

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 3/12

D01F 8/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00106877.6

[43]公开日 2001年6月20日

[11]公开号 CN 1299844A

[22]申请日 2000.3.8 [21]申请号 00106877.6

[30]优先权

[32]1999.3.8 [33]US [31]09/264,401

[71]申请人 赫马特罗公司

地址 美国纽约

[72]发明人 (三发明人请求不公开其姓名)

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书3页 说明书28页 附图页数3页

[54]发明名称 可熔融加工的淀粉组合物

[57]摘要

本发明涉及一种淀粉组合物,该组合物包括淀粉,与淀粉基本上相容并且具有重均分子量至少是500,000的聚合物,以使该聚合物与相邻的淀粉分子形成有效缠结或连接,优选加入至少一种添加剂以改进熔融流动性和可熔融加工性。添加剂可以是羟基增塑剂,无羟基增塑剂,稀释剂和它们的混合物。该组合物可在常规的热塑性加工设备上熔融加工。该组合物特别适用于单轴和双轴拉伸加工方法以制成纤维,膜,泡沫体和类似产品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种组合物, 它包括:

(a) 约 20%-约 99.99%重量淀粉, 其中淀粉具有重均分子量约 1,000 至约 2,000,000; 和

(b) 约 0.001%-约 10%重量高聚物, 其中高聚物与淀粉基本上是相容的, 并且高聚物的重均分子量至少是 500,000.

2. 权利要求 1 的组合物, 其中约 20%-约 99%重量淀粉是支链淀粉.

3. 权利要求 2 的组合物, 其中淀粉的重均分子量为约 1,500 至约 800,000.

4. 权利要求 1 的组合物, 其中高聚物的重均分子量为约 800,000 至约 22,000,000.

5. 权利要求 4 的组合物, 其中高聚物的溶解参数和淀粉的溶解度参数之差小于 $10\text{MPa}^{1/2}$.

6. 权利要求 5 的组合物, 其中高聚物选自聚丙烯酰胺及其衍生物; 聚丙烯酸, 聚甲基丙烯酸和它们的酯; 聚乙烯醇; 聚乙烯亚胺; 从上述所提到聚合物的单体的混合物制成的共聚物; 和它们的混合物.

7. 权利要求 1 的组合物, 进一步包括至少一种添加剂, 该添加剂选自具有至少一个羟基的羟基增塑剂, 无羟基增塑剂, 稀释剂和它们的混合物.

8. 权利要求 7 的组合物, 其中添加剂进一步包括选自氧化剂, 交联剂, 乳化剂, 表面活性剂, 剥离剂, 润滑剂, 加工助剂, 荧光增白剂, 抗氧剂, 阻燃剂, 染料, 颜料, 填料, 蛋白及其碱性盐, 可生物降解的合成聚合物, 蜡, 低熔融的合成热塑性聚合物, 增粘树脂, 增量剂, 湿强度树脂和它们的混合物的材料.

9. 权利要求 7 的组合物, 其中淀粉的重均分子量为约 1,500 至约 800,000, 高聚物的重均分子量为约 800,000 至约 22,000,000 和高聚物的溶解参数和淀粉的溶解度参数之差小于 $10\text{MPa}^{1/2}$.

10. 权利要求 9 的组合物, 其中高聚物选自聚丙烯酰胺及其衍生物; 聚丙烯酸, 聚甲基丙烯酸和它们的酯; 聚乙烯醇; 聚乙烯亚胺; 从上述所提到聚合物的单体的混合物制成的共聚物; 和它们的混合物.

11. 一种通过混合下列材料制备的组合物:

(a) 约 20%-约 99.99%重量淀粉, 其中淀粉具有重均分子量约 1,000 至约 2,000,000; 和

(b) 约 0.001%-约 10%重量高聚物, 其中高聚物与淀粉基本上是相容的, 并且高聚物的重均分子量至少是 500,000.

12. 一种制备组合物的方法, 该方法包括下列步骤:

(a) 提供一种具有重均分子量约 1,000 至约 2,000,000 的淀粉;

(b) 提供一种与淀粉基本上相容的高聚物, 并且高聚物的重均分子量至少是 500,000;

(c) 提供至少一种选自具有至少一个羟基的羟基增塑剂, 无羟基增塑剂, 稀释剂和它们的混合物的添加剂;

(d) 一起混合淀粉, 高聚物和添加剂以形成混合物,

其中该混合物包括约 20%-约 99.99%重量淀粉, 约 0.001%-约 10%重量高聚物, 和余量的添加剂.

13. 权利要求 12 的方法, 其中步骤(d)包括将淀粉, 高聚物和添加剂加入到挤出机中, 并挤出它们的混合物的步骤.

14. 一种包括淀粉, 高聚物和至少一种添加剂的组合物, 其中该组合物具有:

(a) 熔融剪切粘度小于 50Pa·s; 和

(b) 拉伸粘度比没有高聚物的对比组合物的拉伸粘度高至少 10 倍.

15. 权利要求 14 的组合物, 其中该组合物具有单轴拉伸比为约 5 至约 6000.

16. 权利要求 14 的组合物, 其中该组合物具有熔融温度范围为约 80℃ 至约 180℃.

17. 权利要求 12 的组合物, 其中添加剂选自具有至少一个羟基的羟基增塑剂, 无羟基增塑剂, 稀释剂和它们的混合物.

18. 一种纤维, 包括:

(a) 约 20%-约 99.99%重量淀粉, 其中淀粉具有重均分子量约 1,000 至约 2,000,000;

(b) 约 0.001%-约 10%重量高聚物, 其中高聚物与淀粉基本上是相容的, 并且高聚物的重均分子量至少是 500,000.

19. 权利要求 18 的纤维, 其中纤维的平均直径小于 50 微米。
20. 一种膜, 包括:
 - (a) 约 20%-约 99.99%重量淀粉, 其中淀粉具有重均分子量约 1,000 至约 2,000,000;
 - (b) 约 0.001%-约 10%重量高聚物, 其中高聚物与淀粉基本上是相容的, 并且高聚物的重均分子量至少是 500,000。
21. 权利要求 20 的膜, 其中膜厚度小于 0.8 密耳。
22. 权利要求 8 的组合物, 其中添加剂是包括乙醛酸化的聚丙烯酰胺的交联剂。
23. 权利要求 18 的纤维, 进一步包括乙醛酸化的聚丙烯酰胺。
24. 权利要求 20 的膜, 进一步包括乙醛酸化的聚丙烯酰胺。

可熔融加工的淀粉组合物

本发明涉及一种新颖的淀粉组合物，该组合物基本上是均匀的，并且具有所希望的流变性，因而它具有用常规的热塑性加工设备可熔融加工的特性。本发明的组合物特别适用于单轴和双轴拉伸工艺。

众所周知，淀粉分子存在两种形式：基本上线性的直链淀粉聚合物和高支化的支链淀粉聚合物。这两种形式的淀粉具有非常不同的性质，这可能是由于不同分子间的羟基缔合的结果。直链淀粉的分子结构基本上是具有2-5个比较长的支链的线性结构。支链的平均聚合度是约350个单体单元。在主要用适当的溶剂稀释，某些情况下加热稀释以提供足够的分子运动自由度的条件下，线性直链淀粉链的链被优先取向成平行的直线排列，使一个链上的羟基与邻近链上的羟基极接近。可以认为邻近直链淀粉分子的直线性便于形成分子间氢键。因此，直链淀粉分子形成剧烈聚集。相反，支链淀粉的分子结构通过1,6- α 键被高度支化。支链的平均聚合度是约25个单体单元。由于高度支化的结构，因此支链淀粉分子不易自由移动，不容易成直线和不易缔合。

人们尝试在塑料工业的标准设备和现有已知技术上加工天然淀粉。由于天然淀粉通常具有粒状的结构，在像热塑性材料一样，将淀粉进行熔融加工前，需要对其“破坏(destroyed)”和/或改性。为了进行破坏，通常在一定压力条件下，将淀粉加热至高于其软化温度和熔融温度。淀粉粒的分子结构发生熔融和无序，从而得到破坏了淀粉。还可以使用化学试剂和酶催化剂对淀粉进行破坏，氧化或衍生化。改性的淀粉已经被用于生产可生物降解的塑料，其中将改性的淀粉作为添加剂或次要的成分与石油基的或合成的聚合物共混。但是，当加工改性淀粉本身或用常规的热塑性加工技术(如模塑或挤压)将改性的淀粉作为主要成分与其它材料混合时，成品趋于具有高的瑕疵率。此外，人们还发现改性淀粉(单独地或作为混合物的主要成分)的熔融延伸性差；因此，不能成功地用单轴或双轴拉伸加工方法将改性淀粉加工成纤维，膜，泡沫等等。

