

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2019 (18.07.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/138022 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 3/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/050604

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Januar 2019 (11.01.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18151223.7 11. Januar 2018 (11.01.2018) EP

(71) Anmelder: **AGRANA BETEILIGUNGS-AKTIEN-GESELLSCHAFT** [AT/AT]; Friedrich-Wilhelm-Raiffeisen-Platz 1, 1020 Wien (AT).

(72) Erfinder: **FAHRNGRUBER, Barbara**; c/o AGRANA RESEARCH & INNOVATION, CENTER GMBH, Josef-Reither-Strasse 21-23, 3430 Tulln (AT). **WASTYN, Marnik Michel**; c/o AGRANA RESEARCH & INNOVATION, CENTER GMBH, Josefa-Reither-Strasse 21-23, 3430 Tulln (AT). **KOZICH, Martin**; c/o AGRANA RESEARCH & INNOVATION, CENTER GMBH, Josefa-Reither-Strasse 21-23, 3430 Tulln (AT).

(74) Anwalt: **SONN & PARTNER PATENTANWÄLTE**; Riemergasse 14, 1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,

KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: THERMOPLASTIC STARCH

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE STÄRKE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thermoplastic starch, in which a mixture comprising starch and a polyol, preferably selected from the group comprising polyethylene glycol, monosaccharides, sugar alcohols such as glycerol, sorbitol, erythritol, xylitol or mannitol and mixtures thereof, in a quantity of between 10 and 25 wt. % of the mixture, and an epoxide selected from the group comprising epoxidised plant oils such as soybean oil, linseed oil, sunflower oil, rapeseed oil and mixtures thereof, in a quantity of between 0.1 and 6, preferably between 2.5 and 3.5 wt. % of the mixture, is extruded, the mixture also containing an acid, preferably a carboxylic acid selected from the group consisting of citric acid, malic acid or tartaric acid, in a quantity of between 0 and 1, preferably between 0.1 and 0.5 wt. % of the mixture. The invention also relates to such a produced thermoplastic starch, to a compound produced by means of the thermoplastic starch, and to a film produced from such a compound.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke, wobei eine Mischung umfassend Stärke und ein Polyol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Monosacchariden, Zuckeralkoholen wie Glycerol, Sorbitol, Erythritol, Xylitol oder Mannitol und Mischungen hiervon, in einer Menge von 10 bis 25 Gew. % der Mischung und einem Epoxid, ausgewählt aus der Gruppe umfassend epoxidierte Pflanzenöle wie Sojabohnenöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl und Mischungen hiervon, in einer Menge von 0,1 bis 6, bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew. % der Mischung extrudiert wird, wobei die Mischung weiters eine Säure, vorzugsweise eine Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, in einer Menge von 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew. % der Mischung enthält. Ebenfalls beschrieben wird eine derartige hergestellte thermoplastische Stärke, ein mit Hilfe der thermoplastischen Stärke produzierter Compound sowie eine aus einem solchen Compound hergestellte Folie.



WO 2019/138022 A1

Thermoplastische Stärke

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke, eine derartig hergestellte thermoplastische Stärke, ein Compound enthaltend die thermoplastische Stärke sowie eine aus diesem Compound hergestellte Folie.

Nach der Definition von Carvalho handelt es sich bei thermoplastischer Stärke (im Folgenden auch TPS genannt) um ein amorphes- oder semikristallines Material, bestehend aus aufgeschlossener oder destruktuierter Stärke und einem oder mehreren Weichmachern. TPS kann wiederholt in den plastischen Zustand überführt und wieder ausgehärtet werden, wodurch eine Formgebung unter Einwirkung von Hitze und Scherung möglich ist, was eine Verarbeitung mittels Techniken der Kunststoffindustrie erlaubt. TPS als Werkstoff besitzt üblicherweise hydrophilen Charakter, was eine starke Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den klimatischen Umgebungsverhältnissen bedingt. Aus diesem Grund erfolgt nur selten der direkte bzw. alleinige Einsatz von TPS für die Herstellung von Biokunststoffen. Die Verwendung von fein verteilter TPS (disperse Phase) in einer Polymermatrix (kontinuierliche Phase) bietet hingegen die Möglichkeit a) den biobasierten Anteil in Kunststoffformulierungen erheblich zu erhöhen sowie b) in Abhängigkeit von der Wahl des Matrixpolymers eine biologisch abbaubare Komponente zu integrieren. Materialien an welche die Anforderung nach einer vollständigen biologischen Abbaubarkeit oder Kompostierbarkeit gestellt werden (z.B. nach Norm EN 13432), erfordern den Einsatz einer Polymermatrix, welche in biologischem Medium sowie unter Einwirkung von Wasser durch den Einfluss von Mikroorganismen zersetzt werden kann.

Thermoplastische Polymere können durch Temperaturerhöhung wiederholt aufgeschmolzen werden. Nach dem Abkühlen liegen sie in vorwiegend kristalliner oder amorpher Struktur vor. Diese Eigenschaft wird zum Zwecke der Formgebung genutzt und funktioniert aufgrund der Tatsache, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) von Thermoplasten unter der Raumtemperatur liegt. Native Stärke zeigt dieses Verhalten nicht. Bei der Verarbeitung zu einem thermoplastischen Werkstoff wird die ursprünglich semikristalline, körnige Struktur aufgebrochen um eine kontinuierliche amorphe Phase zu erzeugen und so Stärke einer Formgebung mit konventionellen Kunststoffverarbeitungsmethoden zugänglich zu machen. Beim Erhitzen über die Verkleisterungstemperatur beginnt Stärke in Gegenwart von Wasser zu quellen. Dabei diffundiert Flüssigkeit in das Innere der Körner und interagiert schließlich mit den freien Hydroxygruppen der Stärkemoleküle. Dadurch werden die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen, das Material verliert an Kristallinität und schließlich beginnen amorphe Bereiche in Lösung zu gehen. Der Prozess wird im

Wesentlichen durch den Temperaturverlauf bestimmt. Bis zu einem Schwellenwert von ca. 50 °C ist der Vorgang reversibel. Bei weiterer Erwärmung setzt irreversibel starke Quellung ein. Der Verlust an Kristallinität führt dazu, dass die Stärkekörner ihre Zwiebelschalenstruktur und die unter dem Mikroskop erkennbare Doppelbrechung verlieren und die Viskosität der Suspension rapide ansteigt. In einem Extrusionsprozess werden neben Wasser auch Weichmacher zugesetzt, um den Aufschluss der Stärke unter diesen wasserlimitierten Bedingungen zu erreichen. Durch den Einsatz von Weichmachern wie Glycerin, Sorbit, Erythrit, Polyethylenglycol, unterschiedlichen Mono- und Disacchariden oder Zuckeralkoholen werden, analog der Wirkung von Wasser, zwischenmolekulare Wechselwirkungen durch das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken zwischen den Stärkemolekülen reduziert. Der Vorgang im Extruder wird von einer Aufspaltung der Polymerketten und somit einer teilweise stattfindenden Depolymerisation begleitet, wodurch sowohl die Schmelz- als auch die Glasübergangstemperatur bis unter die Degradationstemperatur (230 °C) sinken.

Aus der US 5,362,777 ist die Herstellung thermoplastischer Stärke (TPS) unter Zumischung von Weichmachern, z.B. Sorbit bzw. Sorbitol, bekannt, zur Verbesserung der Fließigenschaften können auch Pflanzenfette hinzugegeben werden.

Die WO 99/61524 betrifft eine Folie aus einem thermoplastischen Polymergemisch, enthaltend TPS, mindestens ein Polyesterurethan, einen Weichmacher wie z.B. Sorbit, sowie als Gleitmittel Epoxygruppen enthaltende Öle, insbesondere epoxidiertes Leinöl.

Die DE 198 24 968 A1 offenbart ebenfalls eine Folie aus einem thermoplastischen Polymergemisch, enthaltend TPS, mit einem durch Polykondensation oder Polyaddition erhältlichen Polymer, enthaltend Weichmacher, z.B. Sorbit, sowie als Gleitmittel pflanzliche Fette oder Öle.

Gemäß der WO 2012/162085 A1 werden TPS, Öl und/oder Wachs (epoxidiertes Pflanzenöl, bzw. Leinöl) geoffenbart. TPS ist ein Ausgangsprodukt, zwingend nötig für die Verarbeitung von thermoplastischer Stärke ist die Anwesenheit eines weiteren thermoplastischen Polymers.

