

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A21D 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

A21D 10/04 A21D 13/00
A23J 3/00 A23L 1/05
A23L 1/31 A23L 2/40

[21] ZL 专利号 99805790.8

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1115966C

[22] 申请日 1999.4.14 [21] 申请号 99805790.8
[30] 优先权
[32] 1998. 5. 5 [33] US [31] 09/072,857
[86] 国际申请 PCT/US99/08156 1999.4.14
[87] 国际公布 WO99/56556 英 1999.11.11
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.3
[71] 专利权人 天然聚合物国际股份有限公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 王树桓
[56] 参考文献
US5523293 1996.06.04 A61K38/00
US5736586 1984.04.07 C08J9/12
审查员 王文群

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 8 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 生物可降解的蛋白质/淀粉基热塑性
组合物

[57] 摘要

本发明提供一种生物可降解的蛋白质/淀粉基热塑性组合物。该组合物尤其适用于制备低倍率膨胀泡沫塑料。天然纤维素纤维如玻璃纤维、木质纤维、碎草、甜菜渣等可起增强填料的作用。添加金属盐水合物可改善蛋白质/淀粉基热塑性组合物的机械性能。现有方法如挤出法和注塑法，可将组合物加工成具有低密度、高压缩强度、高拉伸强度、高回弹率的包装材料和制品。

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

1. 一种生物可降解的蛋白质/淀粉基热塑性组合物，该组合物含有：

- 5 10-50 重量%蛋白质；
 20-50 重量%淀粉；
 5-25 重量%天然纤维素纤维；
 8-20 重量%水；和
 0.5-5 重量%金属盐水合物，
10 其中组合物的密度为 0.1-0.8 克/立方厘米。

2. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质来源于植物蛋白质。

- 15 3. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质是大豆蛋白质。

4. 根据权利要求 3 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述大豆蛋白质是大豆蛋白质浓缩物、大豆蛋白质离析物或它们的混合物。
20

5. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质是谷蛋白、玉米醇溶蛋白、大麦醇溶蛋白、燕麦蛋白、高粱醇溶蛋白或它们的混合物。
25

6. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质来源于动物蛋白质。

7. 根据权利要求 6 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质选自酪蛋白、清蛋白、胶原蛋白、动物胶、角蛋白或它们的混
30

合物。

8. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉是天然的未改性的淀粉、化学改性的淀粉、预糊化淀粉或它们的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉为选自玉米淀粉、高直链谷物淀粉、马铃薯淀粉、甘薯淀粉、小麦淀粉、大麦淀粉、木薯淀粉、高粱淀粉或它们的混合物的天然淀粉。

10. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉是选自羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉、乙酰化高直链淀粉、淀粉醋酸酯、淀粉马来酸酯、淀粉辛烯基琥珀酸酯、淀粉琥珀酸酯、淀粉邻苯二甲酸酯、羟基丙基化高直链淀粉、交联淀粉、淀粉磷酸酯、羟丙基二淀粉磷酸酯、阳离子淀粉、淀粉丙酰胺或它们的混合物的化学改性淀粉。

11. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述天然纤维素纤维是天然植物纤维。

12. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述天然纤维素纤维选自玻璃纤维、木质纤维、碎草、甜菜渣、棉纤维、碎树叶、碎谷物杆、大麻纤维或它们的混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述金属盐水合物是钙、钠、钾、锌、铁、铝或磷盐或它们的混合物。

14. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述金属盐水合物是氯化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、乳酸盐、草酸盐、乙酸盐或它们的混合物。

15. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述金属盐水合物是 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{AlNH}_4(\text{SO}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或它们的混合物。

16. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有选自甘油、乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、山梨醇、脱水山梨醇、甘露糖醇、二甘醇、1,2,3-己三醇、丁二醇、丁三醇、脲、甘油单乙酸酯、甘油二乙酸酯和它们的混合物的增塑剂。

17. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有吸热或放热发泡剂。

18. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有物理发泡剂。

19. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有选自蓖麻油、谷物油、豆油、卵磷脂、脂肪酸、甘油一酯、甘油二酯、脂肪酸酯和多羟基醇或它们的混合物的润滑剂。

20. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有选自碳酸氢钠、柠檬酸、柠檬酸钠、滑石粉、二氧化硅、碳酸钙或它们的混合物的成核剂。

21. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有着色剂。

22. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有防腐剂。

23. 根据权利要求 1 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 该组合物还含有 5-20 重量%的改性剂。

5 24. 根据权利要求 23 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述改性剂是聚乙烯醇、聚乳酸、聚己内酯、聚酯酰胺或天然生物聚合物。

10 25. 根据权利要求 24 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述天然生物聚合物是海藻酸钠、木质素或碳水化合物树胶。

15 26. 如权利要求 1 的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中含有:
10-46 重量%蛋白质;
20-46 重量%淀粉;
5-25 重量%天然纤维素纤维;
8-20 重量%水;
5-25 重量%增塑剂;
0-4 重量%发泡剂;
0.5-2 重量%成核剂;
20 0.5-2 重量%润滑剂;
0.5-5 重量%金属盐水合物; 和
0-25 重量%改性剂;
其中组合物的密度为 0.1-0.8 克/立方厘米。

25 27. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述蛋白质来源于植物蛋白质。

30 28. 根据权利要求 27 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述蛋白质是大豆蛋白质。

29. 根据权利要求 28 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述大豆蛋白质是大豆蛋白质浓缩物、大豆蛋白质离析物或它们的混合物。

5 30. 根据权利要求 27 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质是谷蛋白、玉米醇溶蛋白、大麦醇溶蛋白、燕麦蛋白、高粱醇溶蛋白或它们的混合物。

10 31. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质来源于动物蛋白质。

15 32. 根据权利要求 31 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述蛋白质选自酪蛋白、清蛋白、胶原蛋白、动物胶、角蛋白和它们的混合物。

33. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉是天然的未改性的淀粉、化学改性的淀粉、预糊化淀粉或它们的混合物。

20 34. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉是选自玉米淀粉、高直链谷物淀粉、马铃薯淀粉、甘薯淀粉、小麦淀粉、大麦淀粉、木薯淀粉、高粱淀粉或它们的混合物的天然淀粉。

25 35. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述淀粉是选自羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉、乙酰化高直链淀粉、淀粉醋酸酯、淀粉马来酸酯、淀粉辛烯基琥珀酸酯、淀粉琥珀酸酯、淀粉邻苯二甲酸酯、羟丙基化高直链淀粉、交联淀粉、淀粉磷酸酯、羟丙基二淀粉磷酸酯、阳离子淀粉、淀粉丙酰胺或它们的混合物的化学改性淀粉。

30

36. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述增塑剂选自甘油、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、山梨醇、脱水山梨醇、甘露糖醇、二甘醇、丁二醇、脲、甘油单乙酸酯、甘油二乙酸酯或它们的混合物。

37. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述天然纤维素纤维是天然植物纤维。

38. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述天然纤维素纤维选自玻璃纤维、木质纤维、碎草、甜菜渣、棉纤维、碎树叶、碎谷物杆、大麻纤维或它们的混合物。

39. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述发泡剂是水。

40. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述发泡剂是吸热化学发泡剂。

41. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述发泡剂是放热化学发泡剂。

42. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述发泡剂为选自乙醇、2-丙醇、丙酮、丁烷、戊烷、己烷、氟氯烃或它们的混合物的物理发泡剂。

43. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述发泡剂是压缩气体物理发泡剂。

44. 根据权利要求 43 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所

述压缩气体是氮气或二氧化碳。

45. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述润滑剂选自蓖麻油、谷物油、豆油、卵磷脂、脂肪酸、甘油一酯、
5 甘油二酯、脂肪酸酯和多羟基醇或它们的混合物。

46. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述成核剂选自碳酸氢钠、柠檬酸、柠檬酸钠、滑石粉、二氧化硅、碳酸钙或它们的混合物。
10

47. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有着色剂。

48. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，该组合物还含有防腐剂。
15

49. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中组合物的拉伸强度为 0.3-12Mpa，此值是根据 ASTM D3574 法测量的。

50. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中用 ASTM D3574 法测量组合物的回弹率大于 80%。
20

51. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述金属盐水合物是钙、钠、钾、锌、铁、铝、或磷盐或它们的混合物。
25

52. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所述金属盐水合物是氯化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、乳酸盐、草酸盐、乙酸盐或它们的混合物。

53. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物，其中所
30

述金属盐水合物是 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或它们的混合物。

5 54. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中组合物通过带有泡沫模头的挤出机形成。

55. 根据权利要求 26 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 该组合物还含有约 5-20 重量%改性剂。

10

56. 根据权利要求 55 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述改性剂是聚乙烯醇、聚乳酸、聚己内酯、聚酯酰胺或天然生物聚合物。

15

57. 根据权利要求 56 所述的蛋白质/淀粉热塑性组合物, 其中所述天然生物聚合物是海藻酸钠、木质素或碳水化合物树胶。

生物可降解的蛋白质/淀粉基热塑性组合物

5 发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种生物可降解的含有天然纤维素纤维的蛋白质和淀粉基热塑性组合物。该组合物可被制成生物可降解的低倍率膨胀泡沫塑料，且该泡沫塑料可用作低密度的泡沫包装材料或食品容器。

10

2. 技术背景

在食品包装领域一直需要提供可处理的、完全生物可降解的材料和制品，所述材料和制品不仅价格低廉，利于环保而且拥有良好的机械性能。

15

20

近年来，人们越来越意识到由塑料带来的环境污染问题。人们一直在努力开发象蛋白质基和淀粉基塑料之类的生物可降解的塑料。开发这些生物可降解的热塑性组合物，试图取代用于生产包装材料的不可降解的石油基热塑性产品。在 20 世纪 30 年代-40 年代和 80 年代时，蛋白质和淀粉用作常用石油基热塑性产品的填料，因此可能降低原材料的成本或利于材料的破坏。(Satow, Sadakichi, 美国专利 1,245,975 和 1,245,976(1917 年 11 月 6 日); Sturken,Oswalt, 美国专利 2,053,850 (1936 年 9 月 8 日); 美国专利 1,245,978, 1,245,983, 和 1,245,984(1917 年 11 月 6 日))。

25

30

象蛋白质纤维、可食用膜或其它制品之类的蛋白质基塑料可经挤出法、铸塑法或注塑成型法制备。美国专利 5,523,293 描述了一个这样的例子：“用于制备模塑制品的大豆蛋白质基热塑性组合物”，其中由主料为大豆蛋白质、淀粉作为碳水化合物填料的组合物制备该制品，但需要还原剂，以使蛋白质二硫键断裂。

美国专利 4,592,795 描述了一种典型的淀粉基塑料，“不可食用的、增强直链淀粉和直链淀粉食品袋，其中公开了由象蕉麻纤维、木质纤维或合成聚合物基料之类的纤维材料形成的织物制备该食品袋，
5 然后在有交连基质的高直链淀粉中固化浸渍的织物。美国专利 4,863,655 描述了另一个例子，该例公开了一种低密度生物可降解的包装材料，其中优选由氧化丙烯、烯化氧、或聚乙烯醇改性的高直链淀粉制备该包装材料。

10 蛋白质和淀粉基塑料的问题是差的耐水性和耐老化性。因为这些塑料会随着时间而吸水，而水与蛋白质或淀粉相互反应从而降低了塑料的机械性能，换句话说，上述塑料会很快降解。由蛋白质或淀粉塑料制备的物品通常最初具有良好的机械性能，但良好性能的持续时间不会超过一个月或两个月。

15

其它最近的专利公开了含无机填料的淀粉基组合物。美国专利 5,549,859 公开了一种制备高塑性和可模塑液压可沉降组合物的挤出法。美国专利 5,545,450 公开了填有无机填料的有机聚合物基质的模塑制品。美国专利 5,660,900 公开了填有无机填料的、淀粉基组合物，
20 该组合物可用于生产容器和其它具有热力学控制多孔基质的物品。美国专利 5,618,341 公开了一种在淀粉基组合物内均匀分散纤维的方法。美国专利 5,580,624 公开了由无机集料和多糖、蛋白质或合成有机粘合剂制备的食品和饮料容器，以及生产这样容器的方法。在上述产品中，淀粉、蛋白质或纤维素(纤维素衍生物)经改性作为粘合剂或增稠剂以形成纤维浆液组合物。碳酸钙、空心玻璃球、或其它无机填料是
25 少量纤维中的主要成分。土地填充物中的大量无机材料对土壤生态环境有害。

30 如上所述，在该领域中提供有足够的耐水性、良好的机械性能和耐老化性能的生物可降解的热塑性组合物是一大进步，并且提供可回

收或可吸收的生物可降解的热塑性组合物也是一大进步。在该领域中提供如果经处理，能改进土壤的生物可降解的热塑性组合物更是一大进步。

5 本发明公开了上述生物可降解的热塑性组合物并提出其权利要求。

发明概述

10 本发明提供一种蛋白质/淀粉基生物可降解的或可回收利用的热塑性组合物。蛋白质和淀粉是主要成分。纯蛋白质的可流动性差，但该弱点可通过与淀粉混合来改善。淀粉产品脆、物理耐老化性能差，但通过与蛋白质混合和化学改性可改善淀粉的这些性能。借助于增塑剂和化学改性可改进蛋白质/淀粉组合物的柔韧性，但这些蛋白质/淀粉组合物的玻璃化转变温度降低。天然纤维素纤维用作蛋白质/淀粉组
15 合物中的增强材料降低了整个组合物的成本，而且也增强了其韧性、热学性能和强度。

 根据本发明，另一个优点是可制备仅由食品级的成分组成的食品包装产品，且可食用这些产品。可收集用过的食品包装袋及容器，
20 然后将这些物品进行巴氏杀菌、研磨、制成粒状可供动物或鱼食用。因为本发明范围内的组合物有机物含量高，所以可将这些组合物添加到土壤中，以改良土壤或使土壤肥沃。

 本发明提供一种生物可降解的蛋白质/淀粉基热塑性组合物，该
25 组合物含有：约 10-50 重量%蛋白质；约 20-50 重量%淀粉；约 5-25 重量%天然纤维素纤维；约 8-20 重量%水；和约 0.5-5 重量%金属盐合物，其中组合物的密度为约 0.1-0.8 克/立方厘米。

 含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉热塑性组合物可由挤出或注
30 模成型法制成包装材料和制品，这些材料和制品生物可降解，并具有

密度低、压缩强度和拉伸强度高、回弹性好的性能。本发明的组合物的挤出泡沫塑料具有高的拉伸强度为约 0.3-12Mpa(兆帕斯卡)、密度为 0.1-0.8g/cm³ 和回弹性为约 80%以上。

5 优选由约 10-46 重量%蛋白质、约 20-46 重量%淀粉、约 5-25 重量%天然纤维素纤维、约 8-20 重量%水、约 5-25 重量%增塑剂、约 0-4 重量%物理或化学发泡剂、约 0.5-2 重量%成核剂、约 0.5-2 重量%润滑剂、约 0.5-5 重量%金属盐合物、和其它所需如着色剂、改性剂、交联试剂和防腐剂之类的添加剂组成的热塑性组合物。

