



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106459497 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580019895.6

(22)申请日 2015.04.16

(30)优先权数据

2014901399 2014.04.16 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2015/050178 2015.04.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/157823 EN 2015.10.22

(71)申请人 普朗蒂克科技有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

(72)发明人 尼古拉斯·约翰·麦卡弗里

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 李栋修

(51)Int.Cl.

C08L 3/04(2006.01)

C08L 3/06(2006.01)

C08L 3/08(2006.01)

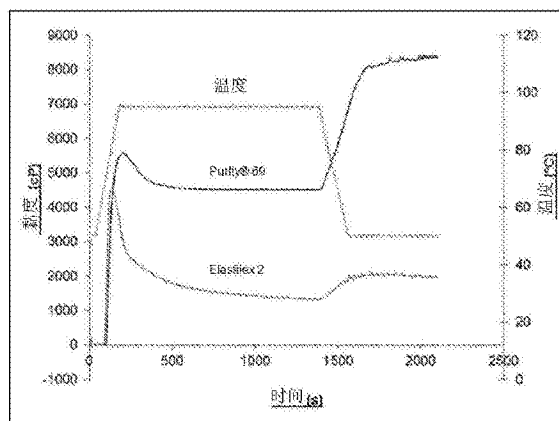
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

淀粉组合物及其用途

(57)摘要

提供一种淀粉组合物,其包含:具有高直链淀粉含量(直链淀粉含量大于50重量%)的至少一种第一淀粉;和直链淀粉含量小于40重量%的至少一种第二淀粉组分,其中,所述第一淀粉和第二淀粉都通过用醚或酯替代羟基而经化学改性,并且其中,所述至少一种第二淀粉组分是交联淀粉。所述组合物可用于各种应用,例如用于热成型物品或作为多层膜中的组分。



1. 一种淀粉组合物,其包含:

a) 至少一种第一淀粉,基于所述第一淀粉的干燥重量,其具有大于或等于50重量%的直链淀粉含量;和

b) 至少一种第二淀粉,基于所述第二淀粉的干燥重量,其具有小于或等于40重量%的直链淀粉含量;

其中,所述至少一种第一淀粉和至少一种第二淀粉都经化学改性,从而以选自醚或酯和其混合物的官能性替代羟基官能性;并且

其中,所述至少一种第二淀粉是交联淀粉。

2. 如权利要求1所述的淀粉组合物,其中,基于所述组合物中的淀粉的总干燥重量,所述至少一种第二淀粉以至少5重量%的量存在。

3. 如权利要求1或2所述的淀粉组合物,其中,基于所述组合物中的淀粉的总干燥重量,所述至少一种第二淀粉以5重量%至50重量%的量存在。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的淀粉组合物,其中,基于非交联淀粉的干燥重量,所述至少一种第二淀粉衍生自以0.001至5重量%的一种或多种交联剂处理的非交联淀粉。

5. 如权利要求4所述的淀粉组合物,其中,所述交联剂选自氧氯化磷、表氯醇、疏水性阳离子环氧化物、硫酸盐、二酸酐和通过与钠或钾的正磷酸盐或三聚磷酸盐反应而制备的磷酸盐衍生物,和它们的组合。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的淀粉组合物,其中,所述化学改性独立地包含羟基烷基C₂₋₆基团,或淀粉与羧酸酐反应的产物。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的淀粉组合物,其中,所述第一淀粉和第二淀粉经化学改性,从而独立地具有0.01至1.5的取代度。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的淀粉组合物,其中,所述第一淀粉或第二淀粉独立地选自小麦淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉、树薯淀粉、碗豆淀粉、燕麦淀粉、竹芋淀粉或稻米淀粉,或它们的混合物。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的淀粉组合物,其中,基于所述第一淀粉的干燥重量,所述第一淀粉是具有大于或等于50重量%的直链淀粉含量的玉米淀粉或木薯淀粉。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的淀粉组合物,其中,基于所述第二淀粉的总重量,所述第二淀粉是具有小于或等于40重量%的直链淀粉含量的玉米淀粉或木薯淀粉。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的淀粉组合物,其中,所述第一淀粉是高直链淀粉的羟丙基化淀粉,且所述第二淀粉是低直链淀粉的羟丙基化淀粉。

12. 如权利要求1至10中任一项所述的淀粉组合物,其中,所述第一淀粉是高直链淀粉的羟丙基化淀粉,且所述第二淀粉是低直链淀粉的乙酰化淀粉。

13. 如权利要求1至12中任一项所述的淀粉组合物,所述淀粉组合物进一步包含一种或多种填料或纳米材料。

14. 如权利要求13所述的淀粉组合物,其中,基于所述淀粉组合物的总干燥重量,填料的量至多20重量%。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的淀粉组合物,所述淀粉组合物进一步包含一种或多种脂肪酸或其盐。

16. 如权利要求15所述的淀粉组合物,基于所述淀粉组合物的总干燥重量,所述淀粉组

合物包含0.1至5重量%的C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐。

17. 如权利要求1至16中任一项所述的淀粉组合物,所述淀粉组合物进一步包含聚乙烯醇。

18. 如权利要求1至17中任一项所述的淀粉组合物,所述淀粉组合物进一步包含水。

19. 如权利要求1至18中任一项所述的淀粉组合物,其中,与包含所述至少一种第一淀粉且缺乏所述第二淀粉的膜相比,包含所述淀粉组合物的膜的氧渗透系数和/或水蒸气渗透系数减少。

20. 一种热成型物品,所述热成型物品包含如权利要求1至19中任一项所述的淀粉组合物。

21. 一种多层膜,所述多层膜包含如权利要求1至19中任一项所述的淀粉组合物。

22. 如权利要求21所述的多层膜,所述多层膜包含:

(a) 至少一个包含如权利要求1至19中任一项所述的淀粉组合物的层;和

(b) 至少一个其它层;

其中,所述至少一个其它层具有在38℃和90%相对湿度时测量的小于1 g·mm/m²·24hr·atm的水蒸气渗透系数。

23. 如权利要求21或22所述的多层膜,其中,所述其它层包含聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、纤维素、耐水性蛋白质层,和它们的混合物。

24. 权利要求21至23中任一项所述的多层膜的用途,其用于包装,优选用于包装食品。

淀粉组合物及其用途

技术领域

[0001] 提供淀粉组合物,其包含至少一种交联淀粉。所述组合物在包装应用中发现特别用途,即使非专用。

背景技术

[0002] 近年,研究已集中于淀粉作为工业原料的用途,这可降低对于非再生性资源的依赖性。已认知淀粉由两种组份组成,线性的直链淀粉组分和分支的支链淀粉组分。来自不同来源(例如,马铃薯、玉米、木薯(tapioca)和稻米)的淀粉特征在于直链淀粉与支链淀粉组分不同相对比例,这影响诸如糊化、吸水性和熔融黏度等物化性质。[使用调幅式示差扫描量热法决定不同淀粉中的直链淀粉含量(Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning Calorimetry), Moorthy, S.N. 等人, Starch, 58 (2006) 209-214]。已开发数种方法来生产在直链淀粉或支链淀粉方面高的淀粉,包括物理分离手段、传统植物育种,和植物的基因工程改性,从而主要生产一种淀粉。

[0003] 一般而言,包含淀粉的产品的物理性质在直链淀粉含量高时会改善。但是,高直链淀粉的淀粉比‘天然’的低直链淀粉的淀粉(有时称为商品淀粉)更昂贵,通常导致价格与性能间的折中。

[0004] 天然淀粉也可经由化学、生化和/或物理手段改性,从而产生某些性质。例如,诸如醚化或酯化等化学改性方法使淀粉延迟回生且有效地使淀粉塑化,使其行为如同热塑性物般。

[0005] 虽然这些特别的改性淀粉的功效已被认知,但它们的成本会抑制自它们制成的产品的商业接受性。再者,例如以一定比例的商品低直链淀粉的淀粉替代高直链淀粉的淀粉,尽管提供整体上较低成本的淀粉组合物,但也可能不利地影响物理性质。

[0006] 因此,存在提供具有所需物理性质且使用廉价可再生材料的淀粉组合物的需求。

发明内容

[0007] 提供一种淀粉组合物,其包含:

[0008] a) 至少一种第一淀粉,基于所述第一淀粉的干燥重量,其具有大于或等于50重量%的直链淀粉含量;和

[0009] b) 至少一种第二淀粉,基于所述第二淀粉的干燥重量,其具有小于或等于40重量%的直链淀粉含量;

[0010] 其中,所述至少一种第一淀粉和至少一种第二淀粉都经化学改性,从而以选自醚或酯和它们的混合物的官能性替代羟基官能性;和

[0011] 其中,所述至少一种第二淀粉是交联淀粉。

[0012] 基于组合物中的淀粉的总干燥重量,所述至少一种第二淀粉可以以至少5重量%的量存在。基于组合物中的淀粉的总干燥重量,所述至少一种第二淀粉可以以至少10重

量%，或至少15重量%，或至少20重量%或至少25重量%，或至少30重量%，或至少35重量%，或至少40重量%，或至少45重量%，或至少50重量%的量存在。

[0013] 基于所述第二淀粉的干燥重量，所述至少一种第二淀粉可以衍生自以0.001至5重量%，或0.001至2重量%，或0.001至1重量%，或0.001至0.5重量%的一种或多种交联剂处理的淀粉。交联剂可为本领域已知使淀粉产生交联的多官能性试剂。例示但非限制性的交联剂包括氧氯化磷、表氯醇、疏水性阳离子环氧化物、硫酸盐、二酸酐（例如己二酸酐），和通过与钠或钾的正磷酸盐或三聚磷酸盐反应而制备的磷酸盐衍生物，和它们的组合。

[0014] 所述第一和第二淀粉二者的例示但非限制性例子是小麦淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉、树薯（cassava）淀粉、豌豆淀粉、燕麦淀粉、竹芋淀粉、大麦淀粉，或稻米淀粉，和它们的混合物。

[0015] 所述至少一种第一淀粉是高直链淀粉的淀粉，即，基于第一淀粉的干燥重量，其含有至少50重量%的直链淀粉。基于所述第一淀粉的干燥重量，可用于此处的适合的高直链淀粉的淀粉是具有至少50重量%，或至少55重量%，或至少60重量%，或至少65重量%，或至少70重量%，或至少80重量%，或至少90重量%的直链淀粉含量的任何淀粉。虽然高直链淀粉的玉米淀粉是适合的，但也可使用的其它淀粉包括衍生自产生或可使其产生高直链淀粉含量的淀粉的任何植物物种的淀粉，所述植物物种例如，木薯、豌豆、小麦，和稻米。另外，高直链淀粉的淀粉可通过隔离（separation）或分离（isolation）（例如使天然淀粉材料分级），或通过使分离出的直链淀粉与天然淀粉共混而获得。

[0016] 基于所述至少一种第一淀粉的干燥重量，所述至少一种第一淀粉可为具有大于或等于50重量%的直链淀粉含量的玉米淀粉或木薯淀粉。

[0017] 所述至少一种第二淀粉是低直链淀粉的淀粉，即，基于所述第二淀粉的干燥重量，其含有小于或等于40重量%的直链淀粉，或小于或等于35重量%的直链淀粉，或小于或等于30重量%的直链淀粉，或小于或等于25重量%的直链淀粉，或小于或等于20重量%的直链淀粉。虽然低直链淀粉的玉米淀粉或低直链淀粉的木薯淀粉是适合的，但也可使用的其它淀粉包括衍生自产生或可使其产生低直链淀粉含量的淀粉的任何植物物种的淀粉，所述植物物种例如，豌豆、大麦、马铃薯、小麦，和稻米。另外，低直链淀粉的淀粉可通过分离或隔离（例如使天然淀粉材料分级），或通过使分离出的直链淀粉与天然淀粉共混而获得。

[0018] 基于所述第二淀粉的干燥重量，所述至少一种第二淀粉可为具有小于或等于40重量%的直链淀粉含量的玉米淀粉或木薯淀粉。

[0019] 高和低直链淀粉的淀粉二者皆可经化学改性至相同或不同程度。化学改性，其意指淀粉可通过本领域已知的典型方法衍生化或改性，例如，酯化或醚化。经化学改性的淀粉可包括酯（例如乙酸酯）和二羧酸类/酐类的半酯，特别是烯基琥珀酸类/酸酐类和醚类，诸如，羟基乙基和羟基丙基淀粉。淀粉的这些和其它传统改性描述于诸如“Starch: Chemistry and Technology”，第二版，由Roy L. Whistler等人编辑，第X章；M.W. Rutenberg等人的Starch Derivatives: Production and Uses, Academic Press, Inc., 1984的文献中。

[0020] 特别有利的高和低直链淀粉的淀粉的一种改性是以环氧烷（特别是含有2至6个，或2至4个碳原子的环氧烷）醚化。环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷是可用于醚化起始淀粉材料的例示化合物，且特别优选环氧丙烷。可依所需性质和经济性而使用不同量的此类化合物。第一和第二淀粉的化学改性可独立地包含羟基烷基C₂₋₆基团，或第一或第二淀粉与羧酸

