(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 692 25 962 T3** 2004.05.06

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 575 349 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **692 25 962.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP92/00320**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **92 904 038.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 92/14782**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.02.1992**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.09.1992**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.12.1993**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.06.1998**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **27.08.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 3/02**
C08K 5/07

(30) Unionspriorität:
TO91118 20.02.1991 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Novamont S.p.A., Novara, IT

(74) Vertreter:
Schroeter Lehmann Fischer & Neugebauer, 81479 München

(72) Erfinder:
BASTIOLI, Catia, I-28100 Novara, IT; BELLOTTI, Vittorio Via Mora e Gibin, 9, I-28010 Novara, IT; MONTINO, Alessandro, I-27038 Robbio Lomellina, IT

(54) Bezeichnung: **BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN BASIEREND AUF STÄRKE UND THERMOPLASTISCHEN POLYMEREN**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polymer-Zusammensetzungen, welche Stärke und synthetische thermoplastische Polymere enthalten, und welche für die Herstellung im Wesentlichen bioabbaubarer Artikel mit zufriedenstellenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften durch herkömmliche Techniken zur Verarbeitung thermoplastischer Materialien geeignet sind.

[0002] Typ sind Thermoplastische Zusammensetzungen vom oben genannten in den Patentanmeldungen EP 32 802-A, EP 327 505-A, EP 404 723-A, EP 404 727-A, EP 404 728-A und EP 400 532-A beschrieben. Typischerweise werden diese Zusammensetzungen hergestellt durch das Mischen einer Stärke mit einem oder mehreren synthetischen thermoplastischen Polymeren durch ein Verfahren, das die Kristallinität der Stärke zerstören und eine Struktur schaffen kann, die von den synthetischen Polymeren interpenetriert oder zumindest teilweise interpenetriert wird. Diese Verfahren können signifikant in Abhängigkeit von den chemischen, physikalischen und rheologischen Eigenschaften der synthetischen Komponente und den Typen vorliegender Additive variieren.

[0003] Beispiele dieser Verfahren sind in den Patentanmeldungen EP 413 798-A und EP-400 532-A beschrieben.

[0004] Die Verwendung von pharmazeutisch annehmbaren plastifizierenden Zusammensetzungen mit niederen Molmassen, wie insbesondere Glycerin, Essigsäureestern von Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Sorbit, Natriumdioctylsulfosuccinat, Triethylcitrat und Tributylcitrat, in derartigen Zusammensetzungen ist bekannt.

[0005] Es wurde gefunden, dass hauptsächlich aufgrund von Änderungen der Feuchtigkeit und Temperatur, denen durch die Verarbeitung derartiger plastifizierter Zusammensetzungen hergestellte Artikel mit der Zeit unterworfen werden, die Artikel dem Ausschwitzen (Ausbluten) und/oder der Verdampfung des Weichmachers ausgesetzt sind, was manchmal einen öligen Film und manchmal kristallinen Staub an der Oberfläche des Artikels bildet, wodurch der Artikel sowohl vom ästhetischen Standpunkt als auch vom Standpunkt seiner Handhabung Grenzen unterliegt.

[0006] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist, das Ausbluten zu verhindern, welches stattfindet, wenn bekannte und herkömmliche Weichmacher verwendet werden.

[0007] Zu diesem Zweck ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine thermoplastische Polymer-Zusammensetzung, welche Stärke, zumindest ein synthetisches thermoplastisches Polymer und einen Weichmacher enthält, wie im beigeschlossenen Anspruch 1 definiert.

[0008] Verbindungen, die Dampfdrücken unter jenem von Glycerin bei Umgebungstemperatur (25°C) aufweisen, und die in Wasser löslich sind, werden bevorzugt.

[0009] Die aliphatischen Polyole vom Typ a) und b) in Anspruch 1 schließen Verbindungen der Formel ein:

$$OH\text{-}CH_2\text{-}(CHOH)_n\text{-}CH_2OH, \qquad (I)$$

worin n 2 bis 4 ist, mit Ausnahme von Sorbit, wie Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Idit, Galactit und Allit, und Polyole, die nicht unter die oben angegebene Formel fallen, wie Trimethylolpropan, Polyvinylalkohol mit 3 bis 20 repetierenden Einheiten und Polyglycerin, das aus 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, Monomer-Einheiten gebildet ist, einschließlich Mischungen verschiedener Oligomere.

[0010] Die aliphatischen Polyol-Derivate von Absatz c) und f) in Anspruch 1 haben vorzugsweise Strukturformeln, die durch die Substitution zumindest einer Alkohol-Funktion des betreffenden Polyols, das vorzugsweise aus den im vorhergehenden Absatz angegebenen ausgewählt ist, einschließlich Sorbit, durch eine funktionelle Gruppe erhalten werden können, die ausgewählt ist aus:

$-O\text{-}(CH_2)_n\text{-}H$, worin n = 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4,

$-O\text{-}CH{=}CH\text{-}R_1$, worin R_1 = H oder $-CH_3$,

$-O\text{-}(-CH_2\text{-}CHR_1\text{-}O)_n\text{-}H$, worin R_1 = H oder CH_3, und n = 1 bis 20,

$-O\text{-}(CH_2)_n\text{-}Ar$, worin Ar einen einfachen, substituierten oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, und n = Null bis 4,

-OCO-H,

$-OCO\text{-}CR_1H_2R_3$, worin die Gruppen R_1, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, Cl und F,

$-OCO\text{-}(CH_2)_n\text{-}H$, worin n = 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 5, $-ONO_2$,

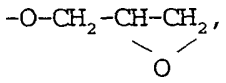
$-OPO_3M_2$, worin M bedeuten kann H, Ammonium, ein Alkalimetall oder ein organisches Kation, insbesondere Trimethylammonium, Pyridinium oder Picolin,

$-SO_3$-Ar, worin Ar Benzol oder Toluol darstellt,

$-OCO\text{-}CH(SO_3M)\text{-}OOOM$, worin die Ms gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, einem Alkalimetall, Ammonium oder einem organischen Kation, insbesondere Pyridinium, Picolin oder Methylammonium,

