PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08L 3/02 // (C08L 3/02, 1:02, 67:03, 101:00)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/04106**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02321

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1994 (14.07.94)

(30) Prioritätsdaten:
2281/93-6 28. Juli 1993 (28.07.93) CH

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: TOMKA, Ivan [CH/CH]; Chalet Breitfeld, CH-1722 Bourguillon (CH).

(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdtstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: REINFORCED BIODEGRADABLE POLYMER

(54) Bezeichnung: VERSTÄRKTES BIOLOGISCH ABBAUBARES POLYMER

(57) Abstract

Natural fibres, such as in particular sisal or ramie fibres, are used to reinforce a substantially biodegradable polymer in order to prevent it from at least partially losing its biodegradability when it is reinforced with additives such as fibres and the like.

(57) Zusammenfassung

Damit ein im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer beim Verstärken mittels Zusätzen wie Fasern und dgl. seine biologische Abbaubarkeit nicht wenigstens teilweise verliert, wird als Verstärkung die Verwendung von Naturfasern, wie insbesondere Sisal- oder Ramiefasern, vorgeschlagen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verstärktes biologisch abbaubares Polymer

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verstärktes, im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Biologisch abbaubare Polymere wie Stärke, Gelatine, Cellulosederivate, usw. oder Mischungen davon sind daran, sich als polymere Werkstoffe neben den bekannten Kunststoffen zu etablieren, allerdings vorderhand nur bei sehr spezifischen Anwendungen, wie für die Verkapselung von Wirkstoffen wie Medikamente, als Verpackungsmaterialien bzw. Verpackungshilfsstoffe ohne besondere mechanische Anforderungen, als Essgeschirr, Becher und dergleichen. Für technische Anwendungen als sog. "engineering plastics" ist ihr Einsatz aufgrund der im Vergleich zu den bekannten Kunststoffen eher mässigen mechanislchen Eigenschaften, wie Druck- und Zugfestigkeit, sehr eingeschränkt.

Eine Möglichkeit der Verbesserung dieser Eigenschaften besteht im Verstärken der biologisch abbaubaren Polymeren, eine Technik, die aus der Kunststoffanwendungstechnik bereits bekannt ist. Als Verstärkungsmaterialien stehen vor allem Glasfasern bzw. -Kugeln im Vordergrund, neuerdings auch Kohlenstoffasern und sogenannte Aramidfasern. Diese Verstärkungsmittel sind aber nicht biologisch abbaubar, im Gegenteil, sie sind äusserst resistent gegenüber natürlichen Abbauverfahren.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lösung vorzuschlagen, um die mechanischen Eigenschaften von biologisch abbaubaren Polymeren zu verbessern.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein biologisch abbaubares Polymer vorzuschlagen, das für den Einsatz als sog. "technischer Kunststoff" (engineering plastic) geeignet ist.

Erfindungsgemäss wird ein verstärktes, im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer gemäss dem Wortlaut insbesondere nach Anspruch 1 vorgeschlagen.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, ein im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer durch Naturfasern zu verstärken, welche entsprechend den allgemein in der Kunststofftechnik üblichen Verfahren in ein entsprechendes biologisch abbaubares Polymer eingebaut werden. Bei den Naturfasern kann es sich um eine der nachfolgenden handeln: Ramie, Baumwolle, Jute, Hanf, Sisal, Flachs, Leinen, Seide, Abaco und/oder Mischungen davon.

Insbesondere geeignet sind Sisal- und Ramiefasern. Bei Sisal handelt es sich um biegsame Blattfasern aus den bis 2 m langen Blättern der in Zentralamerika heimischen Sisalagave. Diese Hartfasern, gelegentlich auch bezeichnet als "Sisalhanf", werden z.B. zum Herstellen von Schiffstauen, Seilen, Bürsten, usw. verwendet. Ramiefasern, auch bekannt unter der Bezeichnung Chinagrasfasern, werden von der Ramiepflanze gewonnen, welche ursprünglich aus China, Japan und Südostasien stammt. Auch heute noch stammen ca. 85% der Weltramieproduktion von insgesamt rund 100'000t Rohfasern aus China. Die hochpolymere chemische Struktur und die spezielle Mikrostruktur verleihen der Ramiefaser dynamische Belastbarkeit und

eine aussergewöhnlich hohe Reissfestigkeit im trockenen wie im nassen Zustand. Unter Zugbelastung weist die Ramiefaser eine sehr geringe Dehnung auf, vergleichbar etwa mit jener von Glas-, Metall-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern.

Aufgrund der geschilderten Eigenschaften eignen sich deshalb insbesondere Sisalfasern und Ramiefasern ausgezeichnet als Verstärkung, weshalb in der Vergangenheit bereits vorgeschlagen worden ist, z.B. Ramiefasern in Kombination mit Metall-, Aramid- und Karbonfasern in Gips, Zement und Epoxydharzen zu kombinieren. Aufgrund des hohen Preises jedoch - Ramiefasern kosten ca. doppelt so viel wie Baumwollfasern - haben sich Ramiefasern als Verstärkung nicht etablieren können.

Im Zusammenhang jedoch mit biologisch abbaubaren Polymeren bieten Naturfasern, wie insbesondere Sisal- und Ramiefasern eine ausgezeichnete Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften derartiger Polymere entscheidend zu verbessern, ohne jedoch die biologische Abbaubarkeit der genannten Polymere negativ zu beeinflussen. Mehr noch, Sisal- und Ramiefasern stellen eine natürlich nachwachsende Ressource dar, weshalb sie beispielsweise in Kombination mit Stärke, Cellulose oder anderen, auf natürlich nachwachsenden Ressourcen aufbauenden Polymeren verstärkte Polymere liefern, welche somit insgesamt vollständig auf natürlichen Ressourcen basieren. Selbstverständlich aber eignen sich Sisal- und Ramiefasern auch zum Verstärken von synthetischen biologisch abbaubaren Polymeren, wie beispielsweise Cellulosederivaten, wie Celluloseäther, Celluloseester oder -mischester, sowie aliphatische Polyester, wie Polycaprolacton, Polyhydroxy-Buttersäure, etc., sowie hydrophobe Proteine, wie Zein und Polyvinylalkohole, welche durch nicht hundertprozentige Hydrolisierung von Polyvinylacetat hergestellt werden können.

Schliesslich können selbstverständlich auch synthetische Polymere wie Polyamid, Polyester, Polypropylen etc. mit beispielsweise Sisal- und Ramiefasern verstärkt werden; da jedoch im Zusammenhang mit den genannten Kunststoffen die biologische Abbaubarkeit kein Thema ist, stehen somit diese Naturfasern in direkter Konkurrenz zu anderen Verstärkungsmitteln, wie beispielsweise Glasfasern, Kohlenstoffasern und dergleichen, wo schliesslich einzig der Preis der entscheidende Faktor ist.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, ca. 5-30% an Naturfasern in ein biologisch abbaubares Polymer einzuarbeiten. Selbstverständlich ist es möglich, auch noch höhere Anteile an Naturfasern in Polymere einzubauen, jedoch ergeben sich einerseits Probleme beim Einarbeiten der Fasern ins Polymer infolge sehr hoher Scherkräfte, und andererseits werden ab einem gewissen Zeitpunkt Erhöhung von Zugfestigkeit und Bruchdehnung nur noch auf Kosten beispielsweise erhöhter Sprödigkeit erhalten.

Als besonders vorteilhaft hat sich ein verstärktes biologisch abbaubares Polymer erwiesen, beinhaltend thermoplastische Stärke oder einen Polymerblend, beinhaltend thermoplastische Stärke und mindestens ein weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer. Selbstverständlich ist es auch möglich, beispielsweise destrukturierte Stärke mittels Ramiefasern zu verstärken, da jedoch grundsätzlich durch das Verstärken mittels beispielweise Sisal- oder Ramiefasern sog. hochwertige "engineering plastics" hergestellt werden, ist es natürlich von Vorteil, auch das zugrunde liegende Stärkepolymer zu optimieren. In diesem Zusammehang sei auf die internationale Patentanmeldung W 90/05161 sowie weitere Publikationen wie "Sorptionsverhalten von nativer und thermoplastischer Stärke, R.M. Sala, I.A. Tomka, Die angewandte makromolekulae Chemie,

199 (1992) 45-63; sowie Diss. ETH Nr. 9917 von R.M. Sala, Zürich 1992, ETH Zürich, verwiesen.

Dabei kann beispielsweise von einer thermoplastischen Stärke ausgegangen werden, welche mindestens eines der nachfolgenden Plastifiziermittel oder Quellmittel enthält:

Sorbitol, Glyzerin, Pentaeritritol, Trimetylolpropan, ein Polyvinylakohol, einen ethoxylierten Polyalkohol oder Mischungen dieser Komponenten. Selbstverständlich kann die thermoplastische Stärke auch mittels eines anderen Quell- oder Plastifizierungsmittels aufgeschlossen sein, das geeignet ist zu deren Herstellung. Wesentlich im Unterschied zu destrukturierter Stärke ist, dass die thermoplastische Stärke nicht mit Wasser aufgeschlossen worden ist.

Im Falle der Verwendung eines Polymerblends, umfassend thermoplastische Stärke, um mittels zum Beispiel Ramiefasern verstärkt zu werden, eignen sich insbesondere die oben angeführten hydrophoben biologisch abbaubaren Polymere, welche ihrerseits als alleinige Polymerkomponenten mittels Ramiefasern verstärkt werden können. Es handelt sich dabei um Cellulosederivate mit einem Substitutionsgrad ≤ 2, wie Celluloseäther, Celluloseester oder -mischester;

um aliphatische Polyester, wie Polycaprolacton, Polyhydroxy-Buttersäure, Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxy-Valeriansäure-Copolymere und Poly-Milchsäure; sowie

hydrophobe Proteine wie beispielsweise Zein; und/oder

Polyvinylalkohol, hergestellt durch nicht hundertprozentige Hydrolisierung von Polyvinylacetat, vorzugsweise mit einem Hydrolisierungsgrad von ca. 88%.

Als Beispiel für einen Celluloseäther sei Cellulosediethyläther (CDE) genannt, der beispielsweise mit Diethyltartrat als Weichmacher bei ca. 190°C thermoplastisch verarbeitbar ist, und welcher Celluloseäther biololgisch abbaubar ist. Die maximale Wasseraufnahme bei 20°C beträgt nur gerade 0,04 Gew.-Anteile.

Als Beispiel für Celluloseester sei Cellulosediacetat (CDA) oder als Mischester Celluloseacetatbutyrat genannt, die mit Weichmachern bei 180°C thermoplastisch verarbeitbar sind und die biologisch abbaubar sind. Die maximale Wasseraufnahme bei 20°C in Wasser beträgt nur gerade 0,05 Gew.-Anteile.

Polycaprolacton kann ohne Weichmacher bei 120°C verarbeitet werden, ist teilkristallin mit einem Schmelzpunkt zwischen 60° und 80°C und einer glasigen Erstarrung bei -50°C. Die mechanischen Eigenschaften sind vergleichbar mit denjenigen von Low Density Polyethylen. Die maximale Wasseraufnahme bei 20°C ist $\lesssim$ 0,01 Gew.-Anteile, und zudem ist Polycaprolacton biologisch abbaubar. Ein grosser Vorteil der Verwendung von Polycaprolacton liegt darin, dass es mit thermoplastischer Stärke problemlos mischbar ist, ohne die Notwendigkeit der Verwendung eines sog. Phasenvermittlers.

Polyhydroxy-Buttersäure/Polyhydroxy-Valeriansäure-Copolymere sind thermoplastisch verarbeitbar, weisen gute mechanische Eigenschaften auf sowie niedrige Wasseraufnahme von $\lesssim$ 0,01 Gew.-Anteile und sind zudem biologisch abbaubar. Dasselbe trifft für Polymilchsäure zu, die, obwohl thermoplastisch gut verarbeitbar, gute mechanische Eigenschaften aufweist sowie biologisch abbaubar ist.

Als hydrophobes Protein wird beispielsweise Zein vorgeschlagen, das mit 0,2 Gew.-Anteilen von Laurinsäure oder Diethyltartrat bei 130°C thermoplastisch verarbeitbar ist.

Schliesslich sei noch Polyvinylalkohol genannt, bekannt beispielsweise unter dem Markennamen Moviol, wobei vorteilhafterweise das zur Herstellung verwendete Polyvinylacetat 88%ig hydrolisiert wird.

Vorzugsweise wird in einer derartigen Polymermischung ein Phasenvermittler verwendet, der sowohl verträglich ist gegenüber der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke und gleichzeitig gegenüber dem hydrophoben Polymer. Aufgrund der unterschiedlichen Kohäsionsenergiedichten von Stärke und den hydrophoben Polymeren kommen in der Regel Blockcopolymere in Frage, und zwar solche, die aus einem in Stärke löslichen Block und aus einem in der hydrophoben Polymerphase löslichen Block bestehen. Wesentlich ist dabei natürlich, dass der Phasenvermittler ebenfalls biologisch abbaubar ist und thermoplastisch einwandfrei verarbeitet werden kann. Als Beispiel hierzu sei ein Polycaprolacton/Polyvinylalkoholcopolymer genannt.

Als Phasenvermittler kommen aber auch Reaktionsprodukte zwischen einem hydrophoben biologisch abbaubaren Polemeren mit der thermoplastischen Stärke in Frage, die verträglich sind mit der hydrophoben Polymerphase. Dabei kann beispielsweise das biologisch abbaubare Polymere reaktive Gruppen wie beispielsweise Epoxydgruppen oder auch Säureanhydridgruppen umfassen, welche mit mindestens einem Teil der themoplastischen Stärke reagieren.

Der zu verwendende Phasenvermittler bzw. die einzusetzende Menge ist schliesslich eine Frage der Optimierung; wesentlich bei der für die Schaumherstellung zu verwendenden Polymermischung ist, dass sie möglichst homogen bzw. gleichmässig ist, um auch einen möglichst gleichmässigen Schaum herstellen zu können.

Vor dem Einarbeiten der Naturfasern, wie zum Beispiel Ramiefasern, in das biologisch abbaubare Polymer werden diese vorteilhafterweise degummiert durch Entfernen von Pektinen und Hemicellulose durch an sich bekannte Kombinationen von biochemischen und chemischen Methoden, die Herstellern von Ramiefasern bestens bekannt sind. Früher wurden natürliche Fasern in der Regel in Alkalilösungen gekocht.

Für das Einarbeiten werden Naturfasern, wie zum Beispiel Ramiefasern, mit einer Faserlänge von ca. 0,08 - 5 mm verwendet. Die Einarbeitung erfolgt in üblich in der Kunststofftechnik verwendeten Polymermischanlagen, wie Ein-, Zweiwellenextrudern oder Knetern, wobei das Einarbeiten selbstverständlich auch diskontinuierlich in entsprechenden Mischern erfolgen kann. Wesentlich beim Einarbeiten von Ramiefasern in das biologisch abbaubare Polymer ist, dass die eingebrachte mechanische Energie wie auch die Temperatur derart gewählt werden, dass keine Degradation des biologisch abbaubaren Polymeren einsetzt. Insbesondere bei Verwendung von thermoplastischer Stärke ist es wichtig, dass in einem Extruder Temperaturen deutlich unter 200° C eingehalten werden, ansonsten die Stärke stark abgebaut wird. Die Weiterverarbeitung der verstärkten Kunststoffe ist weniger kritisch und kann beispielsweise im Falle von thermoplastischer Stärke in einem Temperaturbereich von 180° - 210°C erfolgen.

Bei der Herstellung der verstärkten Polymere können weitere Additive und Zuschlagstoffe verwendet werden, wie sie in der Kunststoff verarbeitenden Industrie allgemein üblich sind, wie Gleitmittel, Entformungshilfen, flammhemmende Zusätze, Farbstoffe, etc.

Um die mechanischen Eigenschaften von mit erfindungsgemäss hergestellten verstärkten biologisch abbaubaren Polymeren hergestellten Formkörpern zu beeinflussen, ist es auch möglich, nebst den beispielsweise erfindungsgemäss vorgeschlagenen Sisal- oder Ramiefasern weitere biologisch abbaubare bzw. natürliche Fasern zu verwenden, wie beispielsweise Baumwolle. Durch das Abmischen beispielsweise der Ramiefasern mit Baumwolle ist es möglich, mit den erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymeren hergestellte Formkörper zu flexibilisieren. Schliesslich ist es eine Frage der Optimierung, welche natürlichen Fasern, wie beispielsweise Baumwolle, Hanf, Jute, Sisal etc., mit den Sisal- oder Ramiefasern abgemischt werden.