10

优选混合、挤出、和制粒组合物。然后用常用的制备热塑性产品的方法加工粒子。由单螺杆挤出机或注塑机可制备低倍率膨胀泡沫塑料板或制品。另一方面，可混合组分并将其挤出以形成用一步法制备的最终制品。可由热成型机将挤出泡沫板制成模塑制品。

15

因此，本发明提供生物可降解、可回收利用的、重量轻、强度好、和耐水性好的蛋白质/淀粉热塑性组合物。

本发明的详细描述

20 本发明旨在提供一种生物可降解的蛋白质/淀粉热塑性组合物。低倍率膨胀泡沫塑料由含有天然纤维素纤维、增塑剂、水、发泡剂、成核剂、金属盐合物、交联试剂、改性剂、和其它所需添加剂的蛋白质/淀粉热塑性组合物组成。

25 含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉热塑性组合物可经不同的方法制备。其中一种方法包括两个步骤：第一步混合各组分并将其挤出以形成粒子，第二步通过注塑法或用泡沫模头挤出的挤出模塑法加工粒子。可用双螺杆或单螺杆挤出机。在另一种方法中，可用带有泡沫膜头的逆转双螺杆挤出机制备低倍率发泡蛋白质/淀粉热塑性泡沫。
30 螺杆挤出机既有混合又有挤出泡沫塑料功能。可先预处理或改性原材

料以改善蛋白质/淀粉热塑性组合物的机械性能。发泡挤出率为约 2.0-8.0, 泡沫塑料的密度为约 0.1-0.8g/cm³。拉伸强度为约 0.3-12Mpa..

5 用于本发明的蛋白质/淀粉组合物中的蛋白质可以是来源于植物或动物的蛋白质。大豆蛋白质是一种优选的来源于植物的蛋白质。合适的大豆蛋白质包括大豆蛋白质浓缩物、大豆蛋白质离析物或他们的混合物, 如可从 Archer Daniels Midland 公司, Decatur Illinois、Protein Technologies International , St.Louis, Missouri、和 Central Soya Company, Inc., Fort Wayne, Indiana 商家购买上述大豆蛋白质产品。其它来源于植物的蛋白质包括谷蛋白(如小麦、燕麦、或大麦谷蛋白)、
10 玉米醇溶蛋白、大麦醇溶蛋白、燕麦蛋白、高粱醇溶蛋白或它们的混合物。谷蛋白是另一种优选的来源于植物的蛋白质。可获得蛋白质的植物应包括至少 70%-90%的蛋白质。可从动物中获得的合适的蛋白质包括酪蛋白、清蛋白、胶原蛋白、动物胶、角蛋白或它们的混合物。

15 用于本发明的蛋白质/淀粉组合物中的淀粉可以是天然未经改性的淀粉、化学改性淀粉、预糊化淀粉或它们的混合物。典型的天然淀粉可以选自玉米、糯玉米谷物淀粉, 高直链谷物淀粉、马铃薯淀粉、甘薯淀粉、小麦淀粉、大麦淀粉、木薯淀粉、高粱淀粉、或它们的混
20 合物。淀粉可为正常含量的淀粉(约 0-30 重量%直链淀粉)或高含量直链淀粉(高于约 50-70 重量%直链淀粉)。淀粉和蛋白质的混合含量优选为约 20-50 重量%。

25 可用于本发明的典型化学改性淀粉选自羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、羧甲基淀粉、乙酰化高直链淀粉、淀粉醋酸酯、淀粉马来酸酯、淀粉辛烯基琥珀酸酯、淀粉琥珀酸酯、淀粉邻苯二甲酸酯、羟丙基化高直链淀粉、交联淀粉、淀粉磷酸酯、羟丙基二淀粉磷酸酯、阳离子淀粉、淀粉丙酰胺或它们的混合物。

30 淀粉也可是选自包括如羟丁基淀粉的羟基烷基衍生物的淀粉醚衍

生物，羧基烷基衍生物，包括饱和脂肪酸衍生物的酯衍生物，包括乙酰化淀粉和乙酰化高直链淀粉的二羧酸/酐的半酯，用烯化氧改性的淀粉，包括淀粉与三氯化磷、3-氯-1,2-环氧丙烷、疏水阳离子环氧化物、或磷酸酯衍生物的交联剂反应的交联淀粉的化学改性淀粉。

5

蛋白质和淀粉的化学改性可改善由它们制备的组合物的物理和化学性能如柔韧性、热力学稳定性、耐水性、蛋白质和淀粉的兼容性、加工流动性、耐老化性等。例如，酸改性的大豆蛋白质极大地改善了组合物表面的疏水性。琥珀酰化和乙酰化的大豆蛋白质可改善大豆蛋白质的形成泡沫能力和泡沫稳定性。随着高直链淀粉含量的增加，大豆蛋白质与淀粉的兼容性变差。但是，蛋白质和/或淀粉的改性可改善高直链淀粉与大豆蛋白质的兼容性。

10

淀粉的化学改性可提高分子的稳定性和耐高温水解能力。淀粉的羟丙基化、磷酸化和乙酸衍生物可降低变稠速率、提高耐老化性和稳定性。淀粉磷酸酯和琥珀酸酯衍生物与阳离子分子具有分子间的相互作用。阳离子淀粉与如纤维素之类的带负电的物质具有较好的相互作用。羟丙基化高直链淀粉或木薯淀粉、乙酸淀粉和淀粉磷酸酯或交联淀粉有良好的形成泡沫性。上述的成分可以是本发明的蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的组分。

15

20

热塑性组合物中的蛋白质/淀粉的总量优选为约 40-65 重量%。

增塑剂可以改善蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维组合物的加工性能、流动性、和提高柔韧性。增塑剂的有效含量为约 5-25 重量%，优选为约 15-25 重量%。可用于本发明组合物中的典型增塑剂包括多元醇和高分子量的醇如甘油、乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、山梨醇、脱水山梨醇、甘露糖醇、二甘醇、1,2,3-已三醇、丁二醇、丁三醇、脲或它们的混合物。目前优选的增塑剂为甘油和丙二醇。多元醇的酯如甘油单乙酸酯和甘油二乙酸酯可作为辅助的增塑剂。

25

30

水即可用作本发明的增塑剂也可用作发泡剂。有效含量的水即可改善组合物的加工流动性也可提高低倍率膨胀泡沫塑料产品的物理性能。水的含量为约 8-20 重量%，优选 10-18 重量%。

5

本发明组合物中的金属盐合物可以是钙、钠、钾、锌、铁、铝或磷盐或它们的混合物。金属盐合物也可以是氯化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、乳酸盐、草酸盐、乙酸盐或它们的混合物。优选的金属盐合物的例子是 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
10 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或它们的混合物。

发泡剂优选用于形成本发明的蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维热塑性组合物的低倍率膨胀泡沫塑料产品。水可作为主要的发泡剂，但物理和化学发泡剂可优选作为辅助发泡剂。物理发泡剂可选自乙醇、2-
15 丙醇、丙酮、烃、丁烷、戊烷如正戊烷、己烷、氟氯烃或它们的混合物。

物理发泡剂也可包括压缩气体如氮气或二氧化碳。当使用压缩气体时，可将压缩气体与含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉组合物混合并分散于组合物内。例如，将二氧化碳用泵压进共旋转的双螺杆挤出机内，如在 Leistritz AG LSM 34 混合区域内，压力为约 1000 psi，二氧化碳溶解于蛋白质/淀粉组合物内。目前优选二氧化碳含量为约 0.5-
20 4 重量%。

25

化学发泡剂包括吸热和放热的分解化合物。放热发泡剂在分解过程中比启动分解所需的能量释放出更多的能量。一旦分解已经开始，分解自发地继续进行，甚至在已停止供应能量时，分解还要继续一段时间。用放热发泡剂形成的泡沫部分必须经强烈冷却以避免后膨胀。
30 酰肼和偶氮化合物如偶氮二甲酰胺和改性的偶氮二甲酰胺、对,对'-氧

双(苯磺酰肼)和对甲苯磺酰肼是重要的放热发泡剂。

5 吸热发泡剂分解时需要能量。正因如此，热量供应停止后，气体分散很快停止。碳酸氢盐和柠檬酸是用于吸热发泡剂的常用基本材料。这些材料是可安全使用和食用的常用食品添加剂。市场上销售的一种优选的吸热发泡剂可提供良好的结果，该发泡剂是 B.I Chemicals, Inc. Montvale New Jersey 公司产品，其商品名为 HYDROCEL® BIF。在蛋白质/淀粉热塑性组合物中，化学发泡剂的含量为约 0.5-4 重量%，优选 BIF 为约 1-2 重量%的。

10

在形成均一、精细微孔泡沫结构时，成核剂是很重要的。该组合物还含有选自碳酸氢钠、柠檬酸、柠檬酸钠、滑石粉、二氧化硅、碳酸钙或它们的混合物的成核剂。典型的成核剂包括气态和液态的化合物、二氧化碳、氮气、碳酸氢钠、柠檬酸和柠檬酸钠。可用三种机理解释成核剂。

15

第一，在发泡剂起作用之前，成核剂在组合物中可产生气体的过饱和溶液并可形成良好的气泡。这种类型的成核剂包括二氧化碳、氮气、碳酸氢钠、柠檬酸和柠檬酸钠。

20

第二，成核剂可良好地分散于无机、有机和金属粉末内，其中成核剂通过形成“热点”起作用。一些金属盐合物和碳酸钙也可用作此种方式的成核剂。

25

第三，成核剂可良好地分散于利于形成发泡剂的气相成核中心的化合物内。这就是成核剂的“经典机理”。这些成核剂包括滑石粉、二氧化硅、硅藻土、高岭土等。目前优选的成核剂是含量为约 0.5-1.0 重量%的滑石粉。

30

润滑剂优选用于降低加工力矩和加工能量。蛋白质/淀粉热塑性

组合物中的润滑剂含量优选为约 0.5-2 重量%。合适的润滑剂选自蓖麻油、谷物油、豆油、卵磷脂、脂肪酸、甘油一酯、甘油二酯、脂肪酸酯和多羟基醇或它们的混合物。

5 本发明的组合物也可包括着色剂，以形成所需颜色的制品。合适的着色剂可为合成的或天然的着色剂，合成的着色剂包括偶氮染料如酸性红、酸性朱 4R、酒石黄色、日落黄、洋红蓝。天然的着色剂包括叶黄素、叶绿素和金属氧化物。蛋白质/淀粉组合物中着色剂的含量通常为约 0.0005-0.05 重量%。

10

为了获得用本发明的蛋白质/淀粉组合物制备所需性能的制品，也可加入其它添加剂如交联试剂、改性剂、防腐剂、杀菌剂、芳香剂、或如大豆磷脂和硬脂酰乳酰钙或钠、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯之类的表面活性剂。

15

天然纤维素用作本发明组合物中的增强填料。天然纤维素纤维可提高泡沫塑料的物理性能如拉伸强度、压缩强度、刚性模量、改善热绝缘性能、及降低在加工和使用过程中产品的缩水和变形性。典型的用于本发明的天然纤维素纤维可为天然植物纤维，其选自玻璃纤维、木质纤维、碎草、碎谷物草、甜菜渣、棉纤维、碎树叶、碎谷物杆、大麻纤维、和由其它天然植物和它们的衍生物组成的纤维素纤维或它们的混合物。在多数情况下，预处理天然纤维素纤维通常是必要的。预处理过程包括清洗、干燥、研磨、着色或用一些合适的添加剂处理。纤维最终的尺寸优选范围为约 40-100 目。

20

25

改性剂可用于提高蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维组合物的机械性能，也可用来改善加工性能如泡沫性能。可用于本发明的典型改性剂包括合成聚合物如聚乙烯醇、聚乳酸、聚己内酯、聚酯酰胺、或天然生物聚合物如海藻酸钠、木质素和树胶如碳水化合物树胶。存在于组合物中的改性剂典型含量为约 5-20 重量%，但改性剂含量范围可为组合物的 0-25 重量%。

30

在加工蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的低倍率膨胀泡沫塑料过程中，挤出交联反应可使蛋白质、淀粉和纤维素纤维形成分子间交联。

5

交联反应可改善蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的低倍率膨胀泡沫塑料的物理性能如刚性、耐热性和耐水性。因为形成三维交联网，交联剂可以是双官能团的交联试剂，其中该试剂带有两个能够反应的活性基团以在蛋白质和淀粉或纤维素纤维的侧链之间形成桥。交联反应包括与氨基、酰胺基、羟基、硫氢基的分子内和分子间交联。上述的交联试剂的例子包括卤化乙酸酯交联剂、双亚胺酯交联剂、双-*n*-羟基琥珀酰亚胺酯、二醛交联剂和二酮交联剂。交联剂也可以是单官能团的试剂如单官能团的亚氨酸酯(甲基乙酰亚酯)，硫羟酸酯，醛类如甲醛、戊二醛、糠醛等。一些环氧化物如 3-氯-1,2-环氧丙烷也可用作交联剂。通常，交联剂在组合物中的含量为约 1-5 重量%。

10

15

20

在用含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉组合物制备低倍率的膨胀泡沫塑料时，所有的组分在连续高速混合机内预混合。然后在带有挤棒模头(L/D 为 3: 1)的共旋转双螺杆挤出机内混合和制粒。优选带有共旋转螺杆的多模式双螺杆的双螺杆挤出机。所有的组分也可直接在双螺杆挤出机内混合。从双螺杆挤出机的预定区的单个料斗进料。

25

为获得有效地混合和形成均一地粒子，加工条件按照需要变化。例如，沿螺杆挤出机的温度分布、压力、螺杆速度和构形、组分的进料速度、和产率都可以变化。

30

其次，混合和制粒后，可将粒子直接放于带有泡沫模头的单螺杆挤出机内，或为以后用，通过干燥调节含水量。通过控制发泡条件和单螺杆挤出机内的自动进料离子速度，可从粒子连续地加工低倍率膨胀泡沫塑料。挤出泡沫条件如挤出机温度范围、模头压力、进料速度、螺杆速度、产率和脱离速度可随为控制蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维

塑料的机械性能而变化。可用齿轮泵和泡沫模头直接加工低倍率膨胀泡沫塑料。

5 可用的混合双螺杆挤出机是 Leistritz Micro-18 共旋转双螺杆挤出机。可用于低倍率膨胀泡沫塑料的单螺杆挤出机是带有标准单螺杆和泡沫模头，L/D 为 30: 1 和压缩比为 3: 1 的 Brabender 1 3/4 英寸挤出机，型号为 PL2100。

10 在很大程度上，在发泡剂分解的过程中，挤出加工步骤决定低倍率泡沫组合物的性能。分解时，温度、压力和粘度也影响泡沫塑料性能。

15 同轴滚筒热成型机可将本发明的低倍率膨胀泡沫塑料组合物加工成食品包装袋，其中将直接压力和真空施力在挤出泡沫板上以使其与模具相一致。注射模塑法、或压缩模塑法、传递模塑法或其它合适的模塑工艺可制备其它包装袋，如用于制品包装的结构泡沫袋。