$-OCO\text{-}B\text{-}OOOM$, worin $B(CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 6, oder -CH=CH- darstellt, M bedeuten kann H, ein Alkalime-

tall, -$(CH_2)_n$H, worin n = 1 bis 6, oder eine Aryl-Gruppe,
-OCONH-R_1, worin R_1 bedeuten kann -H oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest,
-O-$(CH_2)_n$-OOOM, worin n = 1 bis 6, und M bedeuten kann H, ein Alkalimetall, Ammonium oder ein organisches Kation, insbesondere Pyridinium, Trimethylammonium oder Picolin,
-O-$(CH_2)_n$-$COOR_1$, worin n = 1 bis 6, R_1 = H$(CH_2)_m$-, wobei m = 1 bis 6, -NR_1R_2, worin R_1 und R_2 = H, CH_3-, CH_3CH_2-, -CH_2-CH_2OH oder eine versalzte Amino-Gruppe,
-O-$(CH_2)_n$-NR_1H_2, worin n = 1 bis 4, R_1 und R_2 = H, CH_3-, CH_3CH_2- oder -CH_2-CH_2OH, und worin die Amino-Gruppe versalzt sein kann,



-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_1R_2, worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H und H$(CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 6, und worin die Amino-Gruppe versalzt sein kann,
-O-CH_2-CHOH-CH_2-$R_1^+Cl^-$, worin R_1^+ Trialkylammonium, Pyridinium oder Picolin bedeutet,
-O-$(CH_2)_n$-R_1Cl^-, worin n = 1 bis 6 und R_1 Trialkylammonium, Pyridinium oder Picolin bedeutet,
-O-$(CH_2)_n$-CN, worin n = 1 bis 6,
-O-$(CH_2)_n$-$CONH_2$, worin n = 1 bis 6,
-O-$(CH_2)_m$-SO_2-$(CH_2)_n$-H, worin m und n = 1 bis 4,
-$SCSNH_2$,
-O-SiX_3 und -O-$SiOX_3$, worin X einen aliphatischen oder einen aromatischen Rest darstellen kann.
[0011] Mono- und Diether sowie Mono- und Diether der Polyole der oben angegebenen Formel (I) werden besonders bevorzugt, und Mono-ethoxylat-, Monopropoxylat- und Monoacetat-Derivate, insbesondere von Sorbit, werden am meisten bevorzugt.
[0012] Die Verbindungen von Absatz d) resultieren aus dem Verbinden von zwei oder mehreren Polyol-Molekülen durch Ketten-Extender, wie insbesondere Bicarbonsäuren, Aldehyde und Isocyanate.
[0013] Bevorzugt werden Verbindungen der Formel:

R-CH_2-$(CHR)_n$-CH_2-O-A-O-CH_2-$(CHR)_m$-CH_2-R

worin n und m die gleichen oder verschiedene Werte von 1 bis 6 haben, die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die oben angegebene Bedeutung haben, und worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
-CHR_1 worin R_1 = H oder H-$(CH_2)_n$-, wobei n = 1 bis 5 (Acetale),
-$(CH_2)_n$-, wobei n = 1 bis 6,
-$(CH_2$-O-$CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 20,
-$(CH_2CH_2$-O$)_n$-CH_2CH_2-, wobei n = 1 bis 20,
-OC-$(CH_2)_n$-CO-, wobei n = Null bis 6,
-OC-Ar-CO-, worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der auch heterocyclisch ist,
-PO_2-,
-CONH-$(CH_2)_n$NHCO-;
und Verbindungen der Formel:

R-CH_2-$(CHR)_n$-CH_2-A-CH_2-$(CHR)_m$-CH_2-R,

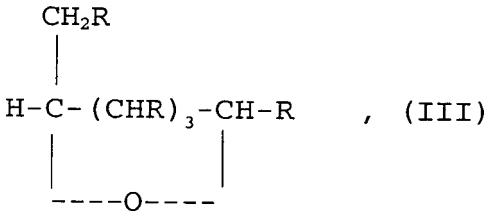
worin n und m gleich oder verschieden sind und ganze Zahlen von 1 bis 6 sind, die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die oben angegebene Bedeutung haben, und worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NH- und -NH-$(CH_2$-CH_2-NH$)_n$-, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.
[0014] Unter den oben angegebenen Verbindungen werden Verbindungen bevorzugt, worin nur eine der Gruppen R eine Gruppe ist, die einen Ether oder einen Ester bildet.
[0015] Der Ausdruck "Polyol" schließt Mono- und Polysaccharide mit bis zu 20 Monosaccharid-Einheiten ein.
[0016] Die folgenden Monosaccharide kommen insbesondere in Betracht:
– Pentosen und ihre Derivate der Formel:



, (II)

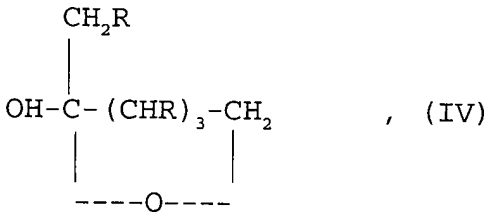
worin die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die oben ange-

gebene Bedeutung haben.
Beispiele derartiger Verbindungen sind Arabinose, Lycose, Ribose und Xylose sowie vorzugsweise Monoether und Monoester hievon;
– Aldohexosen und ihre Derivate der Formel:



, (III)

sowie Ketohexosen und ihre Derivate der Formel:



, (IV)

worin die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die oben angegebene Bedeutung haben.

