

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480030487.2

[51] Int. Cl.

A23K 1/18 (2006.01)

A23K 1/16 (2006.01)

A23K 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年11月11日

[11] 授权公告号 CN 100558247C

[22] 申请日 2004.10.13

[21] 申请号 200480030487.2

[30] 优先权

[32] 2003.10.17 [33] EP [31] 03078295.7

[86] 国际申请 PCT/NL2004/000718 2004.10.13

[87] 国际公布 WO2005/034646 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.17

[73] 专利权人 帕拉贡产品股份有限公司

地址 荷兰芬丹

[72] 发明人 威廉·特奥多尔·马第纳斯·帕特尔

格拉尔德斯·格拉德斯·约翰内斯·

申宁克

雅各布·特普斯特拉

[56] 参考文献

US 5523293A 1996.6.4

US 4076846A 1978.2.28

CN 1413084A 2003.4.23

审查员 石 军

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书4页 说明书13页

[54] 发明名称

宠物磨牙物

[57] 摘要

本发明涉及由得自可再生来源的天然材料制备的宠物磨牙物。所述磨牙物是可食用且可生物降解的，而且是坚韧(tough)、柔韧且尺寸稳定的，并且能在远长于本领域公知磨牙物的时间内维持这些特性。

- 1、一种由热塑性淀粉来制备宠物磨牙物的方法，其包括：
 - 制备淀粉衍生物、增塑剂和纤维材料的混合物；
 - 将所述混合物转化成热塑性淀粉；及
 - 将所述热塑性淀粉模塑成所需的宠物磨牙物，其中所述淀粉衍生物是化学改性的淀粉，并且其中基于所述混合物的固体干重，所述混合物包含 15 至 90 重量%的淀粉衍生物。
- 2、根据权利要求 1 的方法，其中所述化学改性的淀粉是氧化淀粉、淀粉酯、淀粉醚、水解或部分水解的淀粉或者交联的淀粉。
- 3、根据权利要求 2 的方法，其中所述化学改性的淀粉是羟烷基化淀粉、羧甲基化淀粉、乙酰化淀粉或酸水解的淀粉。
- 4、根据权利要求 1 的方法，其中所述淀粉衍生物是马铃薯淀粉衍生物、小麦淀粉衍生物、玉蜀黍淀粉衍生物、木薯淀粉衍生物、稻米淀粉衍生物或豌豆淀粉衍生物。
- 5、根据权利要求 1 的方法，其中所述混合物还包含天然淀粉或物理改性的淀粉或者另一种化学改性的淀粉。
- 6、根据权利要求 1 的方法，其中所述增塑剂选自多元醇、柠檬酸酯和脲。
- 7、根据权利要求 6 的方法，其中所述增塑剂是甘油。

8、根据权利要求1的方法，其中基于所述混合物的干固体重量，所述增塑剂在所述混合物中的含量为5至35重量%。

9、根据权利要求8的方法，其中基于所述混合物的干固体重量，所述增塑剂在所述混合物中的含量为18至35重量%。

10、根据权利要求1的方法，其中所述纤维材料选自纤维素、大麻、椰子、草、亚麻、马铃薯及其它天然纤维。

11、根据权利要求1的方法，其中基于所述混合物的干固体重量，所述纤维材料在所述混合物中的含量为1至35重量%。

12、根据权利要求11的方法，其中基于所述混合物的干固体重量，所述纤维材料在所述混合物中的含量为1至25重量%。

13、根据权利要求12的方法，其中基于所述混合物的干固体重量，所述纤维材料在所述混合物中的含量为2至20重量%。

14、根据权利要求1的方法，其中所述纤维材料由长度在23至2000微米之间的纤维构成。

15、根据权利要求14的方法，其中所述纤维材料由长度在60至300微米之间的纤维构成。

16、根据权利要求1的方法，其中基于所述混合物的总重量，所述混合物含有7至35重量%的水。

17、根据权利要求1的方法，其中所述混合物还包含支链多糖、藻酸盐及其衍生物；麦芽低聚糖；或者它们的组合。

18、根据权利要求17的方法，其中所述支链多糖是树胶，或者其中所述麦芽低聚糖是麦芽糖。

19、根据权利要求1的方法，其中所述混合物还包含一种或多种选自单或甘油二酯、卵磷脂、油、脂肪、脂肪酸或其盐、填料材料、维生素、着色剂、芳香剂、甜料和口味增强剂的添加剂。

20、根据权利要求19的方法，其中所述脂肪是蓖麻油，或者其中所述脂肪酸的盐是硬脂酸钙。

21、根据权利要求1的方法，其中所述混合物在95至180℃的温度下通过挤压转化成热塑性淀粉。

22、根据权利要求21的方法，其中所述混合物在100至150℃的温度下通过挤压转化成热塑性淀粉。

23、根据权利要求21的方法，其中所述混合物被挤压通过孔径为1至5毫米的网筛，并且被切割以制备颗粒状材料。

24、根据权利要求1的方法，其中基于所述热塑性淀粉的总重量，将所述热塑性淀粉的含湿量调节为5至20重量%。

25、根据权利要求24的方法，其中基于所述热塑性淀粉的总重

量，将所述热塑性淀粉的含湿量调节为 6 至 15 重量%。

26、根据权利要求 25 的方法，其中基于所述热塑性淀粉的总重量，将所述热塑性淀粉的含湿量调节为 7 至 10 重量%。

27、根据权利要求 1 的方法，其中通过在 80 至 200℃ 的温度下注射模塑，将所述热塑性淀粉模塑成具有适当形状和尺寸的模制品。

28、根据权利要求 27 的方法，其中通过在 110 至 170℃ 的温度下注射模塑，将所述热塑性淀粉模塑成具有适当形状和尺寸的模制品。

29、一种通过权利要求 1 的方法获得的宠物磨牙物。

30、根据权利要求 29 的宠物磨牙物，其形状为狗磨牙物状、棒状或中空状或天然形状。

宠物磨牙物

技术领域

本发明涉及生产宠物磨牙物的方法以及通过所述方法制得的宠物磨牙物。

背景技术

宠物，例如狗的可磨牙物品在本领域是熟知的。这些物品具有柔韧性，并能用作宠物的玩具和使宠物牙齿保持良好状态的手段。这类物品可以由不同的材料生产。它们主要可分成两类：不可食用的和可食用的。

宠物磨牙物的非食用变体可以由合成塑料材料，或者由生皮来制备。它们具有良好的磨牙效果，并且由于其力学性能，它们具有相当长的使用时间。大多数非食用磨牙物的最大缺点是，它们几乎不能生物降解。

可食用宠物磨牙物主要使用例如谷类、稻米、奶以及源于这些物质的产品，例如酪蛋白、明胶和淀粉作为原材料来生产。典型地，它们包含大量的添加剂，例如树胶、肉类和动物来源的其它产品、矿物油或脂肪、维生素、着色剂、芳香或味道增强剂。当然，目标是生产具有所需力学性能从而能长时间使用的相关产品。

美国专利第 5,827,565 号中公开一种基于热塑性淀粉的狗磨牙物，PARAGON IM 1010。所述热塑性淀粉包含相当大量的碳酸钙。所述狗磨牙物具有脆性，因此不太适合于狗。

大多数公知可食用磨牙物的缺点是其力学性能不令人满意。由于它们包含几种组分的混合物，所以它们通常是脆的，并且通常在宠物，

(例如大狗) 将其牙齿放入其中时, 不久将破裂。

发明内容

本发明旨在提供一种得自可再生来源的天然材料制备的宠物磨牙物, 从而使所述磨牙物可食用且可生物降解。还特别需要所述磨牙物具有优异的力学性能, 即良好的柔韧性以及良好的尺寸稳定性, 并且需要能够长时间地保持这些性质。因此, 需要获得尺寸稳定和柔韧性基本上恒定的产品, 这意味着弹性模量在长时间内要维持低的值。

已经发现通过结合较大量的增塑剂和纤维可以由热塑性淀粉来生产优异的宠物磨牙物。因此, 本发明涉及制备宠物磨牙物的方法, 所述方法包含:

- 制备淀粉衍生物、增塑剂和纤维材料、以及用来进一步增强产品性质的任选其它添加剂的混合物;
 - 将所述混合物转化成热塑性物质; 及
 - 将所述热塑性物质模塑成所需的宠物磨牙物,
- 其中所述淀粉衍生物是化学改性的淀粉。

