

(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  
9. August 2012 (09.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/104041 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08J 5/06* (2006.01) *D06M 15/227* (2006.01)  
*D01B 1/48* (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)  
*D01C 1/02* (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)  
*C08J 5/04* (2006.01) *C08L 97/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000354

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2012 (26.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 010 193.4  
2. Februar 2011 (02.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BIOWERT AG** [CH/CH]; Rössligutstrasse 2, CH-5001 Aarau (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GASS, Michael, Ludwig** [DE/CH]; Platanen 51, CH-4600 Olten (CH).

(74) Anwalt: **REISER, Tonio**; Patentanwaltskanzlei Reiser, Ehretstrasse 12, 69469 Weinheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FIBRE-REINFORCED PLASTIC MATERIAL

(54) Bezeichnung : FASERVERSTÄRKTES KUNSTSTOFFMATERIAL

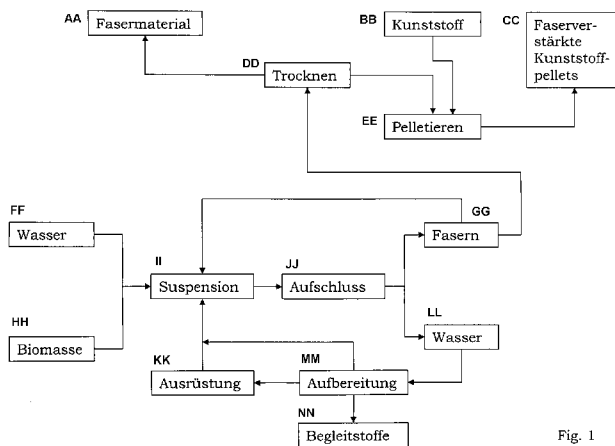


Fig. 1

AA Fibrous material  
BB Plastic  
CC Fibre-reinforced plastic pellets  
DD Drying  
EE Pelletizing  
FF/LL Water  
GG Fibres  
HH Biomass  
II Suspension  
JJ Maceration  
KK Finishing  
MM Processing  
NN Admixtures

(57) Abstract: The invention relates to fibre-reinforced plastic material comprising natural fibres that are prepared from biomass and that are embedded in the plastic material, said natural fibres being produced from a fibrous biomass with a low lignin content and being embedded in the plastic material and bonded thereto. The invention is characterised in that the fibre-reinforced plastic material has a higher tensile elastic modulus than the plastic material without natural fibres.

(57) Zusammenfassung: Faserverstärktes Kunststoffmaterial, umfassend aus Biomasse bereitgestellte Naturfasern, welche in das Kunststoffmaterial eingebettet sind, wobei die Naturfasern aus faserhaltiger Biomasse mit geringem Ligningehalt hergestellt sind und in das Kunststoffmaterial eingebettet und mit diesen verbunden sind, dass das faserverstärkte Kunststoffmaterial im Vergleich zu dem Kunststoffmaterial ohne Naturfasern einen höheren Zug-E-Modul aufweist.

WO 2012/104041 A1

TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

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

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

5

## Faserverstärktes Kunststoffmaterial

Die Erfindung betrifft ein faserverstärktes Kunststoffmaterial,  
umfassend aus Biomasse hergestellte Naturfasern und ein Verfahren  
10 zur Herstellung des faserverstärkten Kunststoffmaterials.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, einem thermoplastischen  
Kunststoff wie Polyethylen Naturfasern wie Hanf-, Flachs- oder auch  
Holzfasern beizumischen. Derartige Naturfasern weisen den Vorteil der  
15 vollständigen biologischen Abbaubarkeit und des geringen  
spezifischen Gewichts auf. Bislang war jedoch nachteilig, dass ein mit  
Naturfasern versehenes Kunststoffmaterial gegenüber einem reinem  
Kunststoffmaterial oder gar einem mit Glasfasern verstärkten  
Kunststoff verschlechterte mechanische Eigenschaften aufwies. Daher  
20 wurden Naturfasern bislang vorwiegend als Füllstoff betrachtet,  
lediglich eingesetzt, um den Anteil des nicht-organischen Materials zu  
reduzieren. Darüber hinaus war der Einsatzbereich aufgrund der  
schlechten mechanischen Eigenschaften derartiger Compounds  
begrenzt. Ein Haupteinsatzgebiet der herkömmlichen mit Naturfasern  
25 versehenen Kunststoffmaterialien liegt im Automobilbau wo  
beispielsweise Verkleidungen im Innenbereich eines Kraftfahrzeugs  
aus derartigen Materialien hergestellt werden.