[0017] Beispiele dieser Monosaccharide sind Glucose, Fructose, Mannose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Iodose, Inosit, Sorbose und Ta1it.
[0018] Unter ihren veretherten oder veresterten Derivaten werden Monoethoxylat- und Monopropoxylat-Derivate sowie Monoester, insbesondere von Essigsäure, bevorzugt.
[0019] Die Polysaccharide schließen Verbindungen mit bis zu 20 repetierenden Einheiten der Formel (II), (III) oder (IV) mit Molmassen bis zu jener von Dextrin ein.
[0020] Die funktionellen Gruppen R können in die Polyol-Grundstruktur durch bekannte Reaktionen eingeführt werden, wie beispielsweise in Kapitel 9 und in der in der Veröffentlichung "Polyvinyl alcohol", Hrg. C. A. Finch, angegebenen Literatur beschrieben.
[0021] Die Oxidationsprodukte der Polyole von Absatz d) werden durch das Umsetzen der betreffenden Polyole mit Periodsäure, Hypochlorit oder Bleitetraacetat erhalten.
[0022] Die in den Polymer-Zusammensetzungen verwendete Stärke ist vorzugsweise eine native Stärke, insbesondere Maisstärke, der Ausdruck "Stärke" schließt jedoch auch physikalisch und chemisch modifizierte Stärken ein, wie die in den Anmeldungen EP 413 798-A und EP-400 532-A derselben Anmelderin angegebenen.
[0023] Für die synthetische Polymer-Komponente können die in der Literatur beschriebenen hydrophilen oder im Wesentlichen hydrophoben Polymere in den Stärke-Zusammensetzungen verwendet werden. Unter diesen kommen insbesondere Ethylen-Copolymere in Betracht, die mehr als 50 Masse-% Ethylen enthalten und Schmelzpunkte zwischen 80 und 130°C aufweisen, wie Ethylen-Acrylsäure, Ethylen-Vinylalkohol, Ethylen-Vinylacetat und Mischungen hievon.
[0024] Besonders bevorzugt werden jedoch Polyvinylalkohole und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere mit Ethylen-Gehalten von weniger als 40 Masse-% mit verschiedenen Hydrolysegraden, die durch die Hydrolyse des entsprechenden Polyvinylacetats bzw. Ethylen-Vinylacetats hergestellt werden. Der Hydrolysegrad des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers beträgt vorzugsweise zwischen 100% und 50%.
[0025] Die Alkohol-Einheiten der oben angegebenen Polymere können teilweise oder gänzlich modifiziert werden, um herzustellen:
1) Ether, die erhalten werden durch das Umsetzen mit:
– Ethylenoxid,
– Ethylenoxid substituiert durch Alkylreste bis zu C_{20} oder durch aromatische Reste,
– Acrylnitril (Ce^{2+} Initiator),
– Acrylamid,
– Arylalkylhalogeniden,
– Chloressigsäure,
– Methylchlormethylether,
– Silanen;
2) anorganische und organische Ester, wie Sulfate, Nitrate, Phosphate, Arsenate, Xanthate, Carbamate,

Urethane, Borate, Titanate;
3) organische Ester, die erhalten werden durch das Umsetzen mit aliphatischen oder aromatischen Säuren, Chloracylen, insbesondere von Fettsäuren oder Anhydriden;
4) Acetale und Ketale, die erzeugt werden durch das Umsetzen mit:
– aliphatischen Aldehyden mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen,
– ungesättigten aliphatischen Aldehyden mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen,
– Chloracetaldehyd,
– Glyoxal,
– aromatischen Aldehyden,
– cyclischen aliphatischen Aldehyden,
– aliphatischen Ketonen,
– Arylalkylketonen,
– Alkylcycloalkylketonen.

[0026] Die Reaktionen zur Herstellung der organischen und anorganischen Ester und Acetale, die oben angegeben sind, können leicht durchgeführt werden, wie in Kapitel 9 und in der in der Veröffentlichung "Polyvinyl alcohol", Hrg. C. A. Finch, angegebenen Literatur beschrieben.
[0027] Es ist auch möglich, Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinyl-alkohol-multifunktionelle Polymere (mit Ethylen-Gehalten von bis zu 40 Masse-% und Hydrolysegraden des Acetats zwischen 100 und 50%) zu verwenden, wobei bis zu 50% des Ethylens durch Co-Monomere substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:
Propylen, Isobuten, Styrol, Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, Vinylethern der Formel CH_2=CR-OR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl-Gruppe oder einen Polyether darstellt, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylketonen der Formel CH_2=CR-CO-CH_2-R', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff oder eine C_1-C_6-Alkyl-Gruppe darstellt, Acryl- oder Methacrylsäure oder ihren Estern der Formel CH_2=CR-COOR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff oder eine C_1-C_6-Alkyl-Gruppe darstellt, und den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen dieser Säuren, Vinyl-Derivaten der Formel CH_2=CR-OCOR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff, eine Methyl-Gruppe, eine Methyl-Gruppe mono-, bi- oder trisubstituiert durch Chlor- oder Fluor-Gruppen oder C_2-C_6-Alkyl-Gruppen, Vinylcarbamaten der Formel CH_2=CR-CONR'R'', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' und R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl-Gruppen darstellen, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin oder 1-Vinylimidazol.
[0028] Die Copolymerisation wird unter Verwendung von radikalischen Initiatoren durchgeführt, wie Wasserstoffperoxid, Peroxysulfaten und Benzoylperoxiden, wie im Kapitel "Polymerisation processes of vinyl esters" und in der auf S. 406 et seq. von Band 17 der "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" angegebenen Literatur beschrieben.
[0029] Die oben angegebenen Weichmacher können auch in Zusammensetzungen verwendet werden, welche enthalten: Stärke, eine erste synthetische Komponente, ausgewählt aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, möglicherweise modifiziertem Polyvinylalkohol und Mischun-gen hievon, und eine weitere synthetische Komponente mit einem oder mehreren Polymeren, wie hydrophoben Polymeren von Polyethylen oder seinen Vinyl-Copolymeren, wie den oben angegebenen, oder aliphatischen Polyestern (z. B. Polyvinylacetat, Polycaprolacton, Polyhydroxybutyrat (PHB) und Polyhydroxybutyrat-valerat (PHBV), Polymilchsäure, Polyethylen- und Polybutylen-adipaten oder -sebacaten), Polyethern (z. B. Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyoxypropylen, Polyphenylenoxid), Polyamiden (Nylon 6, Nylon 12, etc.), Polyacrylnitril, Polyurethanen, Polyester/Polyurethan-Copolymeren, Polyester/Polyamid-Copolymeren, Polyglykolid oder hydrophilen Polymeren, wie: Polyvinyl-pyrrolidon, Polyoxazolin, Celluloseacetaten und -nitraten, regenerierter Cellulose, Alkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Proteinen vom Casein-Typ und Salzen hievon, natürlichen Gummen, wie Akaziengummi, Algin und Alginaten, Chitin und Chitosan.
[0030] Die relativen Verhältnisse von Stärke und synthetischem Copolymer in der Zusammensetzung können innerhalb breiter Grenzen variieren und liegen allgemein zwischen 1 : 99 und 99 : 1 (wasserfreie Stärke/synthetisches Polymer), vorzugsweise zwischen 1 : 9 und 9 : 1.
[0031] Hinsichtlich der Eigenschaften der Bioabbbaubarkeit der hergestellten Polymer-Zusammensetzungen werden die Zusammensetzungen mit hohen Stärkegehalten und insbesondere Zusammensetzungen bevorzugt, worin der wasserfreie Stärkegehalt 20 bis 80% der Gesamtmenge von wasserfreier Stärke und synthetischem Polymer beträgt.
[0032] Wenn eine Mischung synthetischer Polymere verwendet wird, welche die oben angegebene erste und zweite hydrophobe oder hydrophile synthetische Komponente enthält, liegt das Masseverhältnis der Komponente vorzugsweise zwischen 1 : 6 und 6 : 1.
[0033] Die Konzentration des Weichmachers kann in Abhängigkeit von den mechanischen Eigenschaften, die

in den unter Verwendung der Polymer-Zusammensetzung hergestellten Artikeln zu erhalten sind, innerhalb breiter Grenzen variieren. Die Konzentration des Weichmachers beträgt vorzugsweise 1 bis 50% und am meisten bevorzugt 5 bis 40%, bezogen auf die Masse der Gesamtzusammensetzung.

[0034] Das Polymer-Material kann auch Mittel einschließen, die Wasserstoffbindungen zerstören können, wie Harnstoff und Alkalimetall- oder Erdalkalihydroxide, die der Mischung von Stärke und Copolymer in Mengen zwischen 0,5 und 20%, bezogen auf die Masse der Gesamtzusammensetzung, zugesetzt werden.

[0035] Das Polymer-Material kann auch einschließen: Vernetzungsmittel, wie Aldehyde, Ketone und Glyoxale, Verfahrens-Co-Adjuvantien sowie Freisetzungs- und Schmiermittel, die normalerweise in Zusammensetzungen zum Formen oder Extrudieren eingeschlossen werden, wie Fettsäuren, Fettsäureester, höhere Alkohole, Polythen-Wachse, Fungizide, feuerfeste Mittel, Herbizide, Antioxidantien, Düngemittel, Trübungsmittel und Stabilisatoren.

[0036] Die Polymer-Zusammensetzung wird vorzugsweise durch das Mischen der oben angegebenen Komponenten in einem Extruder hergestellt, der auf eine Temperatur allgemein zwischen 100 und 220°C erhitzt wird. Die dem Extruder zugeführte Zusammensetzung enthält Wasser aufgrund des intrinsischen Wasser-Gehalts der verwendeten Stärke (9 bis 15 Masse-%), und Wasser kann nach Bedarf zugesetzt werden.

[0037] Zur Herstellung von Artikeln mit geeigneten mechanischen Eigenschaften als Folge des Formens oder Extrudierens der Polymer-Zusammensetzung wird der Wassergehalt der gesamten Zusammensetzung vorzugsweise durch eine Zwischen-Entgasung während der Extrusion auf einen Wassergehalt verringert, der in Abhängigkeit von der Transformationstechnologie und vom für das Endmaterial erforderlichen Steifigkeitsgrad variiert.

[0038] Die Drücke, denen die Mischung während der Wärmebehandlung ausgesetzt wird, sind typisch für eine Extrusion in Ein- und Doppelschnecken-Extrudern. Obwohl das Verfahren vorzugsweise in einem Extruder durchgeführt wird, können die Stärke, das synthetische Polymer und der Weichmacher mit einer beliebigen Vorrichtung gemischt werden, welche Temperatur- und Scherspannungsbedingungen erzeugt, die geeignet sind, die Stärke und das verwendete Polymer vom rheologischen Standpunkt kompatibel zu machen.

[0039] Insbesondere wenn synthetische Polymere mit hohen Schmelzpunkten, wie beispielsweise Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer mit Ethylen-Gehalten von nicht mehr als 40 Masse-%, verwendet werden, üben die beschriebenen Weichmacher auch eine wichtige Funktion im Verfahren aus, die zur Bildung einer Zusammensetzung mit einer (zumindest teilweise) interpenetrierten Struktur führt.

[0040] Die Schmelzpunkte dieser Polymere (160 bis 220°C) sind so hoch, dass eine vollständige Interpenetration mit den Stärke-Molekülen unmöglich ist; der Zusatz von Weichmachern gemeinsam zu den Stärke- und Polymer-Komponenten senkt die Schmelzpunkte der synthetischen Polymere und ändert gleichzeitig ihr rheologisches Verhalten.

[0041] Nur wegen dieser Funktion, und mit den in der vorliegenden Beschreibung angegebenen synthetischen Polymeren, die Schmelzpunkte in der Größenordnung von 160 bis 200°C aufweisen, können herkömmliche Weichmacher, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Sorbit und Glycerin, auch entweder allein oder gemischt mit den beschriebenen Weichmachern verwendet werden.

[0042] Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen der Erfindung enthält die folgenden Schritte:

– Quellen der Stärke und des synthetischen Polymers durch den Weichmacher und möglicherweise Wasser bei einer Temperatur zwischen 80 und 180°C mit einer dynamischen Änderung ihrer Schmelzpunkte und ihres rheologischen Verhaltens; dieser Effekt kann beispielsweise durch eine erste Stufe des Transports der Komponenten in einen Extruder während Zeiträumen in der Größenordnung von 2 bis 50 Sekunden erzielt werden;

– Unterwerfen der Mischung unter Scherbedingungen, die ähnlichen Viskositätswerten der beiden Komponenten entsprechen, um die Interpenetration der Moleküle der beiden Komponenten zu verursachen;

– freies Entgasen der Mischung unter gesteuertem Druck oder im Vakuum, um eine Schmelze bei einer Temperatur von 140 bis 180°C mit einem derartigen Flüssigkeitsgehalt zu erzeugen, dass keine Blasen bei Atmosphärendruck bewirkt werden, d. h. beispielsweise am Ausgang des Extruders;

– Abkühlen des fertigen Produkts in einem Wasserbad oder an der Luft.

[0043] Das gesamte Verfahren erfordert einen Druck zwischen 0,5 und 10 MPa, vorzugsweise zwischen 1 und 5 MPa.

[0044] Die thermoplastische Zusammensetzung wird, wie festgestellt, vorzugsweise durch das direkte Mischen der angegebenen Komponenten hergestellt; die Stärke kann jedoch auch in Anwesenheit eines Weichmachers, möglicherweise mit zugesetztem Wasser, bei einer Temperatur von 100 bis 220°C vorbehandelt werden, um eine thermoplastische Stärke herzustellen. Diese Stärke kann mit dem synthetischen Polymer und einer weiteren Menge an Weichmacher in einem zweiten Schritt gemischt werden. Für Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer wird ein Teil der Gesamtmenge an Weichmacher am Beginn des Mischers der vorbehandelten Stärke und des synthetischen Polymers zugesetzt, da der Weichmacher selbst verfügbar sein

muss, um den Schmelzpunkt und das rheologische Verhalten des Polymers zu modifizieren, damit es mit der Stärke kompatibel wird.

[0045] Wenn eine Mischung verwendet wird, die eine erste synthetische Komponente und eine zweite synthetische Komponente einschließt, wie vorstehend definiert, kann das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch durch das Mischen der ersten synthetischen Komponente mit Stärke und Weichmacher, um Pellets zu erhalten, und anschließendes Mischen derartiger Pellets mit der zweiten synthetischen Komponente in einem nachfolgenden Extrusionsschritt durchgeführt werden.

Beispiel 1 (Vergleich):

[0046] 37 Teile Globe 3401-Stärke (11%, bezogen auf die Masse von Wasser), 37 Teile Ethylen-Vinylalkohol mit einem Ethylen-Gehalt von 42 Mol-% und einem Hydrolysegrad der Acetat-Gruppen von 99,5%, 3 Teile Ethylen-Acxylsäure-Copolymer mit 20% Acrylsäure und einem Schmelzfluss von 2 (bei 125°C und einer 0,325 kg Last), 0,3 Teile Armid E, 5 Teile Harnstoff, 15 Teile Glycerin und 2,7 Teile Wasser wurden in einem Einschnecken-OMC-Extruder mit einem Durchmesser d von 20 mm und einem L/d von 30 gemischt, der mit dem folgenden Temperaturprofil arbeitete: 90–180–150–140°C, und einen Zwischen-Entgasungsabschnitt aufwies. Das extrudierte und granulierte Produkt, das einen Wassergehalt von 3,2 Masse-% hatte, wurde dann in einer Spritzpresse geformt, wobei Platten mit den Abmessungen 70 × 70 × 1 mm gebildet wurden, welche anschließend in eine Klimazelle gegeben wurden, die programmiert war, Zyklen von 20°C und 30% relativer Feuchtigkeit bis 30°C und 80% relativer Feuchtigkeit während 6 h über insgesamt 20 Zyklen durchzuführen.

[0047] Nach dieser Behandlung waren die Platten ölig.

Beispiel 2:

[0048] Eine Zusammensetzung, die jener des Vergleichsbeispiels 1 entsprach, und worin das Glycerin durch ein Polyglycerin ersetzt wurde, das durch Kondensation gebildet wurde und einen mittleren Glycerin-Gehalt von 4 mol aufwies.

[0049] Die erhaltenen und wie in Beispiel 1 beschrieben behandelten Platten zeigten weder ein signifikantes Ausbluten noch einen Verlust an Weichmacher während des Alterungszeitraums.

Beispiel 3 (Vergleich):

[0050] Eine mit jener von Beispiel 1 identische Zusammensetzung wurde verwendet, wobei jedoch Sorbit anstelle von Glycerin verwendet wurde.

[0051] Am Ende der Erhitzungszyklen hatten die Platten ein ästhetisch unannehmbar weißes staubiges Oberflächenaussehen.

Beispiele 4 bis 12:

[0052] Mit jener von Beispiel 1 identische Zusammensetzungen wurden verwendet, wobei das Glycerin wie nachstehend angegeben ersetzt wurde.

[0053] In allen Fällen war das Aussehen der Platten nach den Erhitzungszyklen ästhetisch gut, da sie nicht ölig aussahen und für Fingerabdrücke nicht empfindlich waren, die Platten zeigten auch keinerlei Weichmacher-Verlust mit der zeit.

Beispiel Nr.	Weichmacher
4	Sorbitacetat
5	Sorbitdiacetat
6	Sorbitmonoethoxylat
7	Sorbitdiethoxylat
8	Sorbitdipropoxylat
9	Sorbithexapropoxylat
10	Aminosorbit
11	Glucose/PEG (20 mol PEG)Reaktionsprodukt von Glucose mit Ethylenoxid

[0054] Einige der oben angegebenen Zusammensetzungen wurden durch Blasen mit einem Film versehen.
[0055] Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Filme waren allgemein gut und in einigen Fällen besser als die Formulierungen mit Glycerin.

Beispiel	Belastung MPa	Dehnung %	Modul MPa	Energie KJ/m²
1	15	330	180	1650
3	14	250	155	1400
4	11	360	165	1700
5	10	180	340	1250
6	18	340	280	2150
7	13	310	160	1650
8	14	310	170	1540
9	10	35	390	650

[0056] Andere Weichmacher schließen ein:
- Trimethylolpropanmonoethoxylat,
- Mannitmonoacetat,
- Mannitmonoethoxylat,
- Butylglucosid,
- α-Methylglucosid,
- Glucosemonoethoxylat,
- Natriumsalz von Carboxymethylsorbit,
- Polyglycerinmonoethoxylat (Polymerisationsgrad 3,9).