20 对于目前优选的加工方法，制造粒子的挤出温度为约 100-120℃，水含量为约 8-18 重量%。挤出加工泡沫板的温度优选为约 150-160℃，此温度接近泡沫模头的温度，但此温度可随配方组分的变化而变化。由含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉组合物制成的低倍率膨胀泡沫塑料优选为闭孔式结构、低密度为约 0.1-0.8g/cc、挤出发泡率为约 2-8、拉伸强度为约 0.3-12Mpa、回弹性为 80%以上。

25 本发明的蛋白质/淀粉/天然纤维素组合物的有用的特征是组合物完全由无毒的组分组成，可由人类或动物安全地使用。这也有利于回收利用或生物降解该组合物。由蛋白质/淀粉/天然纤维素组合物制备的低倍率泡沫塑料可用作食品包装袋。

30 为了进一步描述本发明，给出下列详细实施例。应理解的是，这些实施例并不是限制上述的本发明。

5 根据美国测试材料的标准法(ASTM)测试由蛋白质/淀粉/天然纤维素组合物制备的低倍率膨胀泡沫塑料的机械性能。根据 ASTM 标准方法 D3574 测试泡沫塑料的拉伸强度。根据 ASTM 标准方法 D1622 测试泡沫塑料的密度。根据 ASTM 标准方法 D1621 测试泡沫塑料的压缩强度。根据 ASTM 标准方法 D3574 测试泡沫塑料的回弹性。

实施例 1

蛋白质/淀粉组合物的低倍率膨胀泡沫塑料的机械性能

10 低倍率膨胀泡沫塑料是由蛋白质/淀粉热塑性组合物制备的, 该组合物是由表 1 所示包括大豆蛋白质离析物、或小麦谷蛋白蛋白质, 包括谷物淀粉、木薯淀粉(包括羟丙基化木薯淀粉和交联木薯淀粉)、羟丙基化高直链淀粉的淀粉, 甘油, 发泡剂(BIF), 滑石粉, 碳酸钙和卵磷脂组成的。

15

各组分在高速混合机内(美国 Henschel 混合机公司, FM10 加热混合机)于室温时预混合。由 Leistritz Micro-18 共旋转双螺杆挤出机研磨各组分, 其中双螺杆挤出机有五个机筒加热区, 温度范围如下: 区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/区 6=100-110/110-125/115-130/120-130/105-115/90-110℃。模头温度为 90-96℃, 螺杆速度为 60-90rpm, 模头压力为 190-460psi。在挤出物形成粒子后, 由含水量分析仪(Ohaus 型 MB200)于 130℃测试粒子的含水量, 测试时间为 30 分钟。粒子的含水量为 8-18 重量%。

20

25 粒子被加工成低倍率膨胀泡沫塑料。通过料斗将粒子装进具有 10 英寸的可调节的泡沫模头的单螺杆挤出机(Brabender 型 PL2100 1 1/4 英寸, L/D 30:1, 压缩比 3: 1)。模头温度区 1/区 2/区 3/区 4/模头的温度分别为 110/135/150-160/165/135-140℃。螺杆速度为 35-45rpm。

25

30 根据 ASTM D3574 和 D1622 标准法, 由 Instron 4465 测试机测量低倍率膨胀泡沫塑料的机械性能。在表 1 中, 结果表明各种蛋白质可

与各种淀粉如谷物淀粉、改性木薯淀粉(羟丙基化木薯淀粉、交联木薯淀粉)和羟丙基化直链淀粉混合。结果还表明可由带有泡沫模头的标准单螺杆挤出机将蛋白质/淀粉组合物加工成低倍率膨胀泡沫塑料，且形成的该低倍率膨胀泡沫塑料具有良好的物理性能。

5

表 1¹

样品	蛋白质 ²	淀粉 ³	甘油 ⁴	水	BIF ⁵	滑石粉 ⁶	碳酸钙 ⁷	卵磷脂 ⁸	粒子含水量	
									(%)	
10	1	100	400	50	200	8.6	6	6	5	14.0
	2	100	500	150	200	4.0	6	0	5	14.0
	3	100	150	75	100	4.3	2.5	3	2.5	11.7
	4	100	150	75	100	4.3	2.5	3	2.5	11.7
	5	100	150	75	100	4.3	2.5	3	2.5	11.7

15

表 1 续

机械性能						
样品	拉伸强度	伸长率	杨氏模量	泡沫塑料密度	膨胀率	
	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(g/cc)		
20	1	0.72	5.58	61.76	0.29	3.3
	2	0.31	25.30	14.93	0.12	5.2
	3	1.81	1.97	160.44	0.37	2.4
	4	0.49	62.82	11.12	0.31	2.8
	5	0.31	38.87	14.34	0.19	4.0

¹组分：以 100 份蛋白质为基础的份数。

25

²样品 1，3，4 和 5 含有 Archer Daniels Midland 公司的大豆蛋白质离析物 NO 66-646，样品 2 含有 Cerestar USA, Inc.,Gluvital 21000 的小麦谷蛋白。

30

³样品 1 和 2 含有 CerestarUSA, Inc.,delight 90730d 的改性高直链淀粉,样品 3 和 4 含有木薯淀粉,样品 3 是 T1 Star American:T1 Star A(食品级改性木薯淀粉)，样品 4 是 T1 Star C(食品级改性淀粉),样品 5 是

Cerestar USA, Inc., Gel 03420 谷物淀粉(天然普通谷物淀粉)。

⁴ 甘油(Aldrich Chemical Co., Inc.)。

⁵ BIF 是 Boehringer Ingelheim Chemicals, Inc. 提供的发泡剂。

⁶ 滑石粉(Aldrich Chemical)

5 ⁷ 碳酸钙(EM Industries, Inc.)

⁸ 卵磷脂(Alfa Aesar)

实施例 2

10 含有含量不定的天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉组合物的低倍率
膨胀泡沫塑料

低倍率膨胀泡沫塑料由含有天然纤维素的蛋白质/淀粉组合物组成的，该组合物是由表 2 所示大豆蛋白质离析物、谷物淀粉、以蛋白质/淀粉组合物为基础的 10-40 重量%的天然木质纤维、甘油、水、发泡剂(BIF)、成核剂(滑石粉、碳酸钙)和润滑剂(卵磷脂)组成的。各组份按上述实施例 1 的方法预混合。由 Leistritz Micro-18 挤出机加工各组份粒子。温度范围为：区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/区 6 = 100/110/115/120/110/100℃，模头温度为 92-100℃，螺杆速度为 60rpm，模头压力为 180-360psi。由含水量分析仪测量粒子的含水量。

20 有带有泡沫模头 1¹/₄ 英寸的 Brabender Model PL2100 将粒子加工为低倍率膨胀泡沫塑料。按上述实施例 1 的方法测试低倍率膨胀泡沫塑料的物理性能。加工温度范围为：区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/模头 = 110/135/150/170/130-145℃。螺杆速度为 40-60rpm。在表 2 中，结果表明以由蛋白质/淀粉组合物制备的低倍率膨胀泡沫塑料的总量为基础，含量高于 20 重量%的天然木质纤维可通过与低倍率膨胀泡沫塑料中的蛋白质/淀粉组合物混合作为增强纤维，并表明低倍率膨胀泡沫塑料具有增强的压缩强度、拉伸强度和杨氏模量。当以蛋白质/淀粉组合物的低倍率膨胀泡沫塑料的总量为基础，作为增强纤维的天然木质纤维从 10 重量%增加到高于 20 重量%时，组合物具有较低密度和良好回弹性。

