胶丁二酸酯、交联明胶、紫胶、具有例如一个叔氨基或季氨基的，例如二乙基氨基乙基(如果需要可季氨化)的阳离子改性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，和其它类似聚合物。

上述亲水性聚合物可任意被加到50% (以淀粉/水组分为基准)，优选高达30%，最优选为5~20%。如果加入任何亲水性聚合物，在测定组合物中适量水时，除淀粉以外，应该考虑到它的质量。

其它有用的添加剂可能是如辅助剂、填料、润滑剂、脱膜剂、增塑剂、发泡剂、稳定剂、着色剂、颜料、增量剂、化学改性剂、流动促进剂及其混合物。

填料的例子是无机填料，例如镁、铝、硅、钛等的氧化物，其用量范围为约0.02~50% (重量)，优选为0.20~20% (重量) (以全部组分总重量为基准)。

润滑剂的例子是铝、钙、镁和锡的硬脂酸盐以及滑石粉，硅树脂等，其存在的量可为大约0.1~5%，优选为0.1~3% (以总组合物的重量为基准)。

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(乙烯-丙烯二醇)；低摩尔质量的有机增塑剂，如甘油，季戊四醇，甘油单元醋酸酯、二醋酸酯或碱醋酸酯；丙二醇，山梨醇，二乙基硫代丁二酸钠等，加入的量范围为0.5~15%，优选为0.5~5% (以全部组分的总重量为基准)。着色剂的例子包括已知的偶氮染料，有机或无机颜料，或天然源的着色剂。无机颜料为便好，例如铁或钛的氧化物，这些氧化物本来就知道，加入量的范围为0.001至10%，优选为0.5至3% (以全部组分的重量为基准)。

还可加入化合物来改进淀粉物质的流动性，这些化合物为动物或

植物脂肪，优选的是它们的氢化形式，尤其是在室温下是固体的这些脂肪。这些脂肪的熔点最好为50°C或更高，优选的是C<sub>12</sub>-，C<sub>14</sub>-，C<sub>16</sub>-和C<sub>18</sub>-脂肪酸的甘油三酯。

这些脂肪在没有添加增量剂或增塑剂情况下可单独加入。

这些脂肪可有利地单独加或与甘油单酯和/或甘油二酯或磷脂，尤其卵磷脂一起加入。甘油单酯和甘油二酯最好由上述类型的脂肪衍生而来，即由C<sub>12</sub>-，C<sub>14</sub>-，C<sub>16</sub>-，和C<sub>18</sub>-脂肪酸而衍生。

所用脂肪，甘油单酯、甘油二酯和/或卵磷脂的总量高达5%，优选的范围为0.5至2%（重量）（以淀粉和任何添加的亲水聚合物的总重量计）。

该材料不可含有稳定剂，例如抗氧化剂，例如硫代双酚类，亚烷基双酚类仲芳胺；光稳定剂，例如UV-吸收剂和UV猝灭剂；氢过氧化物分解剂；自由基消除剂，抗微生物稳定剂。

本发明的组合物在一密闭体积中，即在控制的水含量和压力的条件下加热生成热塑性熔体。该熔体可使用如通常的注塑、吹塑、挤出和共挤出（棍、管和薄膜挤出）设备，像通常的热塑性材料那样进行加工，生产已知制品。该制品包括瓶、片材、薄膜、包装材料、管、棍、复合膜、编织袋、包、药物胶囊、颗粒、粉末或泡沫塑料。例如，这些组合物可通过众所周知的方法用来制备低密度包装材料（如泡沫塑料）。如果需要的话可使用通常的发泡剂，对于某些组合物来说，水本身可以作为发泡剂，开孔和闭孔泡沫塑料可由所需要的各种组合物和加工条件来生产。由本发明的组合物生产的泡沫塑料，当与由没有掺入本发明的组分b)和组分c)的淀粉制得的泡沫塑料相比，表明改进了性质（例如尺寸稳定性，耐湿性等）。