Ein weiterer Vorteil des Einarbeitens von beispielsweise Ramiefasern in biologisch abbaubare Poymere liegt darin, dass die Wasserresistenz des Polymeren erhöht wird. Insbesondere bei Verwendung von in der Regel hydrophilen natürlichen Polymeren wie Stärke oder Cellulose kann dies ein wichtiger Vorteil sein.

Wiederum eine weitere Anwendungsmöglichkeit des Einarbeitens von Naturfasern, wie Sisal- oder Ramiefasern, besteht darin, dass durch die Fähigkeit beispielsweise der Ramiefasern, Feuchtigkeit kapillaraktiv einzubinden, eine gewisse Feuchtigkeit latent in ein an sich getrockentes Polymer miteingebaut werden kann. Zu einem späteren Zeitpunkt kann dann dieses Polymer bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck verarbeitet werden, wobei

die in der Ramiefaser gebundene Feuchtigkeit freigesetzt wird, um ein Aufschäumen des Polymeren zu bewirken. Insbesondere bei Verwendung in thermoplastischer Stärke ist dies eine äusserst interessante Anwendung, indem wie oben bereits erwähnt, in die an sich vorteilhafterweise trokken zu verarbeitende thermoplastische Stärke Wasser als Treibmittel durch das Einarbeiten von Ramiefasern eingebracht werden kann, um später dann durch Freisetzen der Feuchtigkeit den Schaum zu erzeugen. Es hat sich dabei auch gezeigt, dass mittels dieser Schaumherstelltechnik mit einem äusserst geringen Anteil an Treibmittel bzw. Wasser gearbeitet werden kann, und ein sehr gleichmässiger leichter Schaum hergestellt werden kann mit guten mechanischen Eigenschaften. Demgegenüber weist der im Stand der Technik mittels Wasser hergestellte Stärkeschaum eine äusserst ungleichmässige Zellstruktur auf.

Die Erfindung wird nun anschliessend anhand von Beispielen und von Versuchsreihen näher erläutert.

Beispiel 1: Ausgegangen wird von thermoplastischer Stärke, welche durch Aufschliessen von 65% Stärke mit 35% Sorbitol hergestellt worden ist. Gearbeitet wird in einem Compoundiergerät der Marke Theysohn TSK 045 (gleichlaufender Zweiwellenextruder) mit verschiedenen Flüssig/-Feststoffdosierungen. Im Extruder wird das nachfolgende Temperaturprofil gewählt:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
25°C	130°C	150°C	170°C	150°C	140°C	140°C	170°C

In Zone 1 werden 10kg/h thermoplastische Stärkegranulate dosiert und aufgeschmolzen. In Zone 5 werden zusätzlich

1500g/h thermoplastischer Stärke, 840g/h Ramiefasern mit einer Faserlänge von 0,5mm und 200g/h Stearinsäure zugegeben. Die Ramiefaser wurde vor Einmischen durch Auffeuchten vorbehandelt bzw. mit Wasser weitgehendst gesättigt. Anschliessend erfolgt Mischen und der Schmelzaustrag sowie Heissabschlag. Es ist dabei zu achten, dass das Material beim Compoundieren nicht bereits aufschäumt, was durch Temperaturen deutlich unter 200°C erreicht werden kann. Die folgenden Extruderwerte wurden gewählt:

Drehzahl Extruder:	200 min^{-1}
Drehmoment:	65% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	4-8 bar

Alternativ zur in Beispiel 1 verwendeten Prozessführung kann auch von nativer Stärke ausgegangen werden, wobei zunächst durch Zusetzen von Sorbitol die thermoplastische Stärke aufgeschlossen wird. Dabei ist zu beachten, dass allfällig in der nativen Stärke vorhandene Feuchtigkeit durch Anlegen von Vakuum entgast wird. Wesentlich ist ja, dass die thermoplastische Stärke beim Verarbeiten bzw. beim Einarbeiten und Compoundieren mit der Ramiefaser nur geringe Feuchtigkeit aufweist, d.h. vorzugsweise beträgt die Feuchtigkeit ≤ 1 Gew.%.

Beispiel 2: Verwendet wird dasselbe Compoundieraggregat wie in Beispiel 1. Wiederum werden 10kg/h thermoplastischer Stärke (beinhaltend 35 Gew.% Sorbitol) in Zone 1 zudosiert und aufgeschmolzen. In Zone 5 werden zusätzlich 1500g/h thermoplastischer Stärke sowie 1200g/h Ramiefasern mit einer Fasernlänge von 0,5 mm sowie 200g/h Stearinsäure zudosiert.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	200 min^{-1}
Drehmoment:	80% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	4 bar

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
25°C	130°C	150°C	170°C	130°C	120°C	120°C	160°C

Beispiel 3: Als Basis in Beispiel 3 dient native Stärke, welche in Zone 1 eines analogen Compoundieraggregates zugemischt wird, wie in den Beispielen 1 und 2 verwendet. In Zone 1 werden 13,5kg/h Stärke zudosiert und in Zone 2 10kg/h Sorbitol. Dann erfolgt der Stärkeaufschluss zu thermoplastischer Stärke. Entstehender Wasserdampf wird in Zone 4 über ein Vakuum abgesaugt. In Zone 5 werden 200g/h fertige thermoplastische Stärke sowie 1200g/h Ramiefasern mit einer Faserlänge von 1 mm sowie 200g/h Stearinsäure zudosiert. Die so hergestellte Schmelze wird ausgetragen und granuliert.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	200 min^{-1}
Drehmoment:	65% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	40 bar

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
80°C	160°C	190°C	180°C	160°C	140°C	140°C	170°C

Wie das Temperaturprofil deutlich zeigt, werden in den

Zonen 2 bis 4 Temperaturen zwischen 160°C und 190°C eingestellt, welche Temperaturen notwendig bzw. bevorzugt sind, um thermoplastische Stärke aufzuschliessen. Anschliessend werden die Temperaturen auf 160°C bzw. darunter abgesenkt, um ein Austreten der Feuchtigkeit aus den Ramiefaserkapillaren zu verhindern.

Anstelle von Sorbitol kann selbstverständlich auch Pentaeritritol oder Glyzerin verwendet werden oder ein anderer geeigneter Weichmacher zum Aufschliessen der thermoplastischen Stärke. Je nach der sich einstellenden Viskosität der Stärke/Weichmachermischung bzw. der so aufgeschlossenen thermoplastischen Stärke können in den Zonen 4 und folgende für das Einarbeiten der Ramiefasern tiefere Temperaturen gewählt werden.

Beispiel 4: Alle Einstellungen wie in Beispiel 3, nur in Zone 5 werden anstelle von 200g/h Stearinsäure neu 400g/h zudosiert.

Extruderwerte:	200 min^{-1}
Drehzahl Extruder:	60-65% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	30-40 bar

Beispiel 5: In Zone 1 werden 13,5kg/h Stärke zudosiert und in Zone 2 10kg/h Sorbitol. Daran anschliessend erfolgt Aufschluss der Stärke. In Zone 4 wird unerwünschtes Wasser entzogen. In Zone 5 werden 200g/h fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke, 240g/h Ramiefasern mit Faserlänge 2 mm und 360g/h von einem neutralen Fettsäureester als Verarbeitungshilfe zudosiert. Die Schmelze wird abgezogen und granuliert.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	250 min^{-1}
Drehmoment:	55% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	-

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
80°C	160°C	190°C	180°C	170°C	160°C	160°C	170°C

Beispiel 6: Gleiche Prozessführung wie in Beispiel 5, nur werden in Zone 5 statt 360g/h neu 470g/h Verarbeitungshilfe zudosiert.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	250 min^{-1}
Drehmoment:	geringerer Wert wie Beispiel 5
Massedruck (Düse):	-

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
80°C	160°C	190°C	180°C	150°C	135°C	135°C	135°C

Beispiel 7: In Zone 1 werden 10kg/h fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke eingegeben, sowie in Zone 2 160g/h Wasser als Prozesshilfe. In Zone 4 wird das Wasser wieder entfernt. In Zone 5 erfolgt Zugabe von 2000g/h fertig ausgeschlossener thermoplastischer Stärke, sowie 2400g/h Ramiefasern mit Faserlänge von 2 mm und 360g/h eines neutralen Fettsäureesters als Verarbeitungshilfe. Anschliessend Abzug der Schmelze und Granulieren.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 65% des Maximalwertes
Massedruck (Düse): -

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
40°C	130°C	155°C	170°C	150°C	140°C	140°C	170°C

Beispiel 8: In Zone 1 werden 10kg/h fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke zudosiert sowie in Zone 2 160g/h Wasser als Prozesshilfe. In Zone 4 erfolgt Entfernung des Wassers. In Zone 5 Zugabe von 2000g/h fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke sowie 1200g/h Ramiefasern mit einer Faserlänge von 1 mm und 360g/h eines neutralen Fettsäureesters als Verarbeitungshilfe. Anschliessend Abziehen der Schmelze und Granulieren.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 50-55% des Maximalwertes
Massedruck (Düse): -

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
25°C	130°C	155°C	170°C	150°C	140°C	140°C	170°C

Beispiel 9: Basis: fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke mit 33% Glyzerin; Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Faser 7%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
100°C	180°C	180°C	150°C	120°C	120°C	120°C	170°C

In Zone 1 werden 15kg/h thermoplastisches Stärke-Granulat dosiert und aufgeschmolzen. In Zone 4 werden zusätzlich 340g/h Ramiefasern, in Zone 5 1500g/h thermoplastische Stärke und 200g/h Stearinsäure zugegeben. Dann erfolgt Schmelzeaustrag und Heissabschlag. Es ist darauf zu achten, dass das Material nicht schon beim Compoundieren aufschäumt (Temp. 200°C).

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	150 min^{-1}
Drehmoment:	45% des Maximaldrehmomentes
Massedruck (Düse):	4 bar

Beispiel 10: Fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke mit 33% Glyzerin; Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
100°C	180°C	180°C	150°C	120°C	120°C	120°C	170°C

In Zone 1 werden 20kg/h thermoplastisches Stärke-Granulat dosiert und aufgeschmolzen. In Zone 4 werden zusätzlich 670g/h Ramiefasern, in Zone 5 2500g/h thermoplastische Stärke und 200g/h Stearinsäure zugegeben. Dann erfolgt der Schmelzeaustrag und Heissabschlag. Temperaturen nicht über 200°C.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 100 min^{-1}
Drehmoment: 55% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse): 10 bar

Beispiel 11: Fertig aufgeschlossene thermoplastische Stärke mit 33% Glyzerin; Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	180°C	180°C	150°C	120°C	120°C	120°C	170°C

In Zone 1 werden 20kg/h thermoplastische Stärke dosiert. In Zone 4 werden 1260g/h Ramiefasern, in Zone 5 3000g/h thermoplastische Stärke und 200g/h Stearinsäure zudosiert. Granulieren.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 50% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse): 12 bar

Beispiel 12: Polymerblend, bestehend aus 50% thermoplastischer Stärke (aufgeschlossen mit 35% Sorbitol und Glyzerin im Verhältnis 1:1) und 50% Polycaprolacton; Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	180°C	180°C	120°C	120°C	120°C	120°C	150°C

In Zone 1 werden 20kg/h der Polymermischung zudosiert. In Zone 4 werden 1260g/h Ramiefasern zugegeben.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 50% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse): 4,0 bar

Beispiel 13: Polymermischung gemäss Beispiel 12.

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	180°C	180°C	120°C	120°C	120°C	120°C	150°C

In Zone 1 werden 20kg/h Polymermischung-Granulat dosiert. In Zone 4 werden 2100g/h Ramiefasern zugegeben. Granulieren.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 50% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse): 4,0 bar

Beispiel 14: Im Gegensatz zu den vorab hergestellten Polymermischungen, wo Kartoffelstärke als Stärkebasis diente, wird im vorliegenden Beispiel 14 fertig aufgeschlossene Mais-thermoplastische Stärke mit 35% Sorbitol verwendet. Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	160°C	180°C	160°C	160°C	160°C	160°C	170°C

Dosieren von 15kg/h thermoplastischer Stärke in Zone 1. In Zone 4 werden zusätzlich 900g/h Ramiefasern, in Zone 5 1500g/h fertige thermoplastische Stärke und 400g/h Stearinsäure zugegeben.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 45% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse): 6,0 bar

Beispiel 15: Thermoplastische Stärke analog Beispiel 14; Faserlänge 0,1 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	160°C	180°C	160°C	160°C	160°C	160°C	170°C

In Zone 1 Dosieren von 15kg/h thermoplastischer Stärke. In Zone 4 zusätzlich 1800g/h Ramiefasern und in Zone 5 1500g/h thermoplastische Stärke und 400g/h Stearinsäure.

Extruderwerte:
Drehzahl Extruder: 200 min^{-1}
Drehmoment: 45% des Maximalwertes
Massedruck (Düse): 10 bar

Beispiel 16: Thermoplastische Stärke analog Beispiele 14 und 15; Faserlänge 1,0 mm, Wassergehalt der Fasern 18%.

Temperaturprofil Extruder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	160°C	180°C	160°C	160°C	160°C	160°C	170°C

In Zone 1 Dosieren von 15kg/h thermoplastischer Stärke. In Zone 4 Zugabe von 1800g/h Ramiefasern, in Zone 5 Zugabe von 3000g/h thermoplastischer Stärke und 400g/h Stearinsäure. Granulieren.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	200 min^{-1}
Drehmoment:	50% des Maximalwertes
Massedruck (Düse):	6,0 bar

Beispiel 17: Reines Polycaprolacton; Faserlänge 1,0 mm, Wassergehalt der Fasern 18%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
30°C	150°C	150°C	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C

In Zone 1 Dosieren von 15kg/h Polycaprolacton. In Zone 2 Zugeben von 1800g/h Ramiefasern, in Zone 5 Zugeben von 5kg/h Polycaprolacton.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	125 min^{-1}
Drehmoment:	45% vom Maximaldrehmoment
Massedruck (Düse):	5,0 bar

Beispiel 18: Aufgeschlossene Mais-thermoplastische Stärke mit 32% Sorbitol; Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 18%.

Temperaturprofil Compounder:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8
60°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	200°C	200°C

In Zone 1 Dosieren von 25kg/h thermoplastischer Stärke. In Zone 4 Dosieren von 1830g/h Ramiefasern, in Zone 5 Zugabe von 4kg/h thermoplastischer Stärke. In diesem Versuch wurde direkt nach dem Einmischen der Fasern innerhalb des gleichen Prozesses geschäumt.

Extruderwerte:

Drehzahl Extruder:	100 min^{-1}
Drehmoment:	70-80% des Maximaldrehmoments
Massedruck (Düse):	50 bar

Beispiel 19: Die Herstellung erfolgte nun im Gegensatz zu den oben angeführten Beispielen auf einem Buss Ko-Kneter (46 mm Schneckendurchmesser). Als Basis diente Stärke und Weichmacher (35% Sorbitol); Faserlänge 0,5 mm, Wassergehalt der Fasern 7%.

Temperaturprofil im Busskneter:

Zone 0	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
90°C	90°C	130°C	150°C	150°C

Der Busskneter hat 4 Heizzonen (Zonen 1-4), Zone 0 entspricht hier der beheizbaren Schnecke.

Die Stärke wurde hier mit 2,5% Ramiefasern vorgemischt (bezogen auf das Endprodukt TPS = Stärke + Sorbitol). 13,5kg/h Stärke/Fasergemisch und 7kg/h Sorbitol wurden zusammen in Zone 1 zudosiert. Danach erfolgte die Plastifizierung und eine anschliessende Kaltgranulierung.

Kneterwerte:

Kneterdrehzahl	200 min^{-1}

die spezifische Leistungsaufnahme beträgt 300 Wh/kg

Beispiel 20:

Die Herstellung erfolgte auf einem Zweiwellenschneckenkneter ZSK 40 der FA. Werner & Pfleiderer, Stuttgart.

Als Basis diente eine thermoplastische Stärke mit Anteilen von Polycapralacton. Als Fasermaterial wurden Sisalfasern mit einer durchschnittlichen Länge von 0,08 mm eingesetzt. Beide Komponenten wurden in Zone 1 eindosiert, und zwar 8 kg/h thermoplastischer Stärke und 800g/h Sisalfasern. Anschliessend erfolgte eine Strang-Granulierung.

Temperaturprofil im Kneter:

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7
30°C	160°C	160°C	140°C	130°C	130°C	130°C

Drehzahl: 100 Upm
Drehmoment: 35 % vom Maximaldrehmoment
Massedruck: 10 bar

Versuchsreihe 1:

In dieser Versuchsreihe wurden Ramiefasern von 4 mm Länge in verschiedenen Prozentsätzen auf einem Brabender Laborkneter in thermoplastische Stärke eingemischt, welche 35 % Sorbitol enthielt.