由于本发明的宠物磨牙物所用原材料(淀粉)是可生物降解的、可食用的产品, 因而不涉及例如与 BSE 或者沙氏门菌(*Salmonella*)相关的危险。此外, 原材料的具体组成和生产所述磨牙物的方法使它具有优异的力学性能。已经发现当支链淀粉/直链淀粉比在 50/50 至 85/15 之间的天然淀粉代替淀粉衍生物时而不使用任何其它稳定剂时, 可以制得刚生产后是柔韧的, 但是在一段时间后, 典型地约 2 个月后变成更坚硬且更脆的产品。

根据本发明的宠物磨牙物坚韧且具有柔韧性, 并且能在远长于本领域公知磨牙物的时间内维持这些特性。它还具有长的使用时间。它在力学性能方面与基于合成材料的公知磨牙物很相似, 但它是可食用

且可生物降解的。由于其有利的力学性能，根据本发明的磨牙物对于宠物的牙齿具有有益的作用。

如上所述，根据本发明的宠物磨牙物是基于淀粉的。原则上，所述淀粉可以是任何来源的。合适的实例是马铃薯淀粉、小麦淀粉、玉蜀黍淀粉、木薯淀粉、稻米淀粉和豌豆淀粉。根据本发明，所述淀粉衍生物是化学改性的淀粉，优选是氧化淀粉、淀粉酯（例如乙酰化淀粉）、淀粉醚（例如羟烷基化淀粉和羧甲基化淀粉）、水解或部分水解的淀粉或交联的淀粉。还可以使用这些产品的组合和衍生物。

氧化淀粉、淀粉酯、淀粉醚、水解或部分水解的淀粉和交联的淀粉的制备本身是公知的，并且可以按照任何公知的方法来进行。对于这些淀粉的衍生化或改性反应的一般性描述，可以参考 Tegge, Günther, “Stärke and Stärkederivate”, Hamburg: Behr, 1984。对于氧化淀粉、淀粉酯和淀粉醚，可以使用取代度来表征改性程度。本发明中使用的取代度 (DS) 优选在 0.0005 和 0.5 之间，更优选在 0.0007 至 4 之间，再更优选在 0.005 至 0.3 之间。对于交联的淀粉，优选所述淀粉每 10 至 30,000 个葡萄糖单元，更优选每 25 至 25,000 个葡萄糖单元，甚至更优选每 50 至 22,000 个葡萄糖单元包含一个交联。

可以使用任何公知的氧化剂，例如碱金属次氯酸盐或过氧化氢来进行淀粉的氧化。优选使用次氯酸钠作为氧化剂。碱金属次氯酸盐是较便宜的并且具有较大的氧化能力，因而导致非常高效且快速的氧化过程。添加的氧化剂的量可以在每摩尔淀粉 0.001 至 0.4 摩尔碱金属次氯酸盐，优选在每摩尔淀粉 0.0025 至 0.15 摩尔碱金属次氯酸盐的范围。技术人员知道应该以控制的方式加入碱金属次氯酸盐。

优选使用烷基链具有 1 至 20 个碳原子，优选 1—12 个碳原子，更优选 1—4 个碳原子的羟烷基化试剂进行羟烷基化。合适的羟烷基化试剂包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、烯丙基缩水甘油醚、丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚及其组合。优选使用环氧乙烷或环氧

丙烷来羟烷基化淀粉。

通过在氢氧化钠的存在下，使淀粉与一氯乙酸或一氯乙酸钠的反应来进行淀粉的羧甲基化。

淀粉的乙酰化实际上是淀粉的酯化。淀粉的酯化导致在淀粉上引入烷基和/或阴离子取代基。举例来说，所述烷基可以是乙酸或丙酸基团。可以通过淀粉与（烷基）琥珀酸酐或磷酸盐，例如三磷酸钠的反应来获得借助酯连接结合到淀粉上的阴离子取代基。根据本发明，优选使用乙酸酐来酯化淀粉。

