

(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
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085482 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08B 31/00**,
C08L 3/02, 3/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2004/000190

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2004 (26.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 418.8 28. März 2003 (28.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): INNOGEL AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 10,
CH-6301 Zug (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Rolf
[CH/CH]; Döltshalde 26, CH-8055 Zürich (CH).
INNEREBNER, Federico [CH/CH]; Am Börtli 12,
CH-8049 Zürich (CH).

(74) Anwalt: BÜHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit einer Erklärung gemäss Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe
a; ohne Zusammenfassung; Bezeichnung von der Interna-
tionalen Recherchenbehörde nicht überprüft

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING STARCH NETWORKS AND INITIAL PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STÄRKE NETZWERKEN UND VORPRODUKTEN

(57) Abstract:

(57) Zusammenfassung:



WO 2004/085482 A2

Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken und Vorprodukten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Stärke Netzwerken mittels neuer Verfahren und Vorprodukte zur einfachen Herstellung von Stärke Netzwerken und legt die vorteilhaften Eigenschaften solcher Stärke Netzwerke dar.

Stand der Technik

In der Patentanmeldung WO 03/035026 A2 wird die Herstellung von neuen Stärke Netzwerken, basierend auf Mischungen von vorliegenden Stärken (VS) und netzwerkfähigen Stärken (NS) beschrieben. Dabei sind primär die NS und deren Aufbereitung für die vorteilhaften Eigenschaften der erhaltenen Stärke Netzwerke entscheidend. Durch die verschiedenen Parameter der Aufbereitung kann das Potential der NS zur Bildung von Netzwerken, insbesondere durch Heterokristallisation mit VS optimal zu vorteilhaften Produkteigenschaften umgesetzt werden. Die NS werden separat von VS aufbereitet, wobei die wesentlichen Aufbereitungsschritte ein mindestens teilweises Lösen dieser Stärken, sowie gegebenenfalls eine Überhitzung bzw. Unterkühlung beinhalten. In einem nächsten Schritt werden die aufbereiteten NS mit ganz oder teilweise plastifizierten VS gemischt, sodass ein netzwerkfähiges Stärke Fluid (NSF), d.h. eine netzwerkfähige Lösung oder Schmelze erhalten wird, welche unter geeigneten Bedingungen nachfolgend als Netzwerk erhalten werden kann. Nach der Aufbereitung des NSF kann dieses zu einem Formkörper geformt werden, wobei oder wonach die Netzwerkbildung einsetzt, ausgelöst üblicherweise durch eine Reduzierung der Temperatur und/oder des Weichmachergehalts, insbesondere des Wassergehalts des NSF. Dieses Verfahren, wobei VS und NS Komponenten separat aufbereitet (Split), gemischt und anschliessend direkt (Continuous) zum Endprodukt weiterverarbeitet werden, wird als Split Continuous Process bezeichnet (SCP). Dieses SCP Verfahren hat neben dem Vorteil der Vielseitigkeit und dem Vorteil, dass die NS optimal für Stärke Netzwerke aufbereitet werden kann (bsw. Stabilisierung der NS Lösung, Unterkühlung, Erzeugung von Keimen für die Netzwerkbildung unter erschwerten Bedingungen), folgende Nachteile, welche eine schnelle und breite grosstechnische Umsetzung erschweren:

A. Die separate Aufbereitung von VS und NS ist gegenüber einem Verfahren, wobei die Komponenten zusammen aufbereitet werden (Together Continuous Process, TCP) aufwändiger, gängige Aufbereitungsverfahren müssen entsprechend modifiziert werden. Ebenfalls ist die separate Aufbereitung von NS gegenüber einem TCP Verfahren komplizierter und störungsanfälliger, da deutlich mehr Prozessparameter optimiert und geregelt werden müssen. Dadurch wird auch die breite industrielle Umsetzung der neuen Technologie zur Herstellung von neuartigen Stärke Netzwerken erschwert. Je einfacher ein neues Verfahren ist, umso leichter gestaltet sich die grosstechnische Umsetzung.

B. Da die Aufbereitung eines NSF unmittelbar mit der Weiterverarbeitung zum Endprodukt gekoppelt ist (Continuous Process), muss jeder Hersteller eines Endproduktes sämtliche Schritte der Aufbereitung beherrschen. Im Unterschied dazu, muss sich ein Hersteller beispielsweise von herkömmlichen Kunststofffolien nicht mit der Aufbereitung von spezifischen Polymer-Qualitäten oder -Mischungen befassen. Er kann solche bereits aufbereitete Stoffe beispielsweise in Form von Granulat einkaufen und sich allein auf dessen Umformung zum Endprodukt konzentrieren. Ein solcher diskontinuierlicher Ablauf (Discontinuous Process, DP) ist daher auch für die Herstellung von Produkten auf Basis von Stärke Netzwerken wünschenswert und wird die breite industrielle Umsetzung der neuen Technologie hierdurch ebenfalls deutlich erleichtert.

Ein dem TCP Verfahren ähnliches Verfahren ist in der Offenlegungsschrift DE 198 52 826 A1 bereits für die Herstellung von thermoplastischen Polymermischungen beschrieben worden, wobei jedoch kein Stärke Netzwerk erhalten wurde. Das eingesetzte Poly-alpha-1,4-D-Glucan (PG) wurde dabei mit Glycerin weichgemacht, wobei das Röntgenspektrum der Fig. 2 der genannten Anmeldung deutlich zeigt, dass dieses weichgemachte PG mit sehr hoher Kristallinität vorliegt (es handelt sich dabei um eine synthetisch hergestellte hochgradig lineare Stärke, welche sehr gut kristallisiert und sehr stabile Kristallite bildet). In diesem Zustand wurde das PG in eine Schmelze von Thermoplastischer Stärke eingemischt bei Temperaturen um 160 – 180°C, wobei in der Beschreibung und im Anspruch 10 erwähnt wird, dass der Wassergehalt in der Schmelze weniger als 5% ausmachte. Unter diesen Bedingungen werden die Kristallite des PG in der TPS Schmelze verteilt, aber eine Lösung der PG Moleküle in der TPS Schmelze ist nicht möglich, da hierzu nennenswerte Anteile von Wasser > 25% notwendig sind und auch dann nur in Gegenwart von starken Scherkräften. Die Analyse von abgestuften Mischungen von PG

mit TPS zeigte denn auch eine deutliche Abnahme des E-Moduls von 184MPa auf nur noch 24.2MPa bei 25% PG Anteil (Tabelle 1), ein deutlicher Hinweis, dass die PG Kristallite praktisch unverändert in die TPS Matrix eingebettet wurden und das Glycerin des mit Glycerin weichgemachten PG in die TPS Matrix diffundierte (kristallines PG kann nur geringe Mengen an Glycerin und dies nur an der Oberfläche binden). Dies wird auch mit Fig. 1 bestätigt, woraus ersichtlich ist, dass die Kristallinität der Mischung linear mit dem PG Anteil zunimmt, was dann zu erwarten ist, wenn das PG in seiner Kristallinität unverändert als Füllstoff in die TPS Matrix eingearbeitet wird. Damit ist klar, dass bei dem in der genannten Anmeldung genannten Verfahren keine Stärke Netzwerke erhalten wurden. Bei den Stärke Netzwerken, die mittels des TCP Verfahrens in der vorliegenden Anmeldung erhalten werden konnten, wurde eine Lösung von netzwerkfähiger Stärke (NS) in einer TPS Schmelze bei Wassergehalten um 35% erhalten, wonach eine massive Zunahme des E-Moduls bereits bei 10% NS Anteil im gesamten Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit RF resultierte (Darstellung 1 dieser Anmeldung). Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass gerade die Schwierigkeiten der Lösung von NS, d.h. von mindestens teilkristalliner Stärke zu der Entwicklung des SCP Verfahrens führte, wo die NS bei Wassergehalten von typischerweise 50 – 95% separat von der TPS gelöst wird und Überhitzungstechniken zur vollständigen Lösung angewandt werden. Beim TCP Verfahren konnte jetzt jedoch erreicht werden, dass NS auch bei tieferen Wassergehalten von typischerweise 25 – 50% in Gegenwart von starken Scherkräften in einer hochmolekularen Stärke Schmelze gelöst und molekulardispers verteilt wird, somit ein netzwerkfähiges Stärke Fluid entsteht, woraus Stärke Netzwerke erhalten werden können.

Die Problematik der Herstellung einer Lösung von PG führte zu einem Verfahren, das dem SCP Verfahren ähnlich ist. In der Offenlegungsschrift DE 100 22 095 A1 werden Stärke Gele beschrieben, die mittels PG und einer weiteren Stärke erhalten wurden, wobei eine Lösung von PG mit einer Lösung von Stärke vermischt und eine Fällung unter Gelbildung erfolgreich durchgeführt werden konnte (Anspruch 9 der genannten Anmeldung). Da das hochkristalline PG als wasserunlöslich galt (Anspruch 2), wurde die PG Lösung mittels starker Laugen erhalten (Beispiel 1). Nach dem Mischen dieser gelösten PG enthaltenden Laugen mit einer Stärkelösung wurde mit Orthophosphorsäure neutralisiert, wobei das PG ausfiel und zusammen mit den Stärke Makromolekülen ein Gel bildete. Bei der Neutralisation entstand auch Kaliumphosphat. Die Konzentration der Lösungen von PG und Stärke lag bei den verschiedenen Beispielen bei 5% (Tab. 1, Tab. 2a, Tab 2b, sowie bei 9 und 12% (Tab. 3), höhere Konzentrationen waren mittels dieses Verfahrens nicht

machbar, da auch bei 1molarer KOH Lauge maximal 12% PG gelöst werden konnte und bei dieser Molarität infolge der Degradation des PG nur Lösungstemperaturen bis 25°C angewandt werden konnten. Auch bei einer Konzentration von 12% Stärke und 88% Wasser waren die erhaltenen Gele ausserordentlich schwach, sodass sie durch blosse Berührung beschädigt werden konnten. Sie enthielten ausserdem einen Anteil an Glycerin, der jeweils der Stärke Lösung zugemischt worden war, bevor die Stärke Lösung mit der PG Lösung vermischt wurde, da in Gegenwart von Glycerin die Löslichkeit von PG herabgesetzt wird (Glycerin bindet Wasser, wodurch die für PG zugängliche Wassermenge reduziert wird). Der Glycerin Anteil bezogen auf die trockene Mischung lag bei den meisten Beispielen bei 50%. Die dünnen Gele wurden nach der Fällungsreaktion langsam durch stehen lassen an der Atmosphäre getrocknet, wodurch feste Filme mit Wassergehalten um 5 – 10% erhalten wurde, welche im Zugversuch analysiert werden konnten.

Vor diesem Hintergrund wird die Bedeutung des SCP Verfahrens offensichtlich, womit ohne Laugen und deren Neutralisation durch Säuren molekulardispärse Mischungen, d.h. netzwerkfähige Stärke Fluide (NSF) und hieraus technisch nutzbare Stärke Netzwerke basierend primär auf Heterokristallisation (wobei die Kristallite, welche die Netzwerkelemente bzw. die Verknüpfungspunkte der Netzwerke bilden aus zwei oder mehr Arten von Stärke Molekülen, insbesondere aus sehr kleinen und gut kristallisierbaren Stärke Molekülen und aus grossen, normalerweise nicht oder nur minim kristallisierbaren Stärke Makromolekülen gebildet werden) erhalten werden konnten und diese Heterokristallisation bei sehr viel tieferen Wassergehalten als 88% möglich wurde (bis hin zu Wassergehalten unterhalb von 20%), wodurch sehr viel höhere Netzwerkichten eingestellt werden können, woraus sich erst die technischen Anwendungen ergeben, unter anderem auch im Lebensmittel- und Pharmabereich (Galenik). Die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen und insbesondere für die breite industrielle Anwendung weiter entwickelten Verfahren, sowie die verschiedenen Vorprodukte liefern die Grundlage für die breite grosstechnische Umsetzung dieser neuen Stärke Netzwerke.

Beschreibung der Erfindung

Der Together Process (TP) und der Discontinuous Process (DP)

Der unter A genannte Nachteil des SCP Verfahrens konnte durch die erfolgreiche Entwicklung eines Together Process (TP) überwunden werden, wodurch sich die separate Aufbereitung von VS und NS für viele Anwendungen erübrigt. Durch eine geeignete Prozessführung konnte erreicht werden, dass das Potential von NS zur Bildung von Netzwerken, insbesondere durch Heterokristallisation mit NS, auch bei gemeinsamer Aufbereitung von VS und NS umgesetzt werden kann, d.h. der Vorgang, wobei NS vorgängig vor dem Mischen mit VS zumindest teilweise gelöst, gegebenenfalls überhitzt und/oder unterkühlt werden, konnte eliminiert werden. Dies wurde einerseits durch spezifische Verfahrensmassnahmen und andererseits durch die Entwicklung geeigneter Rezepturen erreicht.

Die wesentliche Verfahrensmassnahme, wodurch ein TP Verfahren ermöglicht werden kann betrifft das gemeinsame Überführen von VS und NS in ein NSF bei Wassergehalten im Bereich von 25 – 50% (Verfahrenswasser, der Anteil ist stark abhängig von der Art der NS), bei hohen Temperaturen und insbesondere bei hohen Scherraten (hohe Drehzahlen, hohe Energieaufnahme), wodurch das Potential von NS zur Bildung von Netzwerken freigesetzt werden kann und sich eine separate Aufbereitung einer Lösung von NS erübrigt. Nachdem ein NSF erhalten worden ist, wird meist ein Teil des Prozesswassers wieder entfernt (wobei das NSF erhalten bleibt), beispielsweise durch Evakuierungstechniken, wodurch gleichzeitig die Temperatur des NSF wieder gesenkt werden kann. Ein wesentlicher Vorteil der separaten Aufbereitung von NS und VS besteht darin, dass die Lösung der NS durch Überhitzen und/oder Unterkühlen auf eine gewünschte Keimzahl eingestellt werden kann. Diese Keime sind dann nach dem Mischen mit VS für die Einstellung hoher Netzwerkichten von Bedeutung. Im TP-Verfahren dagegen kann die Keimzahl dadurch eingestellt werden, dass bei der Aufbereitung des NSF die NS noch Reststrukturen aufweist, welche als Keime wirken können. Ausserdem können Fremdnukleierungsmittel zugeführt werden, wie dies auch beim SCP Verfahren möglich ist. Bezüglich der für ein TP Verfahren geeigneten Rezepturen wurde gefunden, dass hierfür als NS insbesondere NS Typen mit einer netzwerkaktiven Kettenlänge $CL_{n,na}$ im Bereich 7 – 300, vorzugsweise 10 – 100, noch bevorzugter 14 – 50, insbesondere 16 – 30, am bevorzugtesten 18 – 28 geeignet sind. Die Kristallite solcher NS sind entsprechend klein und können auch im TP Verfahren noch gelöst werden. Bei grösseren netzwerkaktiven Kettenlängen müssen höhere Wassergehalte und höhere Temperaturen eingesetzt werden, was problematisch werden kann (thermische Degradation), doch bei sehr kurzen Verfahrenszeiten sind auch solche NS noch verarbeitbar. Ist die

netzwerkaktive Kettenlänge zu gross, sind die Kristallite entsprechend gross und stabil. Die $CL_{n,na}$ von Amylose wird bsw. durch Verzweigungen herabgesetzt, weshalb die praktisch vollständig lineare PG der Offenlegungsschrift DE 100 22 095 A1 besonders problematisch ist. Natürliche Amylosen oder aus Stärken erhaltene Amylosen weisen deutlich höhere Verzweigungsgrade auf als die synthetisch hergestellte PG. Ausserdem wird die $CL_{n,na}$ auch durch Substitutionen wie Hydroxypropylierung, Acetylierung et. herabgesetzt, weshalb entsprechend modifizierte Amylosen gut geeignet sind. Vorteilhaft können als NS auch Amylosen eingesetzt werden die hohe $CL_{n,na}$ aufweisen, wenn sie vorwiegend amorph vorliegen, wie dies bei vielen Amylosen im nativen Stärkekorn der Fall ist, wodurch der Lösungsvorgang erleichtert wird. Hinsichtlich der Kinetik der Netzbildung sind insbesondere Short Chain Amylosen vorteilhaft, da sie in einer Stärke Schmelze gelöst eine hohe Beweglichkeit haben und daher rasch Netzwerke bilden können. Weiter sind beim TP Verfahren als VS Stärken mit einem hohen Molekulargewicht vorteilhaft, da sie hochviskose Schmelzen ergeben, welche die Übertragung hoher Scherkräfte auf die NS ermöglichen.

Die unter B genannten Nachteile des SCP Verfahrens konnten durch die Entwicklung eines diskontinuierlichen Verfahrens (Discontinuous Process) überwunden werden. Dabei wird in einem ersten Schritt ein Vorprodukt (VP) hergestellt, welches lagerfähig ist und transportiert werden kann und die für Stärke Netzwerke wesentlichen Komponenten von VS und NS bereits enthält, insbesondere in einem Zustand, der für die spätere Weiterverarbeitung zum Endprodukt günstig ist, bsw. als eingefrorenes NSF (inhibiertes Vorprodukt, IVP).

Das DP Verfahren kann sowohl als SDP Verfahren (Split Discontinuous Process) als auch als TDP Verfahren (Together Discontinuous Process) durchgeführt werden. Bezüglich der separaten Aufbereitung insbesondere der NS beim SDP Verfahren wird auf das in der Patentanmeldung WO 03/035026 A2 beschriebene SCP Verfahren Bezug genommen. Das Splitten der Aufbereitung von NS und VS beim SDP Verfahren führt zwar zu einem komplexeren Prozess, ermöglicht aber auch einen grösseren Verfahrensspielraum und hat den Vorteil, dass die Aufbereitung der Stärke Mischung nicht beim Endverbraucher erfolgen muss, sondern bei einem spezialisierten Hersteller von Vorprodukten geschehen kann, sodass der Endverbraucher dieses Vorprodukt dann mit einem gängigen Verfahren verarbeiten kann.

Das TP Verfahren, wobei die separate Aufbereitung von NS und VS entfällt, enthält zwei Untervarianten, wonach die netzwerkfähigen Stärken gemeinsam der Aufbereitung zugeführt werden (One Feeding, OF) oder getrennt (Split Feeding, SF). Die OF Variante wird bevorzugt, wenn sowohl NS als auch VS als Pulver oder Granulat vorliegen und somit vorgängig im geeigneten Mischungsverhältnis gemischt werden können. Die SF Variante wird bevorzugt, wenn sich NS und VS schwierig oder nicht im geeigneten Mischungsverhältnis dosieren lassen. Die Split Feeding Variante hat ausserdem den Vorteil, dass sich die Möglichkeit ergibt, VS und NS räumlich und/oder zeitlich versetzt der Aufbereitung zuzuführen. So ist es beispielsweise vorteilhaft, die NS dem Verfahren zuzuführen, wenn die VS bereits mindestens teilweise plastifiziert ist. Durch die SF Variante ergibt sich auch die Möglichkeit NS und VS mit unterschiedlichem Weichmachergehalt, insbesondere mit unterschiedlichem Wassergehalt zuzuführen. Vorteilhaft ist dabei, wenn die NS in gequollenem Zustand zudosiert wird (bsw. als Suspension bzw. Paste), wodurch die Umsetzung des Potentials der NS zur Bildung von Netzwerken erleichtert wird. Eine weitere Möglichkeit der SF Variante besteht darin, die NS in einem mindestens teilweise plastifizierten Zustand mit der VS zu mischen. Bei der Plastifizierung der NS werden dabei vorteilhaft hohe Wassergehalte, hohe Temperaturen und hohe Scherkräfte eingesetzt. Dies geschieht beispielsweise mit einem Extruder, d.h. die NS wird in einem Seitenextruder aufbereitet der VS zugemischt. Der Unterschied zum SCP Verfahren besteht darin, dass die NS nicht gelöst, sondern plastifiziert wird.

Die möglichen Verfahrensvarianten, welche abhängig von spezifischen Randbedingungen, Bedürfnissen und der Art und den angestrebten Eigenschaften des spezifischen Stärke Netzwerks zum Zuge kommen, ermöglichen insgesamt sowohl den Anforderungen der Hersteller hinsichtlich einer einfachen Umsetzbarkeit, als auch den Anforderungen bezüglich der Eigenschaften des Endprodukts optimal zu entsprechen. Die hierzu entwickelten Verfahrensvarianten sind in Bild 1 in einer Übersicht zusammengestellt.

Vorprodukte (VP)

Das Vorprodukt (VP) kann bezüglich der Stärke-Komponenten VS oder NS oder VS und NS aufweisen, bezüglich NS kommen alle weiter unten unter NS aufgeführten Gruppen von NS in Frage. Das Vorprodukt wird in einer lager- und transportfähigen Form erhalten, beispielsweise als Pulver, sprühgetrocknetes Pulver, Granulat, Pellets und dergleichen, wodurch sich die vorteilhaften Möglichkeiten der DP Verfahren ergeben.

Die folgend aufgeführten Zustände bzw. Varianten des Vorprodukts werden sowohl über die Zusammensetzung des netzwerkfähigen Stärke Fluids (NSF), als auch über die Parameter des Verfahrens eingestellt:

VVP: die Herstellung des Vorprodukts kann einerseits so gesteuert werden, dass das bei der Aufbereitung erhaltene NSF (NSF1) bei seiner Umwandlung zum Vorprodukt bereits ein Netzwerk im nennenswerten Ausmass ausbildet, wobei ein teilweise vernetztes Vorprodukt (VVP) erhalten wird. Diese Möglichkeit ist insbesondere dann sinnvoll, wenn die die Verknüpfungspunkte des Netzwerks bildenden Kristallite einen relativ tiefen Schmelzpunkt aufweisen, sodass das Netzwerk bei der später erfolgenden Umwandlung zu einem NSF (NSF2) wieder aufgelöst und dann unter kontrollierten Bedingungen neu gebildet werden kann. Andererseits kann das VVP, das bsw. einen Wassergehalt von 7% und einen Weichmachegehalt von 25% aufweist infolge der hohen Viskosität mit hohen Scherkräften plastifiziert werden, wodurch sich ein entstandenes Netzwerk wieder lösen lässt. Solche relativ einfach plastifizierbare VVP basieren vorzugsweise auf kurzkettigen Amylosen (Short Chain Amylose), gelierenden Dextrinen, entzweigten Maltodextrinen oder hydrolysierten Stärken.

IVP: andererseits ist es oft vorteilhaft, wenn das Vorprodukt noch kein Netzwerk oder dieses nur in sehr beschränktem Umfang ausgebildet hat, wodurch die Verarbeitung des Vorprodukts erleichtert wird, d.h. es ist nicht notwendig ein bereits erhaltenes Stärke Netzwerk wieder aufzulösen. In diesem Falle wird das Vorprodukt als inhibiertes Vorprodukt bezeichnet (IVP). Die wesentlichen Verfahrensmassnahmen zur Herstellung eines inhibierten Vorprodukts sind die rasche Reduktion des Wassergehalts des NSF, vorzugsweise bei gleichzeitiger Reduktion der Temperatur, sodass das NSF in einem amorphen Zustand eingefroren erhalten werden kann. Bei geeigneten Bedingungen kann ein solches IVP basierend auf irgendeiner NS hergestellt werden.

KVP: bei einem dritten Typ des Vorprodukts wird ein Netzwerk spezifisch so eingestellt, dass die dabei erhaltenen Anteile von geordneten Strukturen, welche als Netzwerkelemente oder als potentielle Netzwerkelemente wirken können, bei der nachfolgenden Verarbeitung des Vorprodukts als Keime für das im Endprodukt angestrebte Stärke Netzwerk genutzt werden können. Ein solches Vorprodukt wird als Keime enthaltendes Vorprodukt (KVP) bezeichnet. Anstelle dieser Keime können auch

Fremdnukleierungsmittel eingesetzt werden, sie sind jedoch etwas weniger wirkungsvoll. Die Herstellung eines KVP kann auf Basis irgendeiner NS erfolgen, entscheidend sind die Verfahrensparameter, wobei die Netzwerkbildung nur minimal erfolgt und das die entstandenen Keime enthaltende NSF dann eingefroren wird. Bei der nachfolgenden Plastifizierung von KVP werden die Verfahrensparameter, insbesondere Weichmachergehalt, Temperatur und Scherung so eingestellt, dass die im KVP enthaltenen Keime nicht zerstört werden. Der Einsatz eines KVP ist dann sinnvoll, wenn die Netzwerkbildung im Endprodukt unter erschwerten Bedingungen erfolgen soll, d.h. bsw. bei tiefen Wassergehalten, wobei dann sehr hohe Netzwerkdichten erreicht werden können und entsprechend hohe mechanische Festigkeiten, selbst im gequollenen Zustand (geringes Quellvermögen). Solche Netzwerke weisen, insbesondere wenn sie zusätzlich noch einer Wärmebehandlung unterzogen werden, selbst nach Lagerung in Wasser (wobei TPS quillt und dann zerfällt und sich schliesslich auflöst) noch erstaunliche Festigkeiten bis zu mehreren MPa auf.

Zur Herstellung der Vorprodukte vom Typ IVP und KVP ist wichtig, dass das Vorprodukt möglichst schnell auf eine Temperatur um oder unterhalb der Glasumwandlungstemperatur T_g gebracht wird, da der bis dann erhaltene Zustand des NSF eingefroren wird. Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass auch um bzw. sogar noch etwas oberhalb T_g ein NSF bezüglich Netzwerkbildung inhibiert ist, quasi-eingefroren ist, wodurch sich interessante Applikationsmöglichkeiten ergeben, da das NSF in diesem Zustand sehr gut umgeformt werden kann. In der Praxis jedoch ist die Temperatur oft durch die Raumtemperatur vorgegeben und ist es nicht sinnvoll ein IVP bsw. in einem Kühlwagen zum Endverbraucher zu bringen. Da die Glasumwandlungstemperatur T_g stark vom Wassergehalt abhängig ist, wobei T_g mit sinkendem Wassergehalt schnell ansteigt, kann also anstelle der Lagerungstemperatur der Wassergehalt während der Lagerung auf einen Wert eingestellt werden, sodass T_g im Bereich der Raumtemperatur liegt und somit der Zustand des NSF bei dieser Temperatur eingefroren bleibt.

Sowohl VVP, IVP, als auch KVP können Zusätze, insbesondere auch Fremdnukleierungsmittel enthalten, gelagert, transportiert und dann bei einem Endverbraucher zu auf Stärke Netzwerken basierenden Endprodukten verarbeitet werden. Zur Umwandlung des Vorproduktes in ein NSF, wobei es sich in den meisten Fällen um eine Plastifizierung handelt, wird im Allgemeinen zusätzlicher Weichmacher und

insbesondere Wasser zugeführt. Ausserdem können auch bei diesem Verarbeitungsschritt Zusätze zugemischt werden, sowie weitere Stärken (VS, NS).

Wichtige Verfahrensparameter

Die folgenden Angaben zu den geeigneten Verfahrensparametern sind als Richtwerte zu verstehen. Abhängig von der eingesetzten VS und NS (bzw. Mischungen von VS und NS) und der Art des Vorproduktes bzw. des Endproduktes sind die Parameter für jede Rezeptur spezifisch zu optimieren und können auch Abweichungen von den Richtwerten auftreten.

Der Wassergehalt des NSF vor einer gegebenenfalls durchgeführten Entfernung von Prozesswasser liegt bezogen auf die trockene Stärke und Wasser in Gew.% im Bereich von 15 - 70, vorzugsweise von 20 - 60, noch bevorzugter von 25 - 50, am bevorzugtesten von 30 - 45. Die tieferen Werte kommen zur Anwendung, wenn hohe Massentemperaturen und hohe Scherraten gefahren werden, die höheren Werte wenn NS mit hohen CLn,na eingesetzt werden, die mit hohen Kristallinitätsgraden vorliegen. Höhere Wassergehalte als 70% können auch bei einfach aufzubereitenden NS zur Anwendung kommen, wenn das Vorprodukt in gefriergetrockneter Form erhalten werden soll.

Der Weichmachergehalt von anderen Weichmachern als Wasser des NSF wird in erster Linie nicht vom Verfahren vorgegeben, sondern von der Anwendung des aus dem Vorprodukt herzustellenden Endproduktes. Der Weichmachergehalt liegt bezogen auf die trockene Stärke und Weichmacher in Gew.% im Bereich von 0 - 70, vorzugsweise von 0 - 55, noch bevorzugter von 0 - 45, am bevorzugtesten von 0 - 40. Der Gehalt des Weichmachers bleibt im Gegensatz zu Wasser während dem Verfahren etwa konstant oder nimmt vergleichsweise nur geringfügig ab, wenn mit dem Prozesswasser auch Teile des Weichmachers aus dem Verfahren entfernt werden (bei Evakuierungstechniken). Der Gehalt an Weichmacher wird üblicherweise so eingestellt, dass er dem angestrebten Weichmachergehalt des Endproduktes entspricht, welches aus dem Vorprodukt hergestellt wird. Allerdings ist es auch möglich, durch Zugabe von weiterem Weichmacher zu dem VP den Weichmachergehalt bei der Endverarbeitung noch auf höhere Werte einzustellen. Tiefere Weichmachergehalte bei der Herstellung des VP kommen insbesondere bei der Herstellung von IVP und KVP zur Anwendung,

Der Wassergehalt des NSF nach einer gegebenenfalls durchgeführten Entfernung von Prozesswasser ist eine wichtige Grösse welche massgeblichen Einfluss auf die Art des VP hat, er liegt bezogen auf die Stärke und Wasser in Gew.% bei 0 - 35, vorzugsweise 0 - 25, noch bevorzugter 0 - 20, am bevorzugtesten 0 - 15. Vergleichsweise tiefe Wassergehalte sind insbesondere von Bedeutung für die Herstellung von IVP und KVP, um eine Netzwerkbildung zu unterdrücken. Auch hier können bedeutend höhere Wassergehalte zur Anwendung kommen, wenn das Vorprodukt in gefriergetrockneter Form erhalten werden soll.

In vielen Fällen wird der Wassergehalt nach der Entfernung von Prozesswasser nachfolgend noch weiter abgesenkt, wobei das VP getrocknet wird. Bei Wassergehalten, wobei eine Netzwerkbildung möglich ist, ist die Trocknungsgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter, der die mehr oder weniger starke, bzw. inhibierte Ausbildung eines Netzwerks im VP bestimmt.

Die maximale Massentemperatur in °C während der Aufbereitung des NSF liegt etwa im Bereich von 80 – 220, vorzugsweise von 100 – 180, noch bevorzugter von 105 – 170, am bevorzugtesten von 110 – 160. Auf die Bedeutung der Massentemperatur wurde bereits eingegangen.

Wärmebehandlung

Nach der Herstellung von Formkörpern ist gegebenenfalls eine Wärmebehandlung bzw. Konditionierung vorteilhaft. Die Netzwerkbildung des NSF wird üblicherweise durch eine Reduktion der Temperatur des NSF sowie durch eine Reduktion des Wassergehalts ausgelöst. Einerseits können die Abkühlungsbedingungen so eingestellt werden, dass während dem Abkühlungsvorgang die gewünschte Netzwerkdichte erhalten wird. In gewissen Fällen ist es wünschenswert, dass die Netzwerkbildung dabei nicht vollständig ist, dies kann durch eine beschleunigte Abkühlung erreicht werden, sodass das NSF in einem eingefrorenen Zustand erhalten wird (IVP, KVP), bevor die Netzwerkbildung abgeschlossen ist. Meist jedoch wird eine niedere Netzwerkdichte durch den Anteil der eingesetzten Netzwerkfähigen Stärke eingestellt. In den meisten Fällen ist zumindest im Endprodukt eine möglichst vollständige Netzwerkbildung erwünscht. Bei kurzen Abkühlzeiten und insbesondere bei tiefen Weichmachergehalten, sowie beim Einsatz von VS und NS mit hohen Molekulargewichten ist dies jedoch nicht immer gewährleistet. Dann

ist es durch eine geeignete Wärmebehandlung möglich, die Netzwerkbildung nachträglich noch zu erhöhen. Ausserdem ist dies auch vorteilhaft, um späteren Veränderungen des Stärke Netzwerks zuvorzukommen, somit konstante Produkteigenschaften zu erhalten. Mit Vorteil wird bei der Herstellung des Endproduktes so verfahren, dass sich eine Wärmebehandlung erübrigt bzw. diese ohne weitere Einflussnahme von selbst geschieht, dies ist jedoch nicht immer möglich und insbesondere für hochfeste Stärke Netzwerke ist eine Wärmebehandlung bisher unumgänglich. Die folgend aufgeführten Angaben zu vorteilhaften Wärmebehandlungen bzw. Konditionierungsbedingungen sind als ungefähre Richtwerte zu verstehen, die für eine Rezeptur optimalen Werte sind stark von der Rezeptur und dem Wasser- und Weichmachergehalt abhängig.

Die Temperatur der Wärmebehandlung in °C liegt im Bereich 0 – 160, vorzugsweise 20 – 140, noch bevorzugter 40 – 120, am bevorzugtesten 60 – 110. Die hohen Temperaturen werden insbesondere dann angewandt, wenn die NS ein hohes Molekulargewicht aufweist (z.B. Long Chain Amylose) und der Weichmacher- und der Wassergehalt tief liegt (z.B. 20% Wasser, 0% Weichmacher), die tiefen Temperaturen wenn die NS ein geringes Molekulargewicht aufweist (z.B. Short Chain Amylose) und der Weichmacher- und Wassergehalt hoch liegt (z.B. reicht eine Temperatur von 20°C für eine vollständige Ausbildung des SCA Netzwerks bei 30% Glycerin und 18% Wasser während rund 24h, während bei einer Reduktion des Wassergehaltes auf 14% bei Raumtemperatur praktisch keinerlei Netzwerkbildung abläuft)

Die Zeit der Wärmebehandlung liegt im Bereich von Minuten bis Tagen, und ist stark von der Temperatur abhängig. Bei einer Erhöhung um jeweils 10°C wird in etwa eine Verdoppelung der Netzwerkbildungsgeschwindigkeit erhalten. Bevorzugt werden in den meisten Fällen kurze Wärmebehandlungszeiten, welche entsprechend bei hohen Temperaturen erhalten werden.

Der Wassergehalt kann ausserdem während der Wärmebehandlung konstant gehalten werden oder einen zeitlich definierten Verlauf aufweisen, zunehmen oder abnehmen. Bei einer Wärmebehandlung bei einer vorgegebenen relativen Luftfeuchtigkeit beispielsweise strebt der Wassergehalt allmählich dem Gleichgewichtswassergehalt zu, mit zunehmendem oder abnehmendem Wassergehalt, abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit und dem anfänglichen Wassergehalt der Probe. Mittels einer

Wärmebehandlung bei vorgegebener relativer Luftfeuchtigkeit kann somit auch ein gewünschter Wassergehalt eingestellt werden.

Vorliegende Stärke (VS)

Als vorliegende Stärke kann grundsätzlich eine beliebige Stärke oder sogar ein Mehl in einem beliebigen Zustand, sowie physikalisch und/oder chemisch modifiziert dem Verfahren zugeführt werden, sie können in nativer Form eingesetzt werden oder durch physikalische Verfahren verändert worden sein wie beispielsweise durch Gelatinisierung (teilweise bis vollständig), Plastifizierung oder Inhibierung.

Beispiele für vorliegende Stärken oder Mehle sind folgenden Ursprungs: Getreide wie Mais, Reis, Weizen, Roggen, Gerste, Hirse, Hafer, Dinkel, Wurzeln und Knollen wie Kartoffel, Süsskartoffel, Tapioka (Cassava), Maranta (Arrowroot), Hülsenfrüchte und Samen wie Bohnen, Erbsen, Mungo, Lotus. Daneben kommen auch Stärken und Mehle anderen Ursprungs in Frage wie bsw. Sago oder Yams Ausserdem kann auch Glycogen eingesetzt werden. Die vorliegenden Stärken können durch Züchtung oder gentechnische Methoden verändert worden sein wie bsw. Waxy Mais, Waxy Reis, Waxy Kartoffel, hochamylosehaltiger Mais, indica Reis, japonica Reis.

Weiter können als VS Stärken oder Mischungen solcher Stärken, welche durch folgende Behandlungen oder Kombinationen dieser Behandlungen verändert worden sind eingesetzt werden:

Oxidation (bspw. Periodat Oxidation, Chromsäure Oxidation, Permanganat Oxidation, Stickstoffdioxid Oxidation, Hypochlorit Oxidation: oxidierte Stärken); Veresterung (bspw. acetylierte Stärken, phosphorylierte Stärken (Monoester), Stärke Sulfate, Stärke Xanthate); Veretherung (bspw. Hydroxyalkyl Stärken, insbesondere Hydroxypropyl oder Hydroxyethyl Stärken, Methyl Stärken, Allyl Stärken, Triphenylmethyl Stärken, Carboxymethyl Stärken, Diethylaminoethyl Stärken); Vernetzung (bspw. Diphosphat Stärken, Diadipat Stärken); Graft Reaktionen; Carbamat Reaktionen (Stärke Carbamate).

Stärken mit teilweise substituierten Hydroxylgruppen, zeigen für die Anwendung vorteilhafte Filmbildungseigenschaften, hohe Dehnungen, wie sie insbesondere für die Herstellung von Filmen benötigt werden Diese Eigenschaften nehmen üblicherweise mit dem Substitutionsgrad DS und der Grösse der substituierten Gruppe zu. Bevorzugt sind

deshalb Stärken mit $DS > 0.01$, noch bevorzugter > 0.05 , insbesondere > 0.10 , am bevorzugtesten > 0.15 . Allerdings nimmt die Wasserempfindlichkeit dieser Stärken mit dem Substitutionsgrad ebenfalls zu, sodass TPS auf Basis dieser weichgemachten Stärken bereits bei RF oberhalb 50% (bei hohem DS) kaum mehr messbare Festigkeiten aufweisen. In Stärke Netzwerke eingebunden können jedoch auch bei höchsten RF noch gute mechanische Eigenschaften erhalten werden und somit diese ausgezeichneten Filmbildner erst richtig genutzt werden. Die obere Grenze des DS ist bei Pharmaanwendungen und Lebensmittelanwendungen durch regulatorische Bestimmungen gegeben. Für nicht essbare Anwendungen sind jedoch auch modifizierte Stärken mit höheren DS geeignet und vorteilhaft. Beispiele für substituierte Stärken von besonderem Interesse sind hydroxypropylierte oder hydroxyethylierte oder acetylierte oder phosphorylierte oder oxidierte Wurzel und Knollen Stärken oder Waxy Stärken.

Ebenso sind von besonderem Interesse hinsichtlich der Viskosität stabilisierte VS, d.h. chemisch vernetzte Stärken wie bspw. Distärkephosphate, Distärkeadipate oder inhibierte Stärken (Novation Starches). Besonders bevorzugt sind chemisch vernetzte und gleichzeitig substituierte Stärken, wobei auch hier höhere Substitutionsgrade für Filmanwendungen vorteilhaft sind. Ein Vorteil des Einsatzes von substituierten und gleichzeitig chemisch vernetzten Stärken besteht darin, dass eine breite Palette von Typen mit unterschiedlichen Substitutions- und Vernetzungsgraden dieser günstigen Commodity Stärken kommerziell in Lebensmittelqualität erhältlich sind. Beispiele sind hydroxypropylierte Distärkephosphate, hydroxypropylierte Distärkeadipate, acetylierte Distärkephosphate oder acetylierte Distärkephosphate, welche auf basierend auf Stärken verschiedenen Ursprungs wie Mais, Weizen, Hirse, Reis, Kartoffel, Tapioka et. erhältlich sind.

Weiter sind von Interesse Dextrine, insbesondere Pyrodextrine wie weisse Dextrine, yellow bzw. canary Dextrine, modifizierte Dextrine, Co-Dextrine oder British Gums. Sie weisen ebenfalls gute Filmbildungseigenschaften auf und infolge ihrer irregulären Struktur und des hohen Verzweigungsgrades Q_b von typischerweise > 0.05 sind sie teilweise bis praktisch vollständig stabil bezüglich Retrogradation, damit sehr langzeitstabil, d.h. alterungsbeständig und können trotzdem für Heterokristallisation genutzt werden, insbesondere beim Einsatz von SCA als NS. Ausserdem wirkt sich der Einsatz von Dextrinen positiv auf die Verschweisseigenschaften aus, da sie gute Klebeigenschaften aufweisen, solange die Netzwerkbildung noch nicht nennenswert stattgefunden hat.

Dextrine mit geringen bis mittleren Konvertierungsgraden können als alleinige VS eingesetzt werden oder zusammen mit weiteren VS, während Dextrine mit hohen Konvertierungsgraden vorzugsweise zusammen mit weiteren VS eingesetzt werden. Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften werden weisse Dextrine bevorzugt.

Eine nächste Gruppe von interessierenden Stärken sind hydrolysierte Stärken wie Säurehydrolysierte Stärken oder enzymatisch hydrolysierte Stärken, sowie chemisch modifizierte hydrolysierte Stärken. Diese Stärken können sowohl als VS als auch als NS eingesetzt werden.

Von besonderem Interesse sind schliesslich vorliegende Stärken, deren Amylopektin-Fraktion eine mittlere Kettenlänge CL von > 20 , vorzugsweise > 22 , noch bevorzugter > 24 , am bevorzugtesten von > 26 aufweisen, da Seitenketten dieser Grösse zusammen mit NS, insbesondere zusammen mit SCA derselben Grösse sehr gut heterokristallisieren können, wobei hohe Netzwerkichten erhalten werden.

Vorliegende Stärken werden beispielsweise in Pulverform eingesetzt, grundsätzlich sind sämtliche Aufbereitungsformen einsetzbar, beispielsweise auch sprühgetrocknete Formen, Drum-dried-Formen, Granulate, Pellets und dergleichen. Als vorliegende Stärke können auch Mischungen verschiedener vorliegender Stärken eingesetzt werden.

Netzwerkfähige Stärke (NS)

Als NS werden Stärken enthaltend oder bestehend aus Amylosen oder amyloseähnlichen Stärken eingesetzt. Als NS wird auch eine Mischung verschiedener NS Typen bezeichnet. Die Amylosen können sowohl linear als auch verzweigt und gegebenenfalls modifiziert sein. Beispiele für NS sind Amylosen aus nativen Stärken, insbesondere Amylosen erhalten durch Fraktionierung von Stärken mit einem Amylosegehalt $> 23\%$, modifizierte Amylosen, insbesondere substituierte Amylosen oder hydrolysierte Amylosen, synthetische Amylosen, Getreidestärken, Erbsenstärken, hochamylosehaltige Stärken, insbesondere mit einem Amylosegehalt > 30 , vorzugsweise > 40 , noch bevorzugter > 60 , am bevorzugtesten > 90 , hydrolysierte Stärken, insbesondere hydrolysierte hochamylosehaltige Stärken oder Sago Stärken, gelierende Dextrine, Fluidity Stärken, mikrokristalline Stärken, Stärken aus dem Bereich der Fat Replacer. Ausserdem können NS auch eine Intermediate Fraction aufweisen, wie sie beispielsweise in

hochamylosehaltigen Stärken enthalten sind und durch Fraktionierung erhalten werden können. Bezüglich ihrer Struktur und Eigenschaften liegt die Intermediate Fraction zwischen Amylose und Amylopektin.

Für Amylose ist die Unterscheidung in Long Chain Amylose (LCA) mit $DP_n > 100$ und Short Chain Amylose (SCA) mit $DP_n < 100$ üblich. Netzwerkfähige Stärken können LCA und/oder SCA aufweisen.

Short Chain Amylose (SCA)

Beispiele für SCA sind Amylodextrine, lineare Dextrine, Nägeli Dextrine, Lintnerisierte Stärken, Erythro-dextrine oder Achro-dextrine, welche verschiedene Bezeichnungen und Untergruppen von SCA darstellen.

SCA kann bspw. durch Hydrolyse von LCA, LCA-Amylopektin Mischungen oder Amylopektin Mischungen erhalten werden. Für vorteilhafte Netzwerke besonders geeignete SCA wird bspw. durch Hydrolyse von Stärken stammend von Wurzel und Knollen oder von Heterowaxy oder Waxy Stärken erhalten. Die Hydrolyse kann chemisch erfolgen wie bspw. Säurehydrolyse und/oder enzymatisch wie bspw. mittels Amylasen oder Kombinationen von Amylasen (α -Amylase, β -Amylase, Amyloglucosidase, Isoamylase oder Pullulanase). Amylosehaltige Stärken werden durch kombinierte Säure/Enzym-Hydrolyse als SCA erhalten, wobei die beiden Hydrolysen gleichzeitig oder nacheinander erfolgen können. Davon abhängig können unterschiedliche Typen von SCA ausgehend von derselben Stärke erhalten werden. Darüber hinaus werden die Charakteristika von SCA auch vom Zustand der nativen Stärke während der Hydrolyse, bspw. durch den Quellgrad der Stärkekörner beeinflusst. Daher steht eine breite Palette von geeigneter SCA zur Verfügung. Weitere Typen können durch Säure/Enzym-Hydrolyse oder Enzym-Hydrolyse ausgehend von Waxy Stärken erhalten werden, wobei SCA Hydrolysate mit DP_n typischerweise um 22 erhalten werden, welche besonders geeignet sind. Ausserdem ist SCA von besonderem Interesse, die während des Verfahrens der Aufbereitung der Stärken zum NSF und schliesslich zum Stärke Netzwerk gebildet wird, bsw. durch Pullulanase.

Long Chain Amylose (LCA)

Die in nativer Stärke enthaltene Amylose ist üblicherweise LCA mit $DP_n > 100$. Der Polymerisationsgrad DP_n von LCA kann jedoch beispielsweise durch Säure-Hydrolyse und/oder enzymatische Hydrolyse und/oder Oxidation auf Werte < 100 reduziert werden, sodass entsprechend modifizierte native Stärken auch SCA aufweisen können.

Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von SCA, LCA und Mischungen von SCA und LCA sind im Stand der Technik beschrieben. Beide Amylosetypen sind einerseits in reiner Form erhältlich, sowie in verschiedenen, gegebenenfalls hydrolysierten kommerziellen Stärken zu unterschiedlichen Anteilen enthalten.

Es wird darauf hingewiesen, dass in bestimmten Fällen, insbesondere bei SCP und SDP Verfahren VS und NS stofflich identisch sein können, da im Prinzip jede NS auch als VS verwendet werden kann. Der Unterschied zwischen VS und NS ist daher nicht in allen Fällen stofflicher Art, vielmehr müssen die Begriffe auch in Zusammenhang mit dem Verfahren verstanden werden. NS wird in einer Weise behandelt, dass deren Potential zur Bildung von Netzwerken optimal freigesetzt wird, während dies bei VS nicht der Fall sein muss.

Durch die Ausbildung eines Stärke Netzwerks bestehend aus NS und VS werden die mechanischen Eigenschaften, vorab E-Modul und Festigkeit deutlich positiv beeinflusst, umso ausgeprägter je höher die Netzwerkdichte ist. Die Netzwerkdichte ist primär abhängig von der Art und dem Anteil der NS, von der spezifischen Kombination von NS und VS, ausserdem von den Verarbeitungsbedingungen (Temperatur, Weichmachergehalt, Wassergehalt, Schergeschwindigkeit), den Abkühlbedingungen (Abkühlzeit) und einer gegebenenfalls erfolgten Wärmebehandlung. Auf Basis von Stärke Netzwerken können daher gegenüber herkömmlicher Thermoplastischer Stärke (TPS) deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften erhalten werden.

Aktivierung und Stabilisation der NS beim SCP und SDP Verfahren

Zur Einstellung eines definierten Netzwerks wird NS und gegebenenfalls VS vor oder während dem Mischen mit VS aktiviert und insbesondere stabilisiert. Durch die Aktivierung wird erreicht, dass die in NS enthaltene Amylose in amorphem Zustand vorliegt, sodass nach der Mischung mit VS eine Rekombination stattfinden kann, welche zu einem

Netzwerk führt. Durch die Stabilisierung wird eine Einflussnahme auf den Beginn der Netzwerkbildung und die Art des Netzwerks ermöglicht.

Je höher der Wassergehalt und je grösser die Scherkräfte während dem Plastifizierungs- oder Lösevorgang, umso tiefer sind die notwendigen Temperaturen. Von besonderer Bedeutung ist eine Aktivierung verbunden mit einer Stabilisation der NS. Die Stabilisation wird durch eine Überhitzung der Amylose auf Temperaturen oberhalb des Schmelz- oder Lösevorgangs erreicht. Ausserdem können Fremdnukleierungsmittel und/oder Methoden zur Erzeugung von geeigneten Keimen mittels Unterkühlung der aktivierten NS eingesetzt werden. Bezüglich Aktivierung Stabilisierung, Keimbildung, Unterkühlung und Fremdnukleierungsmittel wird für detaillierte Angaben auf die Patentanmeldungen WO 03/035026 A2 und WO 03/035044 A2 verwiesen.

Durch die Stabilisation kann die Temperatur der Rekombination der Amylose zum gewünschten Netzwerk zu tiefen Temperaturen hin eingestellt werden. Je höher die Stabilisierungs- bzw. Überhitzungstemperatur, bei umso tieferer Temperatur findet bei gleichem Wasser und Weichmachergehalt die Rekombination bzw. die Netzwerkbildung statt.

Weichmacher

Bezüglich Weichmacher (WM) steht eine breite Palette von bekannten Stärke Weichmachern zur Auswahl welche im Stand der Technik vielfach beschrieben wurden (vergl. bspw. WO 03/035026 A2 oder WO 03/035044 A2) namentlich genannt seien hier die Polyole Glycerin, Erythritol, Xylitol, Sorbitol, Mannitol, Galactitol, Tagatose, Lactitol, Maltitol, Maltulose, Isomalt. Diese und weitere Weichmacher können jeweils alleine oder in diversen Mischungen eingesetzt werden. Es wurde gefunden, dass für Stärke Netzwerke besonders geeignete Weichmacher Schmelzpunkte $< 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 70^{\circ}\text{C}$, noch bevorzugter $< 50^{\circ}\text{C}$, am bevorzugtesten $< 30^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Wasser ist der mit Abstand bedeutendste Weichmacher, rund 2.5mal wirkungsvoller als Glycerin. Hier wird Wasser jedoch meist nicht als Weichmacher bezeichnet, um Wasser von den anderen Weichmachern zu unterscheiden.

Weichmacher werden zu Beginn des Verfahrens den Stärken zugeführt, sie werden benötigt, um die Stärken zu plastifizieren und in ein Fluid überzuführen. Weichmacher

können auch zu einem späteren Zeitpunkt dem Verfahren zugeführt oder aus dem Verfahren teilweise entfernt werden. Der Weichmacher Wasser spielt in dieser Hinsicht eine besondere Rolle, einerseits weil Wasser der billigste und effizienteste Weichmacher ist, andererseits weil der Wassergehalt während dem Verfahren einfach variiert werden kann. So wird beispielsweise bei TCP und TDP Verfahren zur Plastifizierung von VS und insbesondere von NS anfangs mit hohen Wassergehalten gearbeitet, wodurch bei gleichzeitig hohen Temperaturen das Potential zur Netzwerkfähigkeit von NS freigesetzt wird.. Danach wird der Wassergehalt bsw. durch Evakuierungstechniken wieder heruntersetzt. Eine weitere Variation des Wassergehalts ist gegebenenfalls bei der Konditionierung von Vor- oder Endprodukt möglich. Somit ermöglicht der Weichmacher Wasser einen grossen Verfahrensspielraum, während andere Weichmacher nur schwer wieder aus dem Verfahren entfernt werden können.

Zuckerarten

Zuckerarten wie Glucose, Galactose, Fructose, Sucrose, Maltose, Trehalose, Lactose, Lactulose, Raffinose, Glucose Sirup, High Maltose Corn Sirup, High Fructose Corn Sirup, Hydrogenisierte Stärke Hydrolysate werden einerseits eingesetzt wenn Wasserlöslichkeit oder ein Zerfall des Netzwerks in wässrigen Medien erwünscht ist oder um die Barriereigenschaften zu verbessern. Sie beeinflussen teilweise auch das Sorptionsverhalten.

Zusätze und Blends

Bezüglich der Zusätze wie Fremdnukleierungsmittel, Additive, Füllstoffe, Treibmittel, bezüglich einer Aufstellung von Hydrocolloiden, die mit einem NSF gemischt werden können und bezüglich der synthetischen Polymere womit Stärke Netzwerke zu Blends verarbeitet werden, die auch als Vorprodukt erhalten werden können oder die mit einem Vorprodukt erzeugt werden, wird auf die Patentanmeldung WO 03/035026 A2 verwiesen, hier seien nur die interessantesten synthetischen Polymere namentlich genannt: Polyvinylalkohole, sowohl teil- als auch vollhydrolysierte Typen, Polyethylenglycöle, Polythylenoxide, Polyvinylpyrrolidone, Polycaprolactone.

Beispiele

Eigenschaften

Die folgende Diskussion zur Darstellung 1 bezieht sich auf eine spezifische Rezeptur und verschiedene Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken in einem End- und Vorprodukt und zeigt den Unterschied zwischen Stärke Netzwerken und Thermoplastischer Stärke. Die Situation ist aber grundsätzlich auf verschiedene Rezepturen für Stärke Netzwerke und TPS gültig, wobei durch die Wahl der VS, der NS, der Weichmacher und des Weichmacher Anteils sowie durch den Einsatz weiterer Stoffe die Charakteristik der E-Modul Kurven von Darstellung 1 gleich bleibt. Die erwähnten Parameter bewirken primär eine Verschiebung der Kurven entlang der RF Achse und/oder entlang der E-Modul Achse und/oder eine Streckung oder Stauchung entlang dieser Achsen. Weiter ist möglich, dass der Bereich des Quasi-Plateaus des E-Moduls mehr oder weniger ausgeprägt ist, bzw. ganz entfällt.

In Darstellung 1 ist der Verlauf des E-Moduls in Funktion der Luftfeuchtigkeit für eine Rezeptur basierend auf hydroxypropylierter Stärke mit mittlerem DS enthaltend 10% NS und 32% Weichmacher für verschiedene Herstellungsverfahren, sowie für eine vergleichbare Rezeptur enthaltend jedoch keine NS, also für TPS, dargestellt. Der E-Modul ist eine Materialeigenschaft, die einerseits für die Anwendung von grosser Bedeutung ist und andererseits wird der E-Modul, insbesondere bei mittleren bis hohen RF, deutlich durch ein Stärke Netzwerk beeinflusst, wobei eine Proportionalität zwischen dem Ausmass des Netzwerks bzw. der Netzwerkdichte und dem E-Modul besteht. Der E-Modul und sein Verlauf mit der RF ist deshalb ein geeigneter Parameter, um die Netzwerkbildung zu veranschaulichen.

Der Vergleich des E-Moduls für das SCP Verfahren (SC77) mit TPS (SC83) zeigt deutlich den Unterschied zwischen Thermoplastischer Stärke (TPS) basierend auf derselben Stärke und Stärke Netzwerken. Bei tiefer RF um 23% ist der Unterschied relativ gering, wobei infolge des Beitrags des Netzwerks der der E-Modul von SC77 etwas erhöht ist. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit wird Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen, welches eine stark weich machende Wirkung ausübt. Dies hat zur Folge, dass der E-Modul von TPS in der halblogarithmischen Darstellung praktisch linear mit zunehmender RF abnimmt, schnell sehr weich wird und den Charakter einer hochviskosen Flüssigkeit annimmt. Die Abnahme des E-Moduls ist bei substituierten Stärken, welche ausgezeichnetes Filmbildungsvermögen aufweisen besonders ausgeprägt, nicht

substituierte Stärken weisen einen flacheren Verlauf des E-Moduls auf und können auch bei hohen RF noch messbare E-Moduli aufweisen, sie zeigen jedoch nur geringe Bruchdehnung und ausgeprägte Sprödigkeit bei tiefen RF. Im Vergleich zu TPS (SC83) liegt der E-Modul infolge des entwickelten Netzwerks von SC77 bei deutlich höheren Werten und werden auch bei hohen RF noch erstaunlich hohe Werte erhalten. Bei SC77 konnte der E-Modul bei mittleren RF sogar bei rund 10MPa über einen weiten Bereich stabilisiert werden, da der Beitrag des Netzwerks zum E-Modul vergleichsweise wenig von der RF bzw. vom Wassergehalt abhängig ist. Dies hat zur Folge, dass SC77 selbst bei 75% RF noch einen E-Modul aufweist, der mit dem E-Modul von analoger TPS bei rund 40% RF vergleichbar ist. Der Vorteil von Stärke Netzwerken gegenüber TPS ist damit evident.

Während SC77 im SCP Verfahren hergestellt wurde, wobei die NS zuerst gelöst und dann in dieser Form einer Stärke Schmelze bestehende aus VS zugeführt und aus der homogenisierten Mischung von VS und NS, d.h. aus der netzwerkfähigen Stärke Schmelze (NSF) direkt der Probekörper erhalten wurde, zeigen die E-Moduli der Versuche SC183 und SC184, dass dieselben vorteilhaften Resultate, d.h. voll ausgebildete Stärke Netzwerke auch mit einem vereinfachten Verfahren erhalten werden können, wobei VS und NS miteinander aufbereitet wurden, ohne ein vorgängiges Lösen von NS. Hierzu sind entsprechende Verfahrensparameter wichtig, insbesondere ein hoher Wassergehalt (Prozesswasser, das mindestens teilweise wieder aus dem Prozess entfernt wird), hohe Temperatur und hohe Scherkräfte, wodurch die teilkristalline NS molekulardispers in der VS Schmelze verteilt werden kann. Bei SC183 wurde entsprechend einer ersten Untervariante des TCP Verfahrens, mittels Split Feeding die NS in Pulverform einer Weichmacher und Prozesswasser enthaltenden VS Schmelze zugeführt, während bei SC184 mittels Together Feeding sowohl NS als auch VS in Pulverform zusammen dosiert, mit Weichmacher und Prozesswasser gemischt und dann plastifiziert wurden.

Beim Versuch SC184 L2 wurde gegenüber SC184 weniger Prozesswasser eingesetzt, wodurch nur ein Teil der NS molekulardispers in der VS Schmelze dispergiert werden konnte und ein Teil der NS noch in kristalliner oder teilkristalliner Form als dispergierte Partikel in der Stärke Schmelze erhalten blieb. Daher wurde eine NSF mit einem reduzierten Gehalt an molekulardispers vorliegenden und damit netzwerkfähigen NS Molekülen erhalten und somit eine reduzierte Netzwerkdicke im Endprodukt, d.h. das Potential der NS wurde beim Versuch SC184 L2 nur teilweise umgesetzt. Beim Versuch

SC184 L1 wurde dieselbe Menge Prozesswasser eingesetzt wie bei SC184, jedoch wurde der Versuch bei tieferen Drehzahlen gefahren, wodurch die Scherkräfte geringer waren und geringere Massentemperaturen erreicht wurden. Das Resultat ist vergleichbar wie bei SC184 L2. Insgesamt kann durch eine Variation der Verfahrensparameter, d.h. durch eine kontinuierliche Reduzierung des Anteils Prozesswasser und/oder der Temperatur und/oder der Scherkräfte gegenüber SC77 der ganze Bereich von E-Moduli Kurven zwischen SC77 und TPS (SC83) erhalten werden, womit alle Zustände zwischen einem voll ausgebildeten Stärke Netzwerk und keinem Stärke Netzwerk eingestellt werden können. Für das Endprodukt werden natürlich voll ausgebildete Netzwerke bevorzugt, doch können die Produkte von SC184 L2 und L1 als Vorprodukte nützlich sein, wobei die dispergierten NS-Partikel in einer nächsten Verarbeitungsstufe als Keime für eine optimale Netzwerkbildung im Endprodukt genutzt werden können, insbesondere Keime bestehend aus SCA im Vorprodukt für eine Netzwerkbildung unter erschwerten Bedingungen im Endprodukt (bei tiefem Wassergehalt), bsw. beim gleichzeitigen Einsatz von LCA, die als Lösung zugegeben wird und im Vorprodukt zwar molekulardispers verteilt ist, aber in diesem Zustand quasi eingefroren ist (bezüglich Netzwerkbildung inhibiert) und noch kein Netzwerk bilden kann.

E-Moduli Kurven zwischen den Kurven von SC77 und TPS (SC83) können auch erhalten werden, wenn die NS zwar vollständig molekulardispers in der VS Schmelze dispergiert wird, also ein NSF in einem für die spätere Netzwerkbildung optimalen Zustand vorliegt, doch der Prozess dann bsw. durch Entfernung von Prozesswasser und/oder durch Reduktion der Temperatur so geführt wird, dass die Bildung eines Stärke Netzwerks teilweise bis vollständig unterdrückt wird und der Zustand des NSF eingefroren wird. Somit kann ein bezüglich Netzwerkbildung teilweise bis vollständig inhibiertes Vorprodukt erhalten werden (IVP), das zu einem späteren Zeitpunkt einfach wieder plastifiziert werden kann und im Endprodukt unter geeigneten Bedingungen ein vollständig entwickeltes Netzwerk liefert.

Somit können mittels Darstellung 1 auch die verschiedenen Arten von Vorprodukten charakterisiert werden. Der E-Modul Verlauf von SC77 entspricht einem vollständig vernetzten Vorprodukt (VVP), der Bereich von E-Modul Kurven zwischen SC77 hin zu SC83 entspricht zunehmend weniger vernetzten Vorprodukten (wenn die NS in der VS schmelze vollständig molekulardispers verteilt war) bzw. zunehmend inhibierten Vorprodukten, während der E-Modul Verlauf von SC83 einem vollständig inhibierten

Vorprodukt entspricht (wenn die im NSF molekulardispers enthaltene NS in diesem Zustand eingefroren ist, besteht abgesehen von der Rezeptur praktisch kein Unterschied zur TPS, der Unterschied entsteht erst mit Einsetzen der Netzwerkbildung). Andererseits entspricht der Bereich von E-Modul Kurven zwischen SC77 hin zu SC83, wenn die NS nur teilweise molekulardispers in der VS Schmelze vorliegt auch Keime enthaltenden Vorprodukten (KVP).

In Darstellung 2 sind die E-Moduli in Funktion der RF für Endprodukte hergestellt im SDP Verfahren mit variierendem Anteil an NS wiedergegeben. Im SDP Verfahren wurde die NS separat aufbereitet (Split), im Extruder einer VS Schmelze zugeführt und daraus ein NSF erhalten, das mittels einer Flachschrützdüse zu einem Film von 0.5mm Dicke geformt und an der Atmosphäre bei 25% Luftfeuchtigkeit im Luftstrom getrocknet und so als Vorprodukt erhalten wurde. Dabei wurde SC77 E als teilweise vernetztes Vorprodukt (VVP) erhalten (mit einem E-Modul Verlauf entsprechend etwa der Probe SC184 L1 von Darstellung 1), da während der Trocknungszeit bis zum Erreichen des eingefrorenen Zustandes (ca. 1h) bereits eine Vernetzung stattfinden konnte. Bei SC173 E und SC172 E wurde ein praktisch vollständig inhibiertes Vorprodukt (IVP) erhalten (mit einem E-Modul Verlauf entsprechend nahezu der TPS (SC83), da die Konzentration der NS zu tief war, um innerhalb der Trocknungszeit ein Netzwerk zu bilden. Der trockene Film wurde anschliessend auf eine Korngrösse von ca. 1mm zerkleinert und mit einem Brabender Knetter unter Zugabe von Prozesswasser (30%) bei rund 110°C erneut plastifiziert und nach Senkung des Prozesswasser mittels atmosphärischer Entgasung auf 20% mittels einer Plattenpresse zum Endprodukt in Form eines Films von 0.5mm Dicke geformt.

Der Verlauf des E-Moduls von SC77 E (SDP Verfahren) liegt bei etwas höheren Werten als bei SC77 (SCP Verfahren, Darstellung 1). Der Unterschied ist darin begründet, dass SC77 mit einem Brabender Knetter hergestellt wurde und das Vorprodukt von SC77 E mittels eines Extruders, wodurch eine bessere Homogenisierung des NSF erhalten werden konnte, also die molekulardisperse Verteilung der NS optimaler erhalten wird.

Überraschenderweise zeigen die Proben SC172 E und SC 173 E mit nur 2 bzw. 3% NS bereits einen E-Modul Verlauf, der deutlich oberhalb des E-Moduls von TPS (SC83) liegt, d.h. die Vorteile des Netzwerks werden bereits bei minimalen Anteilen von NS erhalten.