Tabelle 1:

Faseranteil (in Gew.%)	Ausgangs-material	9	17	23	29
rel. Zugfestigkeit (in Bezug auf Ausgangsmaterial)	1	1,8	2,8	3,2	3,7
rel. Bruchdehnung (in Bezug auf Ausgangsmaterial)	1	1,3	1,5	1,7	2

Versuchsreihe 2:

Erneut wurden Ramiefasern auf einem Zweiwellen-Extruder in die thermoplastische Stärke eingemischt, beinhaltend 35% Sorbitol. Es wurden Fasern mit einer Länge von 0,5 mm in den Prozentsätzen 7,5% und 13% zugemischt.

Tabelle 2:

	Ausgangsmaterial (reine TPS)	7,5 Gew.% Fasern	13 Gew.% Fasern
Zugfestigkeit (N/mm2)	20	29	42
Bruchdehnung (%)	1.6	2.3	3.5
E-Modul (N/mm2)	1000	1000	800

Die Abnahme des E-Moduls bei 13% Fasern und das Gleichbleiben des E-Moduls bei 7,5% Faseranteil ist wiederum auf eine leichte Degradation der thermoplastischen Stärke zurückzuführen. Allerdings hat sich geziegt, dass bereits

durch das Verwenden eines Zweiwellen-Extruders und verbesserter Prozessführung die Degradation gegenüber der Versuchsreihe 1 stark vermindert werden konnte. Durch geeignete Maschinenauslegung und Optimierung der Prozessführung kann diese weitgehendst verhindert werden.

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 und Tabelle 2, soweit dies möglich ist, zeigt, dass der Anstieg der relativen Zugfestigkeit in Tabelle 1 bei steigendem Anteil an Ramiefasern grösser ist als in Tabelle 2. Dieser Effekt ist insbesondere auf die Verwendung einer längeren Faser in Versuchsreihe 1 zurückzuführen.

Bei den in den Beispielen 1 - 20 und Versuchsreihe 1 und 2 verwendeten Rezepturn bzw. Versuchsbedingungen handelt es sich nur um Beispiele, welche einzig dazu dienen, die Erfindung näher zu erläutern, resp. beispielsweise Herstellbedingungen dazulegen. Selbstverständlich ist es möglich, auch andere Polymere bzw. Polymermischungen mit Naturfasern, wie beispielsweise Sisal- oder Ramiefasern zu verstärken. Selbstverständlich ist es auch möglich anstelle von Sisal- oder Ramiefasern andere Naturfasern zu verwenden, wie beispielsweise Baumwolle, Jute, Hanf, Flachs, Leinen, Seide, Abaco und/oder Mischungen davon. Erfindungswesentlich ist der Grundgedanke, dass ein an sich biologisch abbaubares Polymer bzw. eine Polymermischung nicht aufgrund des Verstärkens durch Zumischen eines Verstärkungsmittels die biologische Abbaubarkeit wenigstens teilweise verliert. Durch das Zumischen einer Naturfaser, wie beispielsweise Sisal- oder Ramiefaser, wird einerseits eine respektable Verstärkung des Polymeren bzw. der Mischung erzielt, ohne Einbusse der biologischen Abbaubarkeit.

Patentansprüche:

1. Verstärktes im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer, gekennzeichnet durch Naturfasern, welche in einem im wesentlichen biologisch abbaubaren Polymeren eingebaut sind.

2. Verstärktes Polymer, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mittels einer Naturfaser verstärkt ist, wobei es sich bei der Faser um eine der nachfolgenden handeln kann: Ramie, Baumwolle, Jute, Hanf, Sisal, Flachs, Leinen, Seide, Abaco und/oder Mischungen davon.

3. Verstärktes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ramiefasern in das biologisch abbaubare Polymer eingebaut sind.

4. Verstärktes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Anteil von 5-30 Gew.% an Fasern.

5. Verstärktes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch thermoplastische Stärke oder eine Polymermischung, beinhaltend thermoplastische Stärke und mindestens ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer, verstärkt mittels Fasern.

6. Verstärktes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das biologisch abbaubare Polymer eine Polymermischung ist, beinhaltend thermoplastische Stärke und mindestens eines der nachfolgenden Polymere:

- Cellulosederivat mit einem Substitutionsgrad 2, wie Celluloseäther, Celluloseester oder - mischester;
- aliphatischer Polyester, wie Poly-Caprolacton, Poly-hydroxy-Buttersäure, Polyhydroxy-Buttersäure/Hydroxy-Valeriansäure-Copolymere und Poly-Milchsäure;
- hydrophobes Proteien, wie Zein; und/oder
- Polyvinylalkohol, hergestellt durch nicht hundert-prozentige Hydrolisierung von Polyvinylacetat, vorzugs-weise mit einem Hydrolisierungsgrad von ca. 88%.

7. Verstärktes Polymer, insbesondere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung weiter einen Phasenvermittler enthält, wobei der Phasenvermittler für die molekulare Kopplung der Stärkephase mit der hydrophoben Polymerphase verantwortlich ist.

8. Verstärktes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Polymermischung, bestehend aus thermoplastischer Stärke und Polycaprolacton vorliegt, welche mit Fasern verstärkt ist, wie vorzugsweise Ramie- und/oder Sisalfasern.