在交联反应中，用具有两个以上反应性基团的交联剂处理淀粉。所述交联剂优选通过酯和/或醚连接结合到淀粉上。合适的反应性基团的实例是酐、卤素、卤代醇、环氧化物或缩水甘油基，或者它们的组合。已经发现表氯醇、三偏磷酸钠、含磷的氯氧化物、磷酸盐、氯乙酸、己二酸酐、二氯乙酸及其组合适于用作交联剂。优选使用表氯醇或三偏磷酸钠进行交联。

通过天然淀粉的控制降解来生产有时称作低粘度淀粉的水解或部分水解的淀粉。当淀粉接受处理，导致淀粉分子中一些糖苷键断裂而获得这些淀粉。这些淀粉的生产可以通过加热、酸、氧化剂、酶或者这些试剂的组合来进行。在酸水解淀粉的情况中，将天然淀粉悬浮在稀酸溶液（例如盐酸或硫酸）中并且维持在从室温至刚低于前面（pasting）温度的温度下。搅拌该悬浮液直至悬浮的淀粉潜在粘度降低至所需水平。然后，中和、洗涤并干燥所述悬浮液。这些水解的淀粉的特征在于它们的粘度。

在进行两种以上上述淀粉改性的情况中，可以同时或以任何顺序进行这些反应。优选同时进行反应。

要被转化成根据本发明的热塑性淀粉的混合物优选包含 15 至 90 重量%、更优选 50 至 80 重量%的淀粉，基于所述混合物的固体干重。

除了上述淀粉衍生物外，可以使用第二种淀粉产品。该第二种淀

粉产品可以是天然形式的，但是也可以是物理或化学改性的。当然，除了上述淀粉衍生物外，还可以使用天然淀粉和改性淀粉的组合，或者不同改性淀粉的组合。可以使用的化学改性淀粉是氧化淀粉、羧甲基化淀粉、羟烷基化淀粉、乙酰化淀粉、(部分)交联的淀粉、(部分)水解的淀粉，以及其它衍生化的淀粉。合适的物理改性淀粉的实例是已经过例如钠或钾离子的离子交换的淀粉。所述第二种淀粉产品的含量可以为总的干多糖含量的 0 至 99.5 重量%。

在优选的实施方案中，所述混合物还可以附加包含特殊的多糖。这些特殊的多糖可以是例如各种树胶（更具体的是黄原胶及其衍生物）的支链多糖；例如藻酸盐(alginate)及其衍生物的线性多糖；或者例如麦芽糖的麦芽低聚糖。还可以使用这些材料的组合和/或衍生物。除了上述淀粉衍生物外，可以使用这些材料，基于混合物的干固体重量，优选的用量为从 1 至 30 重量%。如果需要，所述淀粉衍生物可以与其它天然和生物可降解的聚合物（例如纤维素及其衍生物、蛋白质（例如玉米蛋白或小麦蛋白质），或者其它的多糖，例如果胶，或者 dragant）混合。还可以使用淀粉和蛋白质的天然混合物（例如面粉）作为原材料。基于混合物的干固体重量，蛋白质的总量低于 20 重量%是特别优选的。

为了制备根据本发明的淀粉材料宠物磨牙物，包含所述淀粉衍生物的混合物被首先转化成热塑性物质。为此，制备出包含适当添加剂的淀粉衍生物混合物，然后挤压。

本发明的一个重要方面在于所述淀粉衍生物与增塑剂混合。尽管在生产根据本发明的宠物磨牙物的过程中，水也具有塑化性质，但是需要附加的增塑剂。优选的增塑剂为多元醇。这类增塑剂中包含乙二醇、二甘醇、烷撑二醇、聚二醇、山梨糖醇、甘油、单酸甘油酯等。其它合适的增塑剂包括柠檬酸酯和脲。

在用于制备根据本发明宠物磨牙物的起始混合物中，即转化成热

塑性物质前的含水量优选为 7 至 35 重量%，基于混合物的干固体重量。除此之外，基于混合物的干固体重量，使用 5 至 35 重量%，优选 15 至 35 重量%，并且更优选 18 至 35 重量%的附加增塑剂。已经发现这些量的增塑剂会导致非常柔韧性的产品，而不会危及最终产品，即宠物磨牙物的尺寸稳定性。