这些组合物可用作活性物质的载体，并可与随后能释放出应用这些组分的活性组分，例如药物和/或农业用活性化合物如杀虫剂或农药进行混合。产生的挤出材料可造粒或加工成精细粉末。

下面实施例进一步说明和举例说明本发明，但并不限止本发明的范围，此范围由附加的权利要求来规定的。

### 实施例 1

a) 把5000克含有14.87%水分的土豆淀粉置入一高速混合机中，并在搅拌下加入485克水。对于上述的淀粉和水的混合物言，在搅拌下加入425克丁烯酸—共—醋酸乙烯酯，它含13%的醋酸乙烯酯链节和87%丁烯酸链节，丁烯酸的90%为钠盐为形式，钠盐(组分b)，和42克含80%的乙烯链节和20%的醋酸乙烯酯的链节(由EXXON以Escorene UL02020出售)的聚乙烯—共—醋酸乙烯酯(组分C)；42.5克氢化脂肪(润滑剂/脱模剂)(由Boehringer Ingeheim以Boeson VP出售)；21.25克熔体流动促进剂(卵磷脂)和21.25克二氧化钛(颜料和固体混合物流动促进剂)。最终混合物的水含量是20%。

b) 将由(a)制得的混合物5000克通过加料斗送入Leistritz单螺杆实验挤出机LSM30中，其温度分布为55°C/145°C/165°C/165°C，挤出物的出料量为100克/分。挤出物切成颗粒，测定水含量为13.10%。然后在通常混合机中，在搅拌下将颗粒料喷水回复到水含量为17%。

c) 将由b)制得的预共混混合物通过加料斗送入注塑机Kloekner-Ferromatic FM60中，生产张力试验片，加工条件如下：温度分布

90°C/155°C/155°C/155°C，注塑重量为8.2克，停留时间为450秒，注塑压力为1800巴，反压力为30巴，在气候箱内，在50%R.H(相对湿度)下放5天作为任意标准条件来调节所有的张力试验片。试验片是标准的DIN设计(DIN号53455)。

d)为了评价试验片的张力/应变行为，在Instron张力试验设备上，试验调节过的张力试验片，每次试验用4片。

使用拉伸速率为10mm/分在室温下测量样品，结果列于表1中，并与按相似方法(但没有加组分b)和c)加工相同淀粉所获得张力试验片而得到数据相比。从15.82%到31.20%进行断裂应变(断裂伸长)和断裂能从194.30KJ/m<sup>2</sup>到395.25 KJ/m<sup>2</sup>表明共混材料的韧性大大超过没有共混材料。

当然共混组合物表明了所表征的物理参数的不同值，为了获得改变不同组分的浓度试验值的最佳化问题，这一点对于现有技术中的专家来论是不成问题的。

表 1

共混序号	断裂应变 %	断裂能 (KJ/m <sup>2</sup> )
淀粉(没有共混过的淀粉)	15.82	194.3
三元共混实施例1	31.20	395.25

用下述共混物作为例子2到6重复例1，得到表1中给出的分析结果。

## 实施例 2

重复实施例1，不同的是组分间的比例变化列于表2。为了相互比较，实施例1以共混序号1表示。

所制得的注塑聚合物比没有改性的淀粉聚合物更韧更耐潮湿空气。如由耐断裂(共混时)来判断的韧性从共混9到2逐渐增加，与按丁烯酸—共—醋酸乙烯酯、钠盐含量相结合的增加相一致。而在所有情况中相对于没有改性的淀粉而言，在湿的大气中耐软化得到改进，1，4，5，和6的共混物的抗耐性特别好。这些结果说明意外的结合对性能有利。

表 2

共混序号	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	91 : 9	1 : 10
8		1 : 50
9		1 : 99

### 实施例 3

用800克相同的聚乙烯基丁烯酸-共-醋酸乙烯酯、钠盐(组分b)代替425克和250克相同的聚乙烯-共-醋酸乙烯酯(组分c)代替42克来重复实施例1。生成的注塑聚合物比未共混的淀粉聚合物更韧更耐潮湿空气。