9. Verstärkes Polymer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Stärke vorliegt, beinhaltend mindestens eines der nachfolgenden Plastifizier- bzw. Quellmittel: Glycerin, Sorbitol, Pentaerithritol, Trimethylolpropan, ein Polyvinylalkohol, ein anderer mehrwertiger Alkohol, ein ethoxilierter Polyalkohol, und/oder Mischungen davon, welche thermoplastische Stärke mit Fasern verstärkt ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines verstärkten im wesentlichen biologisch abbaubaren Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass ein natürliches biologisch abbaubares Polymer, wie Stär-

ke, Gelatine, Cellulosederivat und/oder dergleichen, oder ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer mit 5-30 Gew.% an Naturfasern in einem Temperaturbereich von ca. 100°-200°C gemischt wird, wobei es sich bei den Naturfasern um eine der nachfolgenden handeln kann: Ramie, Baumwolle, Jute, Hanf, Sisal, Flachs, Leinen, Seide, Abaco und/oder Mischungen davon.

11. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass destrukturierte oder thermoplastische Stärke oder eine Polymermischung, beinhaltend destrukturierte oder thermoplastische Stärke und ein hydrophobes, im wesentlichen biologisch abbaubares Polymer in einem Temperaturbereich von ca. 130°-180°C gemischt wird.

12. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Stärke, beinhaltend 20-35 Gew.% bezogen auf das Gewicht der Mischung an Glycerin oder Sorbitol oder einer Mischung davon, als Weichmacher bzw. Plastifiziermittel mit 5-30 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht des verstärkten Polymeres an Naturfasern, wie vorzugsweise Ramie- oder Sisalfasern mit einer Faserlänge von 0,08 - 4 mm in einem Temperaturbereich von ca. 130°-180°C gemischt wird.

13. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des verstärkten Polymeres Additive verwendet werden, wie Gleitmittel, Weichmacher, Plastifizierungsmittel, Füllstoffe, Entformungsmittel, flammhemmende Zusätze, Entschäumungsmittel, etc., wie in der Kunststoff verarbeitenden Industrie gebräuchlich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/02321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L3/02 //(C08L3/02,1:02,67:03,101:00)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 10246 (BIO DYNAMICS LTD) 25 June 1992 see page 5, line 20 - line 32 see page 6, line 1 - line 8 see page 6, line 18 - line 23 see page 11, line 1 - line 5 see page 14; example 21	1-5,10, 11,13
Y	---	6-9,12
Y	EP,A,0 535 994 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 7 April 1993 see abstract see page 2, line 43 - line 53 see page 3, line 1 - line 22	6-9,12

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 October 1994	14. 10. 94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Mazet, J-F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/02321

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 587 078 (NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 16 March 1994 see abstract see page 5, line 39 - page 6, line 40; example 4	1-6,9-11
A	EP,A,0 551 954 (AVEBE B.A.) 21 July 1993 see abstract see column 4, line 31 - line 41 see claims 1-4	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 18, 1 November 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 181893, see abstract & CHEM. MAG., vol.9, 1992, RIJSWIJK, NL pages 446 - 448	
A	EP,A,0 319 589 (NAMBA PRESS WORKS CO. LTD) 14 June 1989 see abstract	1-4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/EP 94/02321

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9210246	25-06-92	US-A-	5046730	10-09-91
		US-A-	5317037	31-05-94
		AU-A-	9156391	08-07-92
		JP-A-	5042239	23-02-93
EP-A-0535994	07-04-93	JP-A-	6049276	22-02-94
		CA-A-	2079768	05-04-93
		US-A-	5256711	26-10-93
EP-A-0587078	16-03-94	JP-A-	6087969	29-03-94
		US-A-	5308879	03-05-94
EP-A-0551954	21-07-93	NL-A-	9200077	16-08-93
EP-A-0319589	14-06-89	JP-A-	1004652	09-01-89
		AU-B-	605608	17-01-91
		CA-A-	1318067	18-05-93
		WO-A-	8810286	29-12-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02321

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L3/02 //(C08L3/02,1:02,67:03,101:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,92 10246 (BIO DYNAMICS LTD) 25. Juni 1992 siehe Seite 5, Zeile 20 - Zeile 32 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 8 siehe Seite 6, Zeile 18 - Zeile 23 siehe Seite 11, Zeile 1 - Zeile 5 siehe Seite 14; Beispiel 21	1-5,10, 11,13
Y	---	6-9,12
Y	EP,A,0 535 994 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 7. April 1993 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 43 - Zeile 53 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 22	6-9,12
	--- -/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Oktober 1994	14. 10. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Mazet, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 587 078 (NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 16. März 1994 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 39 - Seite 6, Zeile 40; Beispiel 4	1-6,9-11
A	EP,A,0 551 954 (AVEBE B.A.) 21. Juli 1993 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 41 siehe Ansprüche 1-4	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 18, 1. November 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 181893, siehe Zusammenfassung & CHEM. MAG., Bd.9, 1992, RIJSWIJK, NL Seiten 446 - 448	
A	EP,A,0 319 589 (NAMBA PRESS WORKS CO. LTD) 14. Juni 1989 siehe Zusammenfassung	1-4

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02321

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9210246	25-06-92	US-A-	5046730	10-09-91
		US-A-	5317037	31-05-94
		AU-A-	9156391	08-07-92
		JP-A-	5042239	23-02-93
EP-A-0535994	07-04-93	JP-A-	6049276	22-02-94
		CA-A-	2079768	05-04-93
		US-A-	5256711	26-10-93
EP-A-0587078	16-03-94	JP-A-	6087969	29-03-94
		US-A-	5308879	03-05-94
EP-A-0551954	21-07-93	NL-A-	9200077	16-08-93
EP-A-0319589	14-06-89	JP-A-	1004652	09-01-89
		AU-B-	605608	17-01-91
		CA-A-	1318067	18-05-93
		WO-A-	8810286	29-12-88