所述宠物磨牙物的另一种有用组分是淀粉结晶度调节剂。举例来说，诱导淀粉结晶度增加导致尺寸稳定性的增加而基本上不会影响材料的柔韧性。结晶调节剂的实例是饱和或不饱和的单、二或三酸甘油酯，例如单硬脂酸甘油酯以及它们的脂肪酸，例如(palmitic acid)棕榈酸、硬脂酸。结晶度调节剂的用量优选在 0 至 8 重量%、更优选在 0.5 至 5 重量%之间，基于混合物的干固体重量。

所述混合物还包含例如乳化剂的其它添加剂。乳化剂的适当实例包括卵磷脂和单酸甘油酯。乳化剂的用量优选为 0 至 5 重量%，基于混合物的干固体重量。

流动特性改进剂/润滑剂可以改善热塑性物质的加工性能(材料具有低的粘度)。流动特性改进剂的实例是动物和植物油和脂肪，尤其是氢化的油和脂肪，以及脂肪酸和脂肪酸衍生物，例如单酸甘油酯和甘油二酯、脂肪酸酰胺、这些脂肪酸的金属盐和脱水山梨糖醇酯。Fosfatides 也可以用作流动特性改进剂。蓖麻油和卵磷脂是性能特别好的流动性能增强剂/润滑剂的实例。在要被转化成热塑性物质的混合物中，基于干固体重量，流动特性改进剂的用量可以达到 10%，更优选在 0 至 5 重量%之间。

所述混合物中另一个重要组分是纤维。优选使用天然的宠物食品级纤维材料。优选实例包括纤维素、大麻、椰子、草、亚麻、马铃薯及其它天然纤维。所述纤维的长度优选在 23 至 2000 微米间，更优选 60 至 300 微米间。基于干固体混合物的重量，纤维的优选使用量在 1 至 35 重量%，更优选 1 至 25 重量%，并且再更优选 2 至 20 重量%的

范围内选择。

还可以结合有机或无机填料材料，例如白垩、氧化钛或例如蒙脱石或膨润土的粘土。填料优选以 0 至 10 重量%的量添加，基于干固体混合物的重量。

在这一步骤中，还可以添加其它的添加剂，例如 pH 调节剂、健康成分、甜料、着色剂、酶、盐、香料或口味增强剂。举例来说，碳酸氢钠或磷酸盐缓冲剂可以用作 pH 调节剂。维生素或共轭的亚油酸 (CLA) 可以用作健康成分。通常使用鸡肉、牛肉，或者植物(例如薄荷或香草)香料作为香料或口味增强剂。通常使用红色、黄色、桔黄色(氧化铁或胡椒)、绿色(叶绿素)或白色(氧化钛)着色剂作为着色剂。使用一价阴离子和阳离子的盐(例如氯化钠)作为盐。典型地，这些添加剂以 0 至 10 重量%的量添加，基于混合物的干固体重量。

为了制备上述混合物的热塑性物质，对其进行挤压。在挤压期间，淀粉衍生物凝胶化。优选使用在 95 至 180℃，更优选在 100 至 150℃ 的温度下操作的双螺杆型挤压机。由于所述混合物在挤压期间能得到彻底的匀化，在挤压前并不十分需要剧烈地混合所述混合物的所有成分来获得均匀的混合物。在挤压期间，淀粉衍生物将从有序的结构转化成不太有序的、有点非晶的结构，从而获得加工性能非常好的热塑性材料。在挤压的最后阶段或者产品的储备期间，可能形成一些结晶。

在一个实施方案中，宠物磨牙物在挤压步骤中被模塑。原理上，在制备热塑性物质的上述挤压步骤中进行这样的操作是可以的。但是，优选实施第二挤压步骤。在此情况下，优选使用单螺杆型挤压机实施第二挤压步骤。在第一和第二挤压步骤之间，热塑性材料被挤压通过孔径为 1 至 5 毫米的网筛，并且切割得到颗粒状材料。所述颗粒状材料优选被调节至合适的含湿量以便用于第二挤压步骤，该含湿量一般低于第一挤压步骤。