Grundsätzlich können verschiedene Formen von Naturfasern  
30 unterschieden werden:

- Holzfasern bestehen aus langgestreckten Holzzellen, wobei Holzfasern je nach Holzsorte etwa ein Fünftel Lignin und vier Fünfteln Zellulose enthalten.
  
- 5 - Bastfasern bestehen aus mehrzelligen Faserbündeln. Es sind lang gezogene und dickwandige Zellen, die unverholzt sind. Der Hauptbestandteil von Bastfasern sind im Wesentlichen unterschiedlich dicke Schichten von lang gestreckten Zellulosefibrillen, die von Hemi-Zellulose umschlossen sind.
- 10 Typische Naturfasern auf der Basis von Bastfasern sind beispielsweise Hanffasern
  
- Naturfasern aus Grünschnitt, insbesondere aus Grasschnitt oder Roggenschnitt bestehen vorwiegend aus Hartfasern, welche  
15 im Wesentlichen ebenfalls auf Zellulose basieren. Hartfasern weisen meist eine höhere Härte auf als Bastfasern, jedoch sind die Hartfasern empfindlicher gegenüber Biegebeanspruchung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein auf Naturfasern  
20 basierendes faserverstärktes Kunststoffmaterial bereitzustellen, welches verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen von Anspruch 1 und 7 gelöst. Auf vorteilhaften Ausgestaltungen nehmen jeweils die Unteransprüche  
25 Bezug.

Das erfindungsgemäße faserverstärkte Kunststoffmaterial umfasst aus faserhaltiger Biomasse mit geringem Ligningehalt hergestellte Naturfasern, welche derart behandelt und in das Kunststoffmaterial  
30 eingebettet und mit diesem verbunden sind, dass das faserverstärkte Kunststoffmaterial im Vergleich zu dem Kunststoffmaterial ohne Naturfasern einen höheren Zug-E-Modul aufweist. Unter geringem

Ligningehalt ist, bezogen auf die Gesamtmasse der Naturfasern, ein Ligningehalt von weniger als 5 Gew.% zu verstehen.

5 Erfindungsgemäß weist das faserverstärkte Kunststoffmaterial einen Zug-E-Modul nach ISO 527 von mindestens 3.000 MPa, vorzugsweise von mindestens 4.000 MPa auf. Mit den erfindungsgemäßen Naturfasern ist ein Zug-E-Modul von bis zu 6.000 MPa erreichbar. Diese Werte entsprechen dem doppelten bis vierfachen den Zug-E-Modules eines reinen als Neuware verarbeiteten Polypropylens.

10

Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Formgebung ist das Kunststoffmaterial vorzugsweise als thermoplastisches Kunststoffmaterial ausgebildet, wobei in der Gruppe der thermoplastischen Kunststoffe Polypropylen und Polyethylen für eine  
15 Vielzahl von Anwendungen besonders häufig verwendete thermoplastische Kunststoffe sind. Dabei kommen auch recycelte Kunststoffe in Betracht.

Grasschnitt und Roggengrünschnitt ist durch einen besonders  
20 geringen Gehalt an Lignin gekennzeichnet. Die Naturfasern dieser Stoffe bestehen vorwiegend aus Alpha- und Hemi-Zellulose. Weitere vorteilhafte Rohstoffe für die Biomasse sind Bargassee, also silierter Zuckerrohrabfall und Treber, insbesondere Biertreber aus Spelzen. Diese durch das erfindungsgemäß Verfahren aufbereiteten  
25 Naturfasern liegen in einer besonders hohen Reinheit vor, so dass diese Naturfasern, mit einem Haftvermittler versehen, als Faserverstärkung in Kunststoffen zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs führen. Dies ist insofern überraschend, als dass die vorwiegend aus Hartfasern  
30 bestehenden Grasfasern und Roggenfasern eine geringere Festigkeit erwarten ließen als beispielsweise auf Bastfasern basierende Hanffasern. In Versuchen hat sich jedoch überraschenderweise

gezeigt, dass die Zugfestigkeit eines mit Gras- oder Roggenfasern verstärkten Probekörpers aus thermoplastischem Kunststoff besser ist als die ein mit Hanffasern verstärkten Probekörpers aus thermoplastischem Kunststoff. Ferner kann das mit den Naturfasern versehene Kunststoffmaterial auf herkömmlichen Anlagen zur Kunststoffverarbeitung verarbeitet werden, insbesondere kann das mit den Naturfasern versehene Kunststoffmaterial in herkömmlichen Spritzgieß- und Extrusionsanlagen verarbeitet werden.

Das zuvor beschriebene faserverstärkte Kunststoffmaterials wird als Rohmaterial, vorzugsweise in Form von Pellets der Weiterverarbeitung zugeführt, wobei aus dem faserverstärkten Kunststoffmaterial mittels Spritzgießen und Extrusion eine Vielzahl verschiedener Kunststoffartikel herstellbar sind. Dabei ist insbesondere vorteilhaft, dass das faserverstärkte Kunststoffmaterial herkömmlichen Fertigungsmaschinen der Kunststoffverarbeitung wie Spritzgießmaschinen und Extrusionsmaschinen zugeführt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bereitstellung und Aufbereitung von Naturfasern umfasst folgende Schritte:

- 1) Bereitstellen einer Naturfasern enthaltenden Biomasse mit einer Trockensubstanz von höchstens 50 Gew.%;
- 2) Zugeben von Wasser zum Herstellen einer die Biomasse enthaltenden Suspension;
- 3) Herauslösen der Naturfasern aus der Biomasse;
- 4) Abtrennen der Flüssigkeit aus der Suspension;
- 5) wenigstens einmalige Wiederholung der Schritte 2) bis 4), wobei bei der letztmaligen Wiederholung der Schritte 2) bis 4) die Suspension wenigstens ein Mittel zum Ausrüsten der

- Naturfasern enthält, umfassend wenigstens einen Haftvermittler;
- 6) Trocknen der Naturfasern;
  - 7) Mischen der Naturfasern mit einem Kunststoffgranulat;
  - 5 8) Pelletieren des mit den Naturfasern versehenen Kunststoffs.

In Schritt 1 wird eine Naturfasern enthaltende Biomasse bereitgestellt. Hierbei kann es sich um Naturfasern enthaltende Pflanzenteile von verschiedenen Pflanzen handeln. Besonders geeignet für das

10 beschriebene Verfahren sind Pflanzenteile, welche nicht verholzt sind und daher nur geringe Mengen oder kein Lignin enthalten. Vorteilhaft sind weiterhin Pflanzenteile, die in nur geringem Maß oder gar nicht verhornt sind. Eine Verhornung wird bei Pflanzenfasern in der Regel durch eine Trocknung ausgelöst. Dabei bilden sich aufgrund des

15 Wasserentzugs zwischen den Zellulosemolekülen kovalente Bindungen aus, wodurch die Pflanzenfasern verspröden und die Bruchneigung zunimmt. Daher wird vorgeschlagen, solche Pflanzenteile zu verwenden, die nicht getrocknet wurden.

20 Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich einerseits frisch geschnittenes Gras und andererseits siliertes Gras besonders. Auf diese Weise werden als Ausgangsmaterial Faserqualitäten bereitgestellt, deren Trockensubstanzgehalte zwischen 25 und 40 Gew.% liegen. Trockensubstanzgehalt bezeichnet dabei den Gehalt an

25 trockener Substanz, der zurückbleibt, wenn sämtliches Wasser entfernt wird. Ein Gehalt an Trockensubstanz von 25 bis 40 Gew.% entspricht daher im Umkehrschluss einem Wassergehalt zwischen 75 und 60 Gew.%. Die Silierung hat darüber hinaus den Vorteil, dass das

30 nur zu bestimmten Jahreszeiten zur Verfügung stehende Gras über das ganze Jahr ohne Qualitätsverlust verarbeitet werden kann. Ein weiterer geeigneter Stoff ist Roggengrünschnitt, wobei je nach Region verfügbare andere nachwachsende faserhaltige Rohstoffe eingesetzt

werden können. Diese sollten jedoch durch einen geringen Gehalt an Lignin, vorzugsweise von weniger als 5 Gew.% aufweisen und vorwiegend aus Hartfasern bestehen. Vor diesem Hintergrund sind weitere denkbare Rohstoffe Bargassee, insbesondere siliierter Zuckerrohrabfall und Treber, insbesondere spelzenhaltiger Biertreber vorteilhaft.

In Schritt 2 wird durch Zugabe von Wasser eine die Biomasse enthaltene Suspension hergestellt. Dazu wird die Biomasse beispielsweise in einen Mischtank gegeben, Wasser hinzugegeben und mittels einem in dem Mischtank angeordneten Rührwerk in Suspension gebracht. Diese Suspension erleichtert die weitere Behandlung der Biomasse. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung der Suspension ausschließlich mit Wasser, dieses bildet in den nachfolgenden Schritten auch das Lösungsmittel, welches die löslichen Bestandteile der Biomasse aufnimmt. In diesem Schritt erfolgt auch eine erste Reinigung der Biomasse, wobei an der Biomasse anhaftende Verunreinigungen und unerwünschte Begleitstoffe in dem Wasser gelöst werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere vorteilhaft, dass das Freisetzen der Zellulosefasern aus der Biomasse ohne Einsatz möglicherweise umweltgefährdender Chemikalien erfolgt. Lösungsmittel ist ausschließlich Wasser.

In Schritt 3 werden die Naturfasern aus der Biomasse herausgelöst. Zum Herauslösen wird vorzugsweise ein Mazerator eingesetzt, welcher die dem Mazerator zugeführte suspendierte Biomasse in einzelne Bestandteile auftrennt und aufgrund der erzeugten Friktion die mit Zellflüssigkeit gefüllten Zellen öffnet und den Zellsaft austreten lässt. Dazu weist ein Mazerator ein rotierendes Schneidmesser auf, welches mit oder ohne Berührung an einem Gegenmesser entlangstreift. Das Gegenmesser kann auch als Sieb ausgebildet sein. Das Ergebnis der Mazeration ist eine Suspension, in der die in der Biomasse

enthaltenen Naturfasern vereinzelt sind und die in der Biomasse enthaltenen flüssigen Bestandteile in der wässrigen Suspension in Lösung gehen.

- 5 Die herausgelösten vereinzelt Naturfasern bestehen im Wesentlichen aus Alpha-Zellulose und Hemi-Zellulose, wobei das Verhältnis zwischen diesen beiden Zellulosearten von dem Schnittzeitpunkt der Biomasse abhängig ist. Zur Verwendung der Naturfasern als Verstärkungsfaser in einem Kunststoff-Compound
- 10 sind beide Zellulosearten relevant: die Alpha-Zellulose ermöglicht eine hohe mechanische Stabilität der Fasern und die Hemi-Zellulose ermöglicht eine gleichmäßige Aufnahme des Ausrüstungsmittels, beispielsweise des Haftvermittlers oder des Flammschutzmittels. Ferner verbessert Hemi-Zellulose die Verarbeitbarkeit des Kunststoff-
- 15 Compounds, insbesondere dessen Fließfähigkeit bei einer thermoplastischen Verarbeitung. Bevorzugte Mengenanteile von Alpha-Zellulose und Hemi-Zellulose betragen, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse 20 bis 30 Gew.% Alpha-Zellulose und 15 bis 25 Gew.% Hemi-Zellulose, besonders bevorzugt enthält die faserhaltige Biomasse
- 20 25 Gew.% Alpha-Zellulose und 15 Gew.% Hemi-Zellulose. Insgesamt soll der Mengenanteil der Alpha-Zellulose größer sein als der Mengenanteil der Hemi-Zellulose.

- In Schritt 4 erfolgt eine Abtrennung der Flüssigkeit aus der
- 25 Suspension. Dazu wird die Suspension einer Presse, vorzugsweise einer Schneckenpresse zugeführt. In der Presse erfolgt eine Abtrennung der Flüssigkeit mit den in der Flüssigkeit gelösten Bestandteilen wie Zellwasser, Kohlenhydraten, Proteinen und Verunreinigungen von dem in der Biomasse enthaltenen Feststoff,
- 30 wobei der Feststoff insbesondere die Naturfasern beinhaltet.

In Schritt 5 werden die Schritte 2 bis 4 wenigstens einmal, bevorzugt zweimal wiederholt. Dabei wird zur Herstellung der Suspension jeweils aufgereinigtes Wasser verwendet. Durch die Wiederholung der Schritte 2 bis 4, welche auch als Aufreinigungsprozess bezeichnet werden  
5 können, ergibt sich eine besonders hohe Reinheit der Naturfasern. Diese hohe Reinheit der Naturfasern ist gekennzeichnet durch einen besonders geringen Gehalt der Naturfasern an Kohlenhydraten und Proteinen. Bei Versuchen hat sich gezeigt, dass an den Naturfasern anhaftende oder mit den Naturfasern fest verbundene  
10 Verunreinigungen, die insbesondere aus Kohlenhydraten und Proteinen gebildet werden, die Fixierbarkeit eines Mittels zum Ausrüsten an den Naturfasern verschlechtern. Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Fixierbarkeit der Ausrüstungsmittel umso besser, je größer der Reinheitsgrad der aus Zellulose-Verbindungen bestehenden  
15 Naturfaser ist. Ferner sind Naturfasern mit einer hohen Reinheit auch ohne zusätzliche Ausrüstung besonders haltbar.

Der Reinheitsgrad einer Naturfaser kann durch den Grad der Anfärbbarkeit quantifiziert werden. Dazu werden Naturfasern mit  
20 einem Farbstoff gefärbt und anschließend untersucht, auf welche Art und Weise sich der Farbstoff in den Naturfasern ein- oder angelagert hat.

Bei der letztmaligen Wiederholung der Schritte 2 bis 4 wird der  
25 Suspension ein Mittel zum Ausrüsten der Naturfasern beigegeben. Ferner ist denkbar, der Suspension eine Kombination verschiedener Mittel beizugeben. Das Ausrüstungsmittel lagert sich aus der Suspension, also aus der Nassphase, an den Naturfasern an. Dabei ist insbesondere vorteilhaft, dass die Naturfasern bislang feucht gehalten  
30 wurden und noch keine Verhornung der Fasern erfolgt ist. Somit sind noch keine oder nur wenige Wasserstoffbrücken zwischen den Zellulosemolekülen entstanden, welche die Erreichbarkeit der

Zellulosemoleküle erschweren und eine Anlagerung des Ausrüstungsmittels an den Naturfasern unterbinden können. Aufgrund der Behandlung der Naturfasern in der Nassphase dringt das Mittel in die Matrix der Naturfasern ein und ist nach

5 abschließender Trocknung fest an den Naturfasern angebunden. Als Mittel zum Ausrüsten kommen verschiedenste Zusätze in Frage, die den Naturfasern besondere Eigenschaften, beispielsweise erhöhte mechanische Festigkeitswerte, besondere Farