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 :
C08G 77/02, C08L 3/02 // (C08L 3/02, 31:04, 83:02)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/25756

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03385

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. November 1998 (16.11.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 50 846.4 17. November 1997 (17.11.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BIOP BIOPOLYMER GMBH [DE/DE]; Gostritzer Strasse 61–63, D–01217 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BERGER, Werner [–/DE]; Caspar–David–Friedrich–Strasse 38, D–01217 Dresden (DE). JEROMIN, Lutz [–/DE]; Kötzschenbrodaer Strasse 199, D–01445 Radebeul (DE). MIERAU, Uta [–/DE]; Stübelallee 39, D–01309 Dresden (DE). OPITZ, Guntram [–/DE]; Breitenauer Strasse 7, D–01279 Dresden (DE).

(74) Anwalt: WEISSFLOH, Ingo; Ilberg & Weissfloh, Prellerstrasse 26, D–01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: COMPONENT FOR PRODUCING POLYMER MIXTURES ON THE BASIS OF STARCH AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: KOMPONENTE ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERMISCHUNGEN AUF DER BASIS VON STÄRKE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER KOMPONENTE

(57) Abstract

The invention relates to a component for producing thermoplastic moldable, highly water resistant, biodegradable and bright polymer mixtures on the basis of starch whose water resistance and biodegradability can be adjusted. The inventive component can also be used in order to produce foils, semifinished or finished products, for example, for packaging, containers, gardening needs, especially cultivation aids and other purposes. In addition, the invention relates to a method for producing the component from polyvinyl acetate and alkali silicate. A suspension of polyvinyl acetate is hydrolized and saponified in the presence of catalytic additions, especially such as glycerol, in the batch process by adding the alkali silicate and hydroxides at high temperatures. Organosilicates having a large homogeneity and fineness are yielded. Small additions of this component have a positive effect on the phase compatibility of the hydrophilic starch and a hydrophobic polymer, such as polyvinyl acetate, during the blending production in the extruder. The properties of the extruded product are considerably improved.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Komponente zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z.B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnereibedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann sowie ein Verfahren zur Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali–Silikat. Eine Suspension von Polyvinylacetat wird in Gegenwart katalytischer Zusätze, wie insbesondere Glycerol, im Batch–Prozeß durch Zugabe des Alkali–Silikats und von Hydroxiden bei hohen Temperaturen hydrolisiert und verseift. Es entstehen Organosilikate großer Homogenität und Feinheit. Geringe Zusätze dieser Komponente wirken positiv auf die Phasenverträglichkeit der hydrophilen Stärke und eines hydrophoben Polymers, wie Polyvinylacetat, während der Blendherstellung im Extruder. Die Eigenschaften der extrudierten Produkte werden wesentlich verbessert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Komponente zur Herstellung von Polymermischungen auf der Basis von Stärke und Verfahren zur Herstellung der Komponente

Die Erfindung betrifft eine Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z.B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnereibedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann und ein Verfahren zur Herstellung der Komponente.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder als Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend (im folgenden Polymermischung) bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Grundlage aller bisher bekannten Erfindungen ist die Erkenntnis, daß die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Dimethylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischen Material mit Hilfe von konventionellen Extrudern umgewandelt und dann verformt werden kann.

Der Gebrauchswert des Extrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil.

Neuere Vorschläge befassen sich mit der Zumischung synthetisch gewonnener wasserfester Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycaprolacton als Mischkomponente für Stärke. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist und die biologische Abbaubarkeit bzw. auch die Kostenstruktur ungünstig werden.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R.F.T.Stepto et al. „Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the

Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr.3, S.76-81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 4116404, EP 0327505, DE 4038732, US 5106890, DE 4117628, WO 94/04600, DE 4209095, DE 4122212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 38 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerol plastifizierte Stärke mit vorwiegend Polyvinylacetat zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Stärkeeinsatz ist dadurch auf unter 50 % beschränkt.

Es wurde bereits eine leicht saure bis neutrale Komponente aus Polyvinylacetat und Wasserglas vorgeschlagen (DE 195 33 800), mit dem ein Polymergemisch aus Stärke und einem hydrophoben Polymer, z.B. Polyvinylacetat, extrudiert werden kann. Die Komponente wird aus Wasserglas und Polyvinylacetat sowie gegebenenfalls weiteren Säurekomponenten zur Einstellung des pH-Wertes im Extrusions-Prozeß bei intensiver Durchmischung hergestellt. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieser Komponente eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Offensichtlich trägt die Komponente dazu bei, daß die beiden an sich mischungsunverträglichen Phasen, die hydrophile thermoplastische Stärke und das hydrophobe Polymer bis zu einem gewissen Grad mischbar werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Qualität der Endprodukte hinsichtlich der Wasserformbeständigkeit und Festigkeit noch weiter verbessert werden muß. Insbesondere war es auch nicht möglich, dünne Folien unter ca. 300 µm Dicke herzustellen.

Ausgehend von dem ökologischen Ziel, nachwachsende Rohstoffe zur wirtschaftlichen Herstellung umweltverträglicher Produkte noch stärker zu nutzen, bestand in der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, eine Komponente anzugeben, mit der aus thermoplastischer Stärke und einem hydrophoben Polymer, zum Beispiel Polyvinylacetat, qualitativ hochwertigere thermoplastisch verformbare, biologisch abbaubare Polymergemische extrudiert werden können, sowie ein Verfahren zur

Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas anzugeben.

Erfindungsgemaß wird die Komponente dadurch gewonnen, daß das Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Glycerol) unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats im Batch-Prozeß hydrolisiert und verseift wird.

Die Komponente enthält Organosilikate großer Homogenität und Feinheit aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators.

Charakteristisch für die Reaktionsführung ist, daß das Polyvinylacetat in ca. 50-%iger Suspension mit dem Katalysator vorgelegt und bei starker Durchmischung die basischen Verbindungen vor der Alkalisilikatlösung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Komponente Polymergemische mit hohen Stärkeanteilen analog zu DE 195 33 800 extrudiert werden können. Die aus diesen Polymergemischen hergestellten Produkte haben, wie in den Ausführungsbeispielen näher gezeigt wird, in mehreren Parametern eine deutlich höhere Qualität. Insbesondere ist es bereits jetzt möglich Folien mit einer Stärke von unter 100 µm herzustellen.

Es wurden bereits verschiedene Modifikationen gefunden.

Insbesondere bei einer Vorverseifung des Polyvinylacetats mit Calciumhydroxid entsteht eine Komponente, mit der biologisch abbaubare Polymergemische hoher Festigkeit produziert werden können. Mit Calciumhydroxid und Natriumdisilikat (anstelle von Wasserglas) wurden die bisher besten Werte erzielt.

Auch geringe Zusätze von nativer Stärke und Vinylacetat oder von polyfunktionellem Silan (z.B.

Dynasilan GLYMO der Fa. Hüls) bei der Herstellung der Komponente verbessern die Qualität der Endprodukte.

Die Komponente ist bei Raumtemperatur fest und oberhalb 40 °C eine strukturierte Flüssigkeit. Nach Entnahme aus dem Mischer kann überschüssiges Wasser durch Zentrifugieren entfernt werden. Üblicherweise verbleibt in dem Produkt eine Restfeuchte von 35% bis 40%. In ihr ist der verwendete Katalysator etwa proportional zu den eingesetzten Mengen Katalysator/Flüssigkeit enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren Ausführungsbeispielen näher dargestellt.

Die Herstellung der verschiedenen Komponenten erfolgt in einem diskontinuierlich arbeitenden Fest-Flüssig-Mischer der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH. Der Mischer ist ausgerüstet mit einem über die Drehzahl regulierbaren Schleuderwerk (max. ca. 350 U/min) und einem Messerkopf, betreibbar bei konstanter Drehzahl. Das Auffieizen erfolgt durch den Doppelmantel des Mischers mittels drucküberlagertem Temperiersystem oder mit Direktdampf.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 120 bis 140 °C sind Reaktionszeiten von 1 bis 2 Stunden erforderlich.

Eingesetzt werden: Eine 55-%ige Polyvinylacetat-Suspension, 99,5%-iges Glycerol, 40%-iges Na-Wasserglas 37/40 sowie NaOH oder/und $Ca(OH)_2$.

Zur Ermittlung der Qualität wurden mit jeweils 10 % der entsprechenden Komponente Polymergemische auf der Basis von Polyvinylacetat und Stärke analog der DE 195 33 800 extrudiert und aus ihnen Probekörper und Flachfolien hergestellt. Das Masseverhältnis Stärke zu Polyvinylacetat betrug gleichbleibend in allen Versuchen 3:1.

Quellgrad (Q in %) und Löslichkeit (L in %) wurden an den Probekörpern ermittelt, die in Wasser bei Raumtemperatur über 24 Stunden gelagert wurden. Dabei entspricht der Quellgrad dem Quotienten aus der Massedifferenz vom ungetrockneten gequollenen Probekörper (m_Q) und dem

gleichen, getrockneten Probekörper vor der Quellung (m_A) zur Ausgangsmasse des trockenen Probekörpers vor der Quellung (m_A):

$$Q = \frac{m_Q - m_A}{m_A} \text{ (in \%)}$$

Die Löslichkeit errechnet sich aus der Masse der getrockneten Ausgangsprobe (m_A), vermindert um die Masse der gewässerten, getrockneten Probe (m_G) und bezogen auf die Masse der getrockneten Ausgangsprobe:

$$L = \frac{m_A - m_G}{m_A} \text{ (in\%)}$$

Zugfestigkeit (σ in MPa), Dehnung (ε in %) und E-Modul (in MPa) wurden an Prüfkörpern in Form von Schulterstäben (L: 75 mm, $B_{schulter}$: 13 mm, B_{steg}: 4mm) bestimmt. Diese wurden aus bei 130 °C extrudierten Flachfolien ausgestanzt und über 24 Stunden bei 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 200 mm/min, die Messungen wurden gemäß ISO 527 durchgeführt.

Die in der Tabelle (s. u.) angegebenen Zahlenwerte stellen Mittelwerte aus mehreren vergleichbaren Messungen dar.

Beispiel 1

In den unbeheizten Labormischer werden 1600 g Polyvinylacetat-Suspension und 120 g Glycerol eingewogen und unter Rühren mit Schleuderwerk (n 300 - 350 U/min) auf die Reaktionstemperatur von 140 °C aufgeheizt. 900 g der Natronwasserglaslösung, angereichert mit 171 g Natriumhydroxid, werden über eine Mikrodosierpumpe in das heiße Reaktionsmedium gegen den im Mischerinnenraum existierenden Druck, der der Temperatur und dem Wassergehalt entspricht, kontinuierlich dosiert. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so gewählt, daß mit Abschluß der Dosierung die angestrebten

Reaktionen im wesentlichen vollzogen waren. Im Beispiel betrug die Dosier- und Reaktionszeit 2h. Während der gesamten Dosierzeit ist neben dem Schleuderwerk auch der Messerkopf eingeschaltet. Nach der Dosierung der Natronglaswasserlösung wird mit 0,25N Natronlauge gespült, um das restliche Wasserglas der Reaktionsmischung zuzuführen.

Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 1.

Zum Vergleich wurde eine Komponente analog zu DE 195 33 800, aber ebenfalls im Batch-Prozeß (also unter besseren Bedingungen) hergestellt. Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 0.

Es ist zu erkennen, daß die Werte des mit der erfindungsgemäß hergestellten Komponente extrudierten Polymergemischs verbessert sind. Vor allem aber konnten wesentlich dünnere Folien als bisher hergestellt werden.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch anstelle der dem Natronwasserglas zugesetzten Menge Natriumhydroxid wird eine äquimolare Menge Calciumhydroxid dem Reaktionsansatz zugesetzt. Nach dem Aufheizen wird das Wasserglas mit der Mikrodosierpumpe zudosiert und die Reaktion nach der unter Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise beendet.

Beispiel 3

Das Calciumhydroxid wird in die Polyvinylacetat-/Glycerolmischung eingewogen und innig homogenisiert. Anschließend wird der Ansatz auf Reaktionstemperatur gebracht und über 1 h belassen. Danach erfolgt die Dosierung des Natronwasserglases wie in den Beispielen 1 und 2.

Durch Variation der Reaktionszeit und -temperatur sowie der Konzentration der basischen

Ausgangsstoffe kann der Grad der Vorverseifung variiert werden.

Durch den Einsatz von Calciumhydroxid und insbesondere durch die Variante der Vorverseifung wird die Wasserfestigkeit des Polymergemischs verbessert (s. Tabelle, Beispiele 2 und 3).

Beispiel 4

Dem Reaktionsansatz werden 5 % native Kartoffelstärke, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension, vor der Verseifung zugegeben und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Gegenüber den Werten aus Beispiel 1 tritt eine gewisse Verschlechterung auf (Tabelle, Beispiel 4)

Beispiel 5:

Dem umgesetzten Reaktionsprodukt aus Polyvinylacetat, Natriunthydroxid und Natronwasserglas werden 5 % Kartoffelstärke und 0,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension zugesetzt und eine einstündige Umesterung bei 40 °C durchgeführt. Die Produkteigenschaften verbessern sich wesentlich. (Tabelle, Beispiel 5)

Beispiel 6:

Der Zusatz von 5 % eines polyfunktionellen Silans (Dynasilan GLYMO, Fa. Hüls), bezogen auf die Masse des durch das Natronwasserglas in die Komponente eingebrachten Silikates, wirkt ebenfalls positiv auf die Eigenschaften des extrudierten Compounds (Tabelle, Beispiel 6). Hierzu wird die eingewogene Menge des Silans der fertigen Komponente bei einer Temperatur unter 100 °C zugemischt. Die Masse wird auf 120 °C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt.

Beispiel 7:

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung des Eigenschaftsbildes extrudierter Stärke/Polyvinylacetat-Mischungen eröffnet sich durch die Synthese einer Komponente, bestehend aus der Polyvinylacetat-Suspension zum Teil verseift mit Calciumhydroxid, und Natriumdisilikat. Die Zusammensetzung des Reaktionsansatzes wird dabei so gewählt, daß sie dem Verseifungsgrad und Silikatgehalt der Komponente gemäß Beispiel 1 entspricht. Die Polyvinylacetat-Suspension, Calciumhydroxid und Natriumdisilikat werden eingewogen, auf Reaktionstemperatur gebracht und eine der Wasserglasdosierung entsprechende Zeit (2 h) bei dieser Temperatur gehalten. (Tabelle, Beispiel 7)

Tabelle: Eigenschaftswerte der mit den verschiedenen erfindungsgemaßen Komponenten (Beispiele 1 bis 7) und der Vergleichskomponente (Beispiel 0) extrudierten Polymergemische

Bsp.	Komponente	Q (%)	L (%)	σ (MPa)	ε (%)	E-Modul (MPa)
0	Rezeptur gemäß DE 195 33 800	142	20	8.0	80	76
1	NaOH in Natronwasserglas gelöst	113	16	10.9	74	88
2	$Ca(OH)_2$, ohne Vorverseifung	95	17	9.8	91	126
3	$Ca(OH)_2$, mit Vorverseifung	90	16	10.5	77	155
4	mit Kartoffelstärke	129	21	6.7	118	23
5	mit Kartoffelstärke und Vinylacetat	105	14	12.6	62	293
6	mit Dynasilan GLYMO	106	15	13.4	75	216
7	mit $Ca(OH)_2$ und Natriumdisilikat	87	15	15.4	56	464

Patentansprüche

1. Komponente zur Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, z.B. Polyvinylacetat,
gekennzeichnet dadurch,
daß die Komponente Organosilikate mit einer weitgehend homogenen Struktur aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators enthält.

2. Verfahren zur Herstellung einer Komponente aus Polyvinylacetat und Alkalisilikat, wie insbesondere Alkali-Wasserglas, bei intensiver Durchmischung und Scherung, erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck - für die Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, wie insbesondere Polyvinylacetat, -
gekennzeichnet dadurch,
daß das Polyvinylacetat in Gegenwart eines Katalysators unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats hydrolisiert und verseift wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß das Polyvinylacetat mit basisch reagierenden Verbindungen bis zu einem Hydrolysegrad von 10% bis 40%, vorzugsweise 20% bis 30% vorverseift und anschließend auf einen Hydrolysegrad zwischen *50%* und 100%, bevorzugt zwischen 60% und 90%, vorzugsweise 70% bis 80% endverseift wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß aus dem Polyvinylacetat und dem Wasserglas, beginnend bei einem pH-Wert 9-10, ein leicht alkalisches Organosilikat mit einem pH-Wert von ca. 7 bis *8,5* aufgebaut wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß zusammen mit dem alkalischen Wasserglas oder zuvor ein Hydroxid zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
gekennzeichnet dadurch,
daß dem Polyvinylacetat Calciumhydroxid bis zum Erreichen eines Verseifungsgrades zwischen 10% und 40%, bevorzugt 20% bis 30% zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß als Katalysator niedermolekulare Hydroxyverbindungen, wie niedermolekulare Alkohole (Methanol, Ethanol), oder/und Polyhydroxylverbindungen der Art Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Glycerol einzeln oder als Gemisch zugesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß die Gesamtheit der zugesetzten Katalysatorverbindungen eine Menge von 0,5% bis 20%, vorzugsweise 5% bis 17% und insbesondere 10% bis 15%, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates, nicht überschreitet.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
gekennzeichnet dadurch,
daß im Chargenprozeß Polyvinylacetat in Form einer wäßrigen Suspension vorgelegt, auf die Reaktionstemperatur von 100 °C bis 160 °C, bevorzugt 120 °C bis 150 °C, vorzugsweise 140 °C aufgeheizt, kontinuierlich die basisch reagierende Verbindung zur Vorverseifung zudosiert und nach Erreichen des gewünschten Verseifungsgrades auf Reaktionstemperatur die alkalische Wasserglaslösung zudosiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 2,

gekennzeichnet dadurch,

daß das Mischungsverhältnis Polyvinylacetat zum Alkali-Silikat, ausgedrückt in Masseanteilen des Feststoffes, im Bereich 50 : 50 bis 80 : 20, bevorzugt 65 : 35 bis 75 : 25 liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 2,

gekennzeichnet dadurch,

daß anstelle der Alkali-Silikatlösung wenigstens teilweise Natriumdisilikat und ein Hydroxid eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 2,

gekennzeichnet dadurch,

daß dem Reaktionsansatz oder der Komponente ein oder mehrere polyfunktionelle Silane zugesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

gekennzeichnet dadurch,

daß der Silan-Masseanteil 3 bis 15 % der mit der Alkalisilikatlösung eingebrachten Silikatmenge beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 2,

gekennzeichnet dadurch,

daß dem Reaktionsansatz oder der Komponente native Stärke zugegeben wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

gekennzeichnet dadurch,

daß 5 bis 15% native Stärke, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14,

gekennzeichnet dadurch,

daß zusammen mit der Stärke Vinylacetat zugegeben wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

gekennzeichnet dadurch,

daß 0,5 bis 1,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/DE 98/03385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G77/02 C08L3/02 //(C08L3/02,31:04,83:02)

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 C08G

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	DE 195 33 800 A (BERGER WERNER PROF DR RER NAT ;JEROMIN LUTZ DR (DE)) 10 April 1997 cited in the application see claim 1	1
A	see claims 1-13; examples 1-8	2-17
A	DE 40 38 732 A (HENKEL KGAA) 11 June 1992 cited in the application see claims 1-12	1-17
A	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9 January 1997 see claim 1; example 1	1-17
A	DE 195 18 802 A (HENKEL KGAA) 28 November 1996 see claim 1; example 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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
16 March 1999	25/03/1999

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	Hoffmann, K

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte. onal Application No
PCT/DE 98/03385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19533800 A	10-04-1997	NONE	
DE 4038732 A	11-06-1992	WO 9210539 A	25-06-1992
		EP 0560823 A	22-09-1993
		JP 6503110 T	07-04-1994
		US 5439953 A	08-08-1995
DE 19611671 A	09-01-1997	NONE	
DE 19518802 A	28-11-1996	WO 9637544 A	28-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte .onales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03385

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G77/02 C08L3/02 //(C08L3/02,31:04,83:02)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L C08G

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	DE 195 33 800 A (BERGER WERNER PROF DR RER NAT ;JEROMIN LUTZ DR (DE)) 10. April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1
A	siehe Ansprüche 1-13; Beispiele 1-8	2-17
A	DE 40 38 732 A (HENKEL KGAA) 11. Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-12	1-17
A	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9. Januar 1997 siehe Anspruch 1; Beispiel 1	1-17
A	DE 195 18 802 A (HENKEL KGAA) 28. November 1996 siehe Anspruch 1; Beispiel 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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 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 anderen 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
16. März 1999	25/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen 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	Hoffmann, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. ›nales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19533800 A	10-04-1997	KEINE	
DE 4038732 A	11-06-1992	WO 9210539 A	25-06-1992
		EP 0560823 A	22-09-1993
		JP 6503110 T	07-04-1994
		US 5439953 A	08-08-1995
DE 19611671 A	09-01-1997	KEINE	
DE 19518802 A	28-11-1996	WO 9637544 A	28-11-1996