Die WO 2006/042364 A1 schließlich offenbart eine Mischung aus Sorbit und weiteren Weichmachern, z.B. epoxidiertem Leinöl. Stärke ist ein Ausgangsprodukt, abgesehen von der Stärke liegt noch ein wasserlösliches Polymer vor, z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat oder Copolymere von Ethylen- und Vinylalkohol.

Die aus dem oben genannten Stand der Technik bereits bekannte TPS ist, trotz des Zusatzes an Weichmachern, inhärent brüchig und hydrophil. Somit können bei der Verwendung reiner TPS die hohen Anforderungen (Festigkeit, Wasserbeständigkeit), wie sie an technische Produkte in der Folienextrusion gestellt werden, nicht abgedeckt werden. Im Speziellen ist es schwierig dem Vergleich mit synthetischen Polymersystemen, in Punkto Verarbeitbarkeit und Endprodukteigenschaften (Dehnbarkeit, Zugfestigkeit), standzuhalten. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass wenn der Ansatz der Compoundherstellung auf der Basis von Glycerin-plastifizierter, nicht-reaktiv funktionalisierter TPS verfolgt wird, es im Zuge der technischen Umsetzung zu grundlegenden Problemen kommt.

Aufgrund von starken Viskositätsunterschieden ist eine feine Dispergierung von TPS in einer Polymermatrix nur unter hoher Schereinwirkung effizient (die TPS besitzt eine sehr hohe Viskosität, das Polymer dagegen tendenziell eine niedrige). Im Zuge dessen kann es zur einer mechanischen Schädigung der TPS Phase und einer damit einhergehenden Braunfärbung des Compoundmaterials kommen. Weiters führt die hohe Viskosität der unbehandelten TPS zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit, welche sich in gesteigerten Drehmoment- und Druckverhältnissen im Extruder niederschlägt.

Außerdem ist die Verträglichkeit an den Grenzflächen zwischen der hydrophilen TPS und dem hydrophoben Polymer limitiert, dies führt zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Werkstoffeigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnbarkeit) im Endprodukt.

Sowohl bei der Flach- als auch bei der Blasfolienverarbeitung kommt es darüber hinaus ab einer Verarbeitungstemperatur von etwa 150°C zur Rauchentwicklung bzw. zur Entstehung von Glycerindämpfen. Die Temperatur muss, in Abhängigkeit vom zugesetzten TPS Anteil, in der Regel auf mind. 150°C angehoben werden, um der TPS-Polymer-Schmelze eine entsprechende Fließfähigkeit zu verleihen. Dies führt zu einem Verlust an Weichmachern im Werkstoff (und somit zu einer Verschlechterung der Qualität), sowie zur unerwünschten Kondensatbildung an den Anlagen-Kühlaggregaten.

Aufgrund des in der Stärke gebundenen Wassers kommt es am Düsenaustritt auch zu einer prozessabhängigen, mehr oder weniger starken Expansion der Polymerschmelze (Blasenbildung an der Oberfläche durch Ausweichen von Wasserdampf). Die ausschließliche Substitution von Glycerin mittels Weichmacher (Polyolen) höherer Molmasse wie z.B. Sorbitol, Isosorbid, oder Xylitol in der TPS führt, im Falle von Folienmaterialien auf der Basis TPS und Polymer, erwiesenermaßen zu Einbußen in Hinblick auf die erzielbaren

mechanischen Werkstoffeigenschaften (Dehnbarkeit und/oder Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit).

Die derzeit am Markt erhältlichen TPS-Qualitäten lassen wegen mangelnder Kompatibilität zumeist einen Einsatz in einem Anteil von über 30-40 Gew. % im Compound bzw. in der Folie nicht zu, ohne dass die mechanischen Eigenschaften der Endprodukte (Folien) stark darunter leiden. Gewünscht wäre aber die Herstellung von Folien mit einem höheren Anteil (>40 Gew. %) an nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. TPS.

Die DE 198 22 979 A1 offenbart Folien, hergestellt durch Extrudieren einer Mischung enthaltend thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat, mindestens ein Polyesterurethan, Glycerin und epoxidiertes Leinöl. Säuren werden in Kombination von TPS mit einem Polyurethan als Vernetzungsmittel erwähnt.

Die WO 2012/162092 A1 offenbart die Herstellung thermoplastischer Stärke durch Extrudieren einer Mischung, enthaltend Stärke, Polyol und epoxidiertes Pflanzenöl.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und eine TPS frei von Polyesterurethan zur Verfügung zu stellen, welche für die Herstellung von Compounds mit mindestens einem thermoplastischen Polymer geeignet ist, welches als Compound zur Herstellung von Folien mittels Blas- bzw. Flachfolienextrusion zum Einsatz kommen kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke, bei welchem Verfahren eine Mischung umfassend Stärke und ein Polyol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Mono- und Disacchariden, Zuckeralkoholen wie Glycerol, Sorbitol, Erythritol, Xylitol oder Mannitol und Mischungen hiervon, in einer Menge von 10 bis 25 Gew. % der Mischung und einem Epoxid, ausgewählt aus der Gruppe umfassend epoxidierte Pflanzenöle wie Sojabohnenöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl und Mischungen hiervon, in einer Menge von 0,1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4,5, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew. % der Mischung extrudiert wird, wobei die Mischung weiters eine Säure, vorzugsweise eine Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, in einer Menge von 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew. % der Mischung enthält und frei von Polyesterurethan ist. Bei der Erfindung handelt es sich um eine Rezeptur zur Herstellung thermoplastischer Stärke (TPS) mit, sowohl aus verarbeitungs- als auch aus werkstofftechnischer Sicht, optimiertem Eigenschaftsprofil. Als Ausgangsstoffe werden Stärke, ein Weichmacher (10-25 Gew. %),

eine Säure (0,1-1 Gew. %) sowie ein epoxidiertes Pflanzenöl (0,1-6,0 Gew. %) eingesetzt. Das Endprodukt ist kaltwasserquellend bis kaltwasserlöslich. Für die Herstellung von dünnwandigen Folienmaterialien (im Bereich von z.B. 10-50 µm Dicke) gilt es, die TPS in der Compoundmatrix möglichst fein zu verteilen. Die erfindungsgemäß bei der Extrusion von Stärke zusammen mit einem Polyol und einem Epoxid eingesetzte Säure wirkt sowohl als Aktivierungsmittel für das Epoxid als auch als Verarbeitungshilfsmittel, da sie a) die Verzweigungsketten an Amylopektin kappt und somit den Anteil an linearen Molekülen steigert. Das Verhalten des Polymers wird somit jenem klassischer thermoplastischer Werkstoffe ähnlicher. b) Weiters geht im Zuge des Säurezusatzes eine Depolymerisation der Moleküle an der glykosidischen Bindung von statten. Die Auswirkung der Änderung von Prozessbedingungen wie Temperatur, Druck und Verweilzeit kann so besser abgeschätzt werden. Bewährt haben sich zu diesem Zweck zum Beispiel Carbonsäuren wie Zitronensäure, Äpfelsäure, Essigsäure oder Weinsäure. Bezüglich der angeführten Mengen ist zu sagen, dass Bereiche von kleiner 0,1 Gew. % in der großtechnischen Praxis kaum realisierbar sind, oberhalb von etwa 1 Gew. % kommt es (je nach eingesetzter Säure) zu einer drastischen Reduktion der Molekülmasse und damit einhergehende Eigenschaftseinbußen, einem starken Schäumen der Schmelze wodurch keine Granulierung mehr möglich ist sowie zu einer starken Staubentwicklung aufgrund von TPS-Abrieb. Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, dass mit der erfindungsgemäß hergestellten thermoplastischen Stärke eine TPS-Partikelgröße von < 5 µm in der Polymermatrix erreicht werden kann, um die Entstehung einer Mikrorauheit (Folienoberfläche) und das Auftreten von damit einhergehenden mechanischen Schwachstellen zu vermeiden. Der Einsatz dieser TPS in der Form einer fein verteilten dispersen Compound-Phase in Kombination mit z.B. abbaubaren, thermoplastischen Polyestern (die kontinuierliche Phase) bietet eine einfache Möglichkeit zur Erhöhung der Feuchtebeständigkeit sowie zur Optimierung der Endprodukteigenschaften. So kann auch die biologische Abbaubarkeit des Endproduktes eingestellt werden. Der nachhaltige Charakter des Endproduktes kann durch den dadurch ermöglichten erhöhten Anteil an TPS gesteigert werden. Für das Epoxid hat sich gezeigt, dass die Aufnahmekapazität der Schmelze bei 6,0 Gew. % ausgeschöpft ist, eine höhere Zudosierung führt zu öligen Ablagerungen am Produkt bzw. am Equipment.