本发明的一个优点是在挤压机中形成的热塑性材料具有挤压通过冲模的足够塑性特性（在高温下）。流出挤压机的材料或者直接在冲模口切割成所需的尺寸和形状，或者首先通过加压气流或氮气冷却来冷却，然后切割成所需尺寸和形状。优选所述材料不用水冷却。

在另一个实施方案中，通过注射模塑法模塑宠物磨牙物。根据该实施方案，优选变构的淀粉混合物在挤压后（或者优选作为挤压工艺的后一步骤）被挤压通过孔径为 1 至 5 毫米的网筛。如果通过注射模塑法模塑宠物磨牙物，通常如此进行。优选切割所得的纤维材料，得到颗粒状材料。所述颗粒状材料的含湿量优选被调节成 5 至 20 重量%，更优选 6 至 15 重量%，再更优选 7 至 10 重量%，基于颗粒状材料的总重量。使用挤压机中的真空区，或者用热空气干燥来控制所述含湿量。

在注射模塑期间，优选使用从 80 至 200°C，更优选从 110 至 170°C 的加工温度。如果在挤压前没有或不添加各种添加剂，例如维生素、着色剂、香料和味道增强剂，它们也可以在注射模塑前直接被添加到热塑性淀粉颗粒中。

优选使用低于 1500 巴的设备桶压来实施注射模塑。为了使材料经受低的剪切，注射速率优选保持较低，并且注射通道优选较宽。

注射模塑的改进可以导致最终产品具有改善的尺寸稳定性。为了实现这一点，以在基质中冻结最少应力的方式设计所述工艺。这可以通过增加加工温度和高的模塑温度，结合低的注射速度来实现。结果循环次数将增加。因此，使用回转机床(carrousel machine)是有益的。

注射模塑颗粒材料所用的模具或者材料在挤压后被切割成的形状优选具有狗磨牙物形状，例如棒状，或者中空或其它天然形状，例如模拟骨头的形状。考虑的其它形状是髓骨、猪耳、牙刷，或者组合形状，例如被成形为一面像骨头另一面像牙刷的狗磨牙物。优选将终产品封装在隔绝水、湿气和空气的封装材料中。

应注意的是也可以将上述挤压和注射模塑的两个实施方案结合起来，例如通过使用在注射模塑装置上安装的双螺杆挤压机。根据这种组合实施方案，所挤压的产品被引入注射模塑室，而不经生产颗粒材料的中间步骤。

通过下面非限制性实施例来进一步阐述本发明。

实施例 1：使用羟丙基淀粉对宠物磨牙物性质的影响

X 重量份淀粉（各种类型，购自 AVEBE, Veendam, 荷兰）、37.5 重量份甘油（1.26 湿型，购自 Chemproha, Enschede, 荷兰）、3 重量份卵磷脂（Topcitin 50，购自 Lucas Meyer, Hamgurg, 德国）和 20 重量份纤维素纤维（Arbocell BWW 40 型，纤维平均长度 200 微米，购自 Rettenmaier & Söhne GmbH & Co, Rosenberg, 德国）被混在一起。在本实施例中，所述淀粉源是天然马铃薯淀粉（X=120）、天然小麦淀粉（X=116）和基于马铃薯淀粉的羟丙基淀粉（DS=0.12）衍生物（X=119）。

所述混合物在 Cleextral BC 45 (L/D = 23) 挤压机中挤压。温度分布为：20(进料区)/115/120/115/85(冲模)°C。挤出物被颗粒化(颗粒尺寸为约 ϕ 4 毫米)并且干燥至约 10% 的含湿量。使用装备有标准 PE 螺杆的 Demag D60 NCIII-K 注射模塑设备来注射模塑所述颗粒。加工温度为 120-130°C；模温度为 20°C。根据 DIN 23167 模塑样品条。

将所述样品条在 20°C 和 50% 的相对湿度下调理半年。在这期间，分析各种性质。为了确定力学性能，使用带有应变传感器(strain transducer)的 Zwick Z 010 拉力试验机。根据 ISO 527-2 确定拉伸性质。通过比较调理前后所述样品条的长度来确定注射模塑的样品条的尺寸稳定性。

实验总结和结果列于表 1 中(样品 1、2 和 3)。在半年期间，基于天然马铃薯淀粉的材料变硬很多。基于天然小麦淀粉的材料与天然马

铃薯淀粉相比保持较好的柔韧性。在调理半年后，基于羟丙基马铃薯淀粉的材料是最柔韧性的。与使用两种天然淀粉相比，通过使用化学改性的淀粉，柔韧性的变化相当小。

实施例 2：使用酸水解的淀粉对宠物磨牙物性质的影响

X 重量份淀粉（各种类型，购自 AVEBE, Veendam, 荷兰）、Y 重量份甘油(1.26 湿型，购自 Chemproha, Enschede, 荷兰)、3 重量份卵磷脂(Topcitin 50, 购自 Lucas Meyer, Hamgurg, 德国)和 20 重量份纤维素纤维(Arbocell BW 40 型，纤维平均长度 200 微米，购自 Rettenmaier & Söhne GmbH&Co, Rosenberg, 德国)被混在一起。在本实施例中，所述淀粉源是天然马铃薯淀粉（X=120；Y=37.5）和基于马铃薯淀粉的酸水解的淀粉衍生物（X=121；Y=45）。该衍生物的特征在于其粘度。使用 Brookfield LVF 仪器，转子 1，n = 30 rpm 下测得所述特殊淀粉衍生物溶液的粘度为 50 mPa*s。通过在蒸馏水中悬浮 40 毫克/克干物质(总量为 260 克)来测量该溶液。然后，加入 180 毫升 1 M 的氢氧化钠，并且使用 8 孔叶片式搅拌器在 450 rpm 下搅拌糊状物 3 分钟。然后，在不搅拌下在 20°C 调理该溶液 27 分钟，然后测量粘度。

在 Clextral BC 45 (L/D = 23)挤压机中挤压所述宠物磨牙物混合物。温度分布为：20(进料区)/115/120/115/85(冲模)°C。挤出物被颗粒化(颗粒尺寸为约 ϕ 4 毫米)并且干燥至约 10%的含湿量。使用装备有标准 PE 螺杆的 Demag D60 NCIII-K 注射模塑设备来注射模塑所述颗粒。加工温度为 120-130°C；模温度为 20°C。根据 DIN 23167 模塑样品条。

所述样品条在 20°C 和 50%的相对湿度下被调理半年。在这期间，分析各种性质。为了确定力学性能，使用带有应变传感器的 Zwick Z 010 拉力试验机。根据 ISO 527-2 确定拉伸性质。通过比较调理前后

所述样品条的长度来确定注射模塑的样品条的尺寸稳定性。

实验总结和结果列于表 1 中(样品 1 和 4)。在半年期间, 基于天然马铃薯淀粉的材料变硬很多(E 模量与硬度有关)并且表现出相当高的收缩度。由于高含量的结晶, 与天然马铃薯淀粉相比, 基于酸水解的淀粉的材料具有稍高的硬度。相反, 基于部分水解的淀粉的材料比基于天然淀粉的材料在尺寸上是更加稳定的。

实施例 3: 使用单硬脂酸甘油酯对宠物磨牙物性质的影响

84.7 重量份天然小麦淀粉和 30.2 重量份基于马铃薯淀粉的羟丙基淀粉(DS=0.12)(两者均购自 AVEBE, Veendam, 荷兰)、37.5 重量份甘油(1.26 湿型, 购自 Chemproha, Enschede, 荷兰)、3 重量份卵磷脂(Topcitin 50, 购自 Lucas Meyer, Hamgurg, 德国)和 20 重量份纤维素纤维(Arbocell BWW 40 型, 纤维平均长度 200 微米, 购自 Rettenmaier & Söhne GmbH&Co, Rosenberg, 德国)被混在一起。在一次具体的实验中, 向所述混合物中添加 1 重量份单硬脂酸甘油酯(Monics PR95, 购自 Food Basics, Emmen, 荷兰)。

在 Clextral BC 45 (L/D = 23)挤压机中挤压所述混合物。温度分布为: 20(进料区)/115/120/115/85(冲模)°C。挤出物被颗粒化(颗粒尺寸为约 ϕ 4 毫米)并且干燥至约 10%的含湿量。使用装备有标准 PE 螺杆的 Demag D60 NCIII-K 注射模塑设备来注射模塑所述颗粒。加工温度为 150-160°C; 模温度为 20°C。根据 DIN 23167 模塑样品条。

所述样品条在 20°C 和 50%的相对湿度下被调理半年。在这期间, 分析各种性质。为了确定力学性能, 使用带有应变传感器的 Zwick Z 010 拉力试验机。根据 ISO 527-2 确定拉伸性质。通过比较调理前后所述样品条的长度来确定注射模塑的样品条的尺寸稳定性。

实验总结和结果列于表 1 中(样品 5 和 6)。在 26 周期间, 两种材料都保持具有相当的柔韧性(在此期间柔韧性的变化在分析的精度

内)。两种材料间大的差异是其尺寸稳定性。由于在含有单硬脂酸甘油酯材料中诱导结晶的附加处理，该材料表现出更小的收缩百分数。

表 1

实施例	样品 #	组成 ¹	E-模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂应变 (%)	收缩率 (%)
I, II	1	120PN37.5G3L20BWW40				
		1 周	143[26] ²	5.3[0.3]	51.1[2.1]	10.0.6
		2 周	218[15]	6.4[0.3]	45.5[2.0]	10.6
		5 周	267[21]	7.2[0.1]	43.8[1.8]	10.6
		10 周	267[48]	6.8[0.7]	37.3[2.4]	10.9
		26 周	516[57]	10.7[0.1]	30.5[2.0]	11.2
I	2	116WN37.5G3L20BWW40				
		1 周	107[8]	4.8[0.2]	50.1[1.4]	5.4
		2 周	154[21]	5.7[0.2]	44.7[2.9]	5.4
		5 周	149[17]	5.8[0.2]	49.8[2.3]	5.7
		10 周	138[11]	5.4[0.2]	43.9[2.5]	5.9
		26 周	322[15]	7.9[0.3]	32.2[1.2]	6.5
I	3	119PMHP37.5G3L20BWW4				
		0	150[52]	5.5[0.1]	75.4[4.0]	19.3
		1 周				
		2 周	102[18]	5.4[0.4]	82.6[9.0]	20.2
		5 周	65[11]	4.3[0.4]	77.7[13.3]	21.8
		10 周	66[6]	4.3[0.1]	83.8[4.0]	22.7
		26 周	82[10]	5.2[0.2]	75.3[4.0]	25.0
II	4	121PMAH45G3L20BWW40				
		1 周	319[19]	7.1[0.1]	13.1[0.3]	0.6
		2 周	328[29]	7.2[0.2]	13.0[0.7]	0.6
		5 周	324[15]	6.9[0.1]	11.9[0.5]	0.6
		10 周	386[17]	7.6[0.2]	11.6[0.3]	0.6
		26 周	400[25]	8.5[0.2]	10.6[0.3]	0.8
III	5	84.7WN30.2PMHP37.5G3L 20BWW40				
		1 周	80[15]	4.5[0.1]	69.9[1.8]	7.7
		2 周	82[10]	4.8[0.2]	73.7[2.0]	10.3
		5 周	72[8]	4.2[0.4]	62.0[13.6]	10.6
		10 周	97[5]	4.5[0.3]	61.0[6.5]	11.2
		26 周	120[12]	4.8[0.5]	55.7[3.9]	11.2
III	6	84.7WN30.2PMHP37.5G3L 1GMS20BWW40				
		1 周	85[12]	4.5[0.1]	75.9[2.0]	5.7
		2 周	89[15]	4.4[0.3]	74.7[5.0]	6.3
		5 周	84[7]	4.5[0.4]	60.9[10.8]	8.2
		10 周	90[4]	4.9[0.6]	58.5[8.5]	8.9
		26 周	105[20]	5.0[0.5]	54.7[4.5]	9.0

¹组成如下:

- 淀粉: PN: 马铃薯淀粉
- WN: 小麦淀粉
- PMHP: 化学改性的马铃薯淀粉(羟丙基淀粉)
- PMAH: 化学改性的马铃薯淀粉(酸水解)
- 增塑剂: G: 甘油
- 乳化剂: L: 卵磷脂
- 结晶调节剂: GMS: 单硬脂酸甘油酯
- 纤维: BWW40: Arbocel BWW40 200 微米纤维

²测量的标准偏差在括号内给出