In Darstellung 3 sind die E-Modul Kurven für verschiedenen Stärke Netzwerke basierend auf hydroxypropylierter Stärke mit mittlerem DS als VS und einem Weichmachergehalt von 32% bei 10% NS hergestellt im TDP Verfahren aufgeführt, wobei ein Spektrum von verschiedenen NS-Typen untersucht wurde:

Nr.	NS	H2O	Tm
		[%]	[°C]
SC77 E	Short Chain Amylose, DPn = ca. 20	30	135
SC149 F	Long Chain Amylose, DPn = ca. 300	33	155
SC136 F	Long Chain Amylose, DPn = ca. 700	36	177
SC147 F	Tapioka Dextrin	28	115
WS118 F	Mais, Säure-Enzym hydrolysiert	35	150
WS115 F	Kartoffel, hydrolysiert-oxidiert	28	110
SC200 F	Kartoffel Dextrin	28	110
WS119 F	Mais, Säure hydrolysiert	34	145

Beim TDP Verfahren wurde die NS in Pulverform einer mittels eines Extruders plastifizierten VS (Split Feeding) zugeführt und mit dieser zu einem NSF mit molekulardisperser Verteilung der NS homogenisiert, wobei die Wassergehalte (H2O) und die maximalen Massentemperaturen Tm für die jeweilige NS angepasst wurden. Der Weichmachergehalt bei der Extrusion lag bei 20%. Das NSF wurde schliesslich über Runddüsen von 1mm Durchmesser als Strang extrudiert. Bei den höheren Massentemperaturen wurde der Strang stark expandiert, wodurch der Wassergehalt sehr schnell reduziert und der amorphe Zustand des NSF somit sofort eingefroren, das Zwischenprodukt also ohne Netzwerk erhalten wurde (IVP). Bei den Massentemperaturen von 115 und 110°C war die Expansion deutlich geringer und wurde der Wassergehalt entsprechend weniger reduziert (auf rund 24%). Die erhaltenen Stränge wurden dann im Luftstrom bei 20% RF auf einen Wassergehalt von ca. 10% getrocknet. Während der Trocknungszeit konnte bei SC147 F, WS118 F und bei SC200 F eine teilweise Netzwerkbildung stattfinden, sodass die entsprechenden Vorprodukte in Form von VVP erhalten wurden, allerdings war die Netzwerkbildung relativ gering, da die entsprechenden NS bei 24% Wassergehalt und 20% Weichmacher relativ langsam Netzwerke bilden. Die trockenen Stränge wurden auf eine Korngrösse von ca. 1mm zerkleinert und anschliessend in einem Brabender Kneiter zum Endprodukt weiterverarbeitet, wobei neben dem Prozesswasser noch zusätzlich Weichmacher zugegeben wurde, sodass der Weichmachergehalt auf 32% erhöht wurde. Nach der Verarbeitung zum Endprodukt lag der Wassergehalt im Bereich 20 – 25%, sodass die Netzwerkbildung schnell ablaufen konnte.

Wie die Darstellung 3 zeigt, konnten bei allen untersuchten NS ein deutlicher Effekt gegenüber TPS erhalten werden, wobei jedoch individuelle Unterschiede zwischen den verschiedenen NS bestehen, insbesondere bezüglich der Ausbildung eines Quasiplateaus und der E-Moduli bei 75 und 84% RF.

Darstellung 4 zeigt die E-Modul Kurven für Stärke Netzwerke mit jeweils 10% NS (Short Chain Amylose mit DPn = ca. 20) basierend auf verschiedenen VS (nicht modifiziert, mit Ausnahme der hydrolysierten Kartoffelstärke)) hergestellt im TCP Verfahren mittels Split Feeding, wobei die NS als Suspension in Wasser (jedoch nicht gelöst) bei 80°C der plastifizierten VS im Bräbender Knetter zugegeben wurde und bei rund 35% Wasser, bei Massentemperaturen um 115°C und einer Drehzahl von 180upm die molekulardisperse Mischung von VS und NS hergestellt wurde. Durch atmosphärische Entgasung war nach einer Knetzeit von rund 15min ein Endwassergehalt um 25% erreicht, wonach die NSF in einer Plattenpresse (95°C) zu einem Film geformt wurde. Die Darstellung 4 zeigt, dass die erhaltenen Stärke Netzwerke auf Basis von verschiedenen VS hergestellt werden können. Die E-Moduli der untersuchten VS ohne NS (d.h. die analoge TPS, nicht eingezeichnet) liegen durchwegs bei tieferen Werten, sie sind rund 2 – 8mal geringer. Ausserdem sind die TPS Proben bei RF > 40 – 50% klebrig, wobei die Klebrigkeit mit zunehmender RF zunimmt. Die entsprechenden Netzwerke sind am ganzen RF Bereich nicht klebrig, was in den eingestellten Stärke Netzwerken begründet ist.

In Darstellung 5 sind die Festigkeiten und in Darstellung 6 die Bruchdehnungen derselben Proben in Funktion der RF aufgeführt. Die Festigkeiten der analogen TPS liegen bei 2 – 3mal tieferen Werten, während die Bruchdehnungen der analogen vergleichbar oder etwas grösser sind.

In Darstellung 7 sind die E-Moduli von Proben basierend auf pregelatinisierter Kartoffelstärke (nicht modifiziert) enthaltend 0, 10 und 20% NS (Short Chain Amylose mit DPn = ca. 20), 0% Weichmacher und 34% Wasser nach der Herstellung in Funktion der Zeit (Lagerung bei Raumtemperatur bei konstantem Wassergehalt) wiedergegeben. Die Herstellung war vergleichbar mit den Proben der Darstellungen 4 – 6, wobei jedoch der Wassergehalt der Mischung nach Zugabe der NS Suspension bei 43% lag. Die TPS Probe WS140, welche analog den Proben WS141 und WS142 hergestellt wurde, zeigt in Funktion der Zeit anfänglich eine leichte Zunahme des E-Moduls, wonach der E-Modul konstant bleibt. Im Unterschied dazu nimmt der E-Modul von WS141 in den ersten

Stunden auf mehr als den doppelten anfänglichen Wert zu, wonach noch eine langsamere Zunahme des E-Moduls beobachtet werden kann. Dieses Anwachsen des E-Moduls reflektiert direkt die allmähliche Ausbildung des Stärke Netzwerks. Da WS 142 mit 20% NS einen höheren NS Gehalt aufweist, geschieht das Anwachsen des E-Moduls mit der Zeit einerseits schneller, andererseits werden auch deutlich höhere Werte erhalten. Nach ca. 24h ist das Netzwerk bei WS142 und WS142 praktisch vollständig ausgebildet. Wird im Verlaufe dieser 24h die Netzwerkbildung durch eine Reduktion des Wassergehalts unterdrückt (wobei die Glasumwandlungstemperatur auf Temperaturen oberhalb Raumtemperatur steigt), wird der erreichte Zustand eingefroren und werden Vorprodukte erhalten, wobei nach 24h ein vollständig vernetztes Vorprodukt vorliegt, davor teilweise vernetzte Vorprodukte, welche mit abnehmender Lagerungszeit einen abnehmenden Vernetzungsgrad aufweisen. Auch bei der Lagerungszeit 0h, d.h. nach dem Abkühlen der Proben in der Presse liegt bei beiden NS aufweisenden Proben bereits eine teilweise Vernetzung von rund 50% vor (die während dem Press- und Abkühlungsvorgang stattgefunden hat, bei höherer Temperatur findet die Vernetzung schneller statt, wobei jeweils 10°C oberhalb Raumtemperatur die Bildungsgeschwindigkeit des Netzwerks verdoppelt wird, 20° oberhalb vervierfacht wird et.). Um also die Proben WS141 und WS142 als vollständig inhibierte Vorprodukte zu erhalten ist eine rasche Abkühlung des NSF und eine rasche Reduktion des Wassergehalts notwendig, was beispielsweise durch Extrusion mit einer Massentemperatur $\gg 100^\circ\text{C}$ und Expansion geschehen kann.

In Darstellung 8 wird die Entwicklung der Netzwerke mit der Lagerungszeit anhand der entsprechenden E-Moduli für vergleichbare Proben veranschaulicht, wobei der Wassergehalt während der Lagerung auf 29% eingestellt wurde. Der Vergleich von Darstellung 7 mit Darstellung 8 zeigt, dass die E-Moduli der NS aufweisenden Proben beim tieferen Wassergehalt von 29% über einen deutlich längeren Zeitraum anwachsen, was darin begründet ist, dass die Bildungsgeschwindigkeit infolge des tieferen Wassergehalts deutlich reduziert ist. Während dem Pressvorgang hatte offenbar keine nennenswerte Netzwerkbildung stattgefunden, da die Proben WS143, WS144 und WS145 bei der Zeit 0h alle denselben E-Modul (den E-Modul von analoger TPS) aufweisen.

Das folgende Beispiel zeigt, dass bezüglich der mechanischen Eigenschaften Stärke Netzwerke ein erstaunliches Potential aufweisen: eine Probe in Form eines Films von 0.5mm Dicke, basierend auf einer hochamylosehaltigen (um 60 – 70% Amylose) pregelatinisierten Erbsenstärke als VS enthaltend 35% Short Chain Amylose mit einem

DPn von rund 20 als NS, die mittels des TCP Verfahrens (Split Feeding) auf einem Brabender Kneeter hergestellt wurde, wobei Massentemperaturen von rund 120°C erreicht wurden und der Grossteil des Prozesswassers von anfänglich 50% durch atmosphärische Entgasung entfernt worden war, wies bei der Formgebung in einer Plattenpresse noch einen Wassergehalt von rund 18% auf (neben Wasser wurden keine weiteren Weichmacher eingesetzt) und wurde zuerst in der Plattenpresse 1h bei 120°C, dann 24h bei 95°C getempert und schliesslich langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Dieser Film zeigte nach Quellung in Wasser bei Raumtemperatur eine Festigkeit von 4.7MPa, womit ein Wert erreicht wurde, der nahezu der Festigkeit eines gepressten Polyethylen Films (LDPE) entspricht. Dies ist umso erstaunlicher, als im Unterschied dazu TPS in Wasser typischerweise zerfällt und somit keinerlei Festigkeit mehr aufweist, oft sogar ist die Festigkeit von TPS bereits bei relativen Luftfeuchtigkeiten oberhalb 75 – 85% nicht mehr messbar.

Verfahren

Illustrationen zu den Verfahren sind in den Bildern 1 bis 7 wiedergegeben.

Messmethoden und Konditionierung

Zugversuch

Die Zugversuche wurden bei 22°C mit einer Instron 4502 Zugprüfmaschine bei einer Traversengeschwindigkeit von 50mm/min an normierten Zugproben nach DIN 53504 S3, welche aus Filmen von rund 0.5mm Dicke ausgestanzt wurden, bestimmt. Die Messresultate sind als Mittelwerte von jeweils mindestens 5 Einzelmessungen zu verstehen. Die Wassergehalte der bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten konditionierten Zugproben waren während der Dauer der Zugversuche innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Die Spannung σ wurde als F/A erhalten, wobei F die Kraft und A der Probenquerschnitt bei $\varepsilon = 0$ war. Die Dehnung im Zugversuch in % wurde als $\varepsilon = 100(l_1 - l_0)/l_0$ erhalten, wobei l_0 die dehbare Länge der Probe zwischen den Klemmen bei Beginn des Zugversuchs war und l_1 die Länge der gedehnten Probe. Der E-Modul wurde als $E = \sigma/\varepsilon$ erhalten.

Konditionierung

Die Konditionierung der Proben für die mechanischen Analysen bei verschiedenen RF wurde in Exsikkatoren während 7 Tagen über gesättigten Salzlösungen durchgeführt. Die Exsikkatoren waren mit Ventilatoren ausgestattet, wodurch die Sorptionszeiten bis zum Gleichgewicht (7 Tage) im Vergleich mit Lagerung in ruhender Atmosphäre deutlich verkürzt werden konnten.

Symbole und Abkürzungen

RF	[%]	relative Luftfeuchtigkeit: $0\% < RF < 100\%$
RT	[°C]	Raumtemperatur (22°C)
Tg	[°C]	Glasumwandlungstemperatur
WM	[%]	Weichmachergehalt (exklusiv Wasser) bezogen auf Stärke und Weichmacher, dsb
W	[%]	Wassergehalt, bezogen auf Stärke, Weichmacher und Wasser
dsb	[-]	dry solid base, bezogen auf das Trockengewicht
E	[MPa]	E-Modul (Young's Modulus)
σ_m	[MPa]	maximale Festigkeit im Zugversuch (Bruchfestigkeit)
$\sigma_{10\%}$	[MPa]	Zugspannung im Zugversuch bei $\epsilon = 10\%$
ϵ_b	[%]	Bruchdehnung im Zugversuch
DP	[-]	Polymerisationsgrad
DPn	[-]	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
DPw	[-]	Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades
Qb	[-]	Verzweigungsgrad von Makromolekülen (Anzahl der verzweigten Monomereinheiten / Anzahl der Monomereinheiten)
CL	[-]	Kettenlänge (Anzahl Monomereinheiten)
CLn	[-]	Zahlenmittel der Kettenlänge; lineare, d.h. unverzweigte Kettensegmente
CLn,na	[-]	Zahlenmittel der netzwerkaktiven Kettenlänge; Kettensegmente, die kristallisieren und an Netzwerken teilnehmen können, d.h. unverzweigte und nicht substituierte und nicht sterisch gehinderte Kettensegmente
CLw	[-]	Gewichtsmittel der Kettenlänge
DS	[-]	Substitutionsgrad: $0 < DS < 3.0$
DE	[-]	Dextroseequivalent: $0 < DE < 100$
VS		Vorliegende Stärke
NS		Netzwerkfähige Stärke
WM		Weichmacher, kann ein einzelner Weichmacher oder eine Mischung von verschiedenen Weichmachern sein
SCA		Short Chain Amylose (NS oder Anteil der NS) mit DPn im Bereich von 10 – 100; SCA kann alleine keine Stärke Netzwerke bilden, nur in Kombination mit anderen

- Stärken von höherem Polymerisationsgrad, Netzwerke bestehend aus solchen Mischungen können bei niederen Weichmachergehalten und tiefen Temperaturen noch gebildet werden
- LCA Long Chain Amylose (NS oder Anteil der NS) mit $DP_n > 100$, kann LCA1 und/oder LCA2 aufweisen
- LCA1 LCA mit DP_n im Bereich von 100 – 300 auf; LCA1 kann sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen Stärken Netzwerke bilden, Mischungen von LCA1 und VS können bei mittleren Weichmachergehalten und mittleren Temperaturen Netzwerke bilden
- LCA2 LCA mit $DP_n > 300$ auf; LCA2 kann sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen Stärken Netzwerke bilden. Mischungen von LCA2 und VS können bei hohen Weichmachergehalten und hohen Temperaturen Netzwerke bilden
- NSF Netzwerkfähiges Stärke Fluid; Schmelze oder Lösung enthaltend eine Stärke oder eine Stärke Mischung sowie Weichmacher; kann unter geeigneten Bedingungen nachfolgend als Stärke Netzwerk erhalten werden. Ein NSF weist mindestens eine VS, sowie mindestens eine NS auf
- VP Aus NSF erhaltenes Vorprodukt; wird aus einem netzwerkfähigen Stärke Fluid erhalten, stellt ein Zwischenprodukt im DP Verfahren dar
- VVP Aus NSF erhaltenes vernetztes Vorprodukt; weist ein mindestens teilweise ausgebildetes Stärke Netzwerk auf
- IVP Aus NSF erhaltenes inhibiertes Vorprodukt; weist kein oder nur ein geringfügig ausgebildetes Netzwerk auf, die Bildung eines Netzwerks wird durch Verfahrensmassnahmen unterdrückt. Ein IVP ist vorwiegend bis vollständig amorph
- KVP Aus NSF erhaltenes Keime enthaltendes Vorprodukt, weist ein geringfügig ausgebildetes Netzwerk auf, dessen Netzwerkelemente als Keime bei der Verarbeitung des KVP zur Herstellung von Stärke Netzwerken wirken
- SCP Split Continuous Process: VS und NS werden separat aufbereitet, zu einem NSF gemischt und das NSF direkt zum Endprodukt verarbeitet
- TCP Together Continuous Process: VS und NS werden zusammen zu einem NSF aufbereitet und das NSF direkt zum Endprodukt verarbeitet
- SDP Split Discontinuous Process: VS und NS werden separat aufbereitet, zu einem NSF gemischt und das NSF zu einem VP verarbeitet
- TDP Together Continuous Process: VS und NS werden zusammen aufbereitet, zu einem NSF gemischt und dies direkt zum Endprodukt verarbeitet

Legende

- 1) Mischbehälter mit NS, Wasser und allenfalls WM
- 2) Flüssigkeitspumpe
- 3) Heizstrecke
- 4) Kühlstrecke
- 5) Rückschlagventil
- 6) Einstellbares Überdruckventil
- 7) Extruder
- 8) Feststoffdosiergerät für VS
- 9) Flüssigdosiereinrichtung für WM und/oder Wasser
- 10) Flüssigdosiereinrichtung mit gelöstes NS
- 11) Entgasungseinrichtung
- 12) Granulationseinrichtung
- 13) Vorprodukt (Granulat)
- 14) Feststoffdosierer für Mischung VS und NS
- 15) Feststoffdosierer für Vorprodukt
- 16) Feststoffdosierer für WM und/oder Wasser
- 17) Verarbeitungsextruder
- 18) Formwerkzeug
- 19) Film
- 20) Feststoffdosierer für NS

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, dadurch gekennzeichnet, dass das Stärke Netzwerk aus einem netzwerkfähigen Stärke Fluid (NSF) enthaltend vorliegende Stärke (VS) und netzwerkfähige Stärke (NS) in einem DP Verfahren (Discontinuous Process) in zwei Verfahrensschritten über ein Vorprodukt hergestellt wird oder in einem TP Verfahren (Together Process) in einem Verfahrensschritt hergestellt wird und vorzugsweise das Stärke Netzwerk des Endproduktes mindestens teilweise durch Heterokristallisation gebildet wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stärke Netzwerk im TDP Verfahren (Together Discontinuous Process) oder im SDP Verfahren (Split Discontinuous Process) hergestellt wird und dabei in einer ersten Verfahrenszone aus einem ersten netzwerkfähigen Stärke Fluid (NSF1) ein Vorprodukt erhalten wird, woraus in einer zweiten Verfahrenszone aus diesem Vorprodukt ein zweites netzwerkfähiges Stärke Fluid (NSF2) und daraus schliesslich ein Stärke Netzwerk im Endprodukt erhalten wird, wobei im TDP Verfahren VS und NS zusammen aufbereitet werden, insbesondere VS und NS zusammen dem Verfahren zugeführt und aufbereitet werden (Together Feeding) oder separat dem Verfahren zugeführt werden (Split Feeding), wobei vorzugsweise die NS zu der mindestens teilweise plastifizierte VS zugeführt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stärke Netzwerk im Endprodukt im TCP Verfahren (Together Continuous Process) hergestellt wird, wobei VS und NS zusammen aufbereitet werden, insbesondere VS und NS zusammen dem Verfahren zugeführt und aufbereitet werden (Together Feeding) oder separat dem Verfahren zugeführt werden (Split Feeding), wobei vorzugsweise die NS zu der mindestens teilweise plastifizierte VS zugeführt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt aus einem NSF1 erhalten wird und ein mindestens teilweise ausgebildetes Stärke Netzwerk (VVP) aufweist, welches in einer zweiten

Verfahrenszone mindestens teilweise wieder aufgelöst und anschliessend neu gebildet wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt aus einem NSF1 erhalten wird und ein höchstens teilweise ausgebildetes Stärke Netzwerk aufweist, insbesondere

a) in dem Vorprodukt die Netzwerkbildung nahezu vollständig unterdrückt wird, somit das Vorprodukt in vorwiegend bis vollständig amorphem Zustand als inhibiertes Vorprodukt (IVP) erhalten wird; oder

b) das Vorprodukt ein teilweise ausgebildetes Stärke Netzwerk aufweist, dessen geordnete Bereiche bzw. Netzwerkelemente bei der Weiterverarbeitung des Vorprodukts als Keime für die Bildung des resultierenden Stärke Netzwerks genutzt werden (Keime enthaltendes Vorprodukt, KVP),

6. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Endprodukt eine NS aufweist, welche im NSF1 oder im NSF1 und/oder NSF2 in einem vorwiegend bis vollständig amorphen Zustand vorliegt, d.h. in der Mischung mit anderen Stärke Makromolekülen vorwiegend, vorzugsweise vollständig molekulardispers vorliegt.

7. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt und das Endprodukt eine Stärke mit einer netzwerkaktiven Kettenlänge $CL_{n,na}$ im Bereich 7 – 300, vorzugsweise 10 – 100, noch bevorzugter 14 – 50, insbesondere 16 – 30, am bevorzugtesten 18 – 28 aufweist und/oder das Vorprodukt und/oder das Endprodukt eine VS und eine NS aufweist, wobei der Anteil von NS bezogen auf NS und VS in Gew. % dsb im Bereich 1 - 90, vorzugsweise 2 - 50, noch bevorzugter 3 - 30, am bevorzugtesten 3 - 15 liegt und gegebenenfalls das Endprodukt eine weitere Stärke mit einem Verzweigungsgrad $Q_b > 0.01$, vorzugsweise > 0.05 , noch bevorzugter > 0.10 , am bevorzugtesten > 0.15 aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt und das Endprodukt

a) einen Amylosegehalt in Gew. % dsb im Bereich von 1 - 70, vorzugsweise 2 - 50, noch bevorzugter 3 - 40, am bevorzugtesten 3 - 30 aufweist; und

b) die Amylose SCA, LCA oder eine Mischung von SCA und LCA ist, wobei der Anteil von SCA in Gew. % dsb bezogen auf Amylopektin und SCA im Bereich von 1 – 35, vorzugsweise 2 - 25, insbesondere 3 - 20, am bevorzugtesten 4 – 14 liegt; und/oder der Anteil von LCA in Gew. % dsb bezogen auf Amylopektin und LCA im Bereich von 1 – 70, vorzugsweise 2 - 50, insbesondere 3 - 40 noch bevorzugter 4 - 35 , am bevorzugtesten 5 – 30 liegt.

9. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) die SCA einen Polymerisationsgrad DP_n im Bereich 5 - 70, vorzugsweise 6 - 50, insbesondere 7 - 30, noch bevorzugter 8 - 28, am bevorzugtesten 9 - 27 aufweist; und
- b) die LCA einen Polymerisationsgrad DP_n im Bereich 100 - 3'000, vorzugsweise 100 – 1'000, noch bevorzugter 100 - 500, am bevorzugtesten 100 - 300 aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt und das Endprodukt mindestens eines der Elemente der folgenden Gruppe aufweist: Dextrine, Maltodextrine lineare Dextrine, Amylodextrine, Nägeli Dextrine, mindestens teilweise entzweigte und/oder hydrolysierte Stärken, Dextrine, oder Maltodextrine; und insbesondere die mindestens teilweise entzweigten und/oder hydrolysierten Stärken, Dextrine oder Maltodextrine während der Herstellung des Vorproduktes entstanden sind; und das Vorprodukt und das Endprodukt gegebenenfalls mindestens einen Zusatz aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) der Wassergehalt des NSF1 und/oder des NSF2 vor einer gegebenenfalls durchgeführten Entfernung von Prozesswasser bezogen auf die trockene Stärke und Wasser in Gew.% im Bereich von 15 - 70, vorzugsweise von 20 - 60, noch bevorzugter von 25 - 50, am bevorzugtesten von 30 – 45 liegt; und
- b) der Weichmachergehalt von anderen Weichmachern als Wasser des NSF1 und/oder des NSF2 bezogen auf die trockene Stärke und Weichmacher in Gew.% im Bereich von 0 - 70, vorzugsweise von 0 - 55, noch bevorzugter von 0 - 45, am bevorzugtesten von 0 – 40 liegt; und

c) der Wassergehalt des NSF1 und/oder NSF2 nach der gegebenenfalls durchgeführten Entfernung von Prozesswasser bezogen auf die Stärke und Wasser in Gew.% bei 0 - 35, vorzugsweise 0 - 25, noch bevorzugter 0 - 20, am bevorzugtesten 0 – 15 liegt; und

d) die maximale Massentemperatur in °C während der Aufbereitung des NSF1 und/oder NSF2 im Bereich von 70 – 220, vorzugsweise von 75 – 180, noch bevorzugter von 80 – 160, am bevorzugtesten von 85 – 155 liegt.

12. Verfahren zur Herstellung von Stärke Netzwerken, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Endprodukt einer Wärmebehandlung unterzogen wird, wobei die Temperatur der Wärmebehandlung in °C im Bereich 0 – 160, vorzugsweise 20 – 140, noch bevorzugter 40 – 120, am bevorzugtesten 60 – 110 liegt und die Zeit der Wärmebehandlung im Bereich von Minuten bis Tagen liegt, wobei die Wärmebehandlung bei konstantem Wassergehalt des Stärke Netzwerks stattfinden kann oder während der Wärmebehandlung der Wassergehalt einen zeitlichen Verlauf aufweist.

13. Stärke Netzwerk, dadurch gekennzeichnet, dass es nach einem Verfahren der vorangehenden Ansprüche hergestellt worden ist und insbesondere

a) im Vergleich mit analoger TPS mindestens bei einer relativen Luftfeuchtigkeit $RF > 70\%$ einen um einen Faktor von > 2 , vorzugsweise > 3 , noch bevorzugter > 4 , am bevorzugtesten > 5 höheren E-Modul aufweist; und/oder

b) im gesamten Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit nicht klebrig ist; und/oder

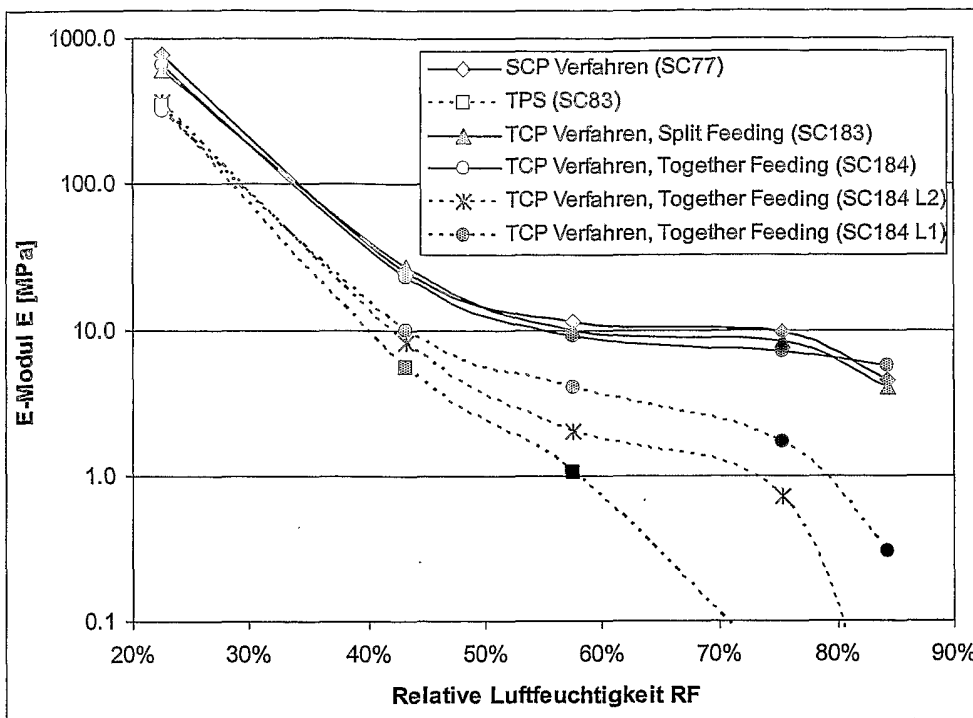
c) in Wasser praktisch vollständig unlöslich ist; und/oder

d) nach Quellung in Wasser bei Raumtemperatur eine Festigkeit in MPa im Bereich 0.5 – 5, vorzugsweise 1 – 5, noch bevorzugter 2 – 5, am bevorzugtesten 3 – 5 aufweist; und/oder

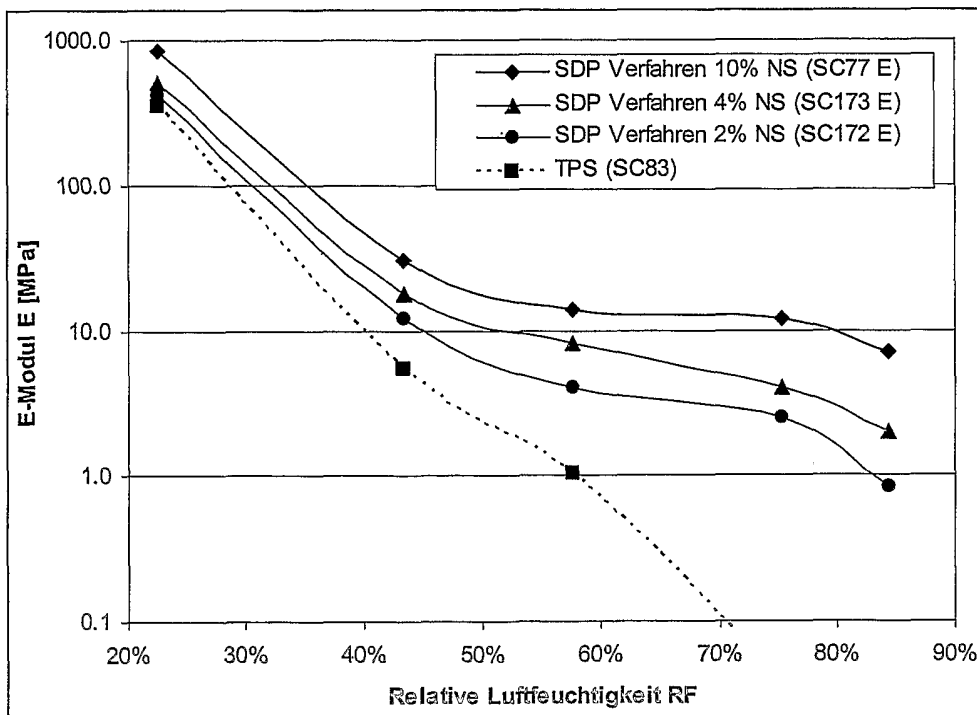
e) transparent ist.

14. Vorprodukt, vorzugsweise hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt eine NS und eine VS aufweist und für die Herstellung von Stärke Netzwerken verwendet wird, die mindestens teilweise durch Heterokristallisation gebildet werden und insbesondere das Vorprodukt in einer lager- und transportfähigen Form vorliegt, beispielsweise als Film, Folie, Pulver, sprühgetrocknetes Pulver, gefriergetrocknetes Pulver, Granulat, Pellets und dergleichen und vorzugsweise das Vorprodukt einen Weichmachergehalt von $< 30\%$ aufweist.

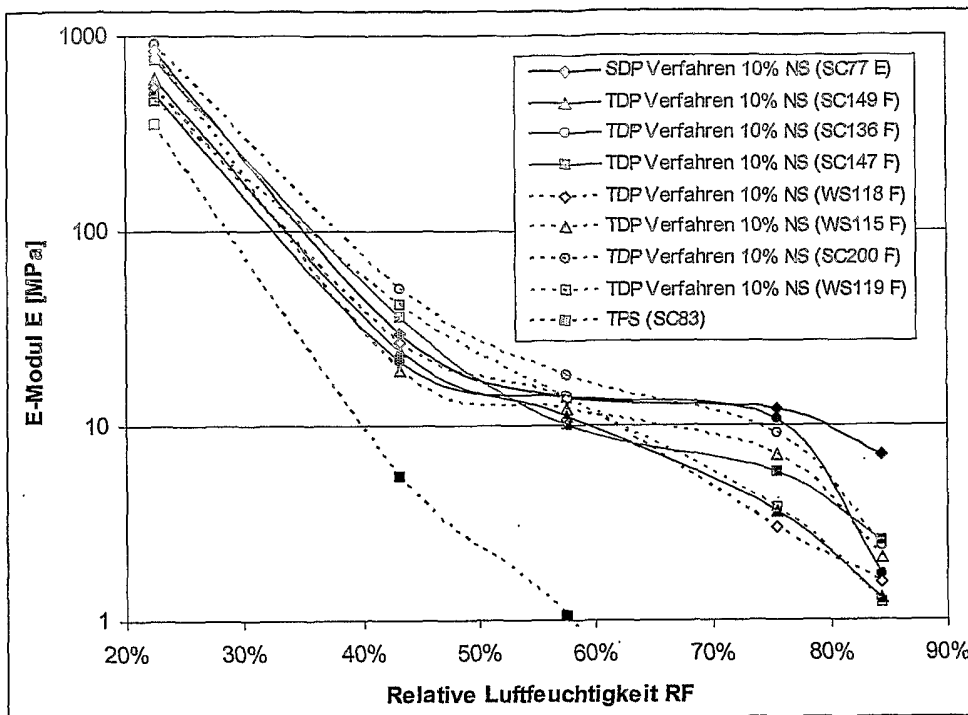
15. Vorprodukt nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt für die Herstellung von folgenden Produkten basierend auf Stärke Netzwerken verwendet wird: Weichkapsel, insbesondere hergestellt im rotary-die oder Accogel Verfahren; Hartkapsel, insbesondere hergestellt im Spritzguss oder Tauchverfahren; gummielastischer Konfekt, insbesondere hergestellt im Spritzgussverfahren oder im Mogul Verfahren; Lebensmittel enthaltend mindestens eine Phase bestehend aus einem Stärke Netzwerk wie bsw. Teigwaren; Lebensmittel mit reduziertem glyzemischem Index und/oder mit erhöhtem prebiotischem Anteil; Verpackung, insbesondere Verpackung und Barriere für volatile Stoffe wie Riechstoffe und Aromen, wie beispielsweise in Wasser zerfallende Sachets für Parfüms oder Kapseln enthaltend Aromen, Riechstoffe, Badezusätze, Chemikalien und dergleichen; Folie; Film, insbesondere als essbarer Film; Filament; Makro- oder Mikro-Faser, insbesondere als im Gel-Spinnverfahren hergestellte orientierte Faser; Schaum; Granulat; Pulver; Mikropartikel; Formteil; Spritzgussteil; Stranggussteil; Profildussteil; Tiefziehteil; Thermoformteil; und/oder das Vorprodukt im Lebensmittel-, Galenik-, Kosmetik-, Health Care-, Verpackungs- oder Agrarbereich, bsw. als Watte-Stäbchen, Polystyrolschaum-Ersatz, Folie, biorientierte Folie, Verbundfolienkomponente, Membransystem für die Nano,- Mikro- oder Makroenkapsulation, Papier-Laminat, Ersatz von Zellstoff, Einmal-Gebrauchskleidung, Geschirr und Besteck, Food-Tray, Trinkhalm, Becher, Lebensmittelverpackung, geschäumter wärmedämmender Lebensmittelbehälter, Kau-Knochen für den Hund, Einkaufs-Tragtasche, Kehricht- und Kompostsack, Mulch-Folie, Pflanzentopf, Golf-Tip, Kinderspielzeug und dergleichen verwendet wird.



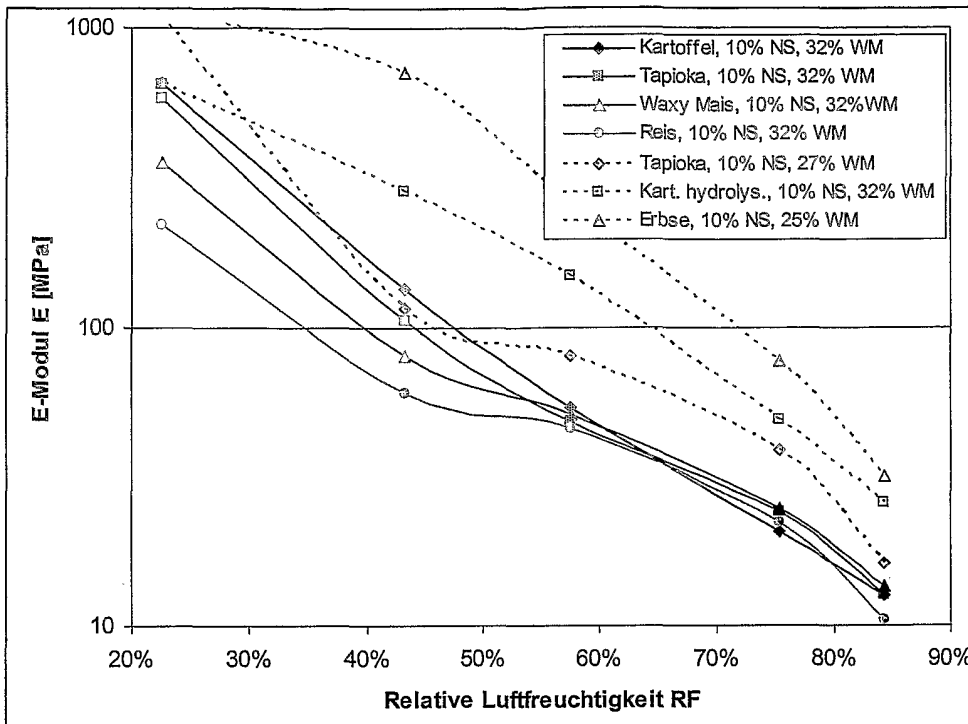
Darstellung 1



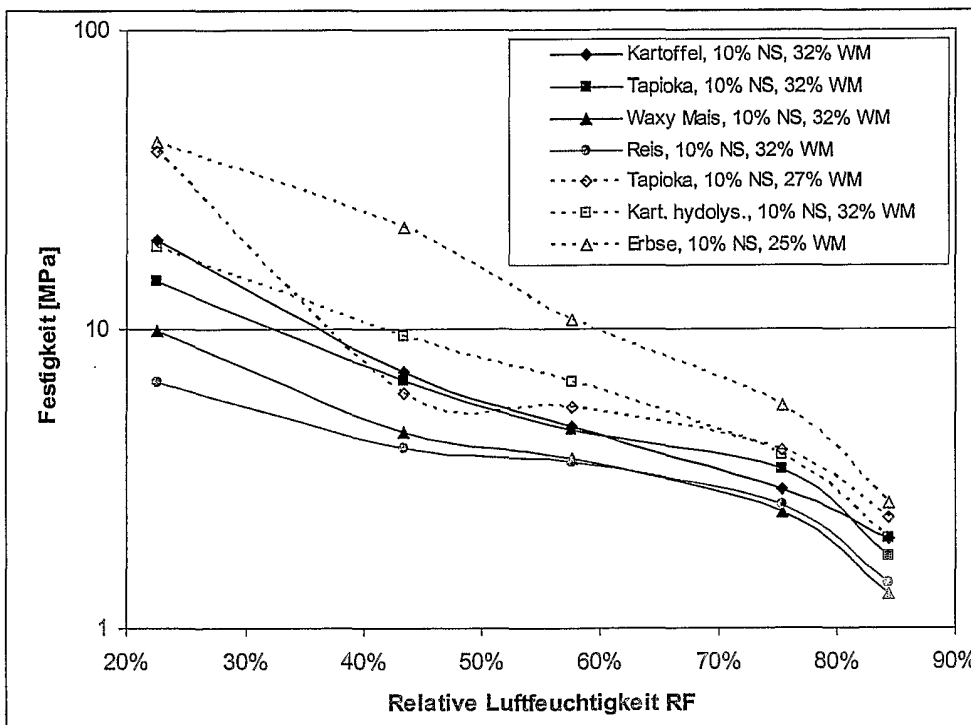
Darstellung 2



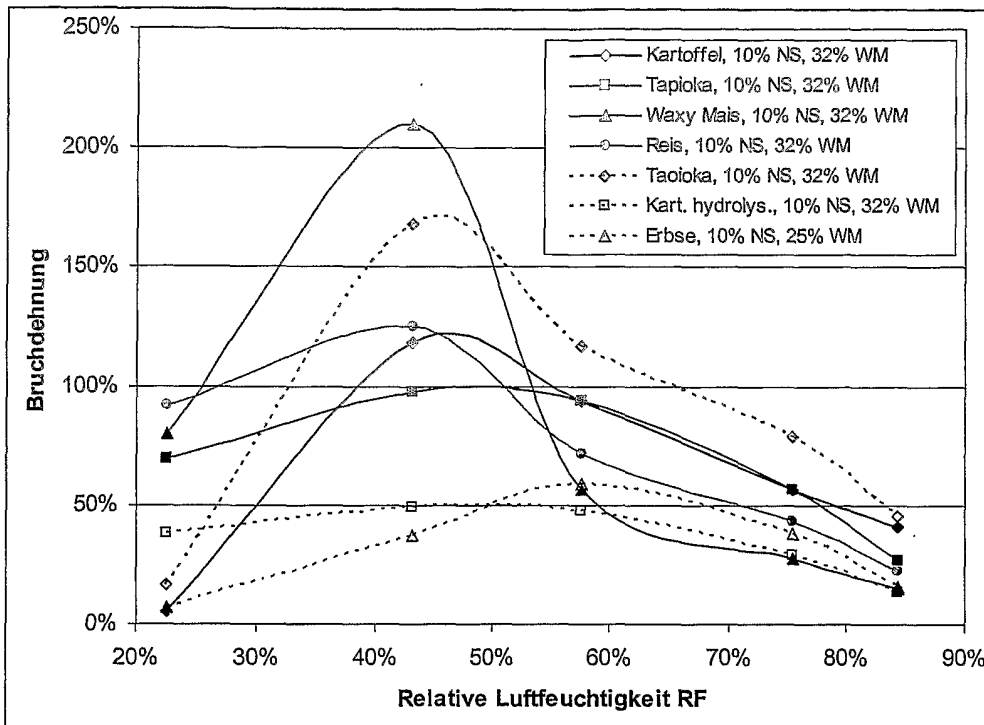
Darstellung 3



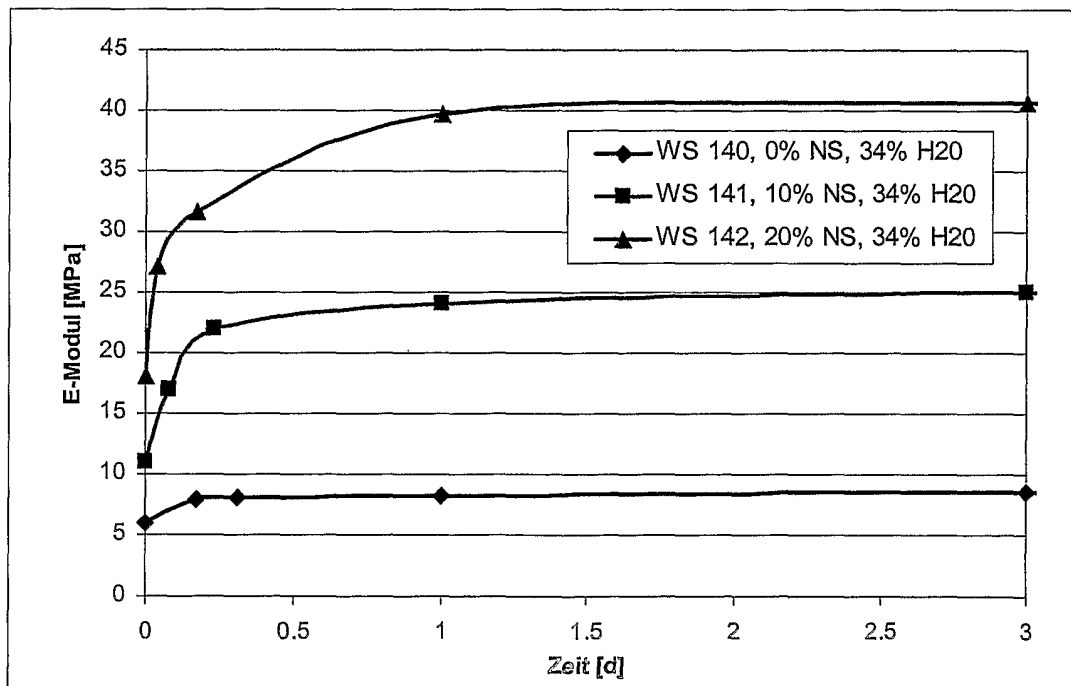
Darstellung 4



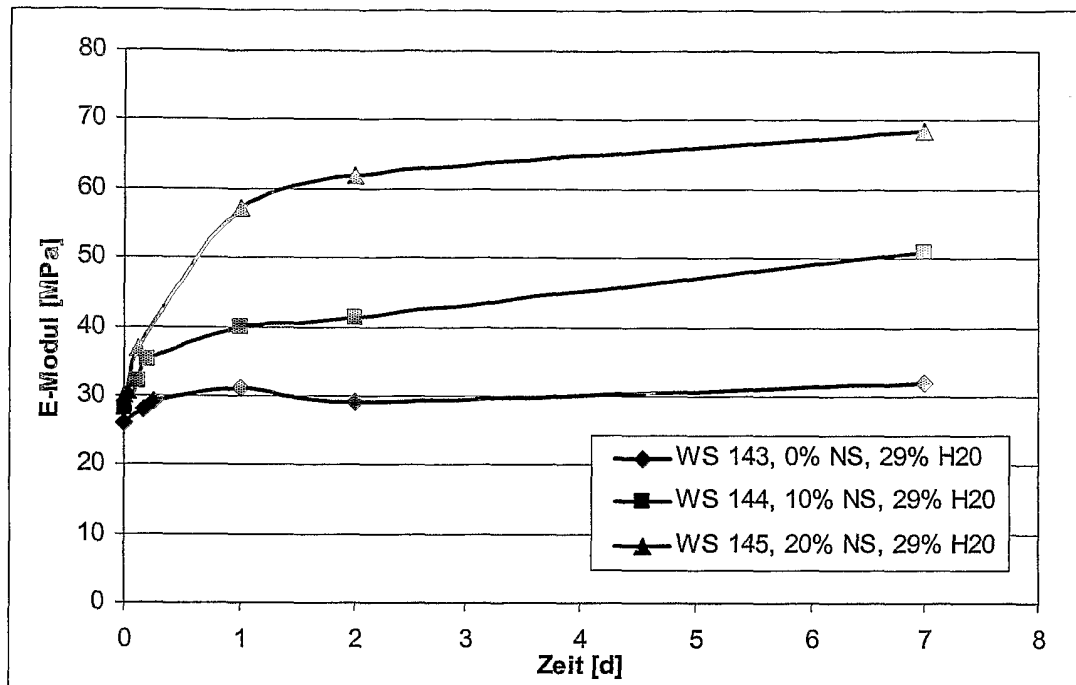
Darstellung 5



Darstellung 6



Darstellung 7



Darstellung 8

Bild 2: Beispiel einer Verfahrenskomponente zur Herstellung einer NS Lösung, deren Stabilisierung und Kühlung bzw. Unterkühlung

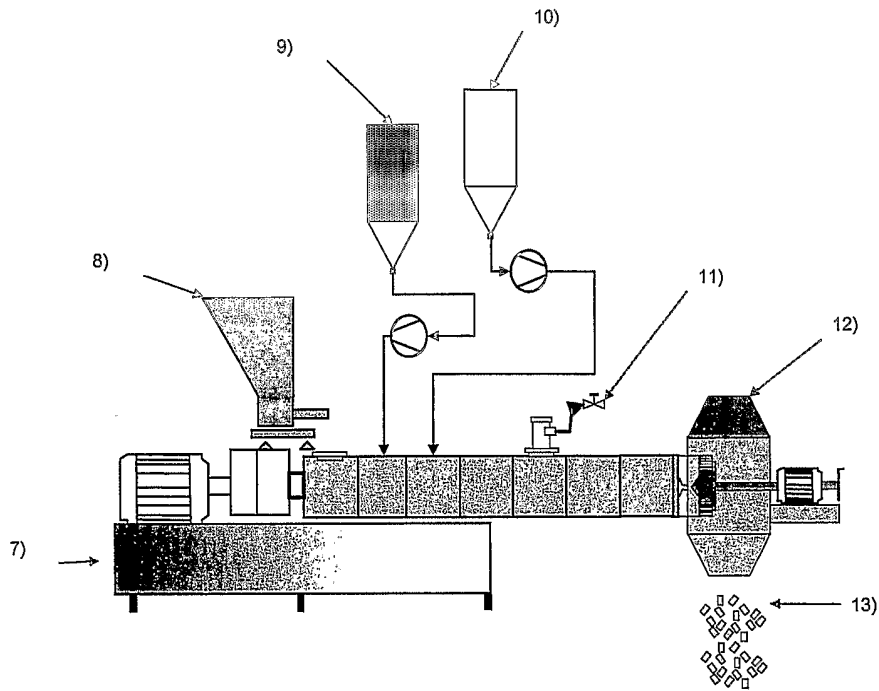


Bild 3: Beispiel zur Herstellung eines Vorproduktes mit separater Aufbereitung der NS (SDP Verfahren)

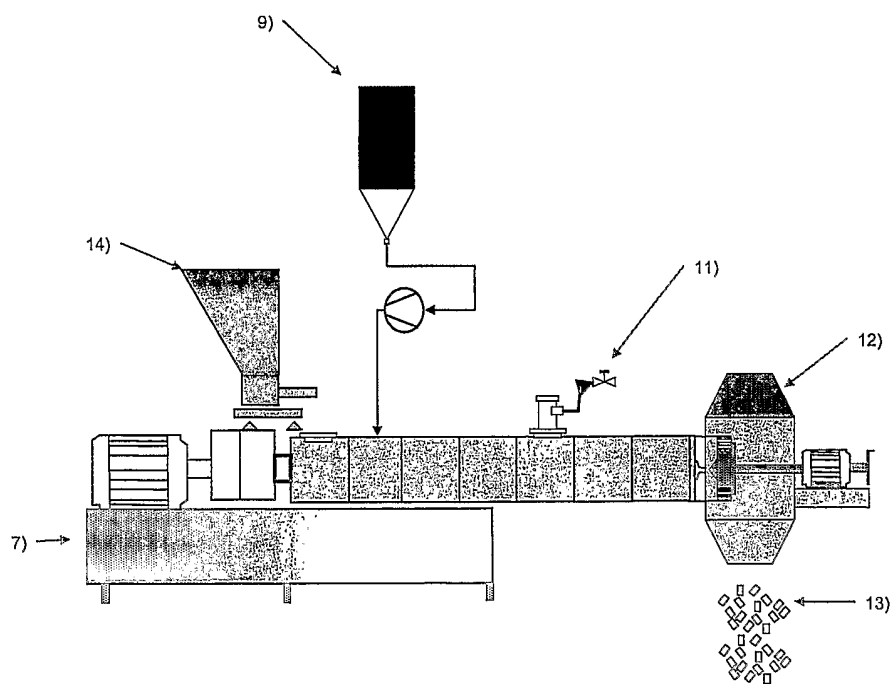


Bild 4: Beispiel für die Herstellung eines Vorproduktes mit gemeinsamer Aufbereitung von NS und VS (TDP Verfahren, Together Feeding)

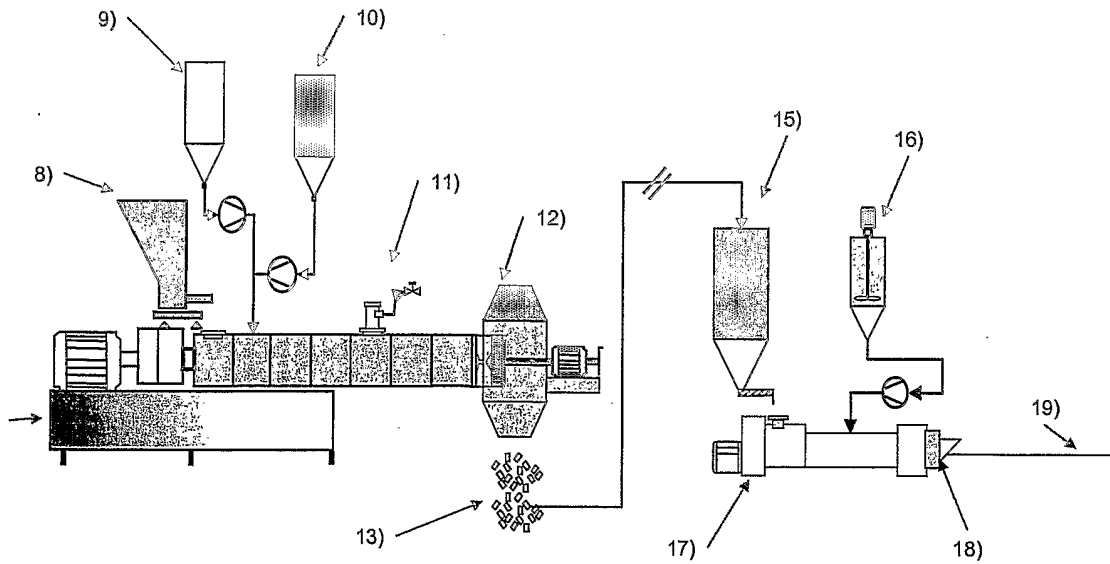


Bild 5: Beispiel für die Herstellung eines Vorproduktes mit separater Aufbereitung von NS (SDP) und anschließender Weiterverarbeitung des Vorproduktes zu einem Film

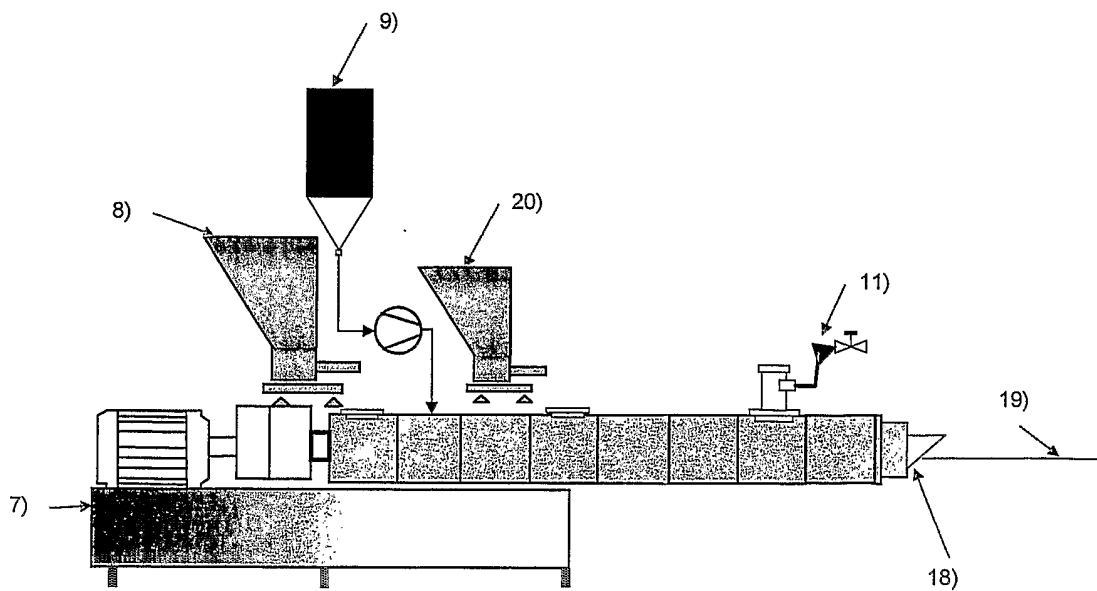


Bild 6: Beispiel für die Herstellung eines Stärke Netzwerkes in Form eines Films mittels des TCP Verfahren (Split Feeding)

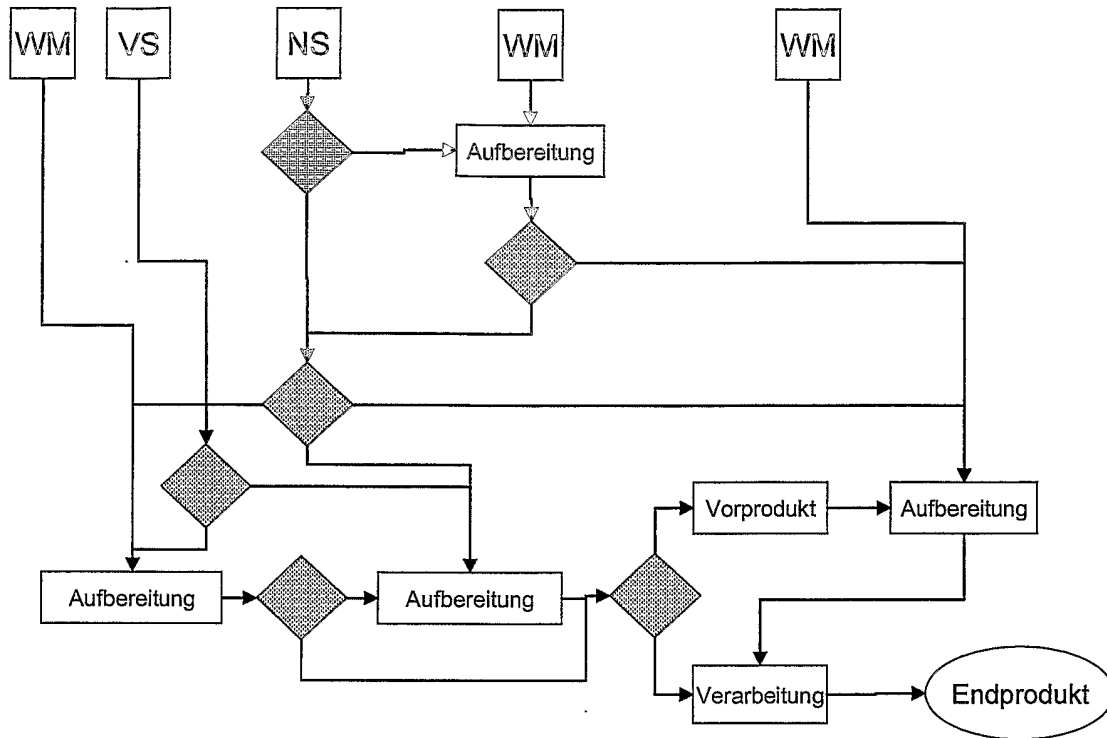


Bild 7: Verfahrensflussdiagramm zu den verschiedenen Verfahren zur Erzeugung von Stärke Netzwerken in einem Endprodukt (in diesem Bild gilt: WM = Weichmacher und/oder Wasser; Aufbereitung = Verfahrensschritt, der den physikalischen und/oder chemischen Zustand der Stoffe verändert (mischen, auflösen, plastifizieren, etc.); Verarbeitung = Verfahrensschritt, der zu einer Formgebung führt (Druckaufbau und Formung))

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

DECLARATION OF NON-ESTABLISHMENT OF INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 17(2)(a), Rules 13ter.1(c) and 39)

Applicant's or agent's file reference IN 007-P/WO	IMPORTANT DECLARATION	Date of mailing (day/month/year) 01/07/2004
International application No. PCT/CH2004/000190	International filing date (day/month/year) 26/03/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 28/03/2003
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08B31/00B, C08L3/02, C08L3/02+B		
Applicant INNOGEL AG		

This International Searching Authority hereby declares, according to Article 17(2)(a), that **no international search report will be established** on the international application for the reasons indicated below.

1. The subject matter of the international application relates to:
 - a. scientific theories.
 - b. mathematical theories.
 - c. plant varieties.
 - d. animal varieties.
 - e. essentially biological processes for the production of plants and animals, other than microbiological processes and the products of such processes.
 - f. schemes, rules or methods of doing business.
 - g. schemes, rules or methods of performing purely mental acts.
 - h. schemes, rules or methods of playing games.
 - i. methods for treatment of the human body by surgery or therapy.
 - j. methods for treatment of the animal body by surgery or therapy.
 - k. diagnostic methods practised on the human or animal body.
 - l. mere presentations of information.
 - m. computer programs for which this International Searching Authority is not equipped to search prior art.
2. The failure of the following parts of the international application to comply with prescribed requirements prevents a meaningful search from being carried out:

the description
 the claims
 the drawings
3. The failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions prevents a meaningful search from being carried out:

the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
 the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.
4. Further comments:

Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.
---	---

The Searching Authority is of the opinion that the present international application so fails to meet the PCT Regulations that it is impossible to carry out a meaningful search of the prior art on the basis of all the claims (PCT Article 17(2)).

1. Method claims 1-12 are so broad and are supported by such a limited disclosure covering but a portion of the scope of the claims that they do not afford a reasonable basis for a search (PCT Articles 5 and 6).

The description indicates that features such as the type and proportion of network-capable starch, the specific combination of network-capable starch and base starch and the conditions of processing such as the softener content, the water content, the temperature and the shear rate, the cooling conditions (cooling time) and the heat treatment are of considerable importance for network density (see page 17, lines 16-24), but this has been neither claimed nor illustrated with examples. Thus, the examples (see page 20, line 13 to page 27, line 13) are not fully informative as to the process features necessary for producing starch networks. Representations 1 and 2 lack any indication of process temperature, water content, shear rate or the type of network-capable starch, while representation 3 gives no indication of shear rate. Representations 1 –4 do not contain information on cooling conditions.

Furthermore, there is no example that would make possible a search on the basis of the narrower, disclosed invention.

It is thus impossible to conduct a search of the method both in terms of claims 1-12 and based on the description.

2. The applicant defines the products claimed in claims 13-15 by parameters. This makes it impossible to carry out a reasonable comparison with the prior art (PCT Article 6).

The claimed products are defined by the method used to produce them according to claims 1-12. As this method has not been adequately defined, no search can be based thereon.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

PCT

ERKLÄRUNG ÜBER DIE NICHTERSTELLUNG EINES INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS

(Artikel 17 (2) a) und Regeln 13ter. 1 c) und 39 PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts IN 007 - P/WO	WICHTIGE ERKLÄRUNG	Absenddatum (Tag/Monat/Jahr) 01/07/2004
Internationales Aktenzeichen PCT/CH2004/000190	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/03/2004	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2003
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC C08B31/00B, C08L3/02, C08L3/02+B		
Anmelder INNOGEL AG		

Die Internationale Recherchenbehörde erklärt gemäß Artikel 17(2)a), daß für die internationale Anmeldung aus den nachstehend aufgeführten Gründen **kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird.**

1. Der Gegenstand der internationalen Anmeldung betrifft folgende Gebiete:
- a) wissenschaftliche Theorien.
 - b) mathematische Theorien.
 - c) Pflanzensorten.
 - d) Tierarten.
 - e) im wesentlichen biologische Verfahren zur Züchtung von Pflanzen und Tieren mit Ausnahme mikrobiologischer Verfahren und der mit Hilfe dieser Verfahren gewonnenen Erzeugnisse.
 - f) Pläne, Regeln und Verfahren für eine geschäftliche Tätigkeit.
 - g) Pläne, Regeln und Verfahren für rein gedankliche Tätigkeiten.
 - h) Pläne, Regeln und Verfahren für Spiele.
 - i) Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des menschlichen Körpers.
 - j) Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des tierischen Körpers.
 - k) Diagnostizierverfahren zur Anwendung am menschlichen oder tierischen Körper.
 - l) bloße Wiedergabe von Informationen.
 - m) Programme von Datenverarbeitungsanlagen, in bezug auf die die Internationale Recherchenbehörde nicht für die Durchführung einer Recherche über den Stand der Technik ausgerüstet ist.
2. Die folgenden Teile der internationalen Anmeldung entsprechen nicht den vorgeschriebenen Anforderungen, so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann:
- die Beschreibung die Ansprüche die Zeichnungen
3. Das Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen entspricht nicht dem in Anhang C zu den Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard, so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann.
- Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
 - Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
4. Die zum Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen gehörenden Tabellen entsprechen nicht den in Anhang C-bis zu den Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen technischen Anforderungen, so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann.
- Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht.
 - Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem technischen Anforderungen.
5. Weitere Bemerkungen:

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

Laura Fernández Gómez

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 203

Die Recherchebehörde ist der Auffassung, dass die vorliegende internationale Anmeldung den Vorschriften des PCT so wenig entspricht, dass es nicht möglich ist, auf der Grundlage aller Ansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen (Artikel 17(2) PCT).

1. Die Verfahrensansprüche 1-12 sind so breit abgefasst und werden nur von einer begrenzten Offenbarung gestützt, die lediglich einen kleinen Teil des Anspruchsumfangs abdeckt, dass sie keine sinnvolle Basis für eine Recherche bieten (Artikel 5 und 6 PCT).

Die Beschreibung gibt zwar an, dass Merkmale wie die Art und der Anteil der netzwerkfähigen Stärke, die spezifische Kombination von netzwerkfähiger Stärke und vorliegender Stärke, die Verarbeitungsbedingungen wie der Weichmachergehalt, der Wassergehalt, die Temperatur und die Schergeschwindigkeit, die Abkühlungsbedingungen (Abkühlzeit) und die Wärmebehandlung von wesentlicher Bedeutung für die Netzwerkdichte sind (s. Seite 17, Zeile 16-24), dies wird jedoch weder beansprucht, noch mittels Beispielen veranschaulicht. Die Darstellungen (s. Seite 20, Zeile 13 - Seite 27, Zeile 13) geben nämlich keine vollständige Information über die zum Erhalt von Stärkenetzwerken notwendigen Merkmale. In den Darstellungen 1 und 2 fehlt die Angabe über die Verfahrenstemperatur, den Wassergehalt, die Schergeschwindigkeit und die Art der netzwerkfähigen Stärke, wobei in der Darstellung 3 keine Angabe über die Schergeschwindigkeit zu finden ist. Die Darstellungen 1-4 enthalten keine Hinweise auf die Abkühlungsbedingungen.

Es gibt weiterhin auch kein Beispiel, das eine Recherche auf der Grundlage der engeren, offenbarten Erfindung ermöglichen würde.

Somit ist es nicht möglich, eine Recherche des Verfahrens, sowohl anhand der Ansprüche 1-12 wie auf Basis der Beschreibung, durchzuführen.

2. Der Anmelder definiert die in den Ansprüchen 13-15 beanspruchten Produkte durch Parameter. Dies macht einen vernünftigen Vergleich mit dem Stand der Technik unmöglich (Artikel 6 PCT). Die beanspruchten Produkte werden auch anhand ihres Herstellungsverfahrens gemäss den Ansprüchen 1-12 definiert. Da dieses Herstellungsverfahren nicht ausreichend definiert ist, kann auch keine Recherche darauf basieren.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT).

In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 203

Art. 17 (2) PCT geführt haben.