Vorzugsweise ist die Menge an Stärke in der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Mischung der neben den anderen vorhandenen Inhaltsstoffen (Polyol, Epoxid und Säure) fehlende Rest auf 100 Gew. % der Mischung, wobei jedoch gegebenenfalls noch andere, dem Fachmann bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe anwesend sein können. Jedenfalls ist die erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Mischung frei von Polyesterurethan(en).

Stärke:

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Stärke kann jede herkömmliche Knollen-, Getreide- oder Leguminose-Stärke sein, z.B. Erbsenstärke, Maisstärke, inkl. Wachsmaisstärke, Kartoffelstärke inkl. Wachskartoffelstärke, Amaranthstärke, Reisstärke, inkl. Wachsisstärke, Weizenstärke, inkl. Wachsisweizenstärke, Gerstenstärke, inkl. Wachsisgerstenstärke, Tapiokastärke, inkl. Wachstapiokastärke, Sagostärke. Stärken natürlichen Ursprungs haben in der Regel einen Amylosegehalt von 20 bis 30 Gew. %, abhängig von der Pflanzenart, aus der sie gewonnen werden. Erfindungsgemäß gehören dazu auch amylopektinreiche Stärken, welche einen deutlich erhöhten Amylopektin Gehalt aufweisen, bzw. auch Produkte, welche einen erhöhten Amylosegehalt enthalten. Neben den natürlichen bzw. den durch Züchtungsmaßnahmen erhaltenen amylopektinreichen Stärketypen und Hochamylosetypen können auch über chemische und/oder physikalische Fraktionierung gewonnene bzw. über gentechnisch veränderte Pflanzen hergestellte amylopektinreiche bzw. hochamylose Stärken verwendet werden. Weiters zum Einsatz kommen können funktionalisierte Stärken, definiert wie folgt:

Funktionalisierte Stärke:

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Stärke kann auch eine funktionalisierte Stärke sein, wenn in der vorliegenden Beschreibung und in den Ansprüchen der Begriff „Stärke“ verwendet wird, wird darunter auch eine funktionalisierte Stärke verstanden. In den Bereich Funktionalisierung fallen z.B. Veretherungen oder Veresterungen. Im Folgenden werden einige Derivatisierungen beschrieben, die alleine oder in Kombination miteinander zur weiteren Derivatisierung der Stärkederivate vorgesehen werden können. Die Art der Derivatisierung und die Rohstoffbasis der verwendeten Stärke hängen sehr eng mit dem speziellen Einsatzbereich des jeweiligen Produktes zusammen. Die Methoden hierzu sind an sich bekannt. Im Speziellen soll der Fokus hier auf der Funktionalisierung im Slurry, im Kleister, (Semi)Trockenverfahren sowie der Funktionalisierung mittels Reaktivextrusion liegen.

Im Allgemeinen unterscheidet man bei Stärkederivaten zwischen Stärkeether und Stärkeester. Weiters kann zwischen nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren als auch hydrophoben Stärkederivaten differenziert werden, welche sowohl über eine Slurry-, Kleister-, Halbtrocken- oder Trockenderivatisierung als auch über eine Derivatisierung in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden können.

Unter anionischer und nichtionischer Funktionalisierung der Stärke werden jene Derivate zusammengefasst, bei denen die freien Hydroxylgruppen der Stärke durch anionische oder

nichtionische Gruppierungen substituiert werden. Auch durch oxidative Prozesse wie bspw. die Behandlung der Stärke mit Wasserstoffperoxid oder Hypolauge oder durch ein Laccase/Mediator-System kann Stärke anionisch funktionalisiert werden.

Die anionische und nichtionische Derivatisierung lässt sich prinzipiell auf zwei Arten durchführen:

a) Durch die Funktionalisierung wird eine Veresterung der Stärke erzielt. Als Funktionalisierungsmittel dienen anorganische oder organische verschiedenwertige, meist zweiwertige, Säuren bzw. Salze davon bzw. Ester davon bzw. Anhydride davon. Auch gemischte Ester oder Anhydride können verwendet werden. Bei der Veresterung der Stärke kann diese auch mehrfach erfolgen, so dass beispielsweise Distärkephosphorsäureester hergestellt werden können. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäß eingesetzte Stärke dabei das Resultat einer Veresterung mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Alkylkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Carbamat, besonders bevorzugt acyliert, wie succinyliert, octenylsuccinyliert, dodecylsuccinyliert oder acetyliert.

b) Im Zuge der Funktionalisierung kommt es zu einer Veretherung der Stärke. Zum Einsatz kommen können Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoyl-etherstärke, oder Gemische davon.

Unter kationischer Funktionalisierung der Stärken werden jene Derivate zusammengefasst, in der durch Substitution eine positive Ladung in die Stärke eingebracht wird. Die Kationisierungsverfahren erfolgen mit Amino-, Imino-, Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumgruppen. Solche kationischen Derivate enthalten bevorzugt stickstoffhaltige Gruppen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Amine bzw. Sulfonium- und Phosphoniumgruppen, die über Ether- oder Esterbindungen gebunden sind.

Eine weitere Gruppe stellen die amphoteren Stärken dar. Diese enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeiten sehr spezifisch sind. Meist handelt es sich um kationische Stärken, die entweder durch Phosphatgruppen oder durch Xanthate zusätzlich funktionalisiert werden.

Bei den Estern unterscheidet man zwischen einfachen Stärkeestern und gemischten Stärkeestern, wobei der (die) Substituent(en) des Esters verschiedenartig sein kann (können): Im Esterrest RCOO- kann der Rest R ein Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sein. Diese Produkte schließen die Derivate Acetat

(hergestellt aus Vinylacetat oder Acetanhydrid), Propionat, Butyrat, Stearat, Phthalat, Succinat, Oleat, Maleinat, Fumarat und Benzoat ein.

Veretherungen erfolgen großteils durch Umsetzung mit Alkylenoxiden (Hydroxyalkylierung), die 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten, insbesondere durch Verwendung von Ethylen- und Propylenoxid. Es können aber auch Methyl-, Carboxymethyl-, Cyanethyl- und Carbamoyl-ether hergestellt und verwendet werden. Als Beispiel für eine Carboxyalkylierung sei die Reaktion von Stärke mit Monochloressigsäure oder deren Salzen angeführt. Weiters seien speziell noch hydrophobierende Veretherungsreagenzien, wie Glycidylether oder Epoxide, genannt. Die Alkylkettenlänge der genannten Reagenzien liegt zwischen 1-20 Kohlenstoffatomen, darüber hinaus sind auch noch aromatische Glycidylether möglich.

Als Beispiel für eine Derivatisierung mit Glycidylethern seien o-Kresol-glycidether, Polypropylendi-glykolglycidether, tert-Butylphenylglycidether, Ethylhexyl-glycidether, Hexandiolglycidether und Neodekansäure-glycidester genannt.

Eine weitere Möglichkeit der Alkylierung besteht in der Alkylierung über Alkylhalogenide, beispielsweise über Methylchlorid, Dialkylcarbonate, z.B. Dimethylcarbonat (DMC) oder Dialkylsulfat z.B. Dimethylsulfat.

Die für die Veresterungen, Veretherungen und Vernetzungen verwendeten und auch die chemisch nicht-funktionalisierten Stärken können zudem über thermisch-physikalische Modifikationen getempert (im Slurry) oder inhibiert (Trocken- bzw. Halbtrockenreaktion) sein. Stärken können auch über Hydrophobierungsreagenzien funktionalisiert werden. Veretherete hydrophobe Stärken erhält man dabei, wenn die hydrophoben Reagenzien als funktionelle Gruppe ein Halogenid, ein Epoxid, ein Glycidyl, ein Halogenhydrin, eine Carbonsäure oder eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten. Für veresterte hydrophobe Stärken enthält das hydrophobe Reagens zumeist ein Anhydrid. Eine Hydrophobierung der Stärke kann auch über eine Abmischung einer Stärke oder eines Stärkederivates mit Fettsäureester erfolgen. All die genannten Funktionalisierungen der Stärke können nicht nur durch Umsetzung nativer Stärke erzielt werden, auch abgebaute Formen können zum Einsatz kommen. Die Abbauvorgänge können hydrolytisch (säurekatalysiert), oxidativ, auf mechanische, thermische, thermochemische oder enzymatische Weise erfolgen. Dadurch lässt sich die Stärke nicht nur strukturell verändern, die Stärkeprodukte können auch kaltwasserlöslich bzw. kaltwasserquellbar gemacht werden.

Schließlich kann die Stärke auch als Pfropf-Polymer oder als Pfropf-Copolymer vorliegen, wie beispielsweise mit Produkten aus der Gruppe der Polyvinylalkohole oder Polyester.

Epoxidierte Pflanzenöle:

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei den erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Epoxiden um zyklische Ether. Epoxide können mit den Hydroxygruppen der Stärke Interaktionen ausbilden. Zur Stoffgruppe der Epoxide zählen unter anderem auch die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden epoxidierten Öle, insbesondere Pflanzenöle. Aufgrund ihrer chemischen Struktur sind Epoxide instabil, d.h. die Ringstruktur wird geöffnet und kann mit der Stärke reagieren bzw. in Kombination mit z.B. Wasser zu einem Diol reagieren. Die Öffnung des Epoxidrings kann durch Säuren (z.B. Carbonsäuren) katalysiert werden. Vorzugsweise kommen erfindungsgemäß epoxidierte Pflanzenöle wie Sojabohnen- oder Leinöl (ESBO, ELO) zum Einsatz. Epoxidiertes Leinöl weist dabei bei 25 °C eine Viskosität von etwa 900 mPas sowie einen Epoxidsauerstoffgehalt von min. 8,5 Gew. % auf. Epoxidiertes Sojabohnenöl hingegen weist eine Viskosität von etwa 300-450 mPas (ebenfalls bei 25 °C) sowie einen Epoxidsauerstoffgehalt von 6,5-7,5 Gew. % auf. Die für den Zweck der vorliegenden Erfindung durchgeführten Viskositätsmessungen erfolgten jeweils in einem Viskosimeter gemäß EN ISO 3219.

Polyole:

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Mischung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbitol, Erythritol, Xylitol, Mannitol und Mischungen hiervon, in einer Menge von 10 bis 25 Gew. %. Diese Polyole sind in der TPS als Weichmacher so effizient (Interaktion mit Hydroxygruppen), dass die Verarbeitung im Prozessfenster (niedriger Druck, niedriges Drehmoment) erfolgen kann. Auch können die Polyole der TPS als Sirup (Lösung in Wasser) zugesetzt werden, was eine bessere Einmischbarkeit in die Schmelze bedingt, dies führt zu homogenerer TPS bzw. auch zu homogeneren Compounds und zu glatten Folien. Weiters haben diese Polyole gegenüber Glycerin den Vorteil, dass sie bei Raumtemperatur fest sind, bei der Verarbeitung hingegen als Schmelze vorliegen und damit plastifizierend wirken können.

Vorzugsweise enthält die Mischung als Polyol Sorbitol oder Erythritol in einer Menge von 10 bis 15 Gew. %.

Auch ist günstig, wenn die Mischung das Polyol in einer Menge von 13 bis 15 Gew. % enthält. Es hat sich gezeigt, dass der Anteil von Polyol als Weichmacher in der TPS nicht zu hoch sein soll, da es sonst zu potentiellen Problemen im Lebensmittelkontakt kommen kann.

Der Weichmacher könnte beispielsweise austreten, wenn er im Überschuss vorliegt, andererseits muss aber auch ein gewisser Prozentsatz an Weichmacher vorliegen um a) im Prozessfenster verarbeiten zu können (Druck, Drehmoment) und b) letztendlich die geforderten Folieneigenschaften zu erreichen (Dehnbarkeit, Zugfestigkeit).

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass die Mischung Epoxid zu Polyol in einem Verhältnis von 1 zu 2 bis 1 zu 8, vorzugsweise 1 zu 4 bis 1 zu 6, besonders bevorzugt 1 zu 5, enthält. Im Bereich 1 zu 2 bis 1 zu 8 ist die TPS Verarbeitung gut (Druck, Drehmoment sowie Schneidbarkeit der Schmelze zur Herstellung von Granulaten) und es ist eine Steigerung in der Schüttdichte erkennbar. Ein Verhältnis von 1 zu 5 erfüllt letztendlich an der Folie alle geforderten Eigenschaften, nämlich eine Zugfestigkeit > 10 MPa und eine Dehnbarkeit > 300 %.

Weiters ist günstig, wenn die Mischung zusätzlich Milchsäure in einer Menge von 2 bis 9, vorzugsweise 4 bis 7, besonders bevorzugt 3,5 bis 4,5 Gew. % der Mischung enthält. Milchsäure begünstigt die Verarbeitbarkeit der TPS (Druck, Drehmoment), die Säure führt aufgrund ihrer Eigenschaften andererseits zu keinem signifikanten Abbau der Stärke, sodass ihre Eigenschaften somit erhalten bleiben. Außerdem ist in dem angeführten Konzentrationsbereich die Schmelze noch schneidbar.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist vorzugsweise vorgesehen, dass die Mischung bei einer Temperatur von 100-175 °C extrudiert wird, vorzugsweise in einem Doppelschneckenextruder und bei verringertem Druck im letzten Abschnitt des Extruders. Im angegebenen Temperaturbereich ist der Rohstoff bei kontinuierlicher Verarbeitung thermisch stabil, der Doppelschneckenextruder ermöglicht die effiziente Destrukturierung der Stärke (Aufbrechen der Kristallinität der nativen Stärke) durch Zwangsförderung. Ein verringerter Druck im letzten Abschnitt des Extruders ist zur Einstellung des Wassergehaltes am TPS-Produkt wichtig, dieser wirkt sich auf die Weiterverarbeitbarkeit aus und sollte möglichst zwischen 4-6 Gew. % liegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine thermoplastische Stärke, erhältlich nach einem der oben geoffenbarten Verfahren, welche thermoplastische Stärke vorzugsweise eine Schüttdichte von 70 bis 85 g/100 ml aufweist. Damit ist die erfindungsgemäß hergestellte thermoplastische Stärke wesentlich dichter als eine ohne der erfindungsgemäßen Verwendung eines Epoxids zusammen mit einer Säure hergestellte TPS, dafür wird auch auf die beiliegende Abbildung 1 verwiesen, aus welchen diese Unterschiede deutlich sichtbar

sind. Ermittelte Schüttdichten von erfindungsgemäß hergestellten thermoplastische Stärken sind auch aus der beiliegenden Abbildung 5 ersichtlich.

Erfindungsgemäß vorgesehen ist auch ein Compound enthaltend eine solche erfindungsgemäß hergestellte thermoplastische Stärke, extrudiert mit mindestens einem thermoplastischen Polymer. Dadurch werden eine Erhöhung des biobasierten und biologisch abbaubaren Anteils, sowie die Einstellung der Compound-Duktilität durch den TPS-Anteil ermöglicht. Compounds dieser Art können direkt zur Weiterverarbeitung z.B. an der Folienanlage eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthält ein derartiges Compound als thermoplastisches Polymer ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Polyamide, Polyurethane, Polyester und Mischungen hiervon. Bevorzugt enthält das Compound als thermoplastisches Polymer Polyester, welche aufgrund ihrer Viskositäten gut mit der TPS mischbar sind. Die Einstellung der Compouneigenschaften, wie z.B. der Festigkeit, ist über die Polymermischung möglich, überraschenderweise ist es mit der erfindungsgemäß hergestellten thermoplastischen Stärke möglich, einen TPS Gehalt im Compound von bis zu 55 Gew. % vorzusehen.

Wie bereits ausgeführt ist die erfindungsgemäß hergestellte TPS bzw. ein eine solche TPS enthaltendes Compound besonders günstig zur Herstellung einer Folie durch Blas- bzw. Flachfolienextrusion. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei der Herstellung einer solchen Folie, das bei Verwendung einer aus dem Stand der Technik bekannten TPS praktisch unvermeidliche Rauchen nicht mehr auftritt.

Die oben genannten Mischungen mit ihren einzelnen Komponenten werden unter Temperatur und Schereinwirkung im Extruder zu einer thermoplastischen Schmelze verarbeitet.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Tabelle 1: Werkstoffkennwerte von Folienmaterialien auf der Basis von TPS und dem Polyester Ecoflex der BASF, DE (compoundiert 1:1), wobei im Falle der TPS unterschiedliche Weichmacher in vergleichbaren Mengenteilen (je 13 Gew. % der in der Tabelle angeführten Substanz in Kombination mit 4 Gew. % Sorbitol fest) zum Einsatz kamen

Weichmacher	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)	Weiterreißfestigkeit (N/mm)
Glycerol	10,5	540,0	87

Xylitol	14,1	155,0	78
Sorbitol	12,0	56,0	62
Isosorbid	9,2	31,0	59

Sowohl bei den in Tabelle 1 genannten Vergleichsbeispielen als auch bei den nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispielen wurde native Stärke (Native Maisstärke, Maisita 21000) mit einem Weichmacher (10-25 Gew. %), Säure (0,1-1 Gew. %) sowie, natürlich nur bei den erfindungsgemäßen Beispielen, ein epoxidiertes Pflanzenöl (0,1-6 Gew. %) in einem einstufigen Extrusionsprozess gemischt, aufgeschlossen und plastifiziert. Dazu wurde die TPS in einem Doppelschneckenextruder mit Vakuumentgasung hergestellt, sämtliche Additive werden dem Extrusionsprozess über entsprechende Dosieraggregate direkt zugegeben. Die Verarbeitung erfolgt im Temperaturbereich zwischen 100 und 160 °C (ab 160 °C ist eine starke Braunfärbung zu erkennen).

Der Weichmacher kann dabei sowohl in fester, als auch in flüssiger Form vorgelegt werden, auch ist es möglich die Zugabe zu splitten (d.h. Zusatz teilweise in fester und teilweise in flüssiger Form). Die Ölkomponente wird unbehandelt in flüssiger/pumpbarer Form zugesetzt.

Aus der obigen Tabelle 1 ist ersichtlich, dass es durch den Einsatz anderer Weichmacher als Glycerin ohne den Zusatz von epoxidiertem Pflanzenöl zu Einbußen in den mechanischen Werkstoffeigenschaften kommt. Die ausschließliche Substitution von Glycerin durch Weichmacher wie z.B. Sorbitol, Isosorbid, oder Xylitol in einer TPS ist demnach nicht zielführend und führt im Falle von Folienmaterialien auf der Basis von TPS und Polymer erwiesenermaßen zu Einbußen in Hinblick auf die erzielbaren mechanischen Werkstoffeigenschaften.

Erst der erfindungsgemäß vorgesehene Zusatz von epoxidierten Pflanzenölen (z.B. epoxidiertes Leinöl (ELO), epoxidiertes Sonnenblumenöl, epoxidiertes Rapsöl oder epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO) sowie Mischungen hiervon) führt, auch beim Einsatz von z.B. Sorbitol, zur Einbindung/Einmischung des Weichmachers in der TPS. Eine Verbesserung der Phasenverträglichkeit im Compound, durch die Integration der Ölkomponente in der TPS, führt in weiterer Folge zu einer Steigerung der mechanischen Werkstoffeigenschaften.

Die Aktivierung der Epoxidfunktionalität in den epoxidierten Pflanzenölen wird begünstigt durch den Zusatz von Säuren. Bevorzugt zum Einsatz kommen dabei Carbonsäuren (die im

Idealfall auf nachhaltiger Basis hergestellt werden können) wie z.B. Zitronensäure, Weinsäure, Essigsäure, Itaconsäure, Äpfelsäure oder Milchsäure.

Weiters wird durch den Zusatz des epoxidierten Pflanzenöls eine Reduktion im Düsendruck und eine damit einhergehende Hemmung der beschriebenen Expansion erzielt (siehe dazu die beiliegende Abbildung, aus welcher die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sogar schon optisch ersichtlich sind).

Als Nebeneffekt zum fakultativen Säurezusatz wird die Reduktion der relativen Molmasse der TPS beobachtet (Hydrolyse), was eine leichtere Fließfähigkeit (niedrigere Viskosität) bedingt und die Verarbeitbarkeit sowie die Mischbarkeit mit dem Polymer verbessert. Der Zusatz von Prozessadditiven zur Optimierung der Verarbeitbarkeit ist bis zu einem Anteil von 3 Gew. % zulässig (z.B. Fettsäuren wie Palmitinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure oder Behensäure). Als Ausgangsrohstoffe können die definitionsgemäßen Stärketypen zum Einsatz kommen, beispielsweise mit einer Trockensubstanz von ~90 Gew. %.

Die erfindungsgemäß hergestellten Extrudate sind für die Weiterverarbeitung zu Compounds (z.B. in Kombination mit Polyestern) geeignet. Erst auf Basis der Compounds ist es möglich, Endprodukte wie z.B. Folienmaterialien herzustellen.

In den nachfolgenden Beispielen A wird zunächst die Herstellung der TPS bzw. des Compounds beschrieben. Anschließend folgt in den Beispielen B1 bis B4 die Erklärung zur Weiterverarbeitung zu Blasfolien auf der Basis von TPS und Polyester.

Beispiel A:

Als Ausgangsrohstoff wird Maisstärke mittels Feststoffdosierung in den Extruder eingebracht. Als Weichmacherkomponente wird Sorbitol (10-15 Gew. %) verwendet. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit (Reduktion Drehmoment) wird Stearinsäure eingesetzt (1 Gew. %). Säure und epoxidierte Pflanzenöle umfassen Zitronensäure (0,1-0,5 Gew. %) und epoxidiertes Öl (3, 5 und >6 Gew. %). Die Mischung wird unter Verwendung eines Temperaturprofils im Bereich 100-130 °C und bei einer Drehzahl von 250 upm in einem Doppelschneckenextruder verarbeitet und an der Düsenplatte mittels Heißabschlag granuliert. Der entstandene Werkstoff ist wasserlöslich und kann als fein verteilte TPS (disperse Phase) über einen separaten Extrusionsschritt in z.B. Polyesterschmelzen (kontinuierliche Phase) eingearbeitet werden.

Die thermoplastische Stärke aus Beispiel A1 wird zusammen mit Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT) als Polyester im Verhältnis 1:1 in einem Doppelschneckenextruder compoundiert.

Lieferanten:

Sorbitol, Glycerol, Stearinsäure – Brenntag, AT

ELO, ESBO – Hobum, AT

Zitronensäure – Jungbunzlauer, AT

Maschinentypen:

Extrusion (TPS und Compound): Theysson TSK 30, 28D, 7 Zonen

Blasfolienanlage: OCS BFT400V3

Tabelle 2: A1 - Einfluss der zugesetzten ELO Menge bei einem erfindungsgemäßen Produkt mit einem Weichmachergehalt von 13 Gew. % (Sorbitol) mit 0,1 Gew. % Zitronensäure

ELO (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (µm)
0	0	1850	0,8
3	0	1070	1,4
5	7	1270	5,4
>6	8	1310	11,7

Erkennbar ist, dass der Aufschluss bei höheren ELO Konzentrationen beeinträchtigt wird. Bei einem ELO Gehalt ab 6 Gew. % konnte eine Sättigung des Systems beobachtet werden (öliger Film an den Extrudaten). Durch eine Reduktion in der Schwerwirkung aufgrund des ELO-Zusatzes nimmt die Größe der dispergierten TPS Partikel zu.

Abbildung 2 zeigt 100-fach vergrößert die Polarisation bei 3, 5 und 6 % ELO.

Tabelle 3: A2 - Einfluss der zugesetzten Sorbitol Menge bei einem erfindungsgemäßen Produkt bei einem ELO Gehalt von 3 Gew. % mit 0,1 Gew. % Zitronensäure

Sorbitol (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (µm)
13	0	1070	1,4
14	0	1340	3,5
15	0	1490	1,4

Eine Steigerung im Weichmacheranteil bewirkt eine Zunahme in der relativen Molmasse.

Tabelle 4: A3 - Einfluss der zugesetzten ESBO Menge bei einem erfindungsgemäßen Produkt bei einem Weichmachergehalt von 15 Gew. % (Sorbitol) mit 0,1 % Zitronensäure

ESBO (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (µm)
0	0	2040	0.5
3	0	809	1
5	0	832	1.1
6	0 (aber sphärische Strukturen erkennbar)	938	1.5

In Hinblick auf die relative Molekülmasse ergibt, sowohl der Zusatz von ELO als auch von ESBO, bei niedrigen Ölkonzentrationen eine signifikante Reduktion. Der Effekt nimmt mit zunehmendem Ölanteil ab. Die TPS-Partikelgröße nimmt mit steigender Ölkonzentration zu. Bei 6 Gew. % Ölzusatz wurde in beiden Fällen eine ölige Oberfläche der Extrudate beobachtet. Somit konnte das Additiv nicht in der Matrix eingebunden werden – das System zeigte klare Anzeichen der Sättigung. Auf die Folienverarbeitung dieser TPS Varianten wurde daher verzichtet. Die Abbildung 3 zeigt 100-fach vergrößert die Polarisation bei 3, 5 und 6% ESBO.

Tabelle 5: A4 - Einfluss der zugesetzten Zitronensäure (ZS) Menge bei einem erfindungsgemäßen Produkt bei einem Weichmachergehalt von 15 Gew. % (Sorbitol) mit ELO/ESBO (3 Gew. %)

ELO			
ZS (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (µm)
0	2	1370	1,3
0.1	0	1490	1,4
0.5	0	578	0,9
ESBO			
ZS (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (µm)
0	2	978	1,7
0.1	0	809	1
0.5	0	564	1

Mit dem Säurezusatz von 0,5 Gew. % konnte eine signifikante Reduktion in der relativen Molekülmasse der TPS beobachtet werden.

Beispiel B:

Auf der Versuchsreihe „A“ aufbauend erfolgt die Herstellung von Blasfolien bei einer Verarbeitungstemperatur von 170 °C. Im Zuge dessen wurde das Drehmoment am Folienextruder als wichtiges Kriterium für die Verarbeitbarkeit mit aufgezeichnet.

Tabelle 6: Compoundierung der Muster A1 – ALLE NICHT RAUCHEND

ELO (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
0	129	7,4	87
3	110	20,8	210
5	106	12,8	246

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Sorbitol als Weichmacher wird darauf hingewiesen, dass dieses bei der Blasfolienverarbeitung generell nicht raucht, die Materialien auf der Basis von Sorbitol zeigen allerdings schlechte mechanische Werkstoffeigenschaften die durch den Zusatz von ELO allerdings signifikant verbessert werden können.

Tabelle 7: Compoundierung der Muster A2 – ALLE NICHT RAUCHEND

Sorbitol (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
13	110	20,8	210
14	107	15,2	186
15	114	14,5	405

Tabelle 8: Compoundierung der Muster A3 – ALLE NICHT RAUCHEND – 15% Sorbitol

ESBO (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
0	138	12,3	78
3	129	11,7	307
5	120	10,6	324

Tabelle 9: Compoundierung der Muster A4 – ALLE NICHT RAUCHEND – 15% Sorbitol

ZS/ELO (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
0	175	18,8	250,5
0.1	114	14,5	405,0
0.5	108	17,2	220,7
ZS/ESBO (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
0	154	13,6	156,0
0.1	129	11,7	307,0
0.5	116	18,8	247,1

Zusätzliche Versuche mit Glycerol:

Tabelle 10: C1 - Einfluss der zugesetzten ELO Menge bei einem erfindungsgemäßen Produkt bei einem Weichmachergehalt von 17,0 Gew. % (13,0 Gew. % Glycerol, Sorbitol fest 4 Gew. %) mit 0,1 Gew. % Zitronensäure

ELO (Gew. %)	Polarisationskreuze	Molmasse (kDa)	Partikel (μm)
0	0	419	5,5
3	0	711	3,1
5	1	752	4,0
6	3 (aber sphärische Strukturen erkennbar)	767	4,6

Wie die Ergebnisse der obigen Tab. 8 zeigen, kommt es für das erfindungsgemäße Produkt beim Einsatz von Glycerol nicht zu den Effekten wie sie für eine Kombination mit reinem Sorbitol beschrieben werden. Die Molmasse nimmt bereits ohne den Zusatz von ELO niedrigere Werte an. Die Feinheit der Dispersion der TPS in der Polyester matrix wird durch ELO kaum beeinflusst. Die Sättigung des Systems zeigt sich auch wieder bei einem ELO Zusatz von 6 Gew. % durch eine ölige Oberfläche der Extrudate.

Tabelle 11: Compoundierung der Muster C1 – ALLE RAUCHEND

ELO (Gew. %)	Drehmoment (Nm)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnbarkeit (%)
0	97	10,5	540,0
3	91	9,1	411,7
5	89	9,8	410,1

TPS auf der Basis von Glycerol zeigt trotz des Zusatzes von ELO ein starkes Rauchen bei der Blasfolienverarbeitung.

Weiters war nach ELO Zusatz keine Verbesserung der Materialfestigkeit erkennbar. Die Dehnbarkeiten von hergestellten Folien hingegen nahmen schon ohne ELO sehr hohe Werte an.

Analysemethoden:

Überprüfung des Stärkeaufschlusses der TPS (Ziel: Überführung der granulären Stärke in eine homogene Schmelze): Liegt eine unvermahlene Probe vor, so muss diese vorher mit einer Labormühle möglichst fein vermahlen werden. Außerdem ist darauf zu achten, dass

bereits vermahlene Muster noch nicht zu lange stehen sollten, da diese schnell Feuchtigkeit anziehen und somit das Ergebnis der Trockensubstanz verfälscht wird. Nun wird die Trockensubstanz ermittelt. In Anschluss daran wird die vermahlene TPS 5,0 Gew %ig in Trockensubstanz eingerührt. Das Deionat wird dabei im Becherglas vorgelegt und die Probe unter Rühren vorsichtig eingestreut. Das Gesamtgewicht (Probe + Deionat) beträgt 200 g.

Einscherparameter: 5 Minuten bei 1000 UpM mit einem 4cm Zahnscheibenrührer.

Zur Analyse werden nun zwei Tropfen der gut aufgeschlammten Probe mittels Pasteurpipette auf einen Objektträger aufgebracht und unter dem Durchlichtmikroskop mit und ohne Polarisationsfilter untersucht.

Bestimmung der relativen Molekülmasse mittels Gelpermeationschromatographie:

Bei kaltwasserlöslichen Stärken wird das Wasser vorgelegt und die Stärke eingerührt. Es werden 0,75 g Stärke in TS (genaues Gewicht notieren) in ca. 30 ml Reinstwasser eingerührt. Erst wenn die Stärke vollständig gequollen (gelöst) ist, kann fortgefahren werden. Danach wird mit Salzsäure (0,1 N / 1N) oder mit NaOH-Lösung (0,1 N / 1N) der pH-Wert auf $\text{pH } 7 \pm 0,5$ eingestellt. Die neutralisierte Lösung wird nun quantitativ in einen 100 ml Messkolben überführt und bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt. Anschließend werden je 2 ml der Proben in ein 15 ml Supelco-Röhrchen gefüllt, mit 3 ml DMSO und einem Magnetrührstäbchen versetzt und 60 Min. auf ca. 100-105 °C erhitzt und anschließend unter Rühren auf RT abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden ca. 1 ml der Proben über ein 1 µm Puradisc 25GD Disposable Filter der Fa. Whatman (Glasfaserfilter) in ein 1,5 ml Analysenröhrchen filtriert und dicht verschlossen. Die Lösung muss dünnflüssig, klar und homogen sein, d.h. es dürfen keine „Clusters“ sichtbar sein. Proben, die nach dem Filtrieren noch trüb sind oder die sich extrem schwer filtrieren lassen, können für 10 Minuten bei 13.000 rpm in der Eppendorf Zentrifuge zentrifugiert werden

Einarbeitung der TPS in die Polymer-Matrix:

Einige Granulate des zu untersuchenden Compounds werden kurz in flüssigen Stickstoff getaucht, in Backpapier eingefaltet und mit einem Hammer vorsichtig in Bruchstücke zerschlagen. Die Granulatfraktionen werden in ein Becherglas überführt, mit 1 M HCL überschichtet und für 3 Stunden am Magnetrührer gerührt. Danach wird über einen Faltenfilter die Salzsäure abgetrennt und die von Stärke ausgelösten Compounds werden vor dem Trocknen 2-3 Mal mit Deionat abgespült. Die feuchten Compoundfraktionen werden auf eine Petrischale gestreut und im Trockenschrank bei 60°C eine Stunde getrocknet. Die getrockneten Kryobrüche können nun mittels Elektronenmikroskop untersucht werden.

Bewertung des Rauchverhaltens:

Optisch: Die Bewertung hinsichtlich rauchend/nicht rauchend kann an der Blasfolienanlage gemäß Abbildung 4 mittels optischer Begutachtung erfolgen. Im Falle der Bewertung mit „rauchend“ ist am Folienschlauch die Entwicklung von „Nebelschwaden“ ersichtlich (vergleiche Abbildung 4).