先有的生产淀粉纤维的尝试主要涉及湿法纺丝方法。例如，可以从喷丝头挤压淀粉/溶剂胶体悬浮液进入纺丝浴。该方法显著地取决于直链淀粉成线性

的趋势，并且形成强的缔合聚集以提供最终纤维的强度和整体性。容许任何支链淀粉作为杂质，不利于纤维纺丝加工效果和最终产品的强度。由于，众所周知天然淀粉富含支链淀粉，早期的方法包括预处理天然淀粉以得到用于纤维纺丝所希望的富含直链淀粉部分。很清楚，由于大量的淀粉(也就是支链淀粉部分)被丢弃，该方法在工业规模上的生产不经济适宜。在最近的技术发展中，可将通常是高支链淀粉含量的天然淀粉湿纺成纤维。但是，该湿纺纤维是粗糙的，一般纤维直径大于 50 微米。另外，在该方法中所使用的大量溶剂需要另外的干燥步骤，和排放物的回收和处理步骤。有关湿纺淀粉纤维的一些参考文献包括在 1979 年 2 月 13 日授权给 Hernandez 等人的美国专利 No. 4, 139, 699; 在 1989 年 8 月 1 日授权给 Eden 等人的美国专利 No. 4, 853, 168; 和在 1981 年 1 月 6 日授权给 Hernandez 等人的美国专利 No. 4, 234, 480。

Buehler 等人的美国专利 No. 5, 516, 815 和 No. 5, 316, 578 涉及用于从熔融纺丝方法生产淀粉纤维的淀粉组合物。将熔融淀粉组合物从喷丝头挤过，以生产比喷丝头上的模孔直径稍大直径的长丝(即，模头膨胀效果)。接着，用拉伸设备对长丝进行形变拉伸或热形变拉伸，以降低纤维的直径。Buehler 等人的淀粉组合物的主要缺点是没使用能增强淀粉组合物熔融伸长性的高分子聚合物。因此，不能成功地将 Buehler 等人的淀粉组合物熔融拉细，以生产 25 微米或更小直径的精细纤维。

在 1989 年 8 月 8 日授权给 Sachetto 等人的美国专利 No. 4, 900, 361; 在 1992 年 3 月 10 日授权给 Lay 等人的美国专利 No. 5, 095, 054; 在 1998 年 4 月 7 日授权给 Bastioli 等人的美国专利 No. 5, 736, 586; 和由 Hanna 等人申请的 1997 年 3 月 14 日公开的 PCT 出版物 W098/40434 中披露了其它的可热形变加工的淀粉组合物。这些淀粉组合物不含有高分子量聚合物，为了得到所需要的熔体粘度和熔体伸长性，需要高分子聚合物，高分子聚合物是生产精细纤维，薄膜或薄壁泡沫的关键性的材料特征。

现有技术表明需要从天然淀粉得到廉价的和可熔融加工的组合物。在加工操作过程中，这类可熔融加工的淀粉组合物不需要蒸发大量的溶剂或产生大量的排放物。此外，这类淀粉组合物应具有适用于常规塑料加工设备的熔体流变性。

现有技术还表明需要用于单轴和双轴拉伸加工方法的淀粉组合物，以生产

分布。适用于淀粉化学改性的化合物包括有机酸如柠檬酸，乙酸，乙醇酸，和己二酸；无机酸如盐酸，硫酸，硝酸，磷酸，硼酸，和偏多元酸盐例如 KH_2PO_4 , NaHSO_4 ; Ia 族和 IIa 族的金属氢氧化物如氢氧化钠，氢氧化钾；铵；氧化剂如过氧化氢，过氧化苯酰，过硫酸铵，高锰酸钾 (potassium permagnate)，碳酸氢钠，次氯酸盐等等；和它们的混合物。本发明优选的化学试剂包括过硫酸铵，硫酸，盐酸及其混合物。

化学改性还可以包括通过淀粉的 OH 基与烯化氧类，和其它的醚-，酯-，氨基甲酸乙酯-，氨基甲酸酯或异氰酸酯形成物质以衍生化淀粉。优选化学改性淀粉是羟烷基淀粉，乙酰基淀粉或氨基甲酸酯淀粉或其混合物。化学改性淀粉的取代度是 0.05-3.0，优选 0.05-0.2。

淀粉的生物改性包括碳水化合物键的细菌分解或用酶如淀粉酶，支链淀粉酶等等进行酶水解。

淀粉通常具有结合水的含量约为淀粉重量的 5%-16%。特别优选水的含量约为淀粉重量的 8%-12%。淀粉中直链淀粉的含量一般为淀粉重量的 0-约 80%，优选约 20%-约 35%。

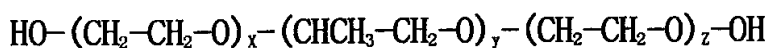
天然的、未改性的淀粉通常具有非常高的平均分子量和宽的分子量分布，(例如天然的玉米淀粉具有平均分子量约 10,000,000 和分子量分布大于 1000)。通过链断裂(氧化反应或酶催化)，水解(酸或碱性催化)，物理/化学降解作用(例如通过向加工设备中输入热机械能)，或它们的结合，可将本发明淀粉的平均分子降低至所需要的范围。这些反应还可降低淀粉的分子量分布至小于约 600，优选小于约 300。热机械方法和氧化反应方法提供另外的优点在于能在熔融纺丝加工中就地实施热机械方法和氧化反应方法。

在一个实施方案中，在酸(如盐酸或硫酸)存在下天然淀粉被水解，以此降低分子量或分子量分布。在另一个实施方案中，可以往熔融的可纺丝的淀粉组合物中加入断链剂，以使基本上在淀粉与其它成分混合的同时发生断链剂反应。适合本发明的非限制性的氧化断链剂的例子包括过硫酸铵，过氧化氢，次氯酸盐，高锰酸钾和它们的混合物。通常，将加入有效量的断链剂以使淀粉的平均分子量降低至所需要的范围。例如，对于单轴或双轴熔融拉细加工工艺，淀粉应该具有平均分子量从约 1,000 至约 2,000,000，优选从约 1,500 至约 800,000，更优选从约 2,000 至约 500,000。具有在上述分子量范围的改性淀

稀释剂的作用以降低淀粉组合物的熔体剪切粘度。往本发明的组合物中加入有效量的高聚物增塑剂以提高流动性，因此可熔融加工。增塑剂还可改进最终产品的挠性，可以认为是由于增塑剂降低了组合物的玻璃转化温度的缘故。应该优选与本发明聚合物的成分基本上相容的增塑剂，以使增塑剂可以有效地改进组合物的性能。本发明所用的术语“基本上相容”是指当将温度加热至高于组合物的软化温度和/或熔融温度时，增塑剂能与淀粉形成基本上均匀的混合物（即用肉眼观察，组合物呈现透明或半透明）。

本发明所适用的羟基增塑剂是具有至少一个羟基，优选多羟基的有机化合物。不受理论约束，可以认为，通过与淀粉基质材料形成氢键，增塑剂的羟基提高相容性。所用羟基增塑剂的非限制性例子包括糖类如葡萄糖，蔗糖，果糖，棉子糖，麦芽糖醇，半乳糖，木糖，麦芽糖，乳糖，甘露糖，赤藓糖，甘油，和季戊四醇；糖醇类如赤藓醇，木糖醇，麦芽糖醇，甘露糖醇，山梨糖醇；多醇类如乙二醇，丙二醇，二乙二醇，丁二醇，己三醇等等，和它们的聚合物；和它们的混合物。

本发明还可使用的羟基增塑剂是 poloxomers (聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物) 和 poloxamines (乙二胺的聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物)。可适用的“poloxomers”包括具有下列结构的聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物：



其中 X 的值从约 2-约 40, y 的值从约 10-约 50, 和 Z 的值是从约 2-约 40, 和优选 X 和 Z 具有相同的值。这些共聚物是以 Pluronic® 从 BASF Corp., Parsippany, NJ 购得的。适合的 poloxamers 和 poloxamines 是以 Synperonic® 从 ICI Chemicals, Wilmington, DE, 或以 Tetronic® 从 BASF Corp., Parsippany, NJ 购得的。

本发明还可适用的无羟基增塑剂是不具有羟基而由其它氢键形成的有机化合物，包括脲和脲衍生物；糖醇如脱水山梨糖醇的酐；动物蛋白如动物胶；植物蛋白如向日葵蛋白，大豆蛋白，棉子蛋白；和它们的混合物。所有的增塑剂可以单独使用，或以混合物使用。

通常，淀粉组合物中包括羟基增塑剂从约 1%-约 70%重量，更优选从约 2%-约 60%重量，最优选从约 3%-约 40%重量。通常，淀粉组合物中包括无羟基增塑剂从约 0.1%-约 70%重量，更优选从约 2%-约 50%重量，最优选从约 3%-约 40%重

剂对最终产品的强度，模量，或其它性能没有负面的影响。上述所公开的极性溶剂还可以起可挥发加工助剂的作用。其它非限制性的例子包括碳酸盐如碳酸氢钠。

可以选择性地往可纺丝的淀粉组合物中加入其它配料以改进可加工性和/或改进最终产品的物理性能如弹性，拉伸强度和模量。非限制性的例子包括氧化剂，交联剂，乳化剂，表面活性剂，剥离剂，润滑剂，其它加工助剂，荧光增白剂，抗氧剂，阻燃剂，染料，颜料，填料，蛋白及其碱性盐，可生物降解的合成聚合物，蜡，低熔融的合成热塑性聚合物，增粘树脂，增量剂，湿强度树脂和它们的混合物。在组合物中这些选择性配料的含量可以从约 0.1%-约 70%，优选从约 1%-约 60%，更优选从约 5%-约 50%，最优选从约 10%-约 50%。

可生物降解的合成聚合物的例子包括聚己酸内酯；多羟基链烷酸酯包括多羟基丁酸酯，和多羟基戊酸酯；聚交酯；和它们的混合物。

可以进一步加入润滑剂化合物以改进在本发明的生产加工过程中所用淀粉材料的流动性。润滑剂组合物可以包括动物或植物脂肪，优选氢化的动物或植物脂肪，特别是那些在室温下是固体的动物或植物脂肪。另外的润滑剂材料包括单甘油酯类和二甘油酯类，和磷脂，特别是卵磷脂。本发明优选的润滑剂化合物包括单甘油酯类和单硬酯酸甘油酯。

另外的添加剂包括无机颗粒如镁、铝、硅、和钛的氧化物可以作为廉价的填料或增量剂加入。因此可以使用添加剂如包括碱金属盐，碱土金属盐，磷酸盐等等的无机盐。

根据所预期的产品的最终特殊用途加入所需要的其它添加剂。例如，在一些产品如卫生纸，一次性抹布，面巾纸和其它类似的产品中，湿强度是属于所需要的。因此，经常需要将本领域公知的作为“湿强度”树脂的交联剂加入到淀粉聚合物中。

可以在 TAPPI monograph series No. 29, Wet Strength in Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York, 1965) 中发现关于在造纸领域实用的湿强度树脂的类型的主要研究报告。通常最有用的湿强树脂是阳离子性的。已经发现聚酰胺-表氯醇树脂是最有用的阳离子聚酰胺-表氯醇湿强树脂。在 1972 年 10 月 24 日授权与 Keim 的美国专利 No. 3, 700, 623 和 1973 年 11 月 13 日授权与 Keim 的美国专利

增加而增加。通常，牛顿流体在应力和/或力与应变之间呈现线性关系。也就是在牛顿流体中没有应变硬化性。另一方面，在较高应变(即形变硬化性)下，非牛顿流体力加大，而在较低应变(即类牛顿流体)下，显示线性关系的力-应变。

在非牛顿流体中流体单元所经过的应变取决于它的动力学函数，也就是，

$$\epsilon = \int_0^t \dot{\epsilon}(\tau) d\tau$$

时间或相应的应变叫作亨基应变量(ϵ_H)。对于理想的均匀单轴伸长，每个流体单元所经过的应变速率等于所施加应力赋予的形变，如通过仪器，设备或工艺所施加的外部应力。在这种理想情况下，亨基应变量直接与样品变形/伸长有关

$$\epsilon_H = \ln(L/L_0)$$

在牛顿流体中，能最经常观察到响应所施加应力的这类理想的应变。

经常用 Trouton 比(Tr)表示拉伸流动性。被定义为拉伸粘度(η_e)和剪切粘度(η_s)之间的比，

$$Tr = \eta_e(\dot{\epsilon}, t) / \eta_s$$

其中拉伸粘度 η_e 取决于形变速率($\dot{\epsilon}$)和时间(t)。对于牛顿流体，单轴拉伸 Trouton 比具有恒定值 3。对于非牛顿流体，拉伸粘度取决于形变速率($\dot{\epsilon}$)和时间(t)。

剪切粘度(η_s)与使用标准的聚合物加工技术淀粉组合物的可熔融加工性有关，标准的聚合物加工技术如挤出，吹塑，压缩模塑，注塑等等。在本发明的熔融拉细加工方法中，使用按照下文公开的测试方法测量的具有剪切粘度小于约 30Pa·s，优选从约 0.1 Pa·s 至约 10 Pa·s，更优选从 1 Pa·s 至 8Pa·s 的淀粉组合物。本发明的某些淀粉组合物可以具有低熔融粘度，通常用于粘性流体的传统聚合物加工设备(如装有计量泵和喷丝头的静态混合器)能使它们混合，输送或其它的加工。通过使用一定量的增塑剂和/或溶剂，改进淀粉的分子量和分子量分布，高聚物的分子量，可以有效地改进淀粉组合物的剪切粘度。还发现降低淀粉的平均分子量是降低组合物剪切粘度的有效途径。

在传统的热塑性加工如注塑和挤出方法中，熔融剪切粘度是用于评价材料

的可熔融加工性的材料性能。对于常规纤维纺丝的热塑材料如聚烯烃，聚酰胺和聚酯来讲，这些常用热塑性材料及其共混物的剪切粘度和拉伸粘度之间极相关。也就是，即使可纺性主要是由熔融拉伸粘度控制的性能，也可以简单地用熔融剪切粘度测量材料的可纺性。这种十分强的相关性使纤维工业能依赖于熔融剪切粘度选择和配制可熔体纺丝的材料。熔融拉伸粘度极少用作工业筛选的手段。

由此人们惊奇地发现，本发明的淀粉组合物不具有这种剪切粘度和拉伸粘度之间的相关性。特别是当往淀粉组合物中加入按照本发明选择的高聚物时，组合物的剪切粘度仍然相对地没有变化，甚至稍稍降低。按照常规的思维，这种淀粉组合物应该显示降低的可熔体纺丝性，并且不适用于熔融拉伸工艺。但是，令人惊奇地发现，甚至当加入少量高聚物时，本发明的淀粉组合物显示拉伸粘度显著提高。因此，本发明的淀粉组合物具有增强的可熔融拉伸性，并且适用于熔融拉伸工艺如吹塑，纺粘，吹塑薄膜，泡沫模塑等。

拉伸粘度或伸长粘度(η_e)与组合物的熔融拉伸有关，对于拉伸工艺如制纤维，膜或泡沫的工艺特别重要。拉伸粘度包括三类形变：单轴或简单的拉伸粘度，双轴拉伸粘度，和纯的剪切拉伸粘度。对于单轴拉伸工艺如纤维纺丝，熔喷，和纺粘工艺来讲，单轴拉伸粘度是重要的。对于双轴拉伸或制膜、泡沫、片材或部件的成形工艺来讲，其它两种拉伸粘度是重要的。人们发现高聚物的性能对熔融拉伸粘度有重要的影响。通常用于提高本发明淀粉组合物的可熔融拉伸性的高聚物是高分子量的，基本上是线性的。此外，在提高淀粉组合物的可熔融拉伸性方面，与淀粉基本上相容的高聚物是最有效的。

人们已经发现，当将选择的高聚物加入到组合物中时，通常用于可熔融加工工艺的淀粉组合物所具有的拉伸粘度提高至少 10 倍。通常，当加入所选择的高聚物时，本发明的淀粉组合物显示拉伸粘度增加约 10 至约 500，优选 20 至约 300，更优选约 30 至约 100。

人们还已经发现，本发明的可熔融加工的组合物通常具有 Trouton 比至少为 3。一般地，当在 90°C 和 700s^{-1} 测量时，Trouton 比范围从约 10 至约 5,000，优选从约 20 至约 1,000，更优选从约 30 至约 5,00。

当对本发明的淀粉组合物进行单轴拉伸时，以 (D_0^2/D^2) 表示拉伸比，其中 D_0 表示拉伸前丝的直径， D 表示拉伸的纤维的直径，可容易获得拉伸比大于 1000。

(dermal patches)和自溶解缝线;牙科使用的如牙线和牙刷毛。纤维质基料还可以包括气味吸附剂,白蚁驱避剂,杀虫剂,杀鼠剂,等等特殊用途。所得到的产品吸收水和油,并且可用在清理溢出的油或水,或在农业或园艺应用方面用于控制水的保持与释放。还可以往所得到的淀粉纤维或淀粉基料中加入其它材料如锯末,木质纸浆,塑料,和混凝土以形成复合材料,该复合材料可用作建筑材料如墙壁,支承梁,承压板,干燥墙壁与衬垫,和天花板铺瓦(砖);另外的医用如铸塑,夹板,舌压器;和装饰和/或燃烧用的壁炉。

本发明淀粉组合物的熔融流变性还使它适用于常规的双轴拉伸热性塑性工艺。由于具有合适的熔融剪切粘度和双轴拉伸粘度,本发明的淀粉组合物可以基本上减少发生撕裂,表面缺陷,和其它破损或使连续工艺中断和产生不满意产品的缺陷。这些方法包括吹塑,吹塑薄膜挤出或共挤出,真空成形,压力成形,压模法,传递模塑(transfer molding)和注塑法。在1995年4月11日授予Stepito等人的美国专利NO. 5, 405, 564;1995年11月21日授予Yazaki等人的美国专利NO. 5, 468, 444; 1995年10月31日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 462, 982中详细描述了这些方法的非限制性的例子。在此引入所有上述披露的内容作为参考。用这些方法生产的制品包括板材,膜,涂敷层,叠层,管,棒,袋,和成形制品(如瓶子,容器)。这类制品可用作袋子如购物袋,杂货袋,和垃圾袋;用于食品存贮或烹调盒;用于冷冻食品的可微波容器;和药物用途如药物的胶囊或糖衣。用于食品包装,收缩包装或窗口式信封的膜可以基本上是透明的。还可以进一步加工这类膜用作其它材料如种子或肥料的廉价、可生物降解的载体。用于另外的用途如标签,可以往膜或板材上涂粘合剂。

还可以通过控制挥发成分(例如水,极性溶剂)的去除,将本发明的淀粉组合物制成泡沫。但是通常加入发泡剂或膨胀剂以生产具有发泡的或多孔的内部结构的制品。发泡剂或膨胀剂的例子包括二氧化碳,正戊烷,和碳酸盐类如碳酸氢钠,或者单独成分或与具有侧羧基(例如,聚丙烯酸,乙烯-丙烯酸共聚物)的聚合酸的混合物。在1994年2月22日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 228, 765;1996年3月5日授予Chinnaswamy等人的美国专利NO. 5, 496, 895; 1998年1月6日授予Tomka的美国专利NO. 5, 705, 536; 1998年4月7日授予Bastioli等人的美国专利NO. 5, 736, 586中详细描述了发泡工艺和成形工艺的非限制性的例子。在此引入所披露的内容作为参考。所得到的产品可以用于鸡

蛋纸板；用于热饮料的发泡杯；用于快餐食品的容器；肉托架；一次性使用的如野餐或聚会用的盘和碗；包装材料，松散填料或模制成适合包装品（例如计算机运输包装）的材料；保温材料；和防噪音材料或吸音材料。

测试方法

A. 剪切粘度

使用旋转粘度计（由Rheometrics制造的Model DSR 500）测量组合物的剪切粘度。将预热的样品组合物加载到流变仪的样品桶（使用约60克样品）中。将样品桶保持在90℃的试验温度。加载样品后，通常有空气鼓泡至表面，空气不会对操作产生影响。对于较粘的样品，在开始测试前，压缩样品以去掉熔融样品内的气泡。程序控制粘度计，以直线上升地施加从10达因/厘米到5000达因/厘米的应力。用应变仪测量样品所经历的应变。从中得出组合物的表观粘度。作出log(表观粘度)与log(剪切速率)的关系曲线，并且用幂函数式 $\eta = K \dot{\gamma}^n$ 校正曲线，其中K是材料常数， $\dot{\gamma}$ 是剪切速率。所报告的本发明淀粉组合物的剪切粘度是用幂函数关系式外推法至剪切速率700s⁻¹处的值。

B. 拉伸粘度

使用毛细管流变仪（由Geotfert制造的Model Rheograph2003）测量拉伸粘度。使用具有直径D为0.5mm，长L为0.25mm（即L/D=0.5）的孔板模头进行测量。模头与保持在90℃的试验温度的样品桶的较低末端相连。将预热的样品组合物加载到流变仪的样品桶中，基本上填满样品桶。加载样品后，通常有空气鼓泡至表面，空气不会对操作产生影响。对于较粘的样品，在开始测试前，压缩样品以去掉熔融样品内的气泡。以选择的速率程序控制活塞，将样品从样品桶推至孔板模头。随着样品从样品桶推至孔板模头，样品经受压降。从压降和通过孔板模头的样品流速得到表观粘度。通常按现有技术已知的程序对表观粘度进行校正。用剪切校正因子和Cogswell方程校正拉伸粘度。记录在剪切速率700s⁻¹处的校正的拉伸粘度值。

众所周知，按照本文描述的方法使用孔板模头并应用校正因子可以测量拉伸粘度。有关拉伸粘度测量的更详细的内容被披露在S. H. Spielberg等的The Role Of End-Effects On Measurements Of Extensional Viscosity In Filament Stretching Rheometers, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 64, 1996, p. 229-267; Bhattacharya 等的 Uniaxial

Extensional Viscosity During Extrusion Cooking From Entrance Pressure Drop Method, Journal of Food Science, Vol. 59, No. 1, 1994, p. 221-226中, 在此引入这两篇的内容作为参考。还公知的是可以用双曲线模头(hyperbolic die)或半双曲线模头测量拉伸粘度。用双曲线模头或半双曲线模头测量拉伸粘度的详细内容公开在1994年10月25日授权与Collier的美国专利No. 5, 357, 784中, 在此引入其公开内容作为参考。

C. 分子量和分子量分布

使用混合床柱, 用凝胶渗透色谱(GPC)测量淀粉的重均分子量(Mw)和分子量分布(MWD)。

仪器的配件如下:

泵	Waters Model 600E
系统控制器	Waters Model 600E
自动进样器	Waters Model 717Plus
柱子	具有长600mm和内径7.5mm的PL gel 20 μ m Mixed A柱 (凝胶分子量从1, 000至40, 000, 000)。
检测器	Waters Model 410 差示折光仪
GPC软件	Waters Millenium®软件

用具有分子量245, 000; 350, 000; 480, 000; 805, 000; 和2, 285, 000的葡聚糖标准样校正柱子。可从American Polymer Standards Corp., Mentor, OH. 购得这些葡聚糖标准样。通过将标准样溶解在流动相中, 以制得约2mg/ml的校正标准样。然后使用注射器(5ml, Norm-Ject, 可从VWR得到的)通过注射器过滤器(5 μ l尼龙膜, Spartan-25可从VWR得到)对它轻轻地旋流和过滤。

淀粉样品的制备, 首先加热在自来水中有40%重量淀粉的混合物, 直到混合物胶化。然后, 将1.55g胶化的混合物加入到22g流动相中以制3 mg/ml溶液, 该溶液是通过搅拌5分钟, 把混合物放到105 $^{\circ}$ C烘箱中加热1小时, 从烘箱中移出混合物, 并冷却至室温制成的。用上述的注射器和注射器过滤器过滤溶液。

用自动进样器加入过滤了的标准样品或样品溶液以冲洗在100 μ l注射回路中存在的先前测试材料, 并将当前测试材料注入柱子。保持柱子在70 $^{\circ}$ C。以流动相为背景, 用保持在50 $^{\circ}$ C、灵敏度范围设定在64的差示折光指数检测器测量流出柱子的样品。流动相是溶解了0.1% w/v LiBr的DMSO。流速设定在

1. 0ml/min, 并且无梯度洗脱(即, 在测定过程中流动相是恒定的)。每个标准样或样品在GPC上测定三次, 取平均值。

高聚物的平均分子量由材料供应商提供。

D. 热性能

使用TA Instruments DSC-2910(已经用铟金属标准样校正的)测定本发明淀粉组合物的热性能, 如化学文献所报道的铟金属标准样具有熔融温度(起始)156.6℃, 每克熔融热6.80卡。按照生产商的操作手册进行标准DSC操作程序。由于在DSC测试过程中, 挥发性的物质进一步(例如, 水蒸汽)从淀粉组合物中挥发, 因此, 使用装有O型环密封的大体积盘以防止挥发性物质从样品盘中逸出。在控制条件下, 以相同速率加热样品和内标(一般是空盘)。当在样品中发生实际上的或假的相变化时, DSC仪器测量相对于内标而进出样品的热流量。仪器界面用计算机控制试验参数(例如加热/冷却速率), 并收集、计算和记录数据。

将称重的样品放入盘中并用O型环和盖封住。通常样品的尺寸是25-65mg。将封住的盘放在仪器中, 并设定用于测量热的计算机程序如下:

1. 在0℃平衡;
2. 在0℃保持2分钟;
3. 以10℃/min加热至120℃;
4. 在120℃保持2分钟;
5. 以10℃/min冷却至30℃;
6. 在室温平衡24小时, 从DSC仪器中移出样品盘, 并将其放在30℃控制条件下;
7. 把样品盘放回DSC仪器中, 并在0℃平衡;
8. 保持2分钟;
9. 以10℃/min加热至120℃;
10. 在120℃保持2分钟;
11. 以10℃/min冷却至30℃且平衡;
12. 移出所用的样品。

计算机计算和记录热分析结果为对于温度或时间的差热流量(ΔH)。一般差热流量是标准化的和基于单位重量记录的(例如cal/mg)。而当样品显示假的相

变如玻璃转化时，可以用 ΔH 对时间/温度曲线的差以更容易地测量玻璃转化温度。

E. 水可溶性

通过加热混合各成分制成样品组合物，并搅拌至形成基本上均匀的混合物。通过将熔融组合物涂到Teflon®板上并在室温冷却，铸塑成薄膜。然后在100℃烘箱完全干燥(例如在膜/组合物中没有水)该膜。然后将干燥的膜平衡至室温。把平衡后的膜碾成粒。

为了测定在样品中的%固体含量，将2至4克碾碎的样品放进预称重的金属盘中，记录盘和样品的总重。将称重后的盘和样品放置在100℃的烘箱中2小时，然后取出并立即称重。按照下式计算%固体含量：

$$\% \text{ 固体含量} = \frac{(\text{碾碎的样品和盘的干重} - \text{盘重})}{(\text{首次称重的碾碎的样品和盘的重量} - \text{盘重})} \times 100$$

为了测定样品的溶解度，在250ml烧杯中称10g碾碎的样品。加入去离子水至总重100g。在搅拌盘上将样品和水混合5分钟。搅拌后，往离心管中倾入至少2ml搅拌后的样品。在10℃以20,000g离心1小时。取离心样品的上层液，并测量折光率。按照下式计算样品的%溶解度：

$$\% \text{ 可溶性固体} = \frac{(\text{折光率}\#) \times 1000}{\% \text{ 固体}}$$

F. 厚度(caliper)

测试前，将样品置于相对湿度48%–50%和温度22℃至24℃条件下，直到得到含水量约5%至约16%的样品。通过热电电流分析TGA(Thermo Gravimetric Analysis)测定水的含量。为了进行热电电流分析，使用自TA Instruments的高分辨TGA2950热电电流分析仪。称约20mg样品并加入到TGA盘中。按照生产商的说明，将样品和盘插入到装置中，并以10℃/min的速率升温至250℃。按下式，用失重和起始重量测量样品的%含水量：

$$\% \text{ 可溶性固体} = \frac{\text{起始重量} - \text{重量}(250^\circ\text{C})}{\text{起始重量}} \times 100\%$$

使用被切成大于基座(foot)尺寸的事先准备的样品，以测量厚度。所使用的基座是面积3.14平方英寸的圆(circle)。

将样品放在一水平的平直表面上，固定在水平表面和具有水平负载表面的

负载基座之间，其中加载基座负载表面具有约 3.14 平方英寸的圆表面积，并对样品施加约 $15\text{g}/\text{cm}^2$ (0.21psi) 的控制压力。厚度是平直表面和加载基座负载表面之间的缝隙。在从 Thwing-Albert, Philadelphia, Pa 得到的 VIR Electronic Thickness Tester Model II 上能获得这种测量结果。重复测量厚度并记录至少 5 次。结果以密耳 (mil) 表示。用厚度试验得到的所记录读数的总值除以记录的读数次数。结果以密耳 (mil) 表示。

实施例

在实施例中所用的原料如下：

具有重均分子量 100,000 的改性淀粉晶胶®；具有重均分子量 2,000 的改性淀粉 Nadex®；具有重均分子量 800,000 的改性淀粉 Instant-n Oil®；所有这些原料购自 National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, NJ。

购自 Cytec Co., Stamford, CT 的具有平均分子量 12,000,000 至 14,000,000 的羧基化的聚丙烯酰胺 Superfloc®A-130。

购自 Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY 的具有平均分子量分别为 15,000,000 和 5,000,000 至 6,000,000 的非离子聚丙烯酰胺 PAM-a 和 PAM-b。

购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 的具有重均分子量分别为 750,000 的聚乙烯亚胺。

购自 Cytec Co., Stamford, CT 的低分子量乙醛酸化的聚丙烯酰胺 Parez®631NC，和低分子量乙醛酸化的脲醛树脂 Parez®802。

购自 BASF corp., Parsippany, NJ. 的 Pluronic®F87 非离子 poloxomer。

购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 的脲、蔗糖和乙二醛(40%水溶液)。

实施例 1

通过混合 45%重量淀粉(晶胶)，40.5%重量脲，4.5%重量蔗糖，和 9.8%重量自由水，并用手搅拌以形成浆料，制成本发明可熔融加工的组合物。在水中溶解聚丙烯酰胺(PAM-a, Mw=15,000,000)以形成 PAM 含水溶液。往浆料中加入等份的聚合物/水溶液。然后蒸发在浆料中的水，直到在最后的混合物中聚丙烯酰胺的重量百分含量是 0.2%重量为止。

组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $0.65\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，和拉伸粘度 $1863.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

对比实施例 1b

按照实施例 1 制备对比淀粉组合物，所不同的是没有往组合物中加入聚丙烯酰胺。组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.35\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，和拉伸粘度 $43.02\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。实施例 1 和对比实施例 1b 表明加入少量的高聚物稍稍地降低了剪切粘度，和显著地增加了拉伸粘度。

实施例 2

通过混合 50%重量淀粉(晶胶)，30%重量脲，1.5%重量蔗糖，和 18.5%重量自由水，并用手搅拌以形成浆料，制成本发明可熔融加工的组合物。在水中溶解聚丙烯酰胺(Superfloc A-130, $M_w=12-14,000,000$)以形成 PAM 含水溶液。往浆料中加入等份的聚合物/水溶液。然后蒸发在浆料中的水，直到在最后的混合物中聚丙烯酰胺的重量百分含量是 0.003%重量为止。

组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.12\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，和拉伸粘度 $46.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

对比实施例 2b

按照实施例 2 制备对比淀粉组合物，所不同的是没有往组合物中加入聚丙烯酰胺。组合物在 90°C 和 700s^{-1} 具有剪切粘度 $1.23\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，和拉伸粘度 $0.69\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。实施例 2 和对比实施例 2b 表明加入少量的高聚物稍稍地降低了剪切粘度，和显著地增加了拉伸粘度。

实施例 3

用具有熔融吹塑模头的转矩流变仪加工实施例 1 的组合物。转矩流变仪如图 1 所示。转矩流变仪装置 100 包括驱动单元 110(购自 HAAKE GmbH 的 Model Rheocord 90)，分成四个温度区 122, 124, 126 和 128 的样品桶 120，进料口 121，和熔融纺丝模头装置 130。双螺杆部件 160(购自 HAAKE GmbH 的 model TW100)与驱动单元 110 连接，并且被排布在样品桶 120 中。通过泵 140，6 英寸宽的熔融吹塑模头装置 130(购自 JM Laboratories, Dawsonville, GA)与样品桶的末端相连。模头装置具有喷丝板，喷丝板具有每线性英寸 52 个孔，并且孔直径 $0.015''$ (0.0381cm)，周围有 $0.02''$ 宽的空气通道 152，高速空气流 150 撞击刚刚出喷丝板的挤出丝。空气流有效地将丝吹离喷丝头的同时也拉细了丝。

按照实施例 1 所描述的，通过混合 45%重量淀粉(晶胶)，0.2%重量聚丙烯酰胺(PAM-a)，40.5%重量脲，4.5%重量蔗糖，和 9.8%重量水，制备组合物。通

过进料口 121 将混合物重力加料到转矩流变仪中。设定转矩流变仪和模头装置如下：

料桶温度	
122 区	70℃
124 区	90℃
126 区	90℃
128 区	90℃
转矩	100rpm
模头温度	126.7℃
空气温度	126.7℃
空气压力	35psi
泵	40rpm

通过泵将混合物从挤出机输送到熔融吹塑模头中。本发明得到具有纤维直径从 8 至 40 微米拉细的丝(或精细纤维)。

值得注意的是，在可熔融加工组合物中淀粉的重量百分含量包括淀粉的重量和结合水(其平均占淀粉的约 8%)的重量。可以理解的是如此制备的组合物可用于单轴和双轴拉伸工艺。但是，在熔融加工过程中失掉了大量的水，得到的淀粉纤维，膜或类似产品含有少量水或没有水。得到的产品确实含有某些结合水(可能从环境吸收的微量水)。因此可用固体成分(基于干燥固体计算)准确地表示所得组合物产品。例如按照实施例 3 制成的纤维混合物基于干燥固体计算，9.8%重量自由水来自整个组合物和 8%的结合水来自淀粉，那么余量是 100% 固体含量。因此，基于干燥固体计算实施例 3 的纤维组合物有淀粉固体(没有结合水)47.8%重量，聚丙烯酰胺 0.23%重量，脲 46.8%重量和蔗糖 5.2%重量。

实施例 4

将实施例 2 的组合物熔融吹塑成本发明的精细纤维。图 3a 是用实施例 3 所描述的工艺，从实施例 2 的组合物制得的以 200 微米比例表示的精细淀粉纤维的扫描电镜图。图 3b 是以 20 微米比例表示的相同淀粉纤维的扫描电镜图。这两张图显示出，实施例 4 的淀粉纤维具有约 5 微米的相当恒定的纤维直径。

实施例 5

在 80℃，将 15g 淀粉(晶胶， $M_w=100,000$)，和 15g 自由水混合在一起，用

手搅拌直至混合物变成基本上均匀或稠化。在自由水中溶解高聚物 (PAM-a, Mw=15, 000, 000) 以形成已知浓度的 PAM 含水溶液。往淀粉 / 水混合物中加入等份的聚合物 / 水溶液, 使整个的混合物含有 0.006gPAM-a。然后加热整个混合物以蒸发水, 直到最后的混合物 (淀粉, PAM-a 和水) 的重量等于 30g 为止。该混合物主观上显示出适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。

实施例 6-8

用与实施例 5 相同的方式制备淀粉(晶胶), 高聚物 and 水的混合物。这些混合物的最终组合物如下所示。

	Mw		实施例-6	实施例-7	实施例-8
淀粉 晶胶	100,000	%重量	49.99	49.99	46.92
聚 丙 烯 酰 胺	12-14,000,000	%重量	0.02		
SuperflocA-130					
PAM-b	5-6,000,000	%重量		0.02	
聚乙烯亚胺	750,000	%重量			6.17
水		%重量	49.99	49.99	46.91

这些混合物主观上显示出适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。

实施例 9-11

按照与实施例 1 相同的方式制备下列的组合物。

	Mw		实施例-9	实施例-10	实施例-11
淀粉 晶胶	100,000	%重量	41.54	20.77	20.77
Nadex	2,000	%重量		20.77	
Instant-n Oil	800,000	%重量			20.77
聚丙烯酰胺 PMA-a	15,000,000	%重量	0.08	0.08	0.08
脲		%重量	6.23	6.23	6.23
蔗糖		%重量	6.23	6.23	6.23
Parez 631 NC		%重量	1.04	1.04	1.04
水		%重量	44.88	44.88	44.88

本预期发明的这些组合物具有适合于拉伸纤维的可熔融拉伸性。并且基于

本发明所公开的试验方法，已经将水调节至 PH 2，预期得到的纤维具有水溶解度小于 30%。

实施例 12

通过混合 45%重量淀粉(晶胶)，0.2%重量聚丙烯酰胺(PAM-a)，40.5%重量脲，4.5%重量蔗糖，和 9.8%重量水以形成浆料，制备可熔融加工的组合物。按照与实施例 3 所描述相同的方式，使用如图 1 所示的转矩流变仪，将组合物熔融吹塑成精细纤维，所不同的是用加料计将混合物加入转矩流变仪中。设定转矩流变仪和模头装置如下：

料桶温度	
122 区	70℃
124 区	90℃
126 区	90℃
128 区	90℃
转矩	140rpm
加料速度	16g/min
模头温度	137.8℃
空气温度	137.8℃
空气压力	50psi
泵	40rpm

本发明得到具有纤维直径从 10 至 30 微米拉细的丝(或精细纤维)。纤维被气流成网法植入纸中制成在美国专利 No. 4, 637, 859 中公开的织物，以及美国专利 No. 5, 857, 498, 5, 672, 248, 5, 211, 815 和 5, 098, 519 中的织物。在此引入所有内容作为参考，也可以判断为适用于该目的。

实施例 13

测试从实施例 12 的气流成网法工艺得到的网对于油的吸收能力。为了比较油吸收能力，分别将一滴购买的马达油(SAE 20 级，Society of Automobile Engineers'指定的)放置到网上，和市场上购得的纸巾上。在如下方面网显示出改进的油吸收能力比市场上购得的纸巾强：(1)网比市场上购得的纸巾吸油快，显示出在网表面上保留时间较短；和(2)30 秒后，网的斑点直径尺寸是市场上购得的纸巾的斑点直径尺寸的约 1.5 至 2 倍。

实施例 14

该实施例所说明的本发明的淀粉组合物能被制成建筑材料，例如压板。通过混合 60%重量淀粉(晶胶)，0.1%重量聚丙烯酰胺(SP2)，2%重量脲，2%重量蔗糖，1.5%重量 Parex 631 NC 和 34.4%重量水(用硫酸调节至 PH 2)，以形成浆料，制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1 所示的转矩流变仪(Model Rheocord 90)中，并在如上述实施例 12 所述条件下操作，所不同的是用单毛细模头(具有 1mm 直径和温度 90℃)代替熔融纺丝模头。当还是湿的和粘性时，挤出条被撒上锯末或刨花。将被撒的条压到一起以形成圆木。以 40℃ 强力空气加热 2 小时以去掉淀粉组合物中的残余水，圆木被干燥了。最后的产品是 47.8%重量锯末和 52.2%重量淀粉组合物的圆木。

实施例 15

该实施例说明，可在本发明中加入结构材料作为补强剂。该实施例使用从组合物制成的纤维，而不使用高聚物。可以认为当使用本发明的组合物时，产品会显示较好的或相当的性能。

按照下列步骤制备对比泥样品：将 5 份市售 Quikrete Anchoring 水泥与 1.5 份清洁的自来水混合，直至得到一致性的浓浆。为了得到用于评估的恒定尺寸的样品，在 5 分钟内混合，将水泥加入到圆筒型模子中。通过从底部堆起糊状水泥混合物，填满薄壁模子 5"长和内径 0.23"(例如市场购得的麻茎(straws))。该填充方法消除了成品样品中的空气。在评价前，使样品老化 5 天。在外表面上仔细刻划(scored on)模子，以不损坏里面的样品，然后剥离模子以再(retrieved)装入对比样品(实施例 15b)。

通过混合 45%重量淀粉(购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®)，15%重量脲，15%重量山梨糖醇，25%重量水以形成浆料，制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1 所示的转矩流变仪(Model Rheocord 90)中，并在如上述实施例 14 所述条件下操作。纤维直径是约 0.02"，并且将纤维切成 1"长用于本发明。按照下列步骤将水泥加入到挤压的像意大利面条的条样中：将 5 份市售 Quikrete Anchoring 水泥与 1.5 份清洁的自来水和 0.5%(基于干重)淀粉纤维混合。需要另外加入一定量的水，以得到与上述对比实施例相一致的可对比较。填满样品模，并使样品(实施例 15)固化和以与上述相同的方式再装入样品。

通过用手使之弯曲至不能再弯，主观地评价样品。主观评价实施例 15 比实施例 15b 稍弱。实施例 15 具有表观密度 1.46 克/线性英寸，而对比实施例 15b 具有表观密度 1.48 克/线性英寸。因此，证明实施例 15 提供重量轻并较低费用(基于体积)的产品。

实施例 16

该实施例说明，当该材料与盆栽土壤混合时，本发明的组合物可被预先制成控制水释放的材料。控制水释放有利于园艺植物和农业植物在相对低湿环境和/或稀少浇水的环境茁壮成长。

通过混合 50% 重量淀粉(购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®), 0.1% 重量聚丙烯酰胺(SP2®), 15% 重量脲, 15% 重量山梨糖醇, 1.5% Parez®, 18.4% 重量水以形成浆料, 制成可熔融加工的组合物。将浆料加入到如图 1 所示的转矩流变仪(Model Rheocord 90) 中, 并在如上述实施例 14 所述条件下操作。在与盆栽土壤混合前, 将组合物挤压成像薄的意大利面条的样条。淀粉基样条与盆栽土壤的比取决于各种类型植物的需要。通常, 10% 重量淀粉基样条的盆栽土壤显示满意的水保持/释放结果。

实施例 17-19 使用从组合物制成的膜, 而没有使用高聚物。可以认为当在这些每个实施例中使用本发明的组合物时, 得到的产品显示有益改进了的各性能, 例如较薄厚度, 较高挠性。

实施例 17

该实施例说明, 使用具有 L/D 比为 40 的 Werner&Pfleiderer ZSK-30 共旋转双螺杆挤压机, 将本发明的组合物制成薄膜。螺杆配置由四个捏合区域和五个输送区域组成。由一个未加热的进料区接着七个加热区组成的挤压机样桶被指定为连续的 A 区, B 区, 1 区, 2 区, 3 区, 4 区, 和 5 区。控制样桶的整个温度如下, 并设定螺杆速度 150rpm。

区域	A	B	1	2	3	4	5
温度	50	50	50	95	95	95	95℃

通过用 K2V-T20 体积进料器(从 K-Tron Inc., Pitman, NJ 购得) 计量固体材料加入到挤压机中, 和用微型泵(从 Milton-Roy, Ivyland, PA 购得) 计量液体材料加入到挤压机的 1 区中, 制备可熔融加工的组合物。各成分是: 44% 重量淀

粉(购自 National Starch and Chemicals Corp., Bridgewater NJ 的 Durabond®), 18%重量脲, 18%重量蔗糖, 20%重量水。以流速 $33\text{cm}^3/\text{min}$ 将混合物从挤压机输送至 Zenith B-9000 齿轮泵, 进入 6 英寸宽的平幅膜模头(从 Killion Extruders, Cedar Grove, NJ 购得), 其中齿轮泵保持在 96°C , 膜模头保持在 94°C 和模头开口设定在 15 密耳。将所得到的膜挤压到 37°C 的 12 英寸宽急冷辊(从 Killion Extruders 购得)上。然后以 5 fpm 速度将膜卷到纸芯上。得到的膜约 1 密耳厚, 手感稍粘, 并且具有良好的挠性, 例如可被重复弯曲 180° 而不断裂或形成死褶。

实施例 18

该实例说明, 从实施例 17 得到的膜可被制成用于农业的种子载体。按照该事实例制成的种子载体膜提供一种廉价的材料, 能铺设该材料以有效地覆盖和播种大面积种子。该材料保湿有利于种子发芽, 并且该材料是可生物降解的, 不需要回收和处理。将实施例 17 的膜放到单面释放纸上, 并撒上草子(从 Midwestern Supply 购得, 或从其它园艺供应商店购得)。将另一片单面释放纸放到种子上。将该装置放在 $1/4$ 英寸 (0.635cm) 铝板之间, 并且将其插入到 6 英寸 \times 6 英寸 ($15.24\text{cm} \times 15.24\text{cm}$) 预热到 207°C 的 Carver 热压机中。在低/接触压力下平衡该装置 1 分钟, 然后将压力提高到 6000 磅最大压力。使该装置在最大压力下保持 1 分钟, 并且快速减压。从热压机中取出该装置, 并将其冷却到室温。所得到的膜复合材料显示出膜和种子之间的良好结合, 可处理膜复合材料而不损失种子。

实施例 19

该实例说明, 从实施例 17 得到的膜是可熔化的, 能将膜制成基本上透明的用作可密封食品的储存袋, 购物袋, 杂货袋, 和垃圾袋等等的袋子/小袋。重叠两片 4 英寸 \times 4 英寸 ($10.16\text{cm} \times 10.16\text{cm}$) 膜, 用一片释放纸插入其间。释放纸应该比膜小, 所以至少膜的三个边彼此直接接触。用 Vertrod 脉冲密封机 (Model 24LAB-SP) 密封重叠膜的三个边。将密封机设定在 50% 电压, 60Psi 压力, 采样时间 (1 秒接触, 5 秒分开) 6 秒, 和总共密封时间 1 分钟。所得到的袋子显示均匀的三面焊接密封。可选择性地密封第四面, 以形成完全的密封袋。

实施例 20

该实例说明本发明的水可溶的淀粉组合物。通过混合 50% 重量淀粉(晶

胶), 交联添加剂(交联添加剂的类型和用量如下表所示), 和余量的水(已用硫酸调节至 PH 2)。其中使用乙二醛(40%水溶液), 不需要调节水 pH 值。按照上面所述用于水溶解度的试验方法制备组合物和试验样品。结果如下表所示:

%添加剂	溶解度		
	Parez631	乙二醛	Parez802
0.00%	37%	37%	37%
0.12%		16%	
0.20%		10%	
0.25%	28%		48%
0.32%		11%	
0.40%		7%	
0.50%	16%		16%
0.75%	14%		9%
1.00%	14%		6%
1.50%	11%		4%

在此引入贯穿全说明书的所有专利, 专利申请(任何授权的, 以及任何相应公开的外国专利申请), 和所提到文献的公开内容作为参考。不特别地承认, 但是在此引入作参考的任何文件教导或公开本发明。

除了说明和描述本发明的特殊试验方案外, 可以进行的另外的各种变化和改进行对于本领域普通技术人员是显而易见的, 不背离本发明的精神和范围。

说明书附图

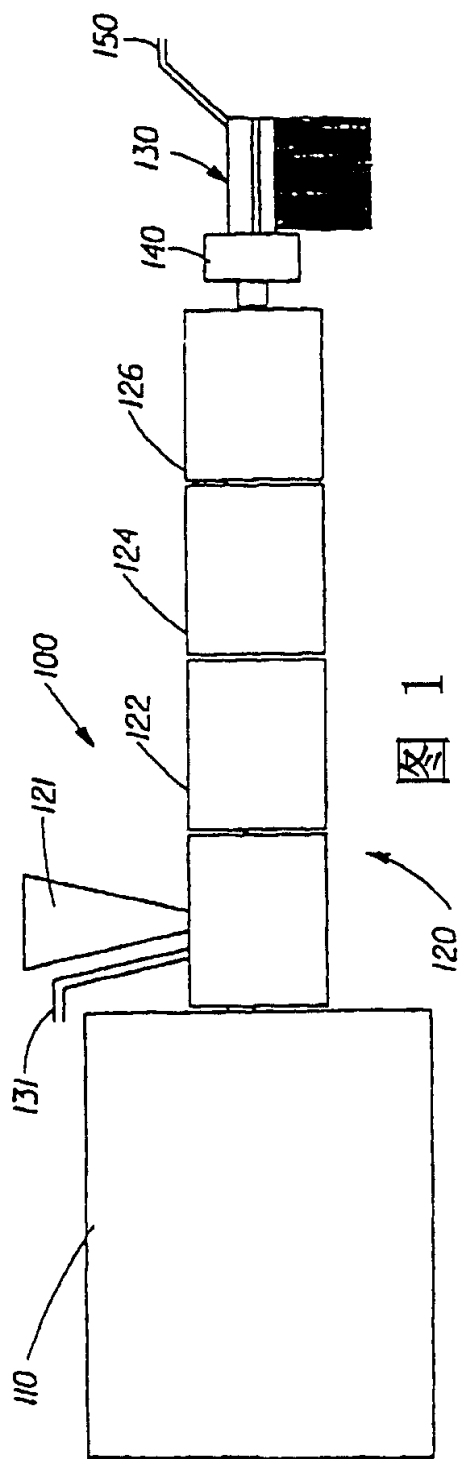


图 1

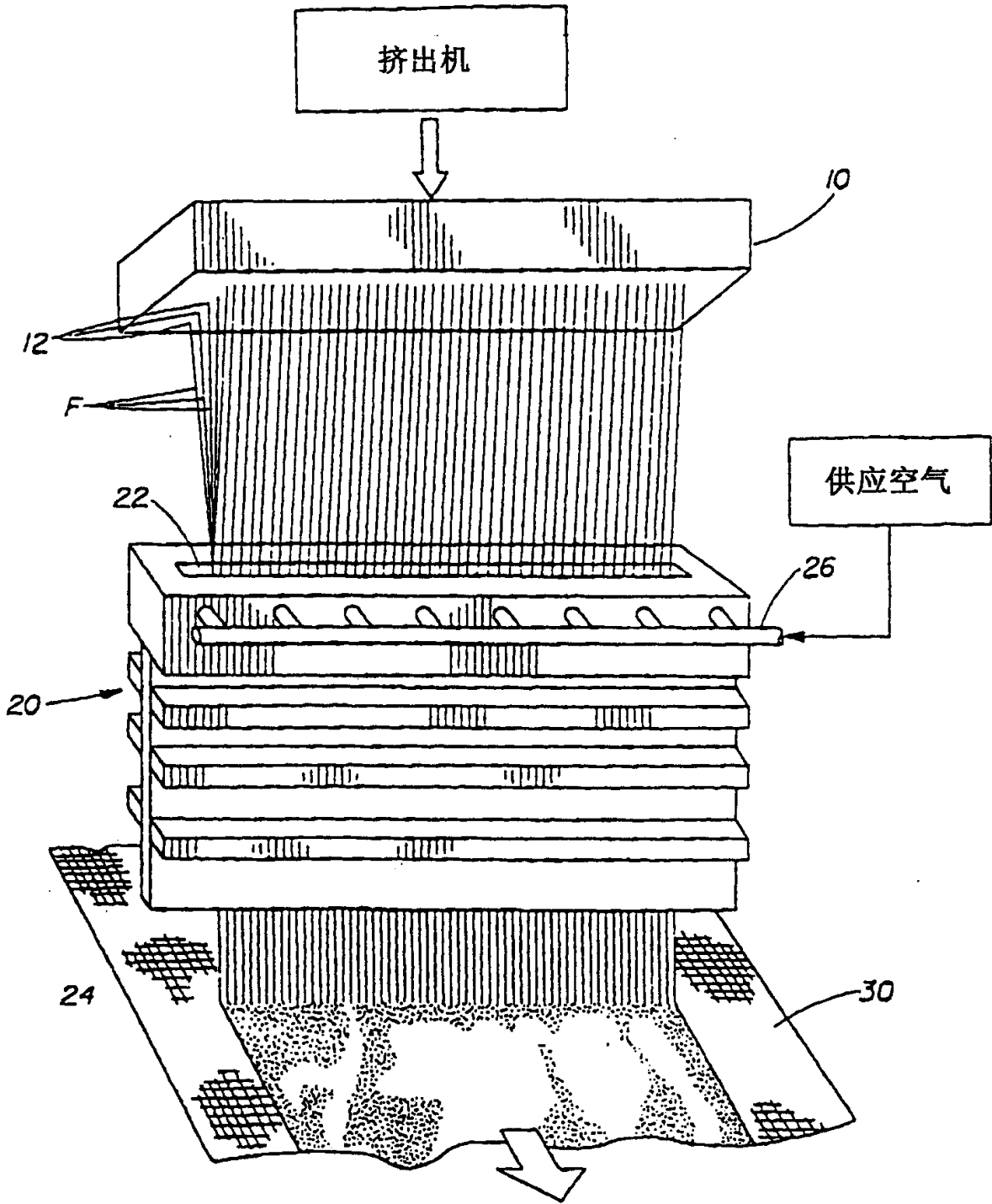


图 2

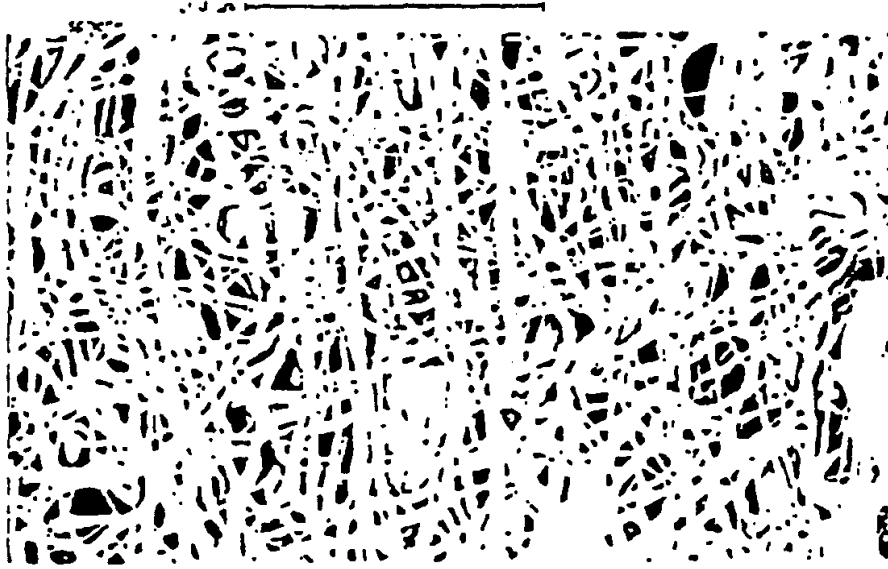


图 3A

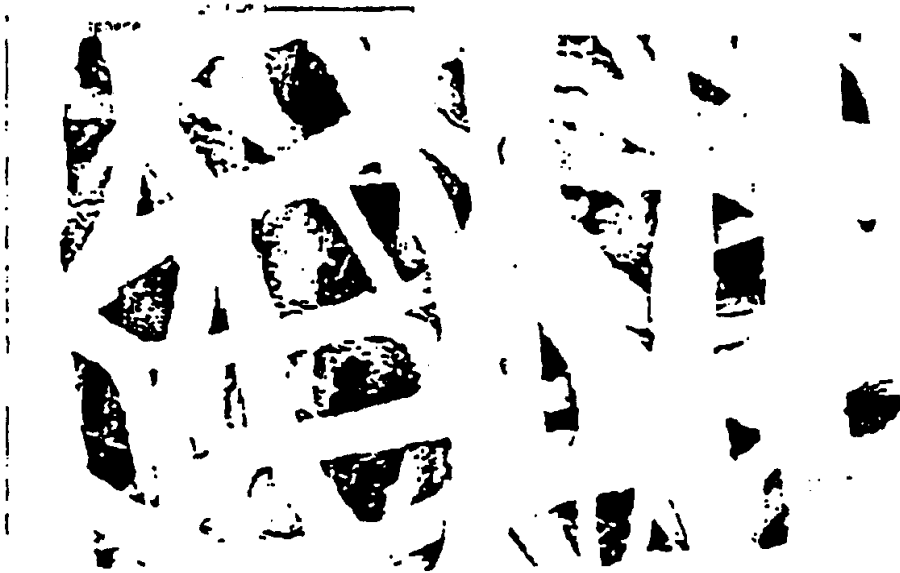


图 3B