### 实施例 4

用1200克相同的聚乙烯基丁烯酸-共-醋酸乙烯酯，钠盐(组分b)代替425克，500克相同的聚烯-共-醋酸乙烯酯Escorene UL 02020(组分c)代替42克重复实施例1。生成的注塑聚合物比未共混的淀粉聚合物更韧更耐潮湿空气。

### 实施例 5

重复实施例1，但没有加聚乙烯-共-醋酸乙烯酯(组分c)获得结果下列表3中

表 3

	断裂应变(%)	断裂能(KJ/m <sup>2</sup> )
淀粉(未共混的淀粉)	16.00	195.00
实施例1的二元共混物	26.00	350.00

这些结果表明断裂应变和断裂能都增加(二元共混的强度和韧性都增加)。

在另一试验中,二元共混的聚乙烯基丁烯酸-共-醋酸乙烯酯,钠盐的含量分别增加到850克和2125克。

生成的注塑聚合物的物理机械性能超过了未共混淀粉的这些性能。

### 实施例 6

重复二元共混实施例5,但用850克聚甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸,钠盐(其有下列组成:80%的甲基丙烯酸甲酯链节和20%甲基丙烯酸链节,钠盐为90%)代替425克聚丁烯酸-共-醋酸乙烯酯,钠盐(组分b)。结果列于表4中。

获得的注塑试验片与没有共混的淀粉试验片相比表明改进了物理机械性能

表 4

	断裂应变(%)	断裂能(KJ/m <sup>2</sup> )
淀粉(未共混的淀粉)	16.00	195.00
二元共混实施例6	35.00	400.00
二元共混实施例7	45.00	700.00

## 实施例 7

重复实施例6，但是用1700克聚甲基丙烯酸甲酯—共—甲基丙烯酸，钠盐(组分b)代替850克。所得试验片的物理机械性能列于表4中。可以看出这些性能与未共混淀粉的这些性能相比好得多。

## 实施例 8

a) 把5000克含15.1%水的土豆淀粉放入高速混合机中，在搅拌下加入130克在实施例6中所述的聚甲基丙烯酸甲酯—共—甲基丙烯酸，钠盐(组分b)；85克尼龙12(由Huels chemie以 Vestamid L-1700出售)；42.5克氢化脂肪(润滑剂脱模剂)(由Bcehringer Ingelheim 以 Boeson VP出售)，21.25克熔体流动促进剂(卵磷脂)(由Lucas Meyer 以 Metarin P出售)。最终混合物的水含量为14.2%。

b) 把5000克由(a)制得的混合物通过进料斗送入Werner & Pfliderer 共旋转双螺杆挤出机中(Continua 37型)。

机筒四段的温度分布分别为20°C/80°C/220°C/100°C。

用混合物出物量为8Kg/hr(螺杆速度为200rpm)进行挤出，在进料口以流速为4.1kgs/hr加入水，因此，在挤出过程中材料的水含量为31.5%。在挤出机的最后一段，压力降到300毫巴以水蒸汽形式除去部分水。颗粒的水含量在室温下达到平衡以后测得为17.4%。

c) 把如在(b)步骤中制得的预共混混合物颗粒(水含量为17.4%)通过进料斗送入注塑机Arburg 329-210-750中；生产张力试验片。机筒的温度分布是90°C/155°C/155°C/155°C。

注料重量为8克，停留时间为450秒，注射压力为1833巴，反压为80巴，螺杆速度为180rpm。

在一气候箱内于50% 相对湿度放5天作为任意标准条件来调节所有张力试验片。试验片是标准DIN设计(DIN号 53455)。

d) 为了评价试验片的张力应变行为，在Zwick张力试验设备上，试验调节的张力试验片。

使用拉伸速率为10mm/分，在室温下测量样品，相应的注塑试验片的物理机械性质超过未共混淀粉的这些性能。

### 实施例 9

a) 把2100克含有15%水的土豆淀粉放入一高速混合机中，在搅拌下加入765克丙烯酰胺—共—丙烯酸，钠盐(组分b)(含90摩尔%的丙烯酰胺和10摩尔%的丙烯酸，钠盐)，5950克热塑性聚酰胺弹性体(组分c)(由Atochem以Pebax MA-4011出售)，17.85克氢化脂肪(润滑剂/脱模剂)(Boeson VP)和8.93克熔体流动促进剂(明胶/Metarinp)。最终混合物的水含量是13.5%。

b) 把8000克由(a)制得的混合物通过进料斗送入实施例8中所述的相同双螺杆共旋转挤出机中，用相同的温度分布20°C/80°C /240°C/ 80°C进行混合物的挤出，挤出实验的其它参数如下：

材料出料量:	9kg/hr
螺杆速度:	200 rpm
所加的水:	1.8kg/hr
减压(最后一段)	500毫巴
挤出过程中水含量	28.6%

颗粒的水含量在室温时达到平衡以后测得为6.95%。然后颗粒再恢复水分到17% H<sub>2</sub>O。

c) 使用实施例8的(c)中所述的相同注塑机加工由(b)制得的颗粒。机筒的温度分布是90°C/155°C/155°C/155°C，其它加工参数是：

注塑重量	6.6克
停留时间	450秒
注射压力	550巴
反压	80巴
螺杆速度	180rpm

这样生产的张力试验先在实施例8的(d)中所述的Zwick张力试验设备上被进行调节和试验。结果表示在表5中。

表 5		
	断裂应变 (%)	断裂能 (KJ/m <sup>2</sup> )
淀粉(未共混 的淀粉)	22.00	325.00
三元共混实施例9	200.00	850.00

### 实施例 10

用425克聚丁烯酸-共-醋酸乙烯酯, 钠盐代替130克聚甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸, 钠盐(组分b) 和用85克热塑性聚酰胺弹性体(由Atochem 以PEBAX MA-4011 出售)(组分c)代替85克尼龙12

Vestamid L-1700 来重复实施例8。

相应的注塑试验片的物理机械性质都超过未共混淀粉的这些性质。

### 实施例 11

由210克聚丁烯酸-共-醋酸乙烯酯，钠盐(组分b)代替425克重复实施例10。在a)段中向这种聚合物中加425克热塑性聚酰胺弹性体(由Atochem以PEBAX MA-4011出售)(组分C)和425克热塑性聚氨酯弹性体(由Dow chemical co. 以pellethane 2103-80-AE出售)(组分C)。

相应的注塑试验片的物理机械性质都超过未共混淀粉的这些性质。

### 实施例 12

除其它组分42.5克聚乙烯(第三组份C)(由BASF以Lupolen 2410 T出售)外，重复实施例11。

相应的注塑试验片的物理机械性质都超过未共混淀粉的这些性质。

### 实施例 13

重复实施例8(a步骤)

b)把5000克a)步骤制得的混合物进料斗送入—Werner-pfleiderer 共旋转双螺杆挤出机Continua 37型中，并按实施例8的b步骤中所述的相类似方法进行加工。调节进口所加的水，使材料的水含量

为21% (重量), 切割器从模头表面移去, 并得到连续挤出料, 由于过量的水蒸发而蒸泡, 泡沫塑料要切成30—40mm长, 并用作疏松填料, 包装隔离材料。

#### 实施例 14

在实施例1—12中每个注塑操作过程中, 进行的实验说明制造泡沫塑料的实用性。在实施例1, 8的a)、b)和c)步骤的所述的每种情况中得到的熔融材料挤到大气压环境(open atmosphere)中。(c步)而不是注塑到闭模型中而不是注塑到密闭模型中。在每一种情况下, 材料被转变成发泡的挤出料, 在包装应用中用作疏松填料。

#### 实施例 15

由实施例1得到的颗粒与聚苯乙烯按30至70重量分的比例混合, 并按实施例13(步骤b)处理, 生成含有很精细均匀孔眼结构的发泡的挤出物, 适合于包括结构泡沫塑料的各种用途。