Analytisch: Die fein vermahlene Probe wird in Hinblick auf das Rauchverhalten mittels Gaschromatographie (Headspace-Technik) analysiert. Im Zuge der Untersuchung erfolgt ein sukzessives Erwärmen der Probe im Verarbeitungsbereich und über diesen hinaus. Das Rauchverhalten wird mittels Massenspektrometrie sowohl qualitativ als auch quantitativ bewertet. Ist nach einer Messdauer von 5 Minuten ein Masseverlust von $> 20 \mu\text{g}/\text{mg}$ Probe erkennbar so erfolgt die Bewertung mit „rauchend“.

Bestimmung der mechanischen Werkstoffeigenschaften:

Nach EN ISO 527-1/-2

Bestimmung der Schüttdichte:

„lose Schüttdichte“, ermittelt durch lockeres Befüllen eines 100 ml Messzylinders

Spezifikationsfenster: 70-85 g/100ml

Stärkeaufschluss: <10 Polarisationskreuze (bevorzugt keine Polarisationskreuze ersichtlich)

Molmasse TPS: $M_w = 500-2000$ kDa (bevorzugt zwischen 900 und 1600, noch besser zwischen 1000 und 1500)

Dispersion im Compound: bevorzugt $<5 \mu\text{m}$ ($<20 \mu\text{m}$ – Foliengängig aber schlechte Haptik, $<10 \mu\text{m}$ – Foliengängig aber Mikrorauigkeit vorhanden).

Die überlegenen Werkstoffeigenschaften von aus erfindungsgemäß hergestellten TPS bzw. Compound produzierten Folien zeigen sich in einer Dehnbarkeit: $>300\%$ bei einer Zugfestigkeit von >10 MPa – Eingesetzt werden kann ein TPS Gehalt von 50 Gew. % und darüber (für die Versuche wurde ein TPS-Gehalt von 50 Gew. % herangezogen).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke, wobei eine Mischung umfassend Stärke und ein Polyol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Monosacchariden, Zuckeralkoholen wie Glyceriol Sorbitol, Erythritol, Xylitol oder Mannitol und Mischungen hiervon, in einer Menge von 10 bis 25 Gew. % der Mischung und einem Epoxid, ausgewählt aus der Gruppe umfassend epoxidierte Pflanzenöle wie Sojabohnenöl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl und Mischungen hiervon, in einer Menge von 0,1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4,5, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5 Gew. % der Mischung extrudiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung weiters eine Säure, vorzugsweise eine Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Äpfelsäure oder Weinsäure, in einer Menge von 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew. % der Mischung enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sorbitol, Erythritol, Xylitol, Mannitol und Mischungen hiervon, in einer Menge von 10 bis 15 Gew. % enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als Polyol Sorbitol oder Erythritol in einer Menge von 10 bis 15 Gew. % enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung das Polyol in einer Menge von 13 bis 15 Gew. % enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Epoxid zu Polyol in einem Verhältnis von 1 zu 2 bis 1 zu 8, vorzugsweise 1 zu 4 bis 1 zu 6, besonders bevorzugt 1 zu 5, enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich Milchsäure in einer Menge von 2 bis 9, vorzugsweise 4 bis 7, besonders bevorzugt 3,5 bis 4,5 Gew. % der Mischung enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung bei einer Temperatur von 100-175 °C extrudiert wird, vorzugsweise in einem Doppelschneckenextruder mit separater Vakuumzone in der die Entgasung durch Anlegen von Unterdruck erfolgt.

8. Thermoplastische Stärke, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Thermoplastische Stärke nach Anspruch 8, welche eine Schüttdichte von 70 bis 85 g/100 ml aufweist.
10. Compound enthaltend eine thermoplastische Stärke nach einem der Ansprüche 8 oder 9 extrudiert mit mindestens einem thermoplastischen Polymer.
11. Compound nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet das das thermoplastische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyolefine, Polyamide, Polyurethane, Polyester und Mischungen hiervon.
12. Folie, hergestellt durch Blas- bzw. Flachfolienextrusion eines Compounds nach einem der Ansprüche 10 oder 11.

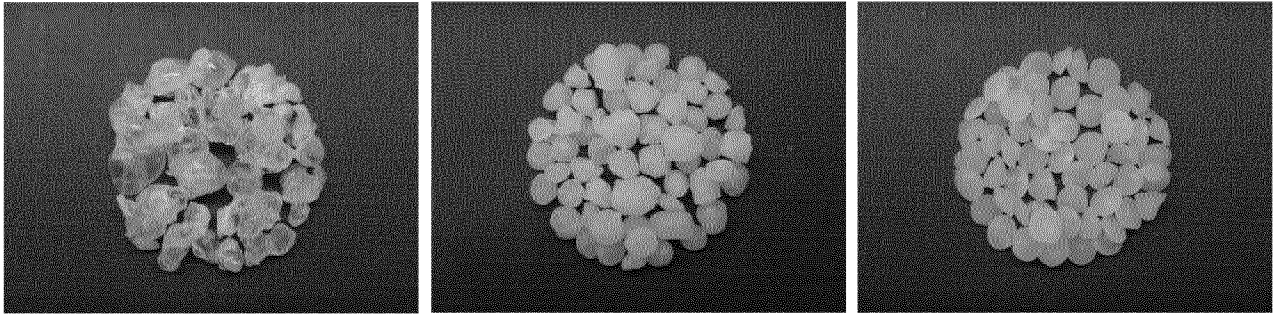


Abbildung 1: TPS unter Zusatz von Säure sowie a) 0%, b) 2%, c) 4% modifizierter Ölkomponte



Abbildung 2: 100 fach vergrößert – Polarisierung für 3, 5 und 6 % ELO

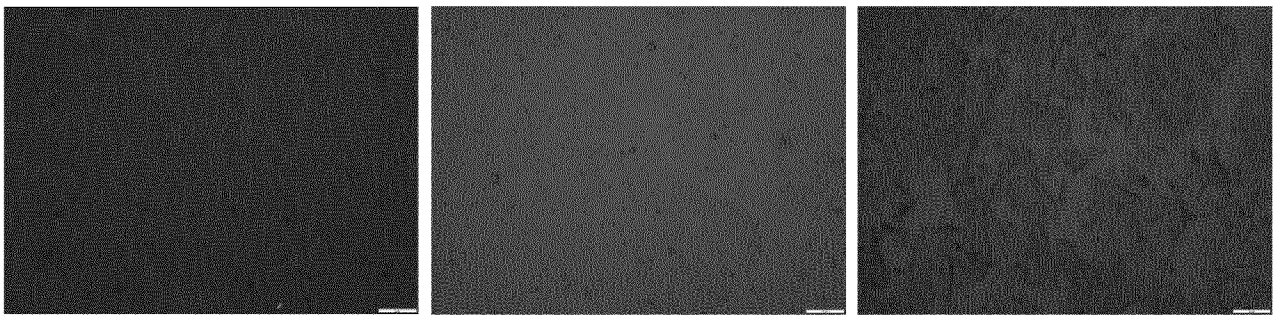


Abbildung 3: 100 fach vergrößert – Polarisierung 3, 5 und 6% ESBO

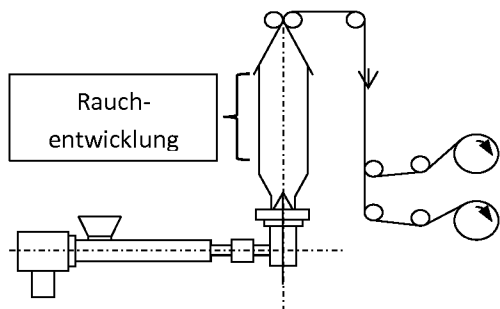


Abbildung 4: Rauchverhalten der Folien

Schüttdichte (lose) in Abhängigkeit der ELO-Konzentration					
Konzentration		1. Schüttdichte [g/100mL]	2. Schüttdichte [g/100mL]	3. Schüttdichte [g/100mL]	Mittelwert [g/100mL]
Blindprobe (0% ELO)	0	28,77	27,98	27,62	28,12
1% ELO	1	72,29	72,53	69,07	71,30
2% ELO	2	76,79	76,17	75,76	76,24
3% ELO	3	80,15	83,37	82,34	81,95
5% ELO	5	79,51	81,02	82,32	80,95
6% ELO	6	80,84	80,39	80,08	80,44

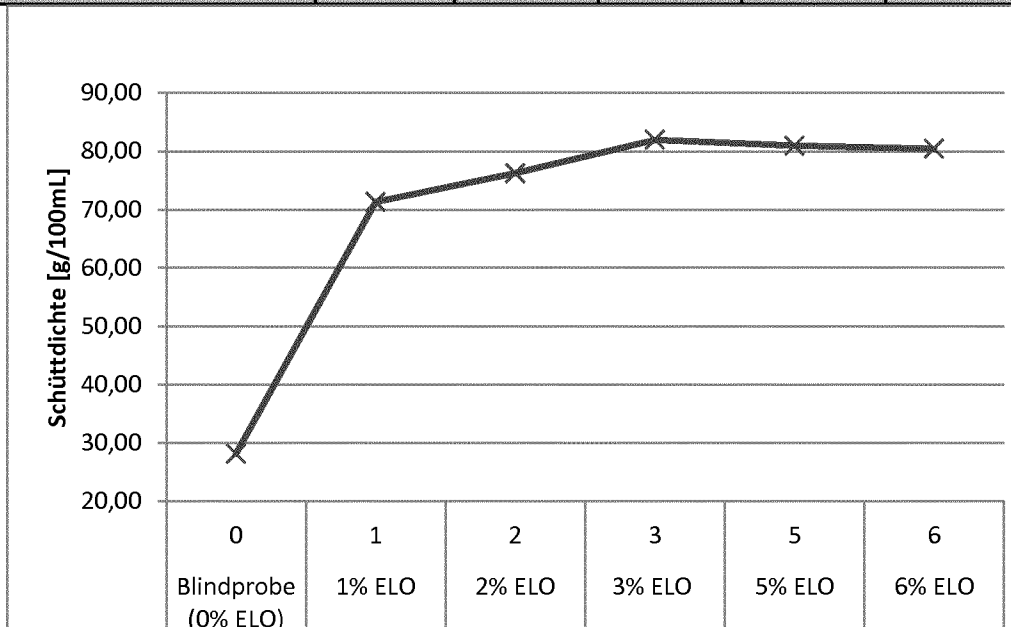


Abbildung 5: Schüttdichte der erfindungsgemäßen TPS in Abhängigkeit der Menge an ELO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/050604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 3/02</i> (2006.01)i 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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19822979 A1 (KALLE NALO GMBH & CO KG [DE]) 02 December 1999 (1999-12-02) the whole document	1-12
A	WO 2012162092 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; ALLEN WILLIAM MAXWELL [US]; BOND ERIC BRYAN [US]) 29 November 2012 (2012-11-29) the whole document	1-12
A	WO 2006042364 A1 (PLANTIC TECHNOLOGIES LTD [AU]; HENDERSON-RUTGERS RULANDE [US]; FINK MA) 27 April 2006 (2006-04-27) cited in the application	1-12
A	DE 102007050770 A1 (BIOTEC BIOLOG NATURVERPACK [DE]) 23 April 2009 (2009-04-23) the whole document	1-12
A	US 2014272370 A1 (BROYLES NORMAN SCOTT [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) the whole document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 25 April 2019		Date of mailing of the international search report 10 May 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Zellner, Armin Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/050604

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)		
DE	19822979	A1	02 December 1999	AT	257166 T	15 January 2004	
				AU	4144699 A	13 December 1999	
				DE	19822979 A1	02 December 1999	
				EP	1102814 A1	30 May 2001	
				ES	2212561 T3	16 July 2004	
				HU	0102392 A2	28 December 2001	
				JP	2002516372 A	04 June 2002	
				PL	344485 A1	05 November 2001	
				RU	2220161 C2	27 December 2003	
				US	6821588 B1	23 November 2004	
				WO	9961524 A1	02 December 1999	
WO	2012162092	A1	29 November 2012	BR	112013029727 A2	24 January 2017	
				CA	2836882 A1	29 November 2012	
				CN	103547628 A	29 January 2014	
				EP	2710072 A1	26 March 2014	
				JP	2014513751 A	05 June 2014	
				RU	2013156462 A	27 June 2015	
				US	2013158169 A1	20 June 2013	
				US	2014296391 A1	02 October 2014	
				WO	2012162092 A1	29 November 2012	
				WO	2006042364	A1	27 April 2006
CA	2583945 A1	27 April 2006					
CN	101360783 A	04 February 2009					
EP	1802698 A1	04 July 2007					
ES	2388041 T3	05 October 2012					
IL	182416 A	24 March 2013					
JP	6066970 B2	25 January 2017					
JP	2008517108 A	22 May 2008					
JP	2015042745 A	05 March 2015					
KR	20070088638 A	29 August 2007					
NZ	554682 A	30 April 2010					
US	2009110942 A1	30 April 2009					
WO	2006042364 A1	27 April 2006					
DE	102007050770	A1	23 April 2009	AU	2008316498 A1	30 April 2009	
				BR	PI0817531 A2	31 March 2015	
				CA	2703302 A1	30 April 2009	
				CN	101835836 A	15 September 2010	
				DE	102007050770 A1	23 April 2009	
				DK	2212378 T3	10 November 2014	
				EP	2212378 A1	04 August 2010	
				ES	2517600 T3	03 November 2014	
				HK	1143599 A1	31 July 2015	
				IL	204592 A	29 December 2016	
				JP	5587194 B2	10 September 2014	
				JP	2011500933 A	06 January 2011	
				PT	2212378 E	27 October 2014	
				RU	2010120652 A	27 November 2011	
				US	2010305240 A1	02 December 2010	
				WO	2009053382 A1	30 April 2009	
				US	2014272370	A1	18 September 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/050604

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
<hr/> <p style="text-align: center;">WO 2014151221 A1 25 September 2014</p>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L3/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 22 979 A1 (KALLE NALO GMBH & CO KG [DE]) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) das ganze Dokument -----	1-12
A	WO 2012/162092 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; ALLEN WILLIAM MAXWELL [US]; BOND ERIC BRYAN [US]) 29. November 2012 (2012-11-29) das ganze Dokument -----	1-12
A	WO 2006/042364 A1 (PLANTIC TECHNOLOGIES LTD [AU]; HENDERSON-RUTGERS RULANDE [US]; FINK MA) 27. April 2006 (2006-04-27) in der Anmeldung erwähnt -----	1-12
A	DE 10 2007 050770 A1 (BIOTEC BIOLOG NATURVERPACK [DE]) 23. April 2009 (2009-04-23) das ganze Dokument -----	1-12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 zum Verständnis 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2019		10/05/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zellner, Armin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2014/272370 A1 (BROYLES NORMAN SCOTT [US] ET AL) 18. September 2014 (2014-09-18) das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/050604

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19822979	A1	02-12-1999	AT 257166 T 15-01-2004
			AU 4144699 A 13-12-1999
			DE 19822979 A1 02-12-1999
			EP 1102814 A1 30-05-2001
			ES 2212561 T3 16-07-2004
			HU 0102392 A2 28-12-2001
			JP 2002516372 A 04-06-2002
			PL 344485 A1 05-11-2001
			RU 2220161 C2 27-12-2003
			US 6821588 B1 23-11-2004
			WO 9961524 A1 02-12-1999
WO 2012162092	A1	29-11-2012	BR 112013029727 A2 24-01-2017
			CA 2836882 A1 29-11-2012
			CN 103547628 A 29-01-2014
			EP 2710072 A1 26-03-2014
			JP 2014513751 A 05-06-2014
			RU 2013156462 A 27-06-2015
			US 2013158169 A1 20-06-2013
			US 2014296391 A1 02-10-2014
			WO 2012162092 A1 29-11-2012
			WO 2006042364
CA 2583945 A1 27-04-2006			
CN 101360783 A 04-02-2009			
EP 1802698 A1 04-07-2007			
ES 2388041 T3 05-10-2012			
IL 182416 A 24-03-2013			
JP 6066970 B2 25-01-2017			
JP 2008517108 A 22-05-2008			
JP 2015042745 A 05-03-2015			
KR 20070088638 A 29-08-2007			
NZ 554682 A 30-04-2010			
US 2009110942 A1 30-04-2009			
WO 2006042364 A1 27-04-2006			
DE 102007050770	A1	23-04-2009	
			BR PI0817531 A2 31-03-2015
			CA 2703302 A1 30-04-2009
			CN 101835836 A 15-09-2010
			DE 102007050770 A1 23-04-2009
			DK 2212378 T3 10-11-2014
			EP 2212378 A1 04-08-2010
			ES 2517600 T3 03-11-2014
			HK 1143599 A1 31-07-2015
			IL 204592 A 29-12-2016
			JP 5587194 B2 10-09-2014
			JP 2011500933 A 06-01-2011
			PT 2212378 E 27-10-2014
			RU 2010120652 A 27-11-2011
			US 2010305240 A1 02-12-2010
			WO 2009053382 A1 30-04-2009
			US 2014272370
WO 2014151221 A1 25-09-2014			