25

30

表 2

5	样品	大豆蛋白质	谷物淀粉 ²	甘油	水	天然木质纤维 ³	BIF	滑石粉	碳酸钙	卵磷脂
	离析物									
	1	100	150	75	100	28	4.3	2.5	3	2.5
	2	100	150	75	100	55.5	4.3	2.5	3	2.5
	3	100	150	75	100	83.5	4.3	2.5	3	2.5
	4	100	150	75	100	111	4.3	2.5	3	2.5

表 2 续

机械性能									
	样品	粒子含水量	拉伸强度	伸长率	杨氏模量	泡沫塑料密度	膨胀率	压缩强度	回弹率
		(%)	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(g/cc)		(Mpa)	(%)
15	1	17.0	0.42	29.51	19.27	0.19	3.1	0.72	91.2
	2	17.0	0.64	9.64	60.83	0.33	2.6	1.28	91.1
	3	17.0	0.77	5.08	166.33	0.36	2.3	1.62	90.8
	4	17.0	1.12	2.04	161.87	0.42	2.1	1.66	89.6

¹ 组份：以 100 份大豆蛋白质离析物为基础的份数，除了谷物淀粉和天然木质纤维外，组份来源与表 1 所示相同。

² 谷物淀粉：Cerestar USA,Inc.,Polar Tex 05735(交联天然谷物淀粉，羟丙基二淀粉磷酸酯)

³ 木质纤维：美国木质纤维：号码 4010(粒子尺寸分布 60 筛目 35-80 重量%，80 筛目 15-50 重量%)

实施例 3

含有各种天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉组合物的低倍率膨胀泡沫塑料

低倍率膨胀泡沫塑料是表 3 所示由大豆蛋白质离析物、谷物淀粉、甘油、水、化学发泡剂(BIF)、成核剂(滑石粉、碳酸钙)、润滑剂(卵磷脂)和各种天然纤维素纤维(甜菜渣、碎谷物草、碎草、木质纤维、

玻璃纤维)形成的蛋白质/淀粉组合物组成的。

5 各组份按上述实施例 1 的方法预混合。粒子温度范围为：区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/区 6=100/110/115/120/110/95℃，模头温度为约 95℃，螺杆速度为 60rpm，模头压力为 400-600psi。由含水量分析仪测量粒子的含水量。含水量为约 15.0-18.0 重量%。按上述实施例 1 描述的方法将粒子加工成低倍率膨胀泡沫塑料。加工温度范围为：区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/模头=105/135/150/165/135-140℃。螺杆速度为 40-60rpm。按上述实施例 1 描述的方法测试低倍率膨胀泡沫塑料的物理性能。

10

在表 3 中，结果表明各种天然纤维素纤维如甜菜渣、碎谷物草、碎草、木质纤维、玻璃纤维可通过与低倍率膨胀泡沫塑料中的蛋白质/淀粉组合物混合作为增强材料。因为低倍率膨胀泡沫塑料中含有各种天然纤维素纤维，所以低倍率膨胀泡沫塑料的拉伸强度和杨氏模量增加。天然纤维素纤维的较高拉伸强度可用于获得由蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料制备的低倍率膨胀泡沫塑料的较高拉伸强度。

15

最后，可通过热成型法将低倍率膨胀泡沫塑料制成制品。结果表明产品的性能有所改善，如降低收缩和变形、改善热绝缘性能、提高尺寸稳定性。用于组合物中的所有天然纤维素纤维是可充分生物降解的、且有利于环境。

20

表 3

25

样品	大豆蛋白质 离析物	谷物淀粉	甘油	水	天然木质纤维 ²	BIF	滑石粉	碳酸钙	卵磷脂
1	100	66.7	40	66.7	41.7	2.9	1.7	2	1.7
2	100	66.7	40	66.7	41.7	2.9	1.7	2	1.7
3	100	66.7	40	66.7	41.7	2.9	1.7	2	1.7
4	100	66.7	40	66.7	41.7	2.9	1.7	2	1.7
5	100	150	75	100	80	4.3	2.5	3	2.5

30

表 3 续

		机械性能				
5	样品	粒子含水量	拉伸强度	伸长率	杨氏模量	泡沫塑料密度
		(%)	(Mpa)	(%)	(Mpa)	(g/cc)
	1	15.2	4.26	1.66	459.01	0.75
	2	15.0	3.63	3.97	482.03	0.85
	3	18.0	3.75	0.53	506.40	0.73
	4	15.3	2.91	1.23	335.98	0.67
10	5	16.4	1.10	19.02	96.72	0.58

¹ 组份是以 100 份大豆蛋白质离析物为基础的份数，除了天然木质纤维外，组份来源与表 1 和表 2 所示相同。

² 各种天然纤维素纤维：样品 1：甜菜渣纤维(含水量 10.1 重量%)，样品 2：碎谷物草(含水量 7.0 重量%)，样品 3：碎草(含水量 6.9 重量%)，样品 4：木质纤维(含水量 9.8 重量%)，样品 5：玻璃纤维(含水量 6.9 重量%)，(除木质纤维外，粒子尺寸分布 40 筛目 85-99 重量%，30 筛目 10 重量%)。

实施例 4

测试结果表明各种金属盐水合物可改善蛋白质/淀粉塑料的机械性能。表 4-5 显示了氯化钙二水合物、硝酸钙水合物和硫酸铝钾水合物之间的比较。表的结果表明硝酸钙水合物比氯化钙二水合物更好地改善蛋白质/淀粉塑料的拉伸强度和伸长率，硫酸铝钾水合物也更好地改善其机械性能。金属盐水合物通常提高伸长率和拉伸强度，轻微降低杨氏模量。金属盐水合物也可改善蛋白质/淀粉塑料的柔韧性。表 5 结果表明硫酸铝钾降低熔融压力，因此增强加工流动性。

表 4
不同金属盐水合物对蛋白质/淀粉塑料机械性能的影响

5	组成(份数)					机械性能		
	SPI	CS	甘油	含水量	金属盐	拉伸强度(Mpa)	伸长率(%)	杨氏模量(Mpa)
	100	66.7	40	37.5	7.5CaCl ₂ · 2H ₂ O	8.91	26.09	178.00
	100	66.7	40	37.5	7.5Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	9.48	38.83	175.90
	100	66.7	40	37.5	7.5AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	8.49	38.02	141.70

1. 标准压力下测试含水量(140℃下，注射模塑)：10.0%
102. SPI 是大豆蛋白质离析物(No. 66-646 ADM),CS 是谷物淀粉 (CGel 03420)。

表 5
不同金属盐水合物对蛋白质/淀粉塑料加工流动性的影响

15	加工条件				
	编号	样品	模头温度(℃)	螺杆速度(rpm)	进料速度 熔融压力(psi)
	1	CaCl ₂ · 2H ₂ O	105	60	18 650
	2	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	105	60	18 690
	3	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	105	60	18 585

201. 样品组成与表 4 相同
2. 加工设备：Leistritz Micro 18 双螺杆共旋转相互齿合型挤出机，L/D 40:1
3. 加工温度：区 1，105℃；区 2，110℃；区 3，121℃；区 4，125℃；区 5，120℃；区 6，101℃。

25表 6 表明氯化钙二水合物对大豆蛋白质塑料的机械性能和吸水性的影响。拉伸强度和杨氏模量稍微降低，但伸长率极大提高。大豆蛋白质塑料的耐水性也增强。因为金属水合物在最终的产品中具有增湿和保湿性的作用，故其似乎可起增塑剂的作用。

表 6

氯化钙二水合物对大豆蛋白质塑料的机械性能影响

组成(份数)					机械性能			
					粒子	吸水率(%)	拉伸强度	伸长率
					(M.C.%)	24 小时	(Mpa)	(%)
								杨氏模量
								(Mpa)
5	SPI	甘油	含水量	CaCl ₂ · 2H ₂ O				
	100	20	80	0	21.87	147.83	7.68	32.26
	100	20	80	2	21.00	83.07	7.24	59.49
	100	20	80	4	22.38	72.11	7.42	66.70
	100	20	80	6	23.00	73.67	8.15	65.34
10	100	20	80	8	21.42	78.73	7.39	85.33

1. 标准压力下含水量(注射模塑，温度 140℃)：12.0%
2. 加工条件与表 5 相同。
3. SPI 是大豆蛋白质离析物(编号：66-646 ADM)

15 表 7 表明硫酸铝钾水合物对大豆蛋白质塑料的机械性能影响。表 7 表明随着硫酸铝钾水合物在大豆蛋白质塑料中的含量的增加，其拉伸强度、伸长率、和杨氏模量也增加。表 7 还表明大豆蛋白质塑料的耐水性也增加。硫酸铝钾的优选含量为约 4 重量%。目前，大家认为用硫酸铝钾大豆蛋白质塑料可获得有利的性能，因为硫酸铝钾是络合盐，所以通常认为蛋白质、硫酸铝钾与水络合和交联，才改善了塑料的耐水性。

20

表 7
硫酸铝钾水合物对大豆蛋白质塑料的机械性能影响

组份(份数)					机械性能				
					粒子	吸水率(%)	拉伸强度	伸长率	杨氏模量
					(M.C.%)	24 小时	(Mpa)	(%)	(Mpa)
5	SPI	甘油	含水量	AlK(SO ₄) ₂ • 12H ₂ O					
	100	20	80	0	23.70	137.60	7.68	32.26	96.46
	100	20	80	2	23.70	111.70	7.86	43.14	98.75
	100	20	80	4	23.70	101.52	7.83	50.09	104.05
	100	20	80	6	23.70	87.07	8.89	44.17	97.43
10	100	20	80	8	23.70	74.93	8.54	13.60	110.13

1. 标准压力下含水量(注射模塑，温度 140℃)： 12.0%
2. 加工条件与表 5 相同。
3. SPI 是大豆蛋白质离析物(编号： 66-646ADM)

15 在某些情况下，添加金属盐水合物以便改善产品的柔韧性和减少某些增塑剂的含量。金属盐水合物也可改善大豆蛋白质塑料的泡沫性能。

实施例 5

20 不同金属盐水合物对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料泡沫板的机械性能的影响

表 8 表明不同金属盐水合物对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能的影响。样品 1 是没有金属盐水合物的对照组合物。样品 2-6 是除了所用的金属盐水合物不同外，其它条件完全一致。

25 样品 1-3，氯化钙二水合物和乙酸锌二水合物增强蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料泡沫板的伸长率和改善柔韧性。样品 4 和 5，硫酸钙二水合物和硫酸铝钾十二水合物提高泡沫板的拉伸强度和杨氏模量，因此改善泡沫板的刚性，虽然伸长率轻微降低。

30

样品 5 和 6 表明了硫酸铝钾十二水合物对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能的影响。硫酸铝钾十二水合物含量增加，泡沫板的拉伸强度和杨氏模量增加。泡沫板的伸长率轻微改变。通常认为硫酸铝钾十二水合物作为络合盐，由于络合或交联的作用，可改善蛋白质/淀粉和天然纤维素纤维分子间的相互作用。

表 8

不同金属盐水合物对含有天然纤维素纤维的蛋白质/淀粉塑料的机械性能影响

组成 1(以组合物总量为基础，重量%)											
大豆 谷物											
样品	蛋白质	淀粉 ³	含水量	甘油	滑石粉	卵磷脂	BIF	木质纤维	金属盐水合物	粒子含水量	
离析物 ²										(%)	
1	32.0	21.3	21.3	12.8	0.5	0.5	0.9	10.7	0	16.2	
2	31.3	20.9	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5	2 ⁴	16.2	
3	31.3	20.9	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5	2 ⁵	16.0	
4	31.3	20.9	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5	2 ⁶	16.7	
5	31.3	20.9	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5	2 ⁷	16.8	
6	31.3	20.9	2.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5	1 ⁸	16.0	

¹ 组成：以组合物总量为基础，重量%；其它组份来源与实施例 1 和 2 相同。

² 大豆蛋白质离析物，No. 66-646(Archer Daniels Midland 公司)
谷物淀粉³，C Polar Tex 05735 羟丙基二淀粉磷酸酯 (Cerestar)

⁴ 氯化钙二水合物(CaCL₂ · 2H₂O)Aldrich Chemical Company, Inc.)

⁵ 醋酸锌，(C₄H₄O₄Zn · 2H₂O) (SIGMA)

⁶ 硫酸钙(CaSO₄ · 2H₂O) (SIGMA)

⁷ 硫酸铝钾(AlK(SO₄)₂ · 12H₂O)(SIGMA)

⁸ 硫酸铝钾(AlK(SO₄)₂ · 12H₂O)(SIGMA)

表 8 续

		机械性能				
	样品	泡沫板含水量(%)	泡沫板密度	拉伸强度	伸长率	杨氏模量
		(%)	(g/cc)	(Mpa)	(%)	(Mpa)
5	1	11.8	0.74	1.76	8.08	126.32
	2	11.8	0.78	1.69	8.88	101.83
	3	12.0	0.74	1.44	9.25	128.73
	4	11.4	0.55	2.37	7.43	204.60
	5	11.8	0.75	2.84	5.97	852.36
10	6	11.7	0.70	2.02	8.42	348.44

由 Leistritz micro 18 双螺杆挤出机研磨生物可降解的热塑性组合物组份。挤出机温度为区 1/ 区 2/ 区 3/ 区 4/ 区 5/ 区 6 = 110/110/115/120/110/100℃。模头温度为 88-95℃。螺杆速度为 60rpm。模头压力为 320-600psi。

由 1¹/₄ 英寸的 Brabender 型 PL2100,具有泡沫模头的挤出机加工低倍率膨胀泡沫塑料板。加工温度范围为区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/(模头)=110/135/145/150/135-140℃。螺杆速度为 40rpm。泡沫板脱离速度为 28 英寸/分钟。挤出压力为 400-962psi。挤出机力矩为 6000-13000(MG)。靠近模头温度为 152±1℃。

实施例 6

改性淀粉对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料泡沫板的机械性能影响

表 9 显示了交联改性谷物淀粉与未改性的普通谷物淀粉对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料泡沫板的机械性能影响的比较。样品 1 中，淀粉是普通谷物淀粉。样品 2 中，淀粉是稳定的和交联的普通谷物淀粉、羟丙基二淀粉磷酸酯。表 9 也表明交联淀粉磷酸酯具有较高的伸长率和较好的柔韧性。泡沫板的拉伸强度和杨氏模量降低。因为羟丙基二淀粉磷酸酯具有较低的热粘度，所以可忍受宽范围的加工条件，

而且比普通的谷物淀粉具有较好的贮存稳定性。因此羟丙基二淀粉磷酸酯是优选的一种用于蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维组合物中的淀粉。

5

表 9

改性淀粉对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能的影响

组成(以组合物总量为基础, 重量%)									
样品	大豆蛋白质	谷物淀粉	含水量	甘油	滑石粉	卵磷脂	BIF	天然木质纤维	粒子含水量 (%)
离析物									
10	1	31.3	20.9 ¹	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5 16.0
	2	31.3	20.9 ²	20.9	12.5	0.5	0.5	0.9	10.5 16.2

¹ 普通谷物淀粉(Cgel 03420)Cerestar USA,Inc.