[0057] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und in den aus diesen Zusammensetzungen geformten Artikeln bilden Stärke und das synthetische Polymer eine Struktur, die zumindest teilweise auf der Molekülebene interpenetriert ist. Insbesondere im Fall von Zusammensetzungen, worin die synthetische Polymer-Komponente Ethylen-Vinylalkohol-Polymer mit den Konzentrationen von Stärke und Polymer in einem Verhältnis von 1 : 4 bis 4 : 1 umfasst, wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung eine zumindest teilweise interpenetrierte Struktur aufweist, wenn eines oder mehrere der folgenden Phänomene auftritt bzw. auftreten:
- die Stärke-Phase kann von der Ethylen-Vinylalkohol-Phase (EVOH) durch Ausnützen der Löslichkeit der Stärke nicht getrennt werden. Dieses Phänomen kann nicht nur in kaltem Wasser, sondern auch in Wasser

bei 100°C beobachtet werden. In diesem Fall tendiert die Probe dazu zu zerbrechen, die getrennten Teilchen behalten jedoch dieselben Verhältnisse von EVOH und Stärke bei (FTIR-Verfahren);
– eine bei TEM festgestellte Mikrostruktur, die das völlige Fehlen von Phasen oder das Vorliegen von Phasen mit Abmessungen von weniger als 0,3 um zeigen kann; die Phasen sind miteinander ohne klare Umrisse gemischt;
– das Vorliegen im tg Δ Spektrum, bei einer dynamisch-mechanischen Analyse, eines einzelnen β-Übergangs, der mit der Mobilität der Gruppen -OH beider Komponenten mit einer Modifikation des Peaks gegenüber jenem von Stärke verbunden ist;
– mechanische Eigenschaften, die jenen von PE bei einer T von 23°C und 50% Feuchtigkeit naheliegen. Es werden eine Dehnbarkeit zwischen 80 und 600% sowie eine Bruchenergie, die mit jenen von PE vergleichbar sind, erzielt. Diese Eigenschaften sind weit entfernt von jenen der beiden Ausgangsprodukte.

[0058] Außerdem würde die Phasentrennung dazu tendieren, die Dehnbarkeit und Bruchenergie zu verringern.
[0059] Es kann erklärt werden, dass diese gesamte Gruppe von Eigenschaften durch "Verknüpfungen" von Stärke- und EVOH-Ketten, die stärker sind als die Amylopectin-"Verzweigungen", und die Stabilisation der Struktur durch Wasserstoffbindungen entsteht. Diese Erläuterung ist in Bezug auf den Schutzumfang der Erfindung keineswegs bindend.
[0060] Geformte Artikel, Filme, Folien und Fasern, die aus den Polymer-Zusammensetzungen durch Spritzguss, Extrusion, Blasextrusion, Thermoformen und ähnliche herkömmliche Verfahren für thermoplastische Materialien erzeugt werden, fallen in den Umfang der Erfindung.
[0061] Spezifische Verwendungen schließen ein:
– Filme für Windeln, Mulch, Verpackungen allgemein, Filme für Schutzbeschichtungen oder mit bioabbaubaren und nicht-bioabbaubaren Polymeren co-extrudierte Filme;
– Spritzgussteile für Spritzenteile, Tampon-Applikatoren, Blumentöpfe, etc.;
– thermogeformte Platten, Schalen, Blisterpackungen;
– Kombinationen mit Aluminium, Papier oder anderen Polymeren;
– Extrusionsteile, wie Baumwollstäbchen, Folien zum Thermoformen, Briefmappen, etc.;
– nur durch Wasser oder durch Gase, wie CO_2, expandierte Produkte, Verwendungen auf den Gebieten der Verpackung und für Hamburger-Kartons und dgl.;
– Fasern für Watte, Vliese und zum Schmelzblasen;
– Flaschen und Behälter, die durch Blasformen hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polymer-Zusammensetzung, welche Stärke, zumindest ein synthetisches thermoplastisches Polymer und einen Weichmacher in einer Menge von 1 bis 50 Masse-% enthält, und worin die Stärke und das Polymer in einem Masseverhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 vorliegen, wie erhalten werden kann, indem eine Schmelze, die diese Komponenten umfasst, Scherbedingungen unterworfen wird, um eine zumindest teilweise molekulare Interpenetration der Stärke- und Polymer-Komponenten zu bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
a) Polyvinylalkohol mit 3 bis 20 repetierenden Einheiten, Polyglycerin, das aus 2 bis 10 Monomer-Einheiten gebildet ist, oder Trimethylolpropan;
b) Polyolen mit den Formeln

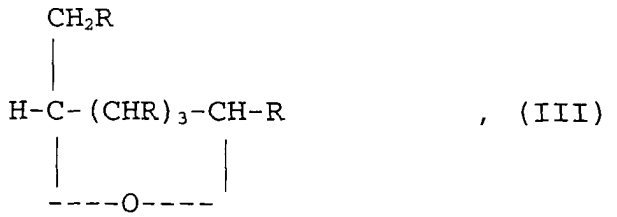
$$OH\text{-}CH_2\text{-}(CHOH)_n\text{-}CH_2OH, \qquad (I)$$

worin n 2 bis 4 ist, ausgenommen Sorbit, oder



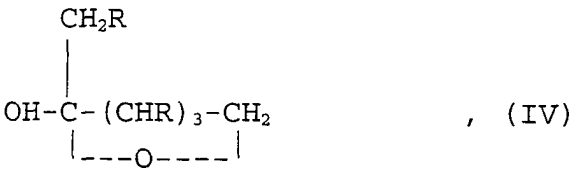
, (II)

worin die R-Gruppen Hydroxylgruppen sind, oder



, (III)

oder



, (IV)

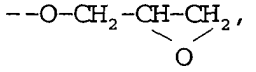
worin die R-Gruppen Hydroxylgruppen sind, oder ein Polysaccharid mit bis zu 20 repetierenden Einheiten der Formel (II), (III) oder (IV);
c) Ethern, Thioethern, anorganischen und organischen Estern und Acetalen von Polyolen, die gebildet sind von 1 bis 20 repetierenden hydroxylierten Einheiten von a), b) und Sorbit,
d) Reaktionsprodukten von Polyolen mit 1 bis 20 repetierenden hydroxylierten Einheiten, die jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Ketten-Extendern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bicarbonsäuren, Aldehyden und Isocyanaten,
e) Oxidationsprodukten von Polyolen mit 1 bis 20 repetierenden hydroxylierten Einheiten, die jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatome, einschließlich mindestens einer Aldehyd- oder Carbonsäure-funktionellen Gruppe oder Mischungen davon, aufweisen,
f) Aminoderivaten von Polyolen, die durch 1 bis 20 repetierende hydroxylierte Einheiten gebildet sind, die jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

2. Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyglycerin mit 2 bis 5 Monomer-Einheiten, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Idit, Galactit, Allit.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher ein Monoethoxylat-, Monopropoxylat- oder Monoacetat-Derivat von Sorbit, Polyglycerin mit 2 bis 10 Monomer-Einheiten, Polyvinylalkohol mit 3 bis 20 Monomer-Einheiten, Erythrit, Trimethylolpropan, oder ein in Anspruch 2 erwähntes Polyol ist.

4. Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher ein Derivat eines aliphatischen Polyols wie in a) und b) definiert und Sorbit ist, worin mindestens eine alkoholische Funktion durch eine funktionelle Gruppe R ersetzt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
-O-$(CH_2)_n$-H, worin n = 1 bis 18,
-O-CH=CH-R_1, worin R_1 = H oder -CH_3,
-O-(-CH_2-CHR_l-O)$_n$-H, worin R_1 = H oder CH_3, und n = 1 bis 20,
-O-$(CH_2)_n$-Ar, worin Ar einen einfachen, substituierten oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, und n = Null bis 4,
-OCO-H,
-OCO-$CR_1R_2R_3$, worin die Gruppen R_1, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, Cl und F,
-OCO-$(CH_2)_n$-H, worin n = 2 bis 18,
-ONO_2,
-OPO_3M_2, worin M bedeuten kann H, Ammonium, ein Alkalimetall oder ein organisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylammonium, Pyridinium oder Picolin,
-SO_3-Ar, worin Ar Benzol oder Toluol darstellt,
-OCO-CH(SO_3M)-OOOM, worin die M gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, einem Alkalimetall, Ammonium oder einem organischen Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridinium, Picolin oder Methylammonium,
-OCO-B-OOOM, worin B $(CH_2)_n$, mit n = 1 bis 6, oder -CH=CH- darstellt, M bedeuten kann H, ein Alkalimetall,
-$(CH_2)_n$H, worin n = 1 bis 6, oder eine Aryl-Gruppe,
-OCONH-R_1, worin R_1 bedeuten kann -H oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest,
-O-$(CH_2)_n$-COOM, worin n = 1 bis 6, und M bedeuten kann H, ein Alkalimetall, Ammonium oder ein organisches Kation, ausgewählt aus der Gruppe insbesondere bestehend aus Pyridinium, Trimethylammonium oder Pico-

lin,
$-O-(CH_2)_{2n}-COOR_1$, worin n = 1 bis 6, $R_1 = H(CH_2)_m-$, wobei m = 1 bis 6,
$-NR_1R_2$, worin R_1 und R_2 = H, CH_3-, CH_3CH_2-, $-CH_2-CH_2OH$ oder eine versalzte Amino-Gruppe,
$-O-(CH_2)_n-NR_1R_2$, worin n = 1 bis 4, R_1 und R_2 = H, CH_3-, CH_3CH_2- oder CH_2CH_2OH, und worin die Amino-Gruppe versalzt sein kann,



$-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_1R_2$, worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus H, $H(CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 6, und worin die Amino-Gruppe versalzt sein kann,
$-O-CH_2-CHOH-CH_2-R_1^+Cl^-$, worin R_1^+ Trialkylammonium, Pyridinium oder Picolin bedeutet,
$-O-(CH_2)_n-R_1^+Cl^-$, worin n = 1 bis 6 und R_1^+ Trialkylammonium, Pyridinium oder Picolin bedeutet,
$-O-(CH_2)_n-CN$, worin n = 1 bis 6,
$-O-(CH_2)_n-CONH_2$, worin n = 1 bis 6,
$-O-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-H$, worin m und n = 1 bis 4,
$-SCSNH_2$,
$-O-SiX_3$ und $-O-SiOX_3$; worin X einen aliphatischen oder einen aromatischen Rest darstellen kann.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher eine Verbindung der Formel

$R-CH_2-(CHR)_n-CH_2-O-A-O-CH_2-(CHR)_m-CH_2-R$

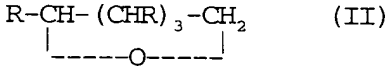
ist, worin n und m die gleichen oder verschiedene Werte von 1 bis 6 haben, die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die R in Anspruch 4 gegebene Bedeutung haben, und worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
$-CHR_1$, worin R_1 = H oder $H-(CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 5 (Acetale),
$-(CH_2)_n-$, wobei n = 1 bis 6,
$-(CH_2-O-CH_2)_n$, wobei n = 1 bis 20,
$-(CH_2CH_2-O)_n-CH_2CH_2-$, wobei n = 1 bis 20,
$-OC-(CH_2)_n-CO-$, wobei n = Null bis 6,
-OC-Ar-CO-, worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, der auch heterocyclisch ist,
$-PO_2-$,
$-CONH-(CH_2)_nNHCO-$.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher eine Verbindung der Formel

$R-CH_2-(CHR)_n-CH_2-A-CH_2-(CHR)_m-CH_2-R$

ist, worin n und m gleich oder verschieden sind und ganze Zahlen von 1 bis 6 sind, die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben, und worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NH- und $-NH-(CH_2-CH_2-NH)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

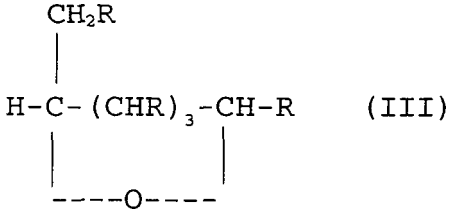
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher eine Verbindung der Formel



(II)

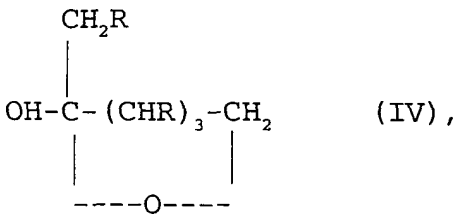
ist, worin die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die R in Anspruch 4 gegebene Bedeutung haben.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher eine Aldohexose oder ein Derivat hievon der Formel:



(III)

oder eine Ketohexose oder ein Derivat hievon der Formel:



