



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102731663 B

(45) 授权公告日 2016.04.06

(21) 申请号 201110083758.2

(22) 申请日 2011.03.31

(73) 专利权人 厦门能藏义贸易有限公司

地址 361000 福建省厦门市思明区莲前西路  
2号第十六层E室之二

(72) 发明人 黄荣灿 朱小明

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所  
有限公司 35204

代理人 李雁翔 徐碧霞

料研究进展”.《塑料科技》.2002,(第5期),第  
59-63页.

刘建付等.“淀粉聚氨酯增强剂的合成与应用”.《造纸化学品》.2009,第21卷(第3期),  
第7-10页.

李勇等.“阻燃型可生物降解聚氨酯”.《聚氨酯工业》.1999,第14卷(第3期),第12-14  
页.

审查员 刘璐

(51) Int. Cl.

C08B 31/06(2006.01)

C08G 18/64(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08J 9/08(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2801242 A, 1957.07.30,

CN 101628945 A, 2010.01.20,

CN 101967199 A, 2011.02.09,

张美洁等.“淀粉改性可生物降解聚氨酯材

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种变性淀粉

(57) 摘要

本发明提供了一种变性淀粉,它由主要包括以下的重量份配比的组分制备:100份玉米淀粉、1~4份三偏磷酸钠、0.6份~1份NaOH、0.8~1.5份HCl和130~140份调浆用水。该变性淀粉具备流动性好、有一定的亲油性、糊化温度高且粘度稳定、有良好的抗剪切力,可在聚氨酯发泡塑料的生产中替代一部分聚醚多元醇和一部分异氰酸酯使用。

1. 一种变性淀粉,其特征在于,它由主要包括以下的重量份配比的组分制备:

玉米淀粉	100 份、
三偏磷酸钠	1~4 份、
NaOH	0.6 份~1 份、
HCl 溶液	0.8~1.5 份和
调浆用水	130~140 份、

所述的 NaOH 为重量体积比浓度为 3 ~ 5% 的氢氧化钠,所述的盐酸为重量体积比浓度为 10 ~ 15% 的盐酸;

按照上述重量配比,将玉米淀粉与水调配成料浆,控制其波美度 18Be ~ 22Be,再加入 NaOH 溶液调节料浆的 pH 值至 10.8 ~ 11.2,而后加入三偏磷酸钠,在 39.5 ~ 40.5℃ 下交联酯化反应,反应完后用盐酸将淀粉浆中和到 pH6.0 ~ 6.5,而后使用碟片分离机将 NaOH 溶液、盐酸、反应生成的磷酸钠和未反应的三偏磷酸钠分离出去,用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率在 70 ~ 150us/cm,然后用离心机对淀粉浆进行初步脱水,获得湿淀粉块,湿淀粉块在 125 ~ 155℃ 下干燥,而后超微粉碎成粒度在 50 ~ 100 目的粉末,制得变性淀粉产品;

所使用调浆用水的总硬度在 30 以下。

2. 根据权利要求 1 中所述的一种变性淀粉,其特征在于:所述湿淀粉块的含水量为 37 ~ 40% 重量百分比。

## 一种变性淀粉

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种变性淀粉。

### 背景技术

[0002] 为改善淀粉的性能、扩大其应用范围,利用物理、化学或酶法处理,在淀粉分子上引入新的官能团或改变淀粉分子大小和淀粉颗粒性质,从而改变淀粉的天然特性(如:糊化温度、热粘度及其稳定性、冻融稳定性、凝胶力、成膜性、透明性等),使其更适用于一定应用的要求。这种经过二次以上加工,改变性质的淀粉统称为变性淀粉。

[0003] 变性的目的:一是为了适应各种工业应用的要求。二是为了开辟淀粉的新用途,扩大应用范围。

[0004] 淀粉磷酸酯具有抗腐、抗酸、无毒无臭、香味清晰、营养丰富,且在经过中温和机械加工仍能保持一定的粘度等特性。但是,由于生产淀粉磷酸酯所用的化工原料、加工的工艺及反应的条件不同,因此,获得的淀粉磷酸酯产品性能也各有差异,举例来说:日本用淀粉和无水磷酸、碳酸氢钠(或 NaOH,或 KOH)在 60 ~ 70℃ 下反应得到的交联型淀粉磷酸酯的产品,其具有较高的热稳定性,耐酸性和抗机械切力。美国用淀粉和正磷酸盐(铵、钠、钾盐)在 90 ~ 160℃ 的温度下反应,能得到糊粘度(5%水溶液)在 5 万厘泊以上,而且经反复冷冻 20 次以上仍能保持原组织和性能不变的产品。苏联用淀粉和磷酸二氢钠、磷酸氢二钠在 160℃ 温度下进行酯化反应 4 小时后得到的产品,由于钠盐量比例不同,其性能差异也很大,这些产品的粘度可在 20 ~ 60℃ 中变化。

[0005] 现有的聚氨酯发泡塑料的制作过程中,按重量百分比计算,需加入 10% 的碳酸钙和 90% 的异氰酸酯和聚醚多元醇,这就造成异氰酸酯和聚醚多元醇的使用量和发泡生产过程中的有机物挥发浓度过高之情形。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种变性淀粉,以解决现有技术中存在的上述问题。该变性淀粉具备流动性好、有一定的亲油性、糊化温度高且粘度稳定、有良好的抗剪切力,可在聚氨酯发泡塑料的生产中替代一部分聚醚多元醇和一部分异氰酸酯使用。

[0007] 本发明提供的技术方案如下:

[0008] 一种变性淀粉,其特征在于,它由主要包括以下的重量份配比的组分制备:

- |        |       |              |
|--------|-------|--------------|
| [0009] | 玉米淀粉  | 100 份、       |
| [0010] | 三偏磷酸钠 | 1 ~ 4 份、     |
| [0011] | NaOH  | 0.6 份 ~ 1 份、 |
| [0012] | HCl   | 0.8 ~ 1.5 份和 |
| [0013] | 调浆用水  | 130 ~ 140 份、 |

[0014] 按照上述重量配比,将玉米淀粉与水调配成料浆,控制其波美度 18Be ~ 22Be,再加入 NaOH 调节料浆的 pH 值至 10.8 ~ 11.2,而后加入三偏磷酸钠,在 39.5 ~ 40.5℃ 下交

联酯化反应,反应完后用盐酸将淀粉浆中和到 pH6.0 ~ 6.5,而后使用碟片分离机将 NaOH、盐酸、反应生成的磷酸钠和未反应的三偏磷酸钠分离出去,用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率在 70 ~ 150us/cm,然后用离心机对淀粉浆进行初步脱水,获得湿淀粉块,湿淀粉块在 125 ~ 155°C 下干燥,而后超微粉碎成粒度在 50 ~ 100 目的粉末,制得变性淀粉产品。

[0015] 由于不同含水量的淀粉交联速度和程度不一样,因此,在制备过程中,浆液浓度必须适宜,才能保证在交联变性反应中二淀粉磷酸酯产品的交联度合适。另外,淀粉在合适温度下活化后,才具有较强的淀粉交联活性,确保淀粉变性后的淀粉分子结构的交联合适。此外,在碱性条件下,玉米淀粉具有较高的交联反应活性,淀粉浆 pH 值的高低对淀粉的速度具有很大的影响,本发明中,采用了美国梅特勒托利多的在线 pH 控制仪,其能精确控制淀粉浆的 pH(误差值为 0.01)。

[0016] 淀粉浆在经过碟片分离机分离以后,淀粉浆电导率会有所下降,但仍然需要将电导率控制在 70 ~ 150us/cm,以免烘干后的成品变性淀粉无机盐(用电导率表示)过高,变性淀粉无机盐过高降低聚氨酯发泡速度。

[0017] 本发明中,使用板式换热设备,同时配备具有夹套保温层反应罐保证淀粉浆的反应温度在 39.5 ~ 40.5°C。

[0018] 在推荐的实施例中,所述湿淀粉块的含水量(重量百分比)为 37 ~ 40%。

[0019] 在推荐的实施例中,所使用的调浆用水为经过净水设备处理的自来水,其总硬度(以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  表示)在 500 以下,优选在 30 以下。变性淀粉的生产对水质的要求较高,若调浆用水硬度( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) 过高,会影响淀粉的交联架桥反应,从而降低二淀粉磷酸酯的交联程度。因此,应使用高纯度的净水设备有效去除水中的钙镁离子及其他杂质,以保证变性淀粉的质量。

[0020] 在推荐的实施例中,所述的 NaOH 为重量体积比浓度为 3 ~ 5% 的氢氧化钠,所述的盐酸为重量体积比浓度为 10 ~ 15% 的盐酸(w/v)。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果可列举如下:

[0022] 1) 该种二淀粉磷酸酯具有流动性好、有一定的亲油性、糊化温度高且粘度稳定、有良好的抗剪切力的特点,可在聚氨酯发泡塑料的生产中替代一部分聚醚多元醇和一部分异氰酸酯使用,以减少化工试剂的使用,并降低发泡生产过程中的有机物挥发浓度;

[0023] 2) 二淀粉磷酸酯的生产成本较低,只有聚醚多元醇和异氰酸酯的 1/3 ~ 1/4,从而进一步降低聚氨酯发泡塑料的生产成本;

[0024] 3) 二淀粉磷酸酯是一种可再生的淀粉衍生物,其绿色环保,使用安全,可自然降解,改良人类生存环境。

## 具体实施方式

[0025] 实施例 1

[0026] 取 1000g 玉米淀粉和 1300g 调浆用水,调浆用水硬度( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的浓度)在 30 以下。在一搅拌罐中加入 1000g 的玉米淀粉和 1300g 的调浆用水,搅拌均匀后形成波美度 18Be 的料浆,加入重量体积比浓度为 10% 的氢氧化钠调节料浆 pH 值至 10.8,而后加入 10g 三偏磷酸钠,在 39.5°C 下交联酯化反应,反应完后用盐酸将淀粉浆中和到 pH6.0,而后使用碟

片分离机将 pH 调节剂、反应生成的磷酸钠和未反应的三偏磷酸钠分离出去,用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率在 70us/cm,然后用离心机对淀粉浆进行初步脱水,获得含水量(重量百分比)在 37~40%的湿淀粉块,湿淀粉块在 125~155℃的高温气流中干燥,而后超微粉碎成粒度在 50~100 目的粉末,制得含水量(重量百分比)在 12~14%的变性淀粉产品。

[0027] 本实施例中,采用了美国梅特勒托利多的在线 pH 控制仪精确控制淀粉浆的 pH(误差值为 0.01),并使用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率,还配合使用板式换热器和夹套保温层,精确控制淀粉浆的反应温度。

[0028] 检测得到的变性淀粉颗粒,其参数如下所示:

[0029] 1) 变性淀粉颗粒产品流动性好,流动休止角小于 25°,有一定的亲油性,能与聚醚多元醇和异氰酸酯在 30 分钟内均匀混合;

[0030] 2) 变性淀粉颗粒产品糊化温度高于 90℃,且 6%、95℃、250cmg 淀粉浆粘度在 40~50BU 左右,有良好的抗剪切力,这样在聚氨酯发泡时淀粉不会过于糊化,在聚氨酯发泡时可以跟聚氨酯形成合适的网络泡膜;

[0031] 3) 聚醚多元醇与变性淀粉一样具有多羟基结构,同时淀粉葡萄糖结构具有醛基,在聚醚多元醇与异氰酸酯酯化扩链时淀粉同样与异氰酸酯酯化扩链反应,同时变性淀粉中的自由水可以与异氰酸酯反应释放出二氧化碳形成多泡沫结构和大量的热,因此,聚氨酯发泡塑料的制作过程中,按重量百分比计算,加入 30~45%的变性淀粉产品和 55~70%的聚醚多元醇和异氰酸酯,在 160~180 度的高温下交联固化反应形成酯化物,最终形成稳定的多孔的聚氨酯泡绵材料。

[0032] 实施例 2

[0033] 取 1000g 玉米淀粉和 1400g 调浆用水,调浆用水硬度 ( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的浓度) 在 30 以下。在一搅拌罐中加入 1000g 的玉米淀粉和 1400g 的调浆用水,搅拌均匀后形成波美度 22Be 的料浆,加入重量体积比浓度为 15%的氢氧化钠调节料浆 pH 值至 11.2,而后加入 40g 三偏磷酸钠,在 40.5℃下交联酯化反应,反应完后用盐酸将淀粉浆中和到 pH6.5 左右,而后使用碟片分离机将 pH 调节剂、反应生成的磷酸钠和未反应的三偏磷酸钠分离出去,用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率在 150us/cm,然后用离心机对淀粉浆进行初步脱水,获得含水量(重量百分比)在 37~40%的湿淀粉块,湿淀粉块在 125~155℃的高温气流中干燥,而后超微粉碎成粒度在 50~100 目的粉末,制得含水量(重量百分比)在 12~14%的变性淀粉产品。

[0034] 本实施例中,采用了美国梅特勒托利多的在线 pH 控制仪精确控制淀粉浆的 pH(误差值为 0.01),并使用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率,还配合使用板式换热器和夹套保温层,精确控制淀粉浆的反应温度。

[0035] 检测得到的变性淀粉颗粒,其参数如下所示:

[0036] 1) 变性淀粉颗粒产品流动性好,流动休止角小于 23°,有一定的亲油性,这样变性淀粉才能与聚醚多元醇和异氰酸酯在 30 分钟内均匀混合;

[0037] 2) 变性淀粉颗粒产品糊化温度高于 88℃,且 6%、95℃、250cmg、淀粉浆粘度在 50-60BU 左右,有良好的抗剪切力,这样在聚氨酯发泡时淀粉不会过于糊化,在聚氨酯发泡时可以跟聚氨酯形成合适的网络泡膜。

[0038] 3) 变性淀粉颗粒产品与聚醚多元醇一样具有多羟基结构,同时淀粉葡萄糖结构具有醛基,在聚醚多元醇与异氰酸酯酯化扩链时淀粉同样与异氰酸酯酯化扩链反应,同时变性淀粉中的自由水可以与异氰酸酯反应释放出二氧化碳形成多泡沫结构和大量的热,因此,聚氨酯发泡塑料的制作过程中,按重量百分比计算,加入 30 ~ 45% 的变性淀粉产品和 55 ~ 70% 的聚醚多元醇和异氰酸酯,在 160 ~ 180 度的高温下交联固化反应形成酯化物,最终形成稳定的多孔的聚氨酯泡绵材料。

[0039] 实施例 3

[0040] 取 1000g 玉米淀粉和 1350g 调浆用水,调浆用水硬度 ( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的浓度) 在 20 以下。在一搅拌罐中加入 1000g 的玉米淀粉和 1350g 的调浆用水,搅拌均匀后形成波美度 20Be 的料浆,加入重量体积比浓度为 5% 的氢氧化钠调节料浆 pH 值至 11.0,而后加入 30g 三偏磷酸钠,在 40℃ 下交联酯化反应,反应完后用盐酸将淀粉浆中和到 pH6.2 左右,而后使用碟片分离机将 pH 调节剂、反应生成的磷酸钠和未反应的三偏磷酸钠分离出去,用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率在 100us/cm,然后用离心机对淀粉浆进行初步脱水,获得含水量(重量百分比)在 37 ~ 40% 的湿淀粉块,湿淀粉块在 125 ~ 155℃ 的高温气流中干燥,而后超微粉碎成粒度在 50 ~ 100 目的粉末,制得含水量(重量百分比)在 12 ~ 14% 的变性淀粉产品。

[0041] 本实施例中,采用了美国梅特勒托利多的在线 pH 控制仪精确控制淀粉浆的 pH(误差值为 0.01),并使用在线电导率检测器控制淀粉浆的电导率,还配合使用板式换热器和夹套保温层,精确控制淀粉浆的反应温度。

[0042] 检测得到的变性淀粉颗粒,其参数如下所示:

[0043] 1) 变性淀粉颗粒产品流动性好,流动休止角小于 23°,有一定的亲油性,这样变性淀粉才能与聚醚多元醇和异氰酸酯在 30 分钟内均匀混合;

[0044] 2) 变性淀粉颗粒产品糊化温度高于 88℃,且 6%、95℃、250cmg、淀粉浆粘度在 50-60BU 左右,有良好的抗剪切力,这样在聚氨酯发泡时淀粉不会过于糊化,在聚氨酯发泡时可以跟聚氨酯形成合适的网络泡膜。

[0045] 3) 变性淀粉颗粒产品与聚醚多元醇一样具有多羟基结构,同时淀粉葡萄糖结构具有醛基,在聚醚多元醇与异氰酸酯酯化扩链时淀粉同样与异氰酸酯酯化扩链反应,同时变性淀粉中的自由水可以与异氰酸酯反应释放出二氧化碳形成多泡沫结构和大量的热,因此,聚氨酯发泡塑料的制作过程中,按重量百分比计算,加入 30 ~ 45% 的变性淀粉产品和 55 ~ 70% 的聚醚多元醇和异氰酸酯,在 160 ~ 180 度的高温下交联固化反应形成酯化物,最终形成稳定的多孔的聚氨酯泡绵材料

[0046] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。