² 改性淀粉(PolarTex 05735, 羟丙基二淀粉磷酸酯), Cerestar USA,Inc。所有其它组份的来源与实施例 1 和 2 所列相同。加工条件与表 10 所列条件相同。

15

表 9 续

机械性能					
样品	泡沫板含水量 (%)	泡沫板密度 (g/cc)	拉伸强度 (Mpa)	伸长率 (%)	杨氏模量 (Mpa)
20	1	11.6	0.84	2.14	2.51 289.49
	2	11.8	0.74	1.76	8.08 126.32

25

实施例 7

改性剂对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能的影响

表 10 的结果表明象聚乙烯醇之类的改性剂, 因其分子间氢键作用强而且对天然纤维素纤维的亲合力强, 所以可改进蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的低倍率膨胀泡沫塑料的机械性能如柔韧性和稳定性。结果也表明改善了膨胀均匀性和压缩性。

表 10

组成(以谷物淀粉为基础的份数)								
样品	谷物淀粉 ¹	小麦谷蛋白 ²	含水量	甘油	改性剂 ³	天然木质纤维	AlK(SO ₄) • 12H ₂ O	滑石粉
1	100	25	32.5	10	0	25	0	1.25
2	100	25	62.5	10	37.5	25	0	1.25
3	100	15	62.5	0	37.5	25	0	1.25
4	100	15	62.5	10	25.0	25	0	1.25
5	100	15	62.5	10	25.0	25	5.25	1.25

¹ 谷物淀粉(C delight 90730,羟丙基高直链淀粉), Cerestar USA, Inc.

² 小麦谷蛋白 (Gluvital 21000),Cerestar USA,Inc.

³ 改性剂聚乙烯醇, AV. Mol. WT.30,000-70,000,SIGMA 化学公司。

所有其它组份来源与实施例 1 和 2 相同。

表 10 续

机械性能									
样品				粒子含水量	泡沫板含水量	泡沫板密度	拉伸强度	伸长率	杨氏模量
	卵磷脂	碳酸钙	BIF	(%)	(%)	(g/cc)	(Mpa)	(%)	(Mpa)
1	1.25	1.5	2.15	18.2	12.0	0.76	5.98	0.52	881.69
2	1.25	1.5	2.15	19.0	12.0	0.76	8.39	1.63	1171.37
3	1.25	1.5	2.15	19.0	12.2	0.63	9.43	1.89	1983.58
4	1.25	1.5	2.15	18.0	12.0	0.67	6.53	1.06	1943.14
5	1.25	1.5	2.15	19.0	12.2	0.64	7.21	1.15	1613.90

各组份按上述实施例 1 所述预混合。粒子温度范围是区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/区 6/=100/105/110/110/105/95℃。模头温度为 85-95℃。螺杆速度为 60rpm。模头压力为 220-550psi。含水量分析仪测试粒子的含水量。粒子的含水量为约 18.2-19.0%。由带有泡沫模头 1¼ 英寸的 Brabender Model PL2100 将粒子加工为低倍率膨胀泡沫塑料。加工温度范围为：区 1/区 2/区 3/区 4/区 5(模头)=110/130/150/160/135℃。螺

杆速度为 40rpm。泡沫板的脱离速度为 46 英寸/分钟。

5 表 10 表明改性剂对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能的影响，如聚乙烯醇因其分子间氢键作用强而且对天然纤维素纤维的亲合力强，所以可改进蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的低倍率发泡泡塑料的机械性能。

10 样品 1 和 2 的比较表明含有聚乙烯醇的泡沫板的拉伸强度、伸长率、杨氏模量明显提高。样品 3 和 4 的比较表明随着改性剂聚乙烯醇含量增加，泡沫板的拉伸强度、伸长率、杨氏模量也提高。通过加入改性剂可改善蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的泡沫板的柔韧性和刚性，也可降低泡沫板的密度。结果也表明可改善蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的泡沫板的膨胀均匀性和压缩性。样品 4 和 5 的比较表明通过加入硫酸铝钾水合物可提高含有聚乙烯醇改性剂的泡沫板的
15 拉伸强度。硫酸铝钾水合物有助于蛋白质/淀粉与纤维素纤维和聚乙烯醇的络合或偶合。

实施例 8

20 交联试剂在挤出过程中对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的机械性能影响

结果表明随着交联试剂用量增加，拉伸强度和杨氏模量提高。交联反应可改善蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料的低倍率膨胀泡沫塑料的物理性能如刚性、耐热性、和耐水性。

表 11

组成(以谷物淀粉为基础的份数)

5	样品	小麦				天然		
		谷物淀粉 ¹	谷蛋白 ²	含水量	甘油	改性剂 ³	交联剂 ⁴	木质纤维 滑石粉
	1	100	15	62.5	10	25	25	25 1.25
	2	100	15	62.5	10	25	25	25 1.25
	3	100	15	62.5	10	25	25	25 1.25

¹ 谷物淀粉(C delight 90730,羟丙基高直链淀粉), Cerestar
10 USA ,INC.

² 小麦谷蛋白(Gluvital 21000),Cerestar USA,Inc.

³ 改性剂聚乙烯醇, Av. Mol. Wt. 30,000-70,000,SIGMA 化学公
司。

⁴ 交联剂: 戊二醛, 50 重量%水溶液, Aldrich 化学公司,
15 所有其它组份来源与实施例 1 和 2 相同。

表 11 续

20	机械性能							
	样品	卵磷脂	碳酸钙	BIF	泡沫板	泡沫板	拉伸强度	伸长率
					含水量	密度		
					(%)	(g/cc)	(Mpa)	(%)
	1	1.25	1.5	2.15	10.1	0.76	8.32	1.12
	2	1.25	1.5	2.15	10.1	0.90	8.40	1.60
	3	1.25	1.5	2.15	10.1	0.67	8.09	1.72

25 各组分按实施例 1 所述预混合。混合的组份的 PH 值为 9.0-9.2。由
直径为 6 英寸的 Leistritz icro-18 挤出机加工低倍率膨胀泡沫塑料板。
加工温度范围为: 区 1/区 2/区 3/区 4/区 5/区 6=95/110/120/137/155/120
℃。螺杆速度为 130rpm。模头压力为 180-330psi。模头温度为 120。

30

表 11 表明交联试剂对蛋白质/淀粉/天然纤维素纤维塑料泡沫板挤出过程的机械性能的影响。交联试剂为戊二醛，戊二醛是同性二官能团的试剂。象氨基、咪唑、硫醇、和羟基官能团可用作合适的交联剂，使蛋白质/淀粉与纤维素纤维和聚乙烯醇偶合。从样品 1、2 和 3 的结果可知，随着戊二醛的量的增加，拉伸强度和杨氏模量也增加。交联反应取决于 PH 值、温度和离子浓度。因为许多交联剂有毒，所以如果想食用最终的组合物应使用合适的无毒组份。如上所述，硫酸铝钾水合物可用作交联剂。

没有偏离本发明的基本特点，也可用其它的特定形式实现本发明。应理解的是，所描述的实施例仅仅是说明本发明，并不是限制本发明。因此，是后面所附的权利要求而不是前面所述的内容，指明本发明的保护范围。