的酸酐的反应的产物。

[0021] 特别有利的高和低直链淀粉的淀粉的另一改性是乙酰化以形成乙酸淀粉。可依所需性质和经济性使用不同程度的乙酰化。

[0022] 第一和第二淀粉的化学改性可独立地包含羟基烷基C₂₋₆基团,或第一或第二淀粉与羧酸的酸酐反应而形成酯的产物。

[0023] 所述第一淀粉和所述第二淀粉可以用羟基烷基C₂₋₆基团改性。所述第一淀粉可以用羟基烷基C₂₋₆基团改性,且所述第二淀粉可通过乙酰化改性而形成,例如乙酸淀粉。

[0024] 所述第一和第二淀粉可经化学改性从而独立地具有0.05至3.0的取代度。取代度定义了每一脱水葡萄糖单元的平均取代基数量。因此,通过定义,淀粉的最大可能取代度是3.0。

[0025] 此处揭露的淀粉组合物呈现不同优点。虽然组合物含有一定比例的低直链淀粉的淀粉,但是相对于由仅包含高直链淀粉的淀粉的组合物制备的物品,可以维持由所述组合物制备的物品的物理性质。据预期交联会造成更硬更具刚性的材料,其较不坚韧且会具有较高断裂倾向。但是,此未发现是此情况。虽不希望受理论约束,但考虑到引入交联淀粉在淀粉基质内产生‘橡胶增韧’相,改善物理性质,例如,经由避免破裂延伸改善冲击强度。因此,可以制备较低成本的淀粉组合物,其中,一定比例的高直链淀粉的淀粉被经交联的低直链淀粉的淀粉替代。

[0026] 淀粉组合物可进一步包含一种或多种填料或纳米材料。它们可存在于第一或第二淀粉的一或二者中,或可在配制淀粉组合物期间添加。纳米材料会在淀粉纳米复合材料中剥落。例示的纳米材料包括黏土、碳纳米管、纤维素纳米须,和甲壳素须。例示的黏土包括蒙脱土、膨润土、贝德石 (beidelite)、云母、锂蒙脱石 (hectorite)、皂石、绿脱石、锌蒙脱石、蛭石、伊利石、麦羟硅钠石 (magadite)、水羟硅钠石 (kenyaite)、硅镁石、铬膨润土,或它们的混合物。纳米材料或填料可被改性。纳米材料或填料可经疏水性改性。纳米材料可为经改性的黏土,特别是‘经疏水性改性的层状硅酸盐黏土’。

[0027] ‘经疏水性改性的层状硅酸盐黏土’或‘疏水性黏土’可为通过与包含长链烷基基团(例如,长链烷基铵离子,例如,单-或二-C₁₂-C₂₂烷基铵离子)的表面活性剂交换而改性的黏土。优选诸如羟基或羧基等的极性取代基未附接至长链烷基。适合黏土的例子包含来自 Southern Clay Products Inc.的CLOISITE® 20A或CLOISITE® 25A。

[0028] 基于淀粉组合物的总干燥重量为基准,填料或纳米材料可以以至多20重量%,或至多10重量%,或至多5重量%,或至多3重量%的量存在。

[0029] 淀粉组合物可进一步包含一种或多种脂肪酸或脂肪酸盐。它们可存在于第一或第二淀粉的一或二者中,或可在淀粉组合物配制期间添加。例示但非限制性的脂肪酸包括C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐。基于淀粉组合物的总干燥重量,脂肪酸或脂肪酸盐可以0.1至5重量%存在于淀粉组合物中。若将填料用于淀粉组合物中,则优选脂肪酸或脂肪酸盐于某些情况不存在。

[0030] 淀粉组合物可进一步包含聚合物。此聚合物可为水溶性聚合物。此聚合物可存在于第一或第二淀粉的一或二者中,或可在淀粉组合物配制期间添加。基于淀粉组合物的总干燥重量,淀粉组合物可包含至多20重量%的聚合物,或4至12重量%的聚合物。聚乙烯醇是有关于此的例示但非限制性的聚合物。

[0031] 淀粉组合物可进一步包含一种或多种增塑剂。增塑剂可为水或一种或多种多元醇。基于淀粉组合物的总重量,增塑剂可以以至多20重量%的量存在。

[0032] 淀粉组合物也可包含前述特征的任何组合。

[0033] 也提供一种热成型物品,其包含依据前述实施方式中任一者所述的淀粉组合物。例示的热成型物品可包括托盘、容器或盖。

[0034] 也提供一种注射成型产物,其包含依据前述实施方式中任一者所述的淀粉组合物。

[0035] 也提供一种多层膜,其包含依据前述实施方式中任一者的淀粉组合物。

[0036] 多层膜可包含:

[0037] (a) 至少一个包含依据前述实施方式的任一者所述的淀粉组合物层;和

[0038] (b) 至少一个其它层。

[0039] 所述至少一个其它层可具有于38℃和90%相对湿度时测量的小于 $1\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ hr}\cdot\text{atm}$ 的水蒸气渗透系数。

[0040] 至少一个包含淀粉组合物的层也可包含至多50重量%的天然未改性淀粉。

[0041] 也提供依据前述实施方式中任一者所述的多层膜的用途,其用于包装,优选用于包装食物。

[0042] 也提供一种制造物品,其包含依据前述实施方式中任一者所述的多层膜。例示的制造物品包括食物包装,诸如,容器、盖、袋、拉伸包覆物和膜。

[0043] 在整个说明书中,术语“包含”或“包括”或其文法上的变型的使用需被用以明确说明所述的特征、成份、步骤,或组分的存在,但并不排除未被明确提及的一或多个其它特征、成份、步骤、组分,或基团的存在或添加。

[0044] 为了简要,本文仅明确揭露某些范围。但是,从任何下限的范围可与任何上限组合以描述未被明确描述的范围,且从任何下限的范围可与任何其它下限组合以描述未被明确描述的范围,以相同方式,从任何上限的范围可与任何其它上限组合描述未被明确描述的范围。

附图说明

[0045] 图式简要说明

[0046] 图1例示交联淀粉和非交联淀粉的黏度数据。

具体实施方式

[0047] 现将参考具体实施方式和实例方便地描述本揭露。这些实施方式和实例仅是例示说明,且不应解释为限制本揭露范围。会了解对本领域技术人员明显的对于所揭露的改变在此揭露的范围。相似地,本揭露能够在未于此揭露中明确描述的领域发现应用,且某些应用未被明确描述的事实不应被认为是对此揭露的整体应用性的限制。

[0048] 高直链淀粉的淀粉

[0049] 高直链淀粉的淀粉组分可为经羟丙基化的高直链淀粉的淀粉。其它取代基可为羟乙基或羟丁基,以形成羟基醚取代,或诸如马来酸酐、邻苯二甲酸酐或辛烯基琥珀酸酐等酸酐可用以生产酯衍生物。取代度(在葡萄糖单元中被取代的羟基基团的平均数量)可为0.01

至2.0,或可为0.01至1.5,或可为0.02至1.5,或可为0.02至1.0,或可为0.05至1.5。优选的高直链淀粉的淀粉是高直链淀粉的玉米淀粉。另一优选的高直链淀粉的淀粉是高直链淀粉的木薯淀粉。优选的经改性的高直链淀粉的淀粉组分是经羟丙基化的高直链淀粉的淀粉。例如,由National Starch and Chemical Company上市的ECOFILM®,或由Penford上市的Gelose®A939。

[0050] 低直链淀粉的淀粉

[0051] 低直链淀粉的淀粉可为任何可购得的淀粉。此可衍生自,例如,小麦、玉米、木薯、马铃薯、稻米、燕麦、竹芋和碗豆来源。优选的低直链淀粉的淀粉是经羟丙基化的低直链淀粉的淀粉。其它取代基可为羟乙基或羟丁基,以形成羟基醚取代,或诸如马来酸酐、邻苯二甲酸酐或辛烯基琥珀酸酐等酸酐可用以生产酯衍生物。另一优选的低直链淀粉的淀粉是乙酰化淀粉。取代度(在葡萄糖单元中被取代的羟基基团的平均数量)可为0.01至2.0,或可为0.01至1.5,或可为0.02至1.5,或可为0.02至1.0,或可为0.05至1.5。

[0052] 淀粉上的羟基基团能与多官能性试剂反应,产生交联淀粉。交联是以低水平的试剂实现。基于低直链淀粉的淀粉的干燥重量,将低直链淀粉的淀粉交联,并且其可衍生自以0.001至5重量%,或0.001至2重量%,或0.001至1重量%,或0.001至0.5重量%的一种或多种交联剂处理的淀粉。基于低直链淀粉的淀粉的干燥重量,低直链淀粉的淀粉可以以0.002至0.1重量%的一种或多种交联剂处理。基于低直链淀粉的淀粉的干燥重量,低直链淀粉的淀粉可以以0.005至0.05重量%的一种或多种交联剂处理。例示但非限制性的交联剂包括氧氯化磷、表氯醇、疏水性阳离子环氧化物、硫酸盐、二酸酐,和通过与钠或钾的正磷酸盐或三聚磷酸盐反应而制备的磷酸盐衍生物,和它们的组合。

[0053] 淀粉的黏度的测量可提供交联功效的有用洞悉,且可提供用以产生所需功效所需交联量的指引。一个此类技术使用快速黏度分析器(Rapid Visco Analyser(RVA)),其根据温度和时间测量黏度。此方法使用相对较长时间,期间,淀粉被曝露于于低/中剪切下的高温(95℃)。交联淀粉于测试期间易增加黏度,而非交联淀粉易分解,造成黏度降低。

[0054] 用于实例中的National 7淀粉是非交联的低直链淀粉的淀粉,且于95℃随着时间的黏度测量显示黏度降低,表明淀粉分解。相反地,National Frigex®,其是经交联的低直链淀粉的淀粉,也用于实例中,当曝露于高温/时间分布时显示高得多的黏度。

[0055] 在一个优选实施方式中,第一淀粉是高直链淀粉的羟丙基化淀粉,且第二淀粉是低直链淀粉的羟丙基化淀粉。低直链淀粉的淀粉是经交联的。

[0056] 在另一优选实施方式中,第一淀粉是高直链淀粉的羟丙基化淀粉,且第二淀粉是低直链淀粉的乙酰化淀粉。低直链淀粉的乙酰化淀粉是经交联的。

[0057] 聚合物

[0058] 淀粉组合物的聚合物组分当存在时可与淀粉兼容,可为水溶性,可为生物降解性的,且可具有与淀粉加工温度兼容的低熔点。例示但非限制性的聚合物可选自由聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇,或它们的混合物所成的组。基于淀粉组合物的干燥重量,优选的浓度范围是4至12重量%,更优选是8%-12重量%。

[0059] 增塑剂

[0060] 一系列的增塑剂和保湿剂可用于添加至淀粉,从而助于加工和控制与稳定机械性质。所需的增塑剂含量主要是取决于在加工和其后吹制或拉伸工序期间所需的加工行为,

以及最终产物的所需机械性质。

[0061] 增塑剂可为水,和/或一种或多种多元醇,例如,丙三醇、麦芽糖醇、甘露糖醇、赤藻糖醇和木糖醇,虽然也可使用乙二醇和二乙二醇。水是优选的增塑剂。

[0062] 水和/或多元醇的含量可为淀粉组合物的至多20重量%,其取决于特别应用。

[0063] 其它增塑剂或保湿剂

[0064] 增塑剂可为聚乙二醇、聚环氧乙烷、环氧化亚麻籽油、环氧化大豆油、柠檬酸三丁酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯、乙酰基三乙基柠檬酸酯中的一种或多种。这些增塑剂可以替换地或除上述多元醇或水外另外被使用。

[0065] 可将保湿剂添加至淀粉组合物,所述保湿剂例如角叉菜胶、黄原胶、阿拉伯胶、瓜耳胶、明胶、糖、葡萄糖、角叉菜胶、明胶、黄原胶、阿拉伯胶、瓜耳胶,和三乙酸甘油酯中的一种或多种。

[0066] 脂肪酸和/或脂肪酸盐

[0067] 脂肪酸和/或脂肪酸盐可存在于淀粉组合物。基于淀粉组合物的总干燥重量,淀粉组合物可包含0.1至5重量%的C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐。基于淀粉组合物的总干燥重量,脂肪酸和/或脂肪酸盐组分可以以0.6至1重量%的浓度存在。硬脂酸是特别优选的组分。也可使用硬脂酸的钠和钾盐。成本可为选择此组分时的因素,但月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸,和二十二烷酸都是适合的。

[0068] 阻隔性质

[0069] 相对于缺乏低直链淀粉的交联淀粉的淀粉组合物,由本文揭露的淀粉组合物形成的膜会展现改善的气体 and 水分阻隔性质。例如,包含本文揭露的淀粉组合物的膜的氧穿透率可小于包含高直链淀粉的非交联淀粉(第一淀粉)且缺乏低直链淀粉的交联淀粉(第二淀粉)的膜。水蒸气穿透率可被相似地改善。

[0070] 相对于包含低直链淀粉的交联淀粉的组合物,由包含高直链淀粉的非交联淀粉(第一淀粉)和低直链淀粉的非交联淀粉的淀粉组合物形成的膜会展现较差的气体 and 水分阻隔性质。例如,包含高直链淀粉的非交联淀粉(第一淀粉)和低直链淀粉的非交联淀粉的膜的水蒸气穿透率可大于包含高直链淀粉的非交联淀粉(第一淀粉)和低直链淀粉的交联淀粉(第二淀粉)的膜,或可大于包含高直链淀粉的非交联淀粉(第一淀粉)且缺乏低直链淀粉的交联淀粉(第二淀粉)的膜。氧穿透率也会受负面影响。

[0071] 应用

[0072] 淀粉组合物可用于各种应用。例如,淀粉组合物可使用本领域已知的方法热成型为物品。例示的热成型物品可包括托盘、容器,或盖。淀粉组合物也可作为包括例如,阻隔托盘等多层膜中的组分,以延长易腐坏食物(包括肉品、家禽、鱼、意大利面、菜肴、制备的肉品和奶酪)的储存期。淀粉组合物也可用于需要控制气体穿透的气调包装(MAP)。

[0073] 多层膜

[0074] 淀粉组合物可用于制造多层膜,所述多层膜包含:

[0075] (a) 至少一个包含根据先前所述实施方式中任一者所述的淀粉组合物的层;和

[0076] (b) 至少一个其它层。

[0077] 此多层膜可包含:

[0078] a) 至少一个层,其包含:

[0079] i.至少一种第一淀粉,基于第一淀粉的干燥重量,其具有大于或等于50重量%的直链淀粉含量;和

[0080] ii.至少一种第二淀粉,基于第二淀粉的干燥重量,其具有小于或等于40重量%的直链淀粉含量;

[0081] 其中,至少一种第一淀粉和至少一种第二淀粉都经化学改性,从而以选自醚或酯和它们的混合物的官能性取代羟基官能性;且

[0082] 其中,至少一种第二淀粉是交联淀粉;和

[0083] b)至少一个其它层。

[0084] 所述至少一个其它层可具有在38℃和90%相对湿度测量的小于 $1\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 的水蒸气渗透系数。

[0085] 所述至少一个包含淀粉组合物的层的总厚度可大于多层膜总厚度的20%。所述至少一种第一淀粉和至少一种第二淀粉可具有小于1.5的取代度。

[0086] 所述至少一个其它层的水蒸气渗透系数可为在38℃和90%相对湿度测量小于 $0.5\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$,或在38℃和90%相对湿度测量小于 $0.2\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 。

[0087] 所述至少一个包含淀粉组合物的层的总厚度可大于多层膜总厚度的30%,或大于多层膜厚度的40%,或大于多层膜总厚度的50%。所述至少一个包含淀粉组合物的层的总厚度可大于多层膜总厚度的60%。

[0088] 多层膜可具有低的氧渗透系数(OPC)。多层膜具有在50%相对湿度(RH)时小于 $0.6\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。多层膜可具有在50%RH时小于 $0.3\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC,或在50%RH时小于 $0.2\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。多层膜可具有在50%RH时小于 $0.1\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC,或多层膜可具有在50%RH时小于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。

[0089] 多层膜可具有在75%相对湿度(RH)时小于 $1.2\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。多层膜可具有在75%RH时小于 $0.6\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC,或在75%RH时小于 $0.2\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。多层膜可具有在75%RH时小于 $0.1\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC,或多层膜可具有在75%RH时小于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 的OPC。

[0090] OPC可在50%RH时维持低于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 持续一段延长时间。OPC可在50%RH时维持于低于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 持续至少10天,或OPC可在50%RH时维持于低于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 持续20天,或OPC可在50%RH时维持于低于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 持续30天。OPC可在50%RH时维持于低于 $0.05\text{ cm}^3\text{ mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 持续30天。

[0091] 因此,多层膜在延长时期在氧阻隔性质方面具有增强性能。达到平衡水分含量的时间可使用受控制的水蒸气穿透率的其它层而延长。由于其它层材料内的%相对湿度/%水分含量梯度,淀粉层内的平衡%水分含量可较低。

[0092] 在气体阻隔性能的此长寿命对于延长包装的易腐坏食物的保存期是明显地为所需的。

[0093] 有利地,从可再生观点出发,多层膜可含有高比例的生物降解性淀粉。

[0094] 多层膜和此多层膜内每一层的厚度可依最终使用应用的确切性质而改变。

[0095] 多层膜的总厚度可为10与1000微米之间。多层膜的总厚度可为10与100微米之间,或20与80微米之间。多层膜的总厚度可为100与1000微米之间,或200与800微米之间。

[0096] 所述至少一个包含淀粉组合物的层的总厚度可为5与600微米之间。所述至少一个

包含淀粉组合物的层的总厚度可为5与50微米之间,或10与40微米之间。所述至少一个包含淀粉组合物的层的总厚度可为100与600微米之间,或150与450微米之间。

[0097] 所述至少一个其它层的总厚度可为5与400微米之间。所述至少一个其它层的总厚度可为5与25微米之间,或10与20微米之间。所述至少一个其它层的总厚度可为30与400微米之间,或30与300微米之间。

[0098] 所述至少一个包含淀粉组合物的层可具有100与600微米间的总厚度,且所述至少一个其它层可具有10与400微米之间的总厚度。所述至少一个包含淀粉组合物的层可具有100与400微米之间的总厚度,且所述至少其它层可具有40与250微米之间的总厚度。

[0099] 所述至少一个包含淀粉组合物的层可具有10与60微米之间的总厚度,且所述至少一个其它层可具有5与40微米之间的总厚度。

[0100] 所述至少一个包含淀粉组合物的层可包含水,优选至多20重量%的水,更优选至多12重量%的水。水可作为增塑剂。

[0101] 所述至少一个包含淀粉组合物的层的水分含量可为在环境%相对湿度下平均水分含量。例如,平衡水分含量范围可为从在低%RH的约4%至在高%RH的多于15%。

[0102] 所述至少一个包含淀粉组合物的层也可包含至多50重量%的天然未改性淀粉。

[0103] 包含淀粉组合物的层和/或其它层可包含着色剂。

[0104] 其它层

[0105] 其它层可选择成赋予完成的多层膜某些物理和美观性质。这些性质可包括,例如,防雾、强度、热封性、颜色,或透明性。其它层可为具有低水蒸气穿透率的层。

[0106] 所述至少一个其它层可包含聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、尼龙、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、纤维素、耐水性蛋白质层、包含二氧化硅的耐水性层,或它们的混合物。其它层的每一层可包含组分的混合物。其它层中的一层或多层可由不同材料的多个层组成。其它层的每一层可包含不同材料。所述层可为溶剂流延或喷溅涂覆。

[0107] 用于制备聚烯烃膜层的适合聚烯烃可选自由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯与丙烯的互聚物(interpolymer),以及乙烯或丙烯与一种或多种C₄-C₁₀ α -烯烃的互聚物、环状烯烃聚合物和共聚物、双轴取向聚丙烯,和它们的混合物所组成的组。

[0108] 适合的聚烯烃可选自乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物。高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯二者皆可使用。

[0109] 适合的线性低密度聚乙烯(LLDPE)可包括乙烯与 α -烯烃(约5至约15重量%)的共聚物。 α -烯烃可包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等,和它们的混合物。LLDPE的密度是在约0.865至约0.925g/cm³的范围内。

[0110] 适合的高密度聚乙烯(HDPE)可包括乙烯均聚物,和乙烯与 α -烯烃(约0.1至约10重量%)的共聚物。适合的 α -烯烃可包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等,和它们的混合物。HDPE的密度优选是约0.940至约0.970g/cm³。

[0111] 适合的环状烯烃聚合物和共聚物可包括降冰片烯或四环十二碳烯(tetracyclododecene)的聚合物,以及降冰片烯或四环十二碳烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物。例子包括环状烯烃聚合物是Topas(Ticona)和Apel(Mitsui)。

[0112] 可有利地使用聚烯烃与其它聚合物的共混物。流延聚丙烯(cPP)或双轴取向聚丙烯(BOPP)可因改善的强度和低WVTR而被选择。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)可因强度和收缩

性而被选择。

[0113] 可以使用诸如接枝聚烯烃等改性聚烯烃。优选的接枝聚烯烃是经马来酸酐接枝的聚烯烃。

[0114] 聚烯烃

[0115] 适合的LLDPE、HDPE和聚丙烯可通过齐格勒(Ziegler)、单位点,或任何其它烯烃聚合催化剂制造。齐格勒催化剂和助催化剂是本领域已知的。茂金属单位点催化剂是含有环戊二烯基(Cp)或Cp衍生配位体的过渡金属化合物。例如,美国专利第4,542,199号教导了茂金属催化剂的制备。含有杂芳香族配位体(例如,硼杂芳基(boraaryl)、吡咯基、氮杂硼啉基(azaboroliny),或喹啉基)的非茂金属单位位置催化剂也是本领域已知的。

[0116] HDPE也可作为多峰。通过“多峰”是意指聚合物包含至少二组分,其一具有相对较低分子量,另一种具有相对较高分子量。多峰聚乙烯可通过使用产生多峰聚合物产物的条件的聚合制造。这可通过使用具有二个或更多个不同催化位点的催化剂系统,或通过使用二阶段或更多阶段聚合工序且于不同阶段具有不同处理条件(例如,不同的温度、压力、聚合介质、氢分压等)而完成。多峰HDPE可通过多阶段乙烯聚合,使用一系列反应器,且于所述反应器的仅一个中添加共聚单体而制造。

[0117] 所述至少一个其它层可包含由一种或多种再生材料衍生的一种或多种材料。聚乙烯或聚丙烯可由一种或多种可再生材料衍生。聚乙烯可自由,例如,甘蔗、甜菜,或小麦粒衍生的乙醇制备。聚对苯二甲酸乙二酯可自生物多元醇衍生。

[0118] 黏合剂

[0119] 所述至少一个其它层可经由使用适合的黏合剂而固定至所述至少一个包含淀粉组合物的层。此可助于使滑动最小化,因此,维持优异的阻隔性能。数种适合的黏合剂对于本领域技术人员是显而易见的。黏合剂可选择成化学键合至所述至少一个包含淀粉组合物的层。有用的黏合剂可包含一种或多种聚氨酯或环氧化物(epoxies)。

[0120] 有利地,使用黏合剂可克服对于用作连结层(tie layer)的改性或接枝的其它层的需求或使此需求达最小。因此,例如,标准膜聚乙烯等级物可成功地作为多层膜中的聚烯烃其它层。这由成本考虑可为所需的。

[0121] 其它适合的黏合剂可包括EVA共聚物、丙烯酸共聚物 and 三元共聚物、离聚物、茂金属衍生的聚乙烯、经马来酸酐改性的聚乙烯、乙烯丙烯酸酯三元共聚物,和乙烯乙酸乙烯酯三元共聚物。

[0122] 本领域技术人员会熟悉适于黏合各种不同型式的塑料的其它黏合层压技术,包括热活化和紫外线活化的系统。例示的黏合剂可包括聚氨酯、环氧化物、尼龙、丙烯酸,和丙烯酸酯。

[0123] 基于聚氨酯的黏合剂可特别地适于使其它层固定至包含淀粉组合物的层。聚氨酯黏合剂可于原位经由一种或多种异氰酸酯与淀粉层反应而制备。经由淀粉的表面羟基官能性与异氰酸酯反应,形成氨基甲酸酯官能性。优选的异氰酸酯是二异氰酸酯。本领域技术人员能自典型上用于聚氨酯合成的广范围选择适合的异氰酸酯。

[0124] 作为选择,聚氨酯黏合剂可包含一种或多种多元醇。包含二异氰酸酯和多元醇的此类二组分系统是本领域中已知。

[0125] 黏合剂可含有或可不含有溶剂。溶剂可基于有机物或水。

[0126] 例示的异氰酸酯包括亚甲基二苯基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。例示的多元醇包括诸如聚乙二醇或聚丙二醇等聚醚多元醇,和诸如基于己二酸酯的多元醇等聚酯多元醇。

[0127] 制备多层膜的方法

[0128] 多层膜可通过各种方法制造。多层膜可通过共挤出、涂覆、挤出涂覆、挤出层压,和其它层压方法制造。此膜也可通过流延或吹制膜方法制造。

[0129] 共挤出趋向使用连结层,并且使用经改性的其它层,诸如,经改性(接枝)的聚烯烃。共挤出一般能达成较薄的整体规格。层压更适于使用黏合剂的较厚多层膜。挤出涂覆可于生产线方法产生经涂覆的产品。挤出涂覆可使用适合的黏合树脂而将远为较薄的聚烯烃或聚酯的聚合物层施用至基材上。

[0130] 在一个实施方式中,提供三层膜,其包含含有淀粉组合物的内层,和二聚烯烃外层。在其它实施方式中,黏合剂层可用于包含淀粉组合物的层与聚烯烃层之间,因此,产生五层膜。

[0131] 在另一实施方式中,淀粉层可挤出涂覆在膜基材(例如,双轴取向的聚丙烯或纸基材)上,然后,可将另一层(例如,聚烯烃或聚酯层)可挤出涂覆于淀粉层上。

[0132] 多层膜的应用

[0133] 本领域技术人员会理解三或五层膜仅是使用淀粉和其它层的许多可能实施方式之一。层的数量和其相对厚度可根据膜的功能或最终用途作调整。

[0134] 另外,可设想包含常用于阻隔膜应用的其它材料的另外的膜层。例示的另外的膜层包括金属化膜和非聚合物膜等。

[0135] 多层膜可具有需要低水蒸气和氧穿透率的许多应用,包括杂货袋、拉伸包覆物、食品包装膜、包装容器、包装盖。

[0136] 实施例

[0137] 如表1中所总结的,三种经化学改性的低直链淀粉的淀粉获自Ingredion Incorporated。各淀粉的直链淀粉含量低于40重量%。

[0138]

表 1: 经改性的低直链淀粉的淀粉						
材料	来源	改性剂	改性水平		交联	交联水平% ³
			% ¹	DS ²		
National 7	木薯	环氧丙烷	3	0.086	无	--
National Frigex®	木薯	环氧丙烷	6	0.175	POCl ₃	0.012
National 1658	玉米	环氧丙烷	8	0.238	POCl ₃	0.008

[0139] ¹改性水平%[0140] ²取代度[0141] ³交联水平%是交联剂相对于干燥淀粉重量的量%

[0142] 这些低直链淀粉的淀粉(第二淀粉)取代在淀粉组合物中具有约70重量%的直链淀粉含量的未经交联的、羟丙基改性的高直链淀粉的淀粉(第一淀粉)的0至50重量%。将各淀粉组合物以聚乙烯醇、硬脂酸和Cloisite 20A热加工,形成片材,然后,在120℃的热成型机中热成型为托盘。基于组合物的总干燥重量,组合物中的第一和第二淀粉的总量是约90重量%。PVA、硬脂酸和Cloisite 20A的量分别是约10重量%、0.5重量%和2重量%。

[0143] 表2总结了制备的组合物。注意具有0%的第二淀粉组分的各组合物是比较组合物。

[0144]

表 2：淀粉组合物			
组合物#	第二淀粉的量，重量%(基于组合物中的淀粉的总干燥重量)	组合物#	第二淀粉的量，重量%(基于组合物中的淀粉的总干燥重量)
1	0%	10	20% National Frigex®
2	5% National 7	11	30% National Frigex®
3	10% National 7	12	40% National Frigex®
4	20% National 7	13	0%
5	30% National 7	14	10% National 1658
6	40% National 7	15	20% National 1658
7	50% National 7	16	30% National 1658
8	0%	17	40% National 1658
9	10% National Frigex®		

[0145] 落下试验步骤

[0146] 将由片材材料制得的热成型托盘装填125克的重量，密封于纸箱中且于23℃和35%RH或50%RH调节48小时。然后，经调节的样品对于经35%湿度调节的托盘是从0.9m高度(等于1.1J冲击能量)落下，且对于经50%湿度调节的托盘是于1.5m(等于1.8J冲击能量)落下。落下试验的结果依据下列定义评估，且如表3中所述那样分级。

[0147] 破裂：由托盘端缘或内侧伸展。

[0148] 碎片:由托盘端缘脱离的片状物。尺寸是缺失部份的最大尺寸,不包括任何相关破裂。

[0149] 孔洞:发生在托盘的中间。尺寸是缺失部份的最大尺寸,不包括任何相关破裂。

[0150] 分离片:自托盘脱离的75%以上的大片状物。

表 3: 落下试验性能分级

[0151]

类别	缺陷			数量
	破裂 尺寸 (mm)	碎片 尺寸(mm)	孔洞 尺寸(mm)	总容许缺陷
0	0	0	0	0
1	≤ 10	≤ 5	0	≤ 2
2	≤ 30	≤ 20	≤ 10	≤ 4
3	≤ 30	≤ 20	≤ 10	≤ 6
4	> 30	> 20	> 10	≤ 4
5	> 30	> 20	> 10	> 4, 或 ≥ 1 分离片

[0152] 由于此试验的严格性质,和热成型托盘内所含的临界缺陷点,约3以下的落下试验分数被认为可被接受。此试验被发展使淀粉组合物有效分级,较不严格的试验不能区分性能的任何改善。表4收集关于由各种组合物制成的托盘的落下试验结果。测试各组合物前,测试仅含有高直链淀粉的淀粉的比较组合物。它们于表4中被称为0%的结果(组合物1、8和13)。此外,含有National 7(非交联淀粉)的组合物也被认为是比较性的。

[0153]

表 4: 落下试验结果				
组合物 #	命名	第二淀粉的量	50% RH 落 下	35% RH 落 下
1	比较	0%	0.03	3.60
2	比较	5% National 7	0.53	3.40
3	比较	10% National 7	0.30	3.70
4	比较	20% National 7	0.23	3.80
5	比较	30% National 7	0.93	4.00
6	比较	40% National 7	0.92	4.30
7	比较	50% National 7	1.50	4.45
8	比较	0%	0.02	1.30
9	本发明	10% National Frigex®	0.03	2.45
10	本发明	20% National Frigex®	0	2.35
11	本发明	30% National Frigex®	0.28	2.65

[0154]

表 4: 落下试验结果				
组合物 #	命名	第二淀粉的量	50% RH 落 下	35% RH 落 下
12	本发明	40% National Frigex®	1.23	3.65
13	比较	0%	0.03	1.78
14	本发明	10% National 1658	0.05	2.3
15	本发明	20% National 1658	0.15	3.1
16	本发明	30% National 1658	0.07	2.85
17	本发明	40% National 1658	0.33	2.8

[0155] 将组合物1至7的结果比较,注意到以未经交联的低直链淀粉的淀粉(National 7)替代组合物1中的高直链淀粉的淀粉造成较差的落下试验性能,特别是在较高替代量时更是如此。

[0156] 相反地,将组合物8至12的结果比较,以经交联的低直链淀粉的淀粉(National Frigex)替代组合物8中高直链淀粉的淀粉的至多30%,甚至至多40%,造成可接受的落下试验性能。

[0157] 将组合物13至17的结果比较,以经交联的低直链淀粉的淀粉(National 1658)替代组合物3中高直链淀粉的淀粉的至多40%,也造成可接受的落下试验性能。

[0158] 另一系列的试验是使用可购得的经乙酰化的低直链淀粉的木薯淀粉进行。这些淀粉的详情于表5中提出。

[0159]

表5: 乙酰化淀粉						
材料	来源	改性	改性水平		交联	交联水平% ³
			% ¹	DS ²		
Elastitex 2	木薯	经乙酰化	1.6-1.9	0.06-0.07	无	—
Purity® 69	木薯	经乙酰化	1.2-1.9	0.045-0.07	POCl ₃	0.0135

[0160] ¹改性水平%[0161] ²取代度[0162] ³交联水平%是交联剂相对于干燥淀粉重量的重量%

[0163] 这些乙酰化淀粉(第二淀粉)替代淀粉组合中具有约70重量%的直链淀粉含量的未经交联的经羟丙基改性的高直链淀粉的淀粉(第一淀粉)的20重量%或40重量%。各淀粉组合以聚乙烯醇、硬脂酸,和Cloisite 20A热加工,形成片材,然后,于120℃的热成型机中热成型为托盘。基于组合物的总干燥重量,组合物中的第一和第二淀粉的总量是约90重量%。PVA、硬脂酸和Cloisite 20A的量分别是约10重量%、0.5重量%和2重量%。

[0164] 约250μm厚的片材样品于热成型机中拉伸至约60μm厚。经拉伸的样品使用Spencer试验机(ASTM D3420)评估冲击强度。

[0165] 测试片材和托盘的冲击性能,且结果收集于表6中。0重量%的项次是使用未经交联的经羟丙基改性的高直链淀粉的淀粉(第一淀粉)的比较例。

表 6: 冲击性能

被替代的高直链淀粉的淀粉的 量(重量%)	冲击力(mN/ μ m)	
	片材	托盘
0	31.2	30.5
20 (Elastitex 2)	23.2	22.5
40 (Elastitex 2)	17.7	17.0
0	28.1	29.9
20 (Purity® 69)	23.5	22.8
40 (Purity® 69)	23.1	19.4

[0166]

[0167] 结果证实以Elastitex 2(未经交联的低直链淀粉的经乙酰化的淀粉), 替代高直链淀粉的淀粉造成冲击性能降低。以Purity®69(经交联的低直链淀粉的经乙酰化的淀粉)替代高直链淀粉的淀粉, 造成较少的冲击强度降低, 特别是在40%替代水平时。这是显著的, 因为经乙酰化的低直链淀粉的木薯淀粉具有比经羟丙基化的高直链淀粉的玉米淀粉低得多的成本。

[0168] 对Elastitex 2和Purity®69淀粉使用快速黏度分析器(Rapid Visco Analyser)分析, 且结果显示于图1。所述分析提供有关于淀粉的膨胀和胶凝化行为的信息。交联淀粉显示于胶凝化前的较高膨胀, 较少的回冷(set back), 和较高最终黏度。

[0169] 也测试淀粉组合物的阻隔性质。表7收集氧穿透率和水蒸气穿透率的结果。OTR使用ASTM F 1927-98测量, 并且WVTR是使用ASTM F 1249-01测量。

表 7: 阻隔性能

被替代的高直链淀粉的淀粉的量(重量%)	氧渗透系数 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$, 在 23°C, 50-75 RH	水蒸气渗透系数 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$, 在 38°C, 90% RH
0	0.37	84.8
30% Purity 69	0.30	--
30% Elastitex 2	--	128.8

[0170]

[0171] 阻隔性能结果表明以低直链淀粉的交联淀粉替代30%的高直链淀粉的非交联淀

粉减少氧穿透率。结果也表明以低直链淀粉的非交联淀粉替代30%的高直链淀粉的非交联淀粉增加水蒸气穿透率。

[0172] 总之,结果证实显著比例的昂贵的高直链淀粉的淀粉可以被经交联的低直链淀粉的淀粉替代,且证实由其形成的热成型物品具有所需的物理性质,特别是冲击性能和阻隔性能。

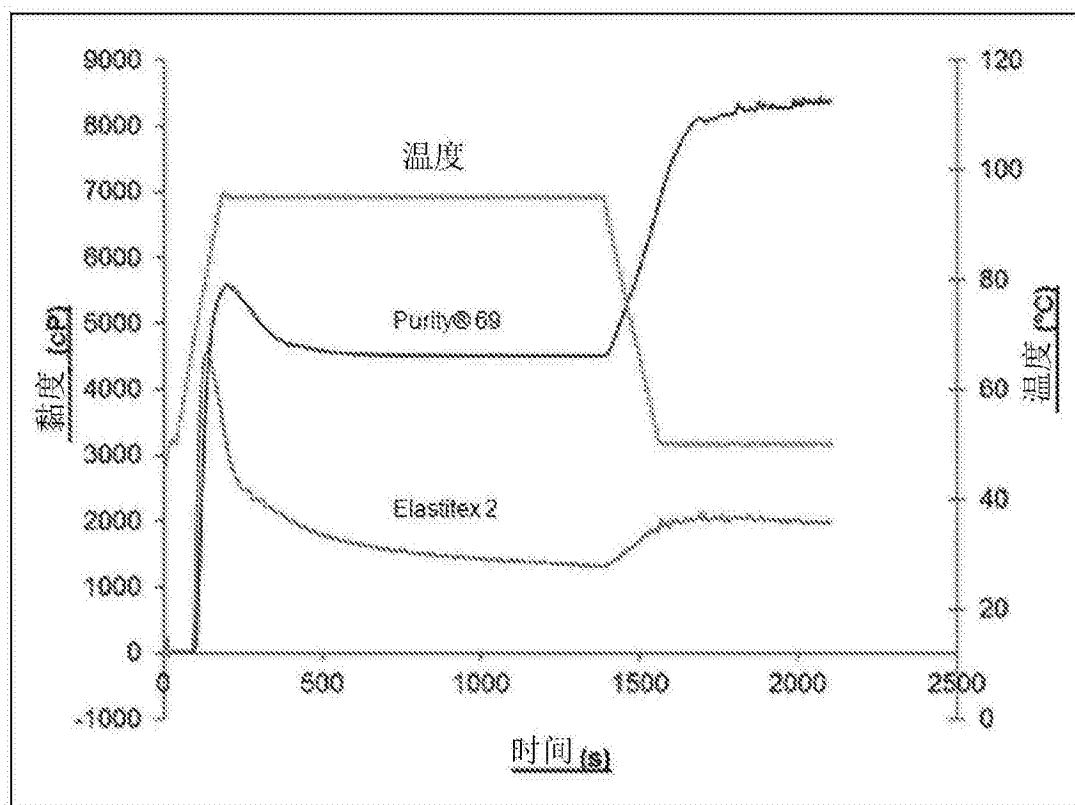


图1