(IV),

ist, worin die Gruppen R gleich oder verschieden sind und Hydroxyl-Gruppen darstellen oder die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, worin der Weichmacher eine Verbindung der Formel (II), (III) oder (IV) ist, wobei eine der Gruppen R die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat, und die übrigen Gruppen R Hydroxyl-Gruppen sind.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Arabinose, Lycose, Xylose, Glykose, Fructose, Mannose, Allose, Altrose, Galactose, Gulose, Iodose, Inosit, Sorbose, Talit und Monoethoxylat-, Monopropoxylat- und Monoacetat-Derivaten hievon.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Weichmacher e) das Produkt einer Oxidation mit einem Oxidationsreagenz ist, das aus Periodsäure, Hypochlorit und Bleitetraacetat ausgewählt ist.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Masse des Weichmachers 5 bis 40%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung, beträgt.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das thermoplastische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, Ethylen-Acrylsäure, Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Vinylalkohol, modifiziertem Ethylen-Vinylalkohol, modifiziertem Polyvinylalkohol und Mischungen hievon.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein Polymer von Ethylen-Vinylalkohol enthält, das durch die Hydrolyse des entsprechenden Ethylen-Vinylacetats mit einem Hydrolysegrad der Acetat-Gruppen von 50 bis 100% und einem Ethylen-Gehalt von weniger als 40 Masse-% hergestellt wird.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein Polymer von Ethylen-Vinylalkohol oder Polyvinylalkohol mit Alkoholfunktionellen Gruppen enthält, die zumindest teilweise verethert werden durch Umsetzen mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, entweder unsubstituiert oder substituiert durch C_1-C_{20}-Alkylreste oder aromatische Reste, Acrylonitril, Acrylamid, Arylalkylhalogeniden, Chloressigsäure, Methylchlormethylether und Silanen.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein Polymer von Ethylen-Vinylalkohol oder Polyvinylalkohol mit veresterten Alkoholfunktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfaten, Nitraten, Phosphaten, Arsenaten, Xanthaten, Boraten, Titanaten, Urethanen und Carbamaten, enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein Polymer von Ethylen-Vinylalkohol oder Polyvinylalkohol mit Alkoholfunktionellen Gruppen enthält, die durch Umsetzen mit aliphatischen oder aromatischen Säuren, Chloracylen oder Anhydriden verestert werden.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein Polymer von Ethylen-Vinylalkohol oder Polyvinylalkohol mit Acetal-funktionellen Gruppen enthält, die hergestellt werden durch Umsetzen mit Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Aldehyden mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen, aromatischen Aldehyden, cycloaliphatischen Aldehyden, Chloracetaldehyd, Glyoxal, aliphatischen Ketonen, Alkylcycloalkylketonen und Arylalkylketonen.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 13, welche ein multifunktionelles Copolymer von Ethylen-Vinylalkohol mit einem Ethylen-Gehalt von bis zu 40 Masse-% und einem Hydrolysegrad des Acetats zwischen 100 und 50% enthält, wobei bis zu 50% des Ethylens ersetzt sein können durch Co-Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Propylen, Isobuten, Styrol, Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen, Vinylethern der Formel CH_2=CR-OR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl-Gruppe oder einen Polyether darstellt, Acrylnitril, Methacrylnitril, vinylketo-

nen der Formel CH_2=CR-CO-CH_2-R', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff oder eine C_1-C_6-Alkyl-Gruppe darstellt, Acryl- oder Methacrylsäure oder ihren Estern der Formel CH_2=CR-COOR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff oder eine C_1-C_6-Alkyl-Gruppe darstellt, und den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen dieser Säuren, Vinyl-Derivaten der Formel CH_2=CR-OCOR', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' Wasserstoff, eine Methyl-Gruppe, eine Methyl-Gruppe mono-, bi- oder trisubstituiert durch Chlor- oder Fluor-Gruppen oder C_2-C_6-Alkyl-Gruppen, Vinylcarbamaten der Formel CH_2=CR-CONR'R'', worin R Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe bedeutet, und R' und R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C_1-C_3-Alkyl-Gruppen darstellen, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, vinylpyrrolidon, Vinylpyridin oder 1-Vinylimidazol.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, welche enthält: Stärke, Ethylen-vinylaikohol-Copolymer und/oder Polyvinylalkohol und ein Polymer, ausgewählt aus den hydrophoben Polymeren von Polyethylen oder seinen Vinyl-Copolymeren, aliphatischen Polyestern, Polyethern, Polyamiden, Polyacrylnitril, Polyurethanen, Polyester/Polyurethan-Copvlymeren, Polyester/Polyamid-Copolymeren, Polyglykolid und hydrophilem Polymer.

21. Artikel, welche aus einer Polymer-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche gebildet sind.

22. Verwendung der in Anspruch 1 bis 11 angegebenen Verbiadungen als Weichmacher in stärkehaltigen Zusammensetzungen.

23. Verfahren zur Herstellung einer Polymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es den Schritt des Mischens von Stärke, einem synthetischen Polymer, einem Weichmacher und gegebenfalls Wasser unter Temperatur- und Druckbedingungen zwischen 100 und 220°C sowie 0,5 bis 100 MPa enthält.

24. Verfahren zur Herstellung einer Polymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, welches die Schritte enthält:
a) Mischen von Stärke, einem synthetischen Polymer und einem Weichmacher bei einer Temperatur zwischen 80 und 180°C während eines derartigen Zeitraums, dass der Weichmacher die Massebildung der Stärke und des Polymers bewirkt,
b) Unterwerfen der so erhaltenen Mischung unter Scherbedingungen, die ähnlichen Viskositätswerten der stärkehaltigen und synthetischen Komponenten entsprechen, um die Interpenetration der beiden Komponenten auf der Molekülebene zu verursachen.

25. Verfahren nach Anspruch 24, bei welchem die Mischung in a) Wasser enthält, und welches einen Schritt zum Entgasen der in b) erhaltenen Mischung bei einer Temperatur von 140 bis 180°C enthält, um eine geschmolzene Mischung mit einem derartigen Flüssigkeitsgehalt zu erhalten, dass die Bildung von Blasen bei Atmosphärendruck vermieden wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24, bei welchem die Mischzeiträume in Schritt a) 2 bis 50 Sekunden betragen.

27. Verfahren nach Anspruch 24, bei welchem die Mischung während der Schritte a) und b) unter einem Druck von 0,5 bis 10 MPa gehalten wird.

28. Zusammensetzung nach Anspruch 20, welche enthält: Stärke, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer und/oder Polyvinylalkohol und einen aliphatischen Polyester, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylacetat, Polycaprolacton, Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxybutyrat/Valerat, Polyethylenadipat oder -sebacat und Polybutylenadipat oder -sebacat.

29. Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin das hydrophile Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylpyrrolidon, Polyoxazolin, Celluloseacetaten und -nitraten, Alkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Caseinproteinen und Salzen hievon.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen