

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2007年3月29日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2007/033598 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 3/12 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/002474
- (22) 国际申请日: 2006年9月21日 (21.09.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200510104857.9
2005年9月21日 (21.09.2005) CN
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 李小鲁(LI, Xiaolu) [CN/CN]; 中国北京市海淀区复兴路乙20号汇通商务楼421室, Beijing 100036 (CN)。
- (74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司(RUN-PING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦509室, Beijing 100080 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告。
— 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后 将重新公布。
- 所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: WATER SOLUBLE BIODEGRADABLE MATERIAL

(54) 发明名称: 水溶性可生物降解材料

(57) Abstract: A water soluble biodegradable material comprising a host material and a blowing agent wherein said host material is a product obtained by melting of a mixture, said mixture contains starch, polyol and aqueous polyvinyl alcohol, said polyvinyl alcohol is hydrophilic polyvinyl alcohol. Because the host material contained in the water soluble biodegradable material of the invention is the product obtained by melting of the mixture, the melting temperature is far less than the decomposition temperature, so that a molten stat can be attained and true extrusion pelletizing and foam moulding can be realized. Various different foamed articles can be obtained by foam moulding of said water soluble biodegradable material, and the resulting foamed article has good foaming times, compression strength, compression resilience and size stability, has very high degradation rate. Said foamed article can be dissolved in water at scrap treatment condition or at natural condition after being used, to promote degradation and there is no environment pollution.

(57) 摘要: 一种水溶性可生物降解材料, 该材料含有主体材料和发泡剂, 其中, 该主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物, 所述混合物含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇, 所述聚乙烯醇为亲水性聚乙烯醇。由于本发明提供的水溶性可生物降解材料所含有的主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物, 熔融温度远低于分解温度, 可以达到熔融态, 能够实现真正意义上的挤出造粒和发泡成型。所述水溶性可生物降解材料可以通过发泡成型得到各种不同种类的发泡类制品, 得到的发泡类制品具有良好的发泡倍率、压缩强度、压缩回弹率和尺寸稳定性, 生物降解率极高, 当所述发泡类制品使用完后在废弃物处理条件下或自然条件下可溶于水而加速降解, 不会对环境造成污染。

WO 2007/033598 A1

水溶性可生物降解材料

技术领域

本发明是关于一种可生物降解材料，尤其是关于一种水溶性可生物降解材料。

背景技术

CN 1405230A 公开了一种水溶性、无污染且短期内即可完全生物降解的塑料成型材料，该材料含有聚乙烯醇、丙三醇、二缩二乙二醇、山梨醇、纤维、白炭黑、超细钙、改性淀粉。CN1405230A 还公开了该材料的制备方法：在聚乙烯醇原料中加入 1-30 份的丙三醇，在高温下搅拌，使其充分润湿后再加入适量的助增塑剂、交联剂、补强剂、改性剂、填料等；然后，在 25-65℃ 的温度下共混反应 5-50 分钟，再将所得物料加入到单螺杆或双螺杆挤出机中进行造粒，并且可在 150-250℃ 的温度范围内吹膜、发泡成型。但是，当按照 CN 1405230A 的方法，用该方法制备的材料在 160-190℃ 加热条件下进行热塑挤出时，本发明的发明人发现，该材料只有很少一部分呈熔融状态，在加热到 200℃ 时，该材料已经开始碳化。这说明，该材料不是一种热塑性材料，不能实现在熔融状态下吹膜成型或发泡成型，只能通过无需加热熔融的流延法制备流延膜。

CN1357563A 公开了一种淀粉-聚乙烯醇-聚酯类三元体系生物降解膜的制备方法，该方法所选择的原料的重量百分含量为：淀粉：30-65%，聚乙烯醇：15-40%，聚酯类：0-10%，增塑剂：10-20%，补强剂： $\leq 0.4\%$ ，湿强剂：0.5-1.5%，消泡剂： $\leq 0.4\%$ 。其中增塑剂按重量比为乙二醇：甘油：聚酯多元醇=1-3：9-15：3-6 三元复合体系及水。该生物降解膜的制备方法为先将聚乙烯醇与淀粉混合，再将溶解有补强剂、湿强剂和消泡剂的水溶液与聚

乙烯醇和淀粉的所述混合物混合，最后与增塑剂混合并搅拌均匀造粒挤出。与 CN 1405230A 公开的材料一样，用该方法制备的材料也不能形成熔融状态，该材料也不是一种热塑性材料，也不能实现在熔融状态下吹膜成型或发泡成型，只能通过无需加热熔融的流延法制备流延膜。

而众所周知，流延膜在制备过程中不容易控制厚度，制备出来的流延膜一般厚度较大而且不均匀。此外，与热塑成型的吹塑薄膜相比，流延膜的力学性能如拉伸断裂强度、断裂延伸率和直角撕裂强度比较差，无法满足对薄膜制品力学性能的一般要求。流延法更主要的一个缺点是，流延法只能生产薄膜类产品，不能够生产注射类、发泡类以及挤出片材类的产品。因此，需要使含有聚乙烯醇的材料能够在加热熔融状态下发泡成型制备发泡类制品。

发明内容

本发明的目的是克服现有的含有聚乙烯醇的可生物降解材料难以进行发泡成型的缺点，提供一种能够通过发泡成型制备发泡类制品的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

为了能够使含有聚乙烯醇的可生物降解材料实现熔融状态，本发明的发明人对聚乙烯醇进行了研究，结果发现，聚乙烯醇分子中存在大量的羟基，羟基与羟基之间形成较强的氢键作用，使得聚乙烯醇分子间和分子内有大量的氢键存在。另外聚乙烯醇分子为柔性分子，分子相互交织在一起形成错综复杂的高阻隔性分子链结构，并且这种聚合物分子之间的相互作用力比一般化合物分子之间的范德华力大得多，要想克服这种作用力需要较高的熔融温度，事实上，聚乙烯醇的熔融温度高达 220-240℃，高于其分解温度（200℃左右）。聚乙烯醇的熔融温度高于其分解温度使得聚乙烯醇一般在熔融之前就开始分解碳化了，聚乙烯醇几乎不可能达到稳定的熔融状态。而聚乙烯醇在熔融状态下才能与淀粉等组分反应，生成具有稳定的熔融状态的可生物降

解材料，因此，正是由于上述工艺条件下的聚乙烯醇未能破坏原有的氢键作用而不可能达到稳定的熔融状态，才使得现有的含聚乙烯醇的可生物降解材料不能实现熔融状态及其热塑加工。

据本发明的发明人推测，虽然 CN 1405230A 公开的方法使用增塑剂丙三醇对聚乙烯醇进行增塑，但增塑剂丙三醇不能破坏聚乙烯醇分子之间的交织作用，无法进入到聚乙烯醇分子中，增塑剂与聚乙烯醇之间的混合只是一种简单的物理共混，混合物中聚乙烯醇仍然是原始状态的聚乙烯醇，增塑剂无法真正对聚乙烯醇起到增塑和改性的作用，因而不能降低聚乙烯醇的熔融温度，仍然不能实现聚乙烯醇的熔融状态，聚乙烯醇与增塑剂和淀粉等的混合物同样也不能实现熔融状态。

CN1357563A 公开的制备方法为先将聚乙烯醇与淀粉混合，再加入水溶液，聚乙烯醇在常温下为絮状、颗粒状或粉状，由于淀粉的吸水性远大于聚乙烯醇的吸水性，因而加入的水大部分迅速被淀粉吸收，只有非常少部分的水分被聚乙烯醇吸收，绝大部分聚乙烯醇仍为原始物理状态。由于吸收水分后的淀粉膨胀胶化而将聚乙烯醇包覆在淀粉内，阻止了聚乙烯醇与水分的接触，因而即便加入再大量的水也无法与聚乙烯醇接触，绝大部分聚乙烯醇仍然为原始状态的聚乙烯醇，这样的聚乙烯醇仍然不能达到熔融状态。而且加入的增塑剂仍然不能进入聚乙烯醇中对其进行增塑，只能被淀粉吸收，因而上述混合物是含水的淀粉与聚乙烯醇、增塑剂及助剂等组分的简单混合物，仍然不能实现熔融状态。

而本领域技术人员公知的是，现有技术中的造粒及其后续的发泡成型等工艺均是在单螺杆或双螺杆挤出机中将混合物加热熔融使其处于熔融态，同时物料还需要具有一定的流动性，这样的熔融态的物料才能进行发泡成型。但是，现有的含聚乙烯醇的材料，如 CN 1405230A 和 CN1357563A 中公开的材料都是一种简单的混合物，由于聚乙烯醇实质上并没有被增塑，绝大部

分聚乙烯醇以其原始的状态存在，在对这些简单的混合物进行加热时，如果加热温度高于聚乙烯醇的熔融温度，至少部分聚乙烯醇未经熔融就已经被分解碳化了，而如果温度低于熔融温度，聚乙烯醇不能熔融，也就不能使其在熔融态下与增塑剂和淀粉实现真正意义上的混合并反应，形成具有稳定的熔融状态的反应产物，也就根本无法实现发泡成型。

一般情况下，水是热塑性材料的加工过程中的大忌，因为自由状态的水与热塑性材料之间没有相容性，因而会使热塑性材料在加工过程中出现大量的气泡甚至破裂，从而严重影响制品外观质量和物理性能。因此在热塑性材料的制备过程中，需要严格控制原料中水的含量及加工过程中水的存在量。

本发明的发明人意外地发现，先将水与聚乙烯醇进行混合，待聚乙烯醇被水充分溶胀形成含水的聚乙烯醇后，再加入多元醇和淀粉并混合均匀后得到的混合物可以在挤出机中在熔融状态下挤出造粒，得到一种主体材料粒料，该粒料可以达到稳定的熔融温度，并且其熔融温度明显低于其分解温度。该主体材料粒料的熔融温度为 130-190℃、分解温度为 250-400℃，热塑性(加工性能)非常好，可以与发泡剂混合后用于发泡成型制成发泡类制品。这可能是由于，水的分子量很小，将水与聚乙烯醇单独接触时，水很容易进入到聚乙烯醇分子结构内部，打开聚乙烯醇的分子链，使原本交织在一起的聚乙烯醇分子链充分舒展，使增塑剂更容易进入到聚乙烯醇中，共同对聚乙烯醇起到增塑和改性作用，充分增塑并改性后的聚乙烯醇可以形成稳定的熔融状态，在熔融条件下与淀粉和增塑剂反应得到反应产物。该反应产物不仅具有稳定的 130-190℃ 的熔融温度，而且该熔融温度明显低于其分解温度 250-400℃，也明显低于聚乙烯醇的分解温度 200℃。该主体材料的上述性质决定了该主体材料是一种全新的热塑性材料，使可生物降解材料热塑成型成为可能。因此，含有该主体材料和发泡剂的水溶性可生物降解材料也是一种全新的热塑性材料，可以在熔融状态下热塑成型。

本发明提供了一种水溶性可生物降解材料，该材料含有主体材料和发泡剂，其中，该主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物，所述混合物含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇，所述聚乙烯醇为亲水性聚乙烯醇。

由于本发明提供的水溶性可生物降解材料所含有的主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物，主体材料的熔融温度为 130-190℃，分解温度为 250-400℃，熔融温度远低于分解温度，因而可以达到熔融态，具有普通聚乙烯醇、淀粉及多元醇之间简单物理混合得到的混合物材料无可比拟的热塑加工性，能够实现真正意义上的挤出造粒和发泡成型。

本发明提供的水溶性可生物降解材料可以通过发泡成型得到各种不同种类的发泡类制品，例如托盘、餐盒、碗、杯、发泡布、防震材料、隔音材料。由本发明提供的水溶性可生物降解材料得到的发泡类制品具有良好的发泡倍率（大于 45%）、压缩强度（不低于 35 千帕）、压缩回弹率和尺寸稳定性，生物降解率极高，45 天的生物降解率大于 62%，60 天的生物降解率大于 76%，99 天的生物降解率大于 93%，完全符合 ISO 14855 对可生物降解制品的要求（180 天内生物分解率大于 90%）。由于所述材料为水溶性材料，发泡类制品在 15 分钟内可以完全溶于水中，因此当所述制品使用完后在废弃物处理条件下或自然条件下溶于水中而加速降解，不会对环境造成污染。在水溶性可生物降解材料的主体材料的制备过程中加入有机羧酸，可以避免由所述水溶性可生物降解材料制得的发泡类制品出现粘连的现象。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的水溶性可生物降解材料的主体材料的差示扫描量热（DSC）曲线图；

图 2 为本发明实施例 1 制备的水溶性可生物降解材料的主体材料的热重曲线图；

图 3 为本发明实施例 1 所使用的原淀粉的扫描电子显微照片；

图 4 为本发明实施例 1 的水溶性可生物降解材料的主体材料的横截面的扫描电子显微照片。

具体实施方式

本发明提供的水溶性可生物降解材料含有主体材料和发泡剂，其中，该主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物，所述混合物含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇，所述聚乙烯醇为亲水性聚乙烯醇。

以混合物的总重量为基准，所述混合物中含水的聚乙烯醇的含量为 10-60 重量%，优选为 15-50 重量%；淀粉的含量为 10-85 重量%，优选为 20-80 重量%；多元醇的含量为 10-50 重量%，优选为 15-40 重量%。

本发明提供的水溶性可生物降解材料中所含有的主体材料的熔融温度为 130-190℃，优选为 140-190℃，分解温度为 250-400℃。混合物中各组分的含量不同，所得主体材料的熔融温度和分解温度也略有不同。例如，在实施例 1 中，混合物的组成为 21 重量%含水聚乙烯醇、15 重量%甘油、15 重量%山梨糖醇、40 重量%淀粉、3 重量%甲基纤维素、2 重量%硬脂酸锌与 4 重量%环氧大豆油，所得主体材料的熔融温度为 135-184℃，分解温度为 255-352℃。

所述含水的聚乙烯醇中，聚乙烯醇与水的重量比为 0.75-10，优选为 1-6。所述聚乙烯醇可以是现有的各种亲水性聚乙烯醇，亲水性聚乙烯醇指可溶于 45℃或 45℃以下的水中的聚乙烯醇，疏水性聚乙烯醇指只能溶于 45℃以上的水中的聚乙烯醇。所述聚乙烯醇的结构式为 $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$ ，常温下为白色或微黄色絮状、颗粒状或粉末状固体。亲水性聚乙烯醇的醇解度为 80-95%，优选为 85-90%；亲水性聚乙烯醇的中值聚合度为 500-2000，优选为 1000-2000。聚乙烯醇主要是由聚醋酸乙烯醇解得到的，也就是将聚醋酸乙

烯进行还原，醇解度表示还原（醇解）的程度，醇解度越高，则表示聚醋酸乙烯还原成聚乙烯醇的程度越高。

所述多元醇可以选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、甘油、山梨糖醇、聚乙二醇或其低分子量缩合物（分子量小于等于 400）、季戊四醇和长链脂肪酸的不完全酯化产物（如单硬脂酸甘油酯）中的一种或几种，优选为甘油、山梨糖醇和季戊四醇中的一种或几种。多元醇可以起到对聚乙烯醇进行增塑的作用。所述多元醇可单独使用或者两种或两种以上配合使用，优选配合使用。

此外，所述的混合物中还可以含有纤维素基聚合物，该纤维素基聚合物同样可以起到对聚乙烯醇进行增塑的作用。所述纤维素基聚合物选自羧甲基纤维素（CMC）、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素（HPMC）、羟丙基乙基纤维素中的一种或几种。以混合物的总重量为基准，纤维素基聚合物的含量可以为 0-10 重量%，优选为 2-6 重量%。

所述淀粉可以是现有技术中的各种淀粉，例如可以使用天然淀粉或者改性淀粉。天然淀粉可以选自玉米淀粉、马铃薯淀粉、红薯淀粉、木薯淀粉、麦类淀粉和豆类淀粉中的一种或几种，可以是支链淀粉和/或直链淀粉。所述改性淀粉的例子包括氧化淀粉、酯化淀粉和醚化淀粉。所述酯化淀粉可以选自淀粉磷酸酯、淀粉硫酸酯、淀粉硝酸酯、淀粉醋酸酯、淀粉丙酸酯中的一种或几种。所述醚化淀粉可以选自羧基淀粉、氰基淀粉、酰胺淀粉、羟烷基淀粉、烷基淀粉、芳基淀粉、伯胺淀粉醚、仲胺淀粉醚、叔胺淀粉醚、鎓类淀粉醚、氨基淀粉中的一种或几种。

此外，本发明的发明人发现，由上述组分的组合物制得的制品如发泡类制品在温度大于 23℃、相对湿度大于 60%的环境下会发生表面发粘的现象，因此多个制品之间容易粘连在一起或者与其它物品粘连在一起，给制品的使用带来不便。为了解决这个问题，所述混合物还可以含有有机羧酸，以混合物的总重量为基准，有机羧酸的含量可以为 0.5-10 重量%，优选为 2-7 重量%

%。

所述有机羧酸可以为碳原子数为 1-20 的有机羧酸中的一种或几种，优选为碳原子数为 1-12 的有机羧酸中的一种或几种。所述有机羧酸可以为一元有机羧酸，也可以为多元有机羧酸。所述有机羧酸的例子包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸及其异构体、戊酸及其异构体、己酸及其异构体、庚酸及其异构体、辛酸及其异构体、壬酸及其异构体、癸酸及其异构体，丙二酸、丁二酸及其异构体、戊二酸及其异构体、己二酸及其异构体、庚二酸及其异构体、辛二酸及其异构体、壬二酸及其异构体、癸二酸及其异构体、柠檬酸、酒石酸、月桂酸、苯甲酸。

所述混合物中可以选择性地含有盐类添加剂。盐类添加剂可以选自烷基磺酸盐，有机酸铁盐，聚羟基丁酸盐，硬脂酸盐如硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸铈及硬脂酸铁，碳酸钙，碳酸氢钙，轻质碳酸钙和贝壳粉。优选为硬脂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸铁中的一种或几种。这类添加剂可以作为润滑剂降低材料各组分之间、以及材料与加工设备之间的摩擦力。所述添加剂可单独使用或者两种或两种以上配合使用，优选为两种或两种以上配合使用。盐类添加剂的含量为 0-5 重量%，优选为 0.2-2 重量%。

所述混合物中还可以选择性地含有一些助剂，所述助剂可以为抗氧化剂、光/热稳定剂、光氧化剂、防雾剂、阻燃剂、抗静电剂、偶联剂、着色剂、润滑剂中的一种或几种。助剂的用量和种类已为本领域技术人员所公知，例如，以混合物的总重量为基准，助剂的含量为 0-5 重量%，优选为 0.3-4 重量%。例如为了防止和抑制淀粉在加工过程中或使用过程中，由于光、热、氧、微生物或菌等因素引起过早降解，可以加入抗氧化剂、光/热稳定剂。抗氧化剂可以选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（简称抗氧化剂 1010）、硫代二丙酸二硬脂醇酯（简称抗氧化剂 DSTP）、含硫酯类、亚磷酸酯类、复合抗氧化剂 PKY、双酚 A 中的一种或几种。光/热稳定剂可以选自 UV-系列光/

热稳定剂、炭黑、有机锡类光/热稳定剂、亚磷酸三壬基苯酯 (TNPP)、环氧大豆油中的一种或几种。其中, UV-系列光/热稳定剂可以为 α -羟基-4-正辛氧基二苯甲酮 (简称 UV531); 所述有机锡类光/热稳定剂可以选自二月桂酸二丁基锡、二硫代乙醇异辛酯二甲酯基亚乙基锡 (简称酯基锡)、酯基锡 RWS-784、双(硫代甘醇酸异辛酯)二正辛基锡 (简称京锡 8831)、二马来酸二丁基锡、硫代甘醇异辛酯二丁基锡中的一种或几种。上述各种助剂可以单独使用, 也可以两种或两种以上配合使用。

本发明提供的水溶性可生物降解材料中含有的发泡剂可以为水或化学发泡剂, 优选为化学发泡剂。化学发泡剂的种类已为本领域技术人员所公知, 例如可以选自 N-亚硝化合物发泡剂、偶氮化合物发泡剂、酰肼类化合物发泡剂中的一种或几种。N-亚硝化合物发泡剂的例子包括 N,N-二亚硝基五次甲基四胺(DPT)、N,N-二甲基-N,N-二亚对苯二甲酰胺(NTA); 偶氮化合物发泡剂的例子包括偶氮二甲酰胺(AC)、偶氮二异丁腈、偶氮二甲酸异丙酯、偶氮二甲酸二乙酯、二偶氮氨基苯、偶氮二甲酸钡; 酰肼类化合物发泡剂的例子包括 4,4-二磺酰肼二苯醚(OBSH)、对苯磺酰肼、3,3-二磺酰肼二苯砷、4,4-二苯二磺酰肼、1,3-苯二磺酰肼、1,4-苯二磺酰肼。优选使用 AC 发泡剂、DPT 发泡剂或 OBSH 发泡剂。在所述水溶性可生物降解材料中, 所述主体材料与所述发泡剂的含量重量比为 10: 1 至 1000: 1, 优选为 15: 1 至 100: 1。

本发明提供的水溶性可生物降解材料可以通过以下步骤制得: 将含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇的混合物加热熔融, 然后将所得熔融物反应、挤出造粒得到主体材料, 之后将主体材料与发泡剂混合。

所述含水的聚乙烯醇可以通过将水与聚乙烯醇接触而得到, 接触的条件以及聚乙烯醇和水的用量足以使聚乙烯醇充分溶胀。聚乙烯醇充分溶胀是指溶胀的聚乙烯醇即含水的聚乙烯醇中聚乙烯醇与水的重量比为 0.75-10, 优选为 1-6。

将水与聚乙烯醇接触的原因是水的分子量小，将水与聚乙烯醇单独接触时，水非常容易进入到聚乙烯醇分子结构内部，破坏聚乙烯醇分子间和分子内的氢键，将错综复杂交织在一起的聚乙烯醇分子链最大程度地展开，为多元醇类增塑剂最大程度地进入到聚乙烯醇分子结构内部奠定了基础，从而最终降低聚乙烯醇熔融温度，使含有聚乙烯醇的混合物能够实现熔融状态。为了使聚乙烯醇充分溶胀，优选聚乙烯醇与水的用量重量比为 0.5-5，优选为 1-4。当聚乙烯醇与水的用量重量比远小于 0.5 时，聚乙烯醇被溶解在水中形成溶液状态而不是本发明所需的溶胀状态；当聚乙烯醇与水的加料重量比远大于 5 时，聚乙烯醇不能全部被充分溶胀，达不到降低聚乙烯醇熔融温度的目的。

所述接触的条件只要满足能够使聚乙烯醇充分溶胀即可。例如，可以使水与聚乙烯醇在静置状态下接触足够长的时间，直至聚乙烯醇被充分溶胀，采用这种方式虽然可以使聚乙烯醇充分溶胀，但是需要的接触时间会比较长，生产效率比较低，因此，为了使聚乙烯醇在较短的时间内即可充分溶胀从而提高生产效率，所述接触的条件优选包括所述聚乙烯醇与水在搅拌下接触，搅拌速度为 50-650 转/分钟，接触时间为 30-60 分钟，接触温度为 20-99℃。由于水与聚乙烯醇的混合物粘度较大，搅拌的阻力较大，因而搅拌过程中会产生大量的热，这种热会使加入的部分水蒸发掉，并且搅拌时间越长，产生的热量也越高，蒸发掉的水也越多；搅拌速度越快，产生的热量也越高，蒸发掉的水也越多，因此在上述聚乙烯醇与水的用量重量比和接触条件下，得到的含水的聚乙烯醇中聚乙烯醇与水的重量比略大于聚乙烯醇与水的用量重量比，而且当搅拌速度较快和/搅拌时间较长时，可以适当地增加水的用量，以使含水的聚乙烯醇中聚乙烯醇与水的重量比在 0.75-10 的范围内。

所述含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇的混合物可以通过将上述得到的含水的聚乙烯醇、多元醇和淀粉混合均匀而得到。

在将含水的聚乙烯醇、多元醇和淀粉混合时，还优选加入有机羧酸。

在将含水的聚乙烯醇、多元醇和淀粉混合时，还可以加入纤维素基聚合物、盐类添加剂和助剂中的一种或几种并混合均匀。

所述混合优选在搅拌下进行，搅拌的速度可以为 50-650 转/分钟。

该混合物中各种成分的混合顺序可以是任意的，例如，可以将含水的聚乙烯醇与淀粉先混合均匀后再加入多元醇并混合均匀；可以将淀粉与多元醇混合均匀后再加入含水的聚乙烯醇并混合均匀；可以将含水的聚乙烯醇与多元醇先混合均匀后再加入淀粉并混合均匀；也可以将含水的聚乙烯醇、多元醇、淀粉一起混合均匀。优选情况下，为了使多元醇更好地起到对含水的聚乙烯醇的增塑作用，先将含水的聚乙烯醇与多元醇混合均匀后再加入淀粉并混合均匀。

其中，以混合物的总量为基准，含水的聚乙烯醇的加入量为 10-60 重量%，多元醇的加入量为 10-50 重量%，淀粉的加入量为 10-85 重量%，有机羧酸的加入量为 0.5-10 重量%，纤维素基聚合物的加入量为 0-10 重量%，盐类添加剂的加入量为 0-5 重量%，助剂的加入量为 0-5 重量%。

将该混合物加热熔融，然后将所得熔融物挤出造粒的方法、条件已为本领域技术人员所公知。例如，可以采用双螺杆挤出机在下述条件下将所得熔融物挤出造粒，双螺杆挤出机的长径比为 20-64，螺杆转速 50-1500 转/分钟。所述双螺杆挤出机从进料端到出料端一般分为 12 个区段，从进料端到出料端，各区段温度分别依次设定为 90-150°C、95-155°C、100-160°C、115-165°C、120-175°C、125-175°C、130-185°C、135-185°C、110-180°C、115-75°C、120-185°C、130-180°C，第 4 和 10 个区段为真空段，真空段的真空度为 0.02 至 0.09 兆帕。此处的真空度是指绝对压力与大气压力的差值的绝对值（绝对压力小于大气压力）。双螺杆挤出机的双螺杆相互啮合，当螺杆的转速较高时如大于等于 500 转/分钟，相互啮合的双螺杆对加入到双螺杆挤出机中的物

料有很强的摩擦和剪切作用，摩擦和剪切作用产生的热量使物料的实际温度高于上述各区段的设定温度。

可以通过已知的各种方法将主体材料与发泡剂混合，例如，可以将粉末状的化学发泡剂掺配到主体材料中并混合均匀。为了使化学发泡剂与主体材料均匀混合，优选情况下，将化学发泡剂溶于溶剂中形成溶液，用该溶液浸渍主体材料。所述溶剂选自任何不与发泡剂和粒料反应并且容易除去的溶剂，常用的有二甲基亚砷（DMSO）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）。所述溶液的浓度最低为 0.5 重量%，最高浓度可以是化学发泡剂在溶剂中达到饱和时的浓度。浸渍的条件优选为在温度为 20-105℃、压力为 0.15-15 兆帕的条件下在高压釜中浸渍 3-360 分钟。混合均匀后除去溶剂，除去溶剂的方法优选为减压除去溶剂。当使用水作为发泡剂时，可以用水浸润所述主体材料。

按照本发明，用于制备本发明材料的方法的具体步骤如下：

(1) 将聚乙烯醇与水接触并充分溶胀，得到含水的聚乙烯醇，之后加入淀粉、多元醇、有机羧酸以及选择性含有的纤维素基聚合物、盐类添加剂和/或助剂，将上述物料混合均匀得到混合物。其中，聚乙烯醇与水接触的时间为 30-60 分钟，搅拌的速度为 50-650 转/分钟；含水的聚乙烯醇与淀粉、多元醇、有机羧酸、选择性含有的纤维素基聚合物、盐类添加剂和/或助剂的搅拌共混的时间可以是 5-60 分钟，搅拌共混的转速为 50-650 转/分钟，优选先以低速搅拌再以高速搅拌；

(2) 采用双螺杆挤出机，在长径比为 20-64，螺杆转速 50-1200 转/分钟，从进料端到出料端，各区段温度依次设定为 90-150℃、95-155℃、100-160℃、115-165℃、120-175℃、125-175℃、130-185℃、135-185℃、110-180℃、115-175℃、120-185℃、130-180℃，真空段的真空度为 0.02 至 0.09 兆帕的条件下将上述得到的混合物熔融挤出造粒，得到所述主体材料；

(3) 将主体材料与发泡剂混合，得到本发明提供的水溶性可生物降解

材料粒子。其中，混合的方式可以是将主体材料浸渍于化学发泡剂溶液中，浸渍的温度为 20-105℃、压力为 0.1-15 兆帕、浸渍时间为 3-360 分钟。浸渍后除去溶剂，除去溶剂的方法优选为减压除去溶剂。当使用水作为发泡剂时，用水浸润所述主体材料。

本发明提供的水溶性可生物降解材料可以通过发泡成型的方法制成发泡类制品。所述发泡成型的步骤和条件已为本领域技术人员所公知，例如，所述发泡成型方法包括但不限于以下两种：

方法一：将上述得到的水溶性可生物降解材料投入到单段式单螺杆挤出机的喂料器中，所述单螺杆挤出机从进料端到出料端一般分为 6 个区段，从进料端到出料端，各区段的温度依次设定为 100-155℃、105-165℃、110-175℃、120-185℃、130-195℃，在螺杆转速为 50-300 转/分的工艺条件下，将水溶性可生物降解材料熔融，再经环形模头挤出后成为发泡材料，然后在成型机上对发泡材料进行真空吸塑成型、冲切后，即可得到发泡类制品；或经单孔和/或多孔模头挤出直接形成发泡体，同时采用模面热切的方式将发泡体切成单独的发泡体产品；

方法二：将上述得到的水溶性可生物降解材料投入到双段式单螺杆挤出机的第一段单螺杆挤出机的喂料器中，所述第一段单螺杆挤出机从进料端到出料端一般分为 6 个区段，从进料端到出料端，各区段的温度依次设定为 100℃-155℃、105℃-165℃、110℃-175℃、120℃-185℃、130℃-195℃，在第一段单螺杆挤出机的螺杆转速为 50-300 转/分的工艺条件下，将水溶性可生物降解材料熔融并通过螺杆连接装置将熔融物料输送至第二段单螺杆挤出机中，并在第一段单螺杆挤出机的第五和第六区段之间注入液态氟利昂或丁烷作为物理助发泡剂；第二段单螺杆挤出机中保持 20-280 千克/平方厘米的压力，熔融物料经环形模头挤出后成为发泡材料，然后在成型机上对发泡材料进行真空吸塑成型、冲切后，即可得到发泡类制品；或经单孔和/或多孔

模头挤出直接形成发泡体，同时采用模面热切的方式将发泡体切成单独的发泡体产品。

以下通过实施例对本发明进行详细说明。

实施例 1

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1) 在 500 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 1.5 倍重量的聚乙烯醇(醇解度为 86, 平均聚合度为 1750) 中, 在 65°C 下搅拌 35 分钟之后, 得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中, 聚乙烯醇与水的重量比为 2.3。将 21 重量份上述得到的含水聚乙烯醇与 15 重量份甘油、15 重量份山梨糖醇在搅拌机混合, 搅拌机先以 100 转/分钟搅拌约 20 分钟, 然后再以 200 转/分钟搅拌 30 分钟; 然后再加入 40 重量份淀粉、3 重量份甲基纤维素、2 重量份硬脂酸锌、4 重量份环氧大豆油并混合均匀得到混合物 M1。

(2) 将上述得到的混合物送入双螺杆挤出机的进料口中, 挤出机的长径比 L:D=48:1, 螺杆直径为 $\Phi 58$ 毫米。调整螺杆的转速至 900 转/分钟, 从进料端到出料端, 各区段温度分别设定为 130°C、135°C、140°C、150°C、160°C、165°C、165°C、170°C、175°C、170°C、180°C 和 170°C; 真空段的真空度保持在 -0.02 至 -0.09 兆帕; 在挤出机的出料口得到直径为 3 毫米的条状挤出物, 将条状挤出切粒, 得到长度为 2 毫米的主体材料粒料 Z1。

(3) 将 2.5 重量份 AC 发泡剂溶于 25 重量份 DMSO 中形成溶液, 在 25°C、1 兆帕的条件下在高压釜中用该溶液浸渍 100 重量份上述得到的粒料 10 分钟, 然后减压除去 DMSO, 最终得到本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS1。

对比例 1

该对比例用于说明现有的含聚乙烯醇的可生物降解材料及其制备方法。

(1) 将 15 重量份聚乙烯醇（醇解度为 86，中值聚合度为 1750）与 40 重量份淀粉混合均匀，然后与 10 重量份水、15 重量份甘油、15 重量份山梨糖醇、3 重量份甲基纤维素、2 重量份硬脂酸锌和 4 重量份环氧大豆油一起加入到搅拌机中混合，搅拌机先以 100 转/分钟搅拌约 20 分钟，然后再以 200 转/分钟搅拌 30 分钟，得到混合物 CM1；

(2) 用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法将上述混合物 CM1 挤出造粒，结果得到没有任何可塑性的粉末状碳化物。这可能是由于双螺杆挤出机的双螺杆相互啮合，螺杆的转速高达 900 转/分钟，相互啮合的双螺杆对加入到双螺杆挤出机中的物料有强烈的摩擦和剪切作用，而聚乙烯醇为未增塑的聚乙烯醇，在聚乙烯醇融化并与其它组分反应前，强烈的摩擦和剪切作用产生的热量就使温度达到聚乙烯醇分解温度，聚乙烯醇碳化造成了聚乙烯醇与其它组分不能反应生成具有稳定熔融状态的反应产物，因此生成了没有任何可塑性的粉末状碳化物。

实施例 2

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1) 在 400 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 2.5 倍重量的聚乙烯醇（醇解度为 90，平均聚合度为 1750）中，在 30℃ 搅拌 55 分钟之后，得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中，聚乙烯醇与水的重量比为 3.1。将 27 重量份上述得到的含水聚乙烯醇、50 重量份淀粉与 20 重量份甘油、3 重量份环氧大豆油在搅拌机中混合，搅拌机先以 100 转/分钟搅拌约 7 分钟，然后再以 200 转/分钟搅拌 8 分钟，搅拌均匀得到混合物 M2。

(2) 按照与实施例 1 的步骤 (2) 相同的方法由混合物 M2 制得主体材料粒料 Z2。

(3)将 4 重量份 AC 发泡剂溶于 50 重量份 DMSO 中形成溶液,在 55℃、12 兆帕的条件下在高压釜中用该溶液浸渍 100 重量份上述得到的粒料 100 分钟,然后减压除去 DMSO,最终制得本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS2。

实施例 3

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1)在 100 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 3.6 倍重量的聚乙烯醇(醇解度为 88,平均聚合度为 1500)中,在 50℃下搅拌 60 分钟之后,得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中,聚乙烯醇与水的重量比为 5.2。将 70 重量份淀粉与 12 重量份山梨糖醇在搅拌机中混合,搅拌机先以 100 转/分钟搅拌约 7 分钟,然后再以 200 转/分钟搅拌 8 分钟;然后再加入 18 重量份上述得到的含水聚乙烯醇并混合均匀得到混合物 M3。

(2)按照与实施例 1 的步骤(2)相同的方法由混合物 M3 制得主体材料粒料 Z3。

(3)将 5 重量份 AC 发泡剂溶于 50 重量份 DMSO 中形成溶液,在 65℃、10 兆帕的条件下在高压釜中用该溶液浸渍 100 重量份上述得到的粒料 200 分钟,然后减压除去 DMSO,最终制得本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS3。

实施例 4

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1)在 150 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 3 倍重量的聚乙烯醇(醇解度为 88,平均聚合度为 1500)中,在 25℃下搅拌 40 分钟之后,得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中,聚乙烯醇与水的重量比为 4.2。将 48 重量份上述得到的含水聚乙烯醇与 30 重量份淀粉在搅拌机中混合,

搅拌机先以 100 转/分钟搅拌约 7 分钟，然后再以 200 转/分钟搅拌 8 分钟；然后再加入 12 重量份甘油、10 重量份山梨糖醇并混合均匀得到混合物 M4。

(2) 按照与实施例 1 的步骤 (2) 相同的方法由混合物 M4 制得主体材料粒料 Z4。

(3) 将 6 重量份 AC 发泡剂溶于 40 重量份 DMSO 中形成溶液，在 55℃、5 兆帕的条件下在高压釜中用该溶液浸渍 100 重量份上述得到的粒料 10 分钟，然后减压除去 DMSO，最终制得本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS4。

实施例 5

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1) 在 200 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 3 倍重量的聚乙烯醇（醇解度为 86，中值聚合度为 1950）中，在 30℃下搅拌 40 分钟之后，得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中，聚乙烯醇与水的重量比为 4.1。将 42 重量份上述得到的含水聚乙烯醇与 10 重量份甘油和 25 重量份季戊四醇在搅拌机中混合，搅拌机先以 200 转/分钟搅拌约 15 分钟，然后再以 300 转/分钟搅拌 10 分钟；然后再加入 3 重量份乙酸和 20 重量份淀粉并混合均匀得到混合物 M5。

(2) 按照与实施例 1 的步骤 (2) 相同的方法由混合物 M5 制得主体材料粒料 Z5。

(3) 按照与实施例 1 的步骤 (3) 相同的方法由主体材料粒料 Z5 制得本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS5。

实施例 6

该实施例用于说明本发明提供的水溶性可生物降解材料及其制备方法。

(1) 在 200 转/分钟的搅拌速度下将水加入到 3 倍重量的聚乙烯醇（醇解度为 86，中值聚合度为 1750）中，在 30℃ 下搅拌 40 分钟之后，得到含水的聚乙烯醇。其中在得到的含水的聚乙烯醇中，聚乙烯醇与水的重量比为 4.1。将 40 重量份上述得到的含水聚乙烯醇与 10 重量份山梨糖醇和 15 重量份季戊四醇在搅拌机中混合，搅拌机先以 200 转/分钟搅拌约 15 分钟，然后再以 400 转/分钟搅拌 5 分钟；然后再加入 25 重量份淀粉、4 重量份乙酸、2 重量份丁二酸、2 重量份环氧大豆油、1 重量份硬脂酸钙和 1 重量份硬脂酸锌并混合均匀得到混合物 M6。

(2) 按照与实施例 1 的步骤 (2) 相同的方法由混合物 M6 制得主体材料粒料 Z6。

(3) 按照与实施例 1 的步骤 (3) 相同的方法由主体材料粒料 Z6 制得本发明提供的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS6。

实施例 7-12

下面的实施例说明本发明提供的水溶性可生物降解材料的性能。

分别将实施例 1-6 得到的水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS1 至 BSR-07V-FS6 投入到双段式单螺杆挤出机的第一段单螺杆挤出机的喂料器当中，从进料端到出料端，第一段单螺杆挤出机各区段的温度依次设定为 120℃、140℃、145℃、160℃、180℃，螺杆转速为 200 转/分，将所述材料熔融挤出，并通过螺杆连接装置将熔融物料输送至第二段单螺杆挤出机中，并在第一段单螺杆挤出机的第五区段和第六区段之间，注入液态丁烷作为物理助发泡剂；第二段单螺杆挤出机中的压力保持在 100 千克/平方厘米，熔融物料经环形模头挤出后成为发泡材料，经分切延展开形成发泡片材，然后在成型机上对发泡片材进行真空吸塑成型、冲切后，即可得到所要求的发泡制品 FS1 至 FS6。

采用如下方法对上述发泡类制品进行各项性能测试，测定结果如表 1 所示：

按照 GB1033-1986 中规定的塑料密度和相对密度试验方法分别测定水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS1 至 BSR-07V-FS6 和发泡制品 FS1 至 FS6 的相对密度，利用下式计算发泡倍率：

$$\text{发泡倍率} = \frac{\text{水溶性可生物降解材料的密度} - \text{制品的密度}}{\text{水溶性可生物降解材料的密度}}$$

按照 ISO1856 标准，测定制品的压缩强度、压缩回弹率、尺寸稳定性；其中压缩强度由制品相对变形 10 体积%时的压缩应力来表示；压缩回弹率是指将制品压缩至 50 体积%并维持 72 小时后，制品的体积与最初体积的百分比；尺寸稳定性是将制品在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度下放置 7 天，用制品的变形率表示制品的尺寸稳定性，变形率越小表示尺寸稳定性越好；

分别按照 ISO 14855-99 中规定的方法测定制品的生物降解率；

水溶性测试：首先将上述发泡制品 FS1 至 FS6 破碎成尺寸小于 10 毫米×10 毫米×5 毫米的小碎片，然后称取 20 克上述碎片浸泡到 100 克 25°C 的水中，5 分钟、10 分钟和 15 分钟后用孔径为 80-120 微米的滤纸过滤，将所得固体在 100°C 下干燥 1 小时，称重，浸泡前后的重量差与浸泡前的重量之比即为制品 FS1 至 FS6 在不同的时间点在 25°C 水中的溶解度。

发泡类制品表面粘性的测试：从发泡制品 FS1-FS6 分别裁切出 20 个尺寸为 10 厘米×10 厘米×3 厘米的发泡片材，将 20 个发泡片材分成 10 组（每组两个），将每组的两个发泡片材叠放在一起（10 厘米×10 厘米的表面相接触），然后在温度为 30°C 、相对湿度为 70% 的环境中放置 48 小时后以 1000 帕的压力按压每组的两个发泡片材 5 秒钟，然后观察每组的两个发泡片材是否粘在一起，并记录粘在一起的发泡片材的组数。

表 1

测试项目	FS1	FS2	FS3	FS4	FS5	FS6
水溶性 (%)	5 分钟	51	50	54	55	52
	10 分钟	83	81	88	90	85
	15 分钟	100	100	100	100	100
水溶性可生物降解材料的密度(千克/立方米)	1.20	1.30	1.20	1.15	1.17	1.25
发泡制品的密度(千克/立方米)	0.65	0.50	0.60	0.53	0.55	0.61
发泡倍率 (%)	45.8	61.5	50	53.9	53	51.2
压缩强度 (千帕)	39	35	36	37	36	35
压缩回弹率 (%)	78	76	79	82	80	76
尺寸稳定性 (%)	1.2	1.5	1.3	1.2	1.5	1.3
生物降解率 (%)	45 天	62.90	62.98	63.15	62.64	62.78
	60 天	77.16	77.22	77.40	77.05	77.03
	99 天	93.25	93.37	93.45	93.2	93.15
表面粘性 (组数)	5	3	3	6	0	0

从表 1 所示的结果可以看出, 由实施例 1-6 的水溶性可生物降解材料粒料 BSR-07V-FS1 至 BSR-07V-FS6 制成的发泡制品 PF1 至 PF6 具有良好的发泡倍率 (大于 45%)、压缩强度 (≥ 35 兆帕)、压缩回弹率和尺寸稳定性; 生物降解率极高, 45 天的生物降解率大于 62%, 60 天的生物降解率大于 76%, 99 天的生物降解率大于 93%, 完全符合 ISO 14855 对可生物降解制品的要求 (180 天内生物分解率大于 90%)。由于所述材料为水溶性材料, 发泡制品 FS1 至 FS6 在 15 分钟内可以完全溶于水中, 因此当所述制品使用完后在自然条件下溶于水中而加速降解, 不会对环境造成污染。

实施例 5 和 6 在制备水溶性可生物降解材料 BSR-07V-FS5 和 BSR-07V-FS6 时加入了有机羧酸, 由 BSR-07V-FS5 和 BSR-07V-FS6 制得的发泡制品 FS5 和 FS6 在表面粘性测试中没有出现粘连的现象, 因此, 与由实施例 1-4 的水溶性可生物降解材料粒料 BSR-07V-FS1 至 BSR-07V-FS4 制成的发泡制品 FS1 至 FS4 相比, 由 BSR-07V-FS5 和 BSR-07V-FS6 制得的发泡制品 FS5 和 FS6 的表面粘性显著降低, 在使用过程中不会出现多个发泡制品之间以及发泡制品与其它物品之间粘连的问题。

实施例 13

该实施例用于说明本发明实施例 1 提供的水溶性可生物降解材料的主体材料的熔融和热分解性质。

通过下面的方法测定实施例 1 提供的水溶性可生物降解材料的主体材料 Z1 的熔融和热分解性质。

准确称取约 4.7 毫克实施例 1 制得的主体材料 Z1，置于 NETZSCH DSC 204F1 型示差扫描量热分析仪的样品池中，在流速为 60 毫升/分钟的氮气保护下，以 10°C/分钟的升温速率将样品由 25°C 加热至 180°C，在 180°C 下保持 2 分钟，然后以 10°C/分钟的升温速率继续加热至 300°C，得到的如图 1 所示的 DSC 曲线。

准确称取约 4.7 毫克实施例 1 制得的主体材料 Z1，置于型号为 TG209F1 的热重分析仪（德国耐驰仪器制造有限公司）的样品池中，在流速为 60 毫升/分钟的氮气保护下，以 10°C/分钟的升温速率将样品由 25°C 加热至 180°C，在 180°C 下保持 2 分钟，然后以 10°C/分钟的升温速率继续加热至 600°C，得如图 2 所示的热重测试曲线。

从图 1 可以看出，样品的 DSC 曲线上在 135°C-184°C 的温度范围内、255°C 和 270°C 附近各有一个吸热峰；从图 2 可以看出，在 255°C-352°C 的温度范围内，样品快速失重，而在 135°C-184°C 的温度范围内样品的重量基本上没有损失。结合图 1 和图 2 的结果表明，样品的 DSC 曲线中的在 135°C-184°C 的吸热峰为样品熔融吸热造成的吸热峰，在 255°C 和 270°C 附近的吸热峰由于伴随着样品的快速失重，说明样品在此温度下分解，因此，该吸热峰为样品分解造成的吸热峰。这说明实施例 1 得到的主体材料在 135°C-184°C 的较宽的温度范围内可以实现稳定的熔融状态，该熔融温度大大低于其自身的分解温度，可以在该较宽的温度范围内对粒料进行热塑加工。如表 2 所示，由实施例 1 的水溶性可生物降解材料熔融、发泡成型的发

泡制品的发泡倍率、压缩强度和压缩回弹率非常优异。这进一步说明本发明提供的材料完全不同于含有聚乙烯醇、淀粉和增塑剂的简单混合物，是一种全新的热塑性材料，该材料的熔融温度大大低于其本身的分解温度，也远低于其中的有聚乙烯醇、淀粉中任何一个的分解温度。

实施例 14

该实施例用于说明由本发明的水溶性可生物降解材料的性质。

图 3 和图 4 分别给出了实施例 1 中所使用的原淀粉和实施例 1 制得的水溶性可生物降解材料的主体材料 Z1 的横截面扫描电子显微照片，放大倍数均为 2000 倍。该扫描电子显微照片采用型号为 JSM5600LV 的扫描电子显微镜（日本电子株式会社）得到。

在图 3 中可以清晰地看到淀粉颗粒为球形颗粒，而在图 4 中已经看不到淀粉颗粒的存在。这说明在实施例 1 制备所述粒料的过程中，在双螺杆挤出机的双螺杆的剪切作用下，淀粉颗粒被充分细化，而且淀粉与其它组分之间不仅仅是发生了简单的物理混合，而是形成了一种单一的均匀的产物。这进一步说明本发明提供的水溶性可生物降解材料中所含的主体材料完全不同于含有聚乙烯醇、淀粉和增塑剂的简单混合物，是一种全新的材料。

此外，表 2 中的数据表明，本发明提供的由实施例 1 的水溶性可生物降解材料熔融、发泡成型的发泡制品的发泡倍率、压缩强度和压缩回弹率非常优异，优于由所述材料中的任意单一组分制成的制品。这也说明本发明提供的水溶性可生物降解材料中所含的主体材料是一种完全不同于现有简单混合物的全新的反应产物。

权利要求书

1、一种水溶性可生物降解材料，该材料含有主体材料和发泡剂，其特征在于，该主体材料为一种混合物经熔融而形成的产物，所述混合物含有淀粉、多元醇和含水的聚乙烯醇，所述聚乙烯醇为亲水性聚乙烯醇。

2、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述主体材料的熔融温度为 130-190℃，分解温度为 250-400℃。

3、根据权利要求 1 所述的材料，其中，以混合物的总重量为基准，所述混合物中含水的聚乙烯醇的含量为 10-60 重量%，淀粉的含量为 10-85 重量%，多元醇的含量为 5-40 重量%。

4、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述含水的聚乙烯醇通过将聚乙烯醇与水接触而得到，接触的条件及聚乙烯醇和水的用量足以使所述含水的聚乙烯醇中聚乙烯醇与水的重量比为 0.75-10。

5、根据权利要求 4 所述的材料，其中，聚乙烯醇和水的用量重量比为 0.5-5。

6、根据权利要求 4 所述的材料，其中，所述接触的条件包括所述聚乙烯醇与水在搅拌下接触，接触时间为 30-60 分钟。

7、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述聚乙烯醇的醇解度为 80-95 %；聚乙烯醇的中值聚合度为 500-2000。

8、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述多元醇选自甘油、山梨糖醇和季戊四醇中的一种或几种。

9、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述混合物中还含有有机羧酸，该有机羧酸的碳原子数为 1-20，以所述混合物的总重量为基准，该有机羧酸的含量为 0.5-10 重量%。

10、根据权利要求 1 所述的材料，其中，所述主体材料与所述发泡剂的含量重量比为 10: 1 至 1000: 1；所述发泡剂为水或化学发泡剂。

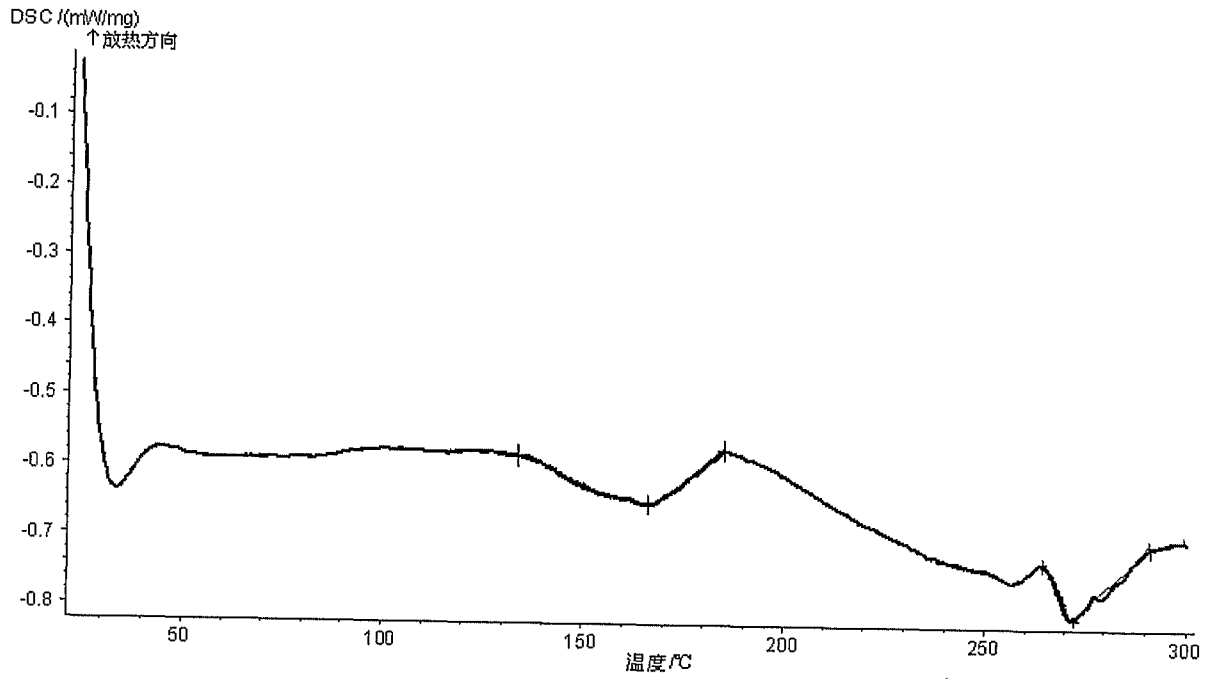


图 1

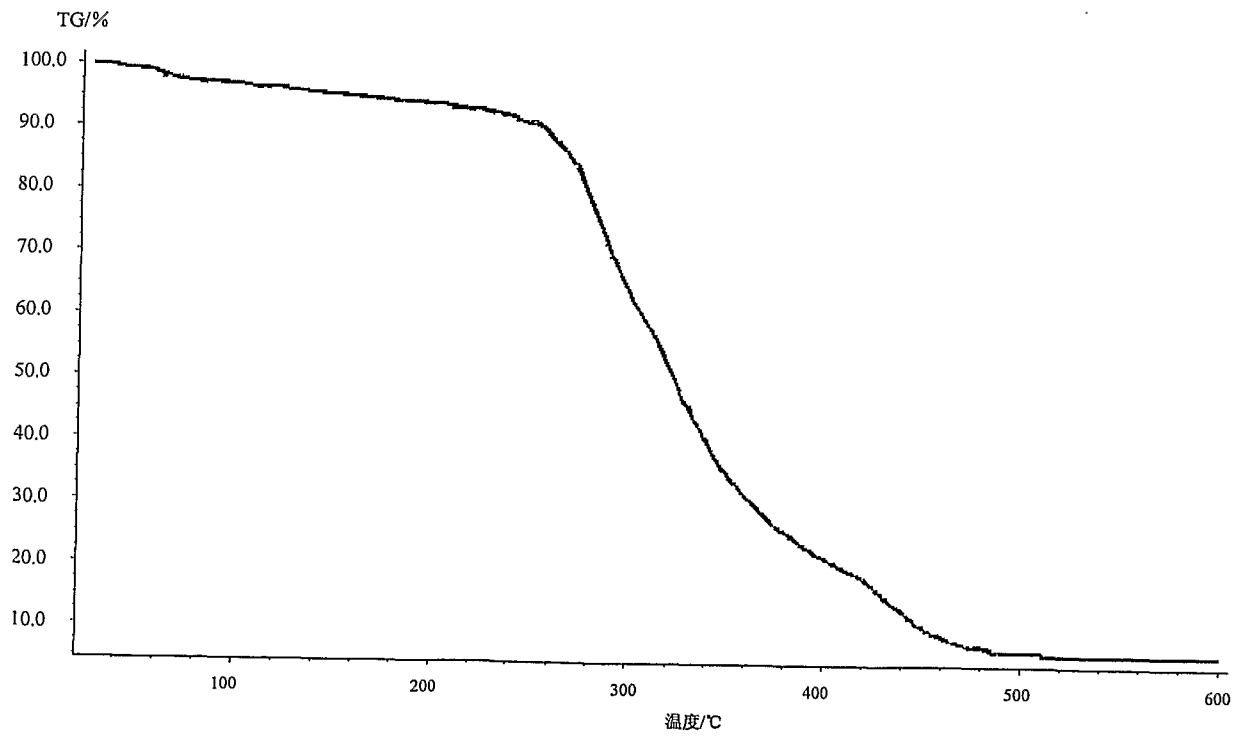


图 2

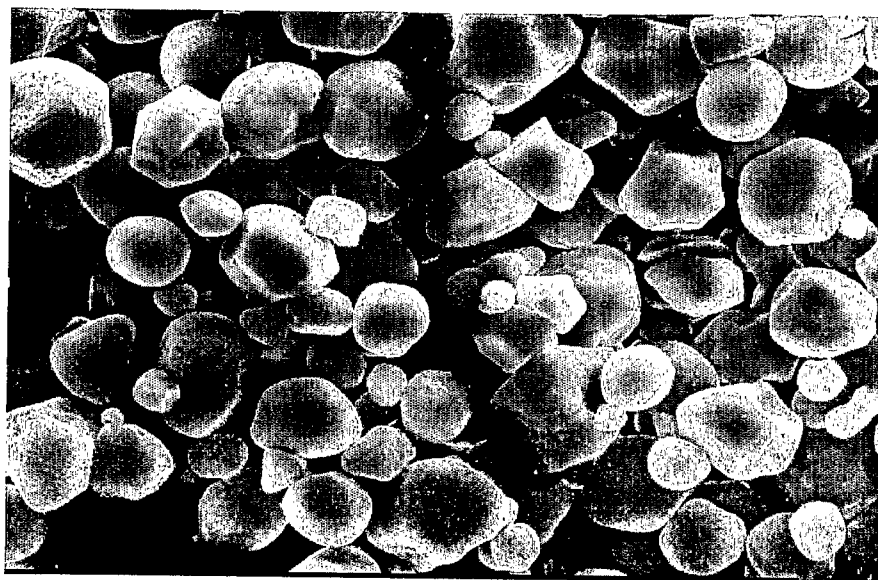


图 3

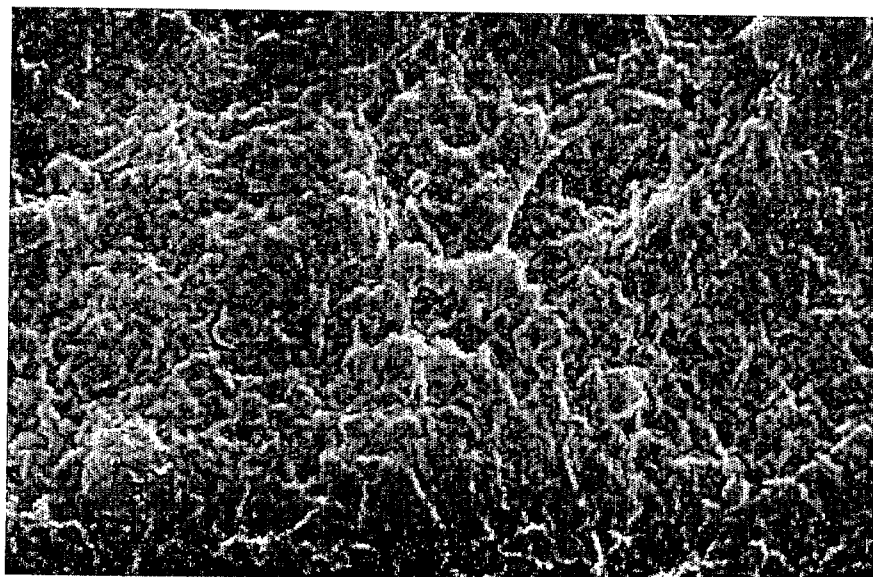


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/002474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08K (2006.01) i

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI water soluble biodegradable degradable starch amylose amylopectin polyol glycerin glycerol glycerine diol triol polyvinyl alcohol PVA carboxylic acid blowing agent foaming agent expanding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1587306A (HU J) 2.Mar 1991 (02.03.2005) see claims and examples	1-10
Y	CN1587306A (HU J) 2.Mar 1991 (02.03.2005) see claims and examples	1-10
A	CN1434071A (CHENGDU XINKELI CHEM SCI & TECHNOLOGY CO) 6.Aug 2003 (06.08.2003) see claims and examples	1-10
Y	CN1104656A (LANZHOU CHEMICOPHYSICS INST CHINESE ACAD) 5.Jul 1995 (05.07.1995) see claims and examples	1-10
Y	CN1066859A (NOVAMONT SPA) 9.Dec 1992 (09.12.1992) see claims and examples	1-10
Y	US3949145A (US SEC OF AGRIC) 6.Apr 1976 (06.04.1976) see claims and examples	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

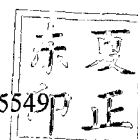
Date of the actual completion of the international search
08.Jan 2007 (08.01.2007)

Date of mailing of the international search report
01 FEB 2007 01 02 2007

Name and mailing address of the ISA/CN
The state Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. (86-10)62085549



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/002474

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 3/12 (2006.01) i
C08L 29/04 (2006.01) i
C08K 13/02 (2006.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/002474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1587306A	02-03-2005	None	
CN1434071 A	06-08-2003	CN1169870C	06-10-2004
CN1104656A	05-07-1995	None	
CN1066859 A	09-12-1992	WO9214782 A1	03-09-1992
		AU1222692A	15-09-1992
		ZA9201196 A	25-11-1992
		FI933662 A	19-08-1993
		NO932948 A	19-08-1993
		EP0575349 A1	29-12-1993
		US5292782A	08-03-1994
		CZ9301712 A3	16-03-1994
		BRPI9205651A	07-06-1994
		TW226027 A	01-07-1994
		JP6507924T T	08-09-1994
		IT1245408 B	20-09-1994
		HU68412 A	28-06-1995
		AU664168B B	09-11-1995
		IL101017A	18-06-1996
		RU2086580C1	10-08-1997
		EP0575349 B1	17-06-1998
		DE69225962E E	23-07-1998
		ES2117044T T3	01-08-1998
		CZ284842B6	17-03-1999
		NO308416B B1	11-09-2000
		KR100219255B B1	01-09-1999
		HU219571 B	28-05-2001
		FI110114B B1	29-11-2002
		EP0575349 B2	27-08-2003
		CN1043777CC 19990623	23-06-1999
US3949145 A	06-04-1976	None	

A. 主题的分类
参见附加页
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)
C08L C08K (2006.01) i

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))
WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI water soluble biodegradable degradable starch amylose amylopectin polyol glycerin glycerol glycerine diol triol polyvinyl alcohol PVA carboxylic acid blowing agent foaming agent expanding 发泡剂 起泡剂 水溶性 降解 生物降解 淀粉 直链淀粉 支链淀粉 多元醇 甘醇 二醇 三醇 聚乙烯醇 乙烯醇 羧酸

C. 相关文件


类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1587306A (胡靖) 2.3 月 1991 (02.03.2005) 权利要求及实施例	1-10
Y	CN1587306A (胡靖) 2.3 月 1991 (02.03.2005) 权利要求及实施例	1-10
A	CN1434071A (成都新柯力化工科技有限公司) 6.8 月 2003 (06.08.2003) 权利要求及实施例	1-10
Y	CN1104656A (中国科学院兰州化学物理研究所) 5.7 月 1995 (05.07.1995) 权利要求及实施例	1-10
Y	CN1066859A (诺瓦蒙特股份公司) 9.12 月 1992 (09.12.1992) 权利要求及实施例	1-10
Y	US3949145A (US SEC OF AGRIC) 6.4 月 1976 (06.04.1976) 权利要求及实施例	1-10

其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:
 “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件
 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
 “&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期: 08.1 月 2007 (08.01.2007) 国际检索报告邮寄日期: 01. 2月 2007 (01. 02. 2007)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员

 电话号码: (86-10)62085549

主题的分类

C08L 3/12 (2006.01) i
C08L 29/04 (2006.01) i
C08K 13/02 (2006.01) i

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/002474

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1587306A	02-03-2005	无	
CN1434071 A	06-08-2003	CN1169870C	06-10-2004
CN1104656A	05-07-1995	无	
CN1066859 A	09-12-1992	WO9214782 A1	03-09-1992
		AU1222692A	15-09-1992
		ZA9201196 A	25-11-1992
		FI933662 A	19-08-1993
		NO932948 A	19-08-1993
		EP0575349 A1	29-12-1993
		US5292782A	08-03-1994
		CZ9301712 A3	16-03-1994
		BRPI9205651A	07-06-1994
		TW226027 A	01-07-1994
		JP6507924T T	08-09-1994
		IT1245408 B	20-09-1994
		HU68412 A	28-06-1995
		AU664168B B	09-11-1995
		IL101017A	18-06-1996
		RU2086580C1	10-08-1997
		EP0575349 B1	17-06-1998
		DE69225962E E	23-07-1998
		ES2117044T T3	01-08-1998
		CZ284842B6	17-03-1999
		NO308416B B1	11-09-2000
		KR100219255B B1	01-09-1999
		HU219571 B	28-05-2001
		FI110114B B1	29-11-2002
		EP0575349 B2	27-08-2003
		CN1043777CC 19990623	23-06-1999
US3949145 A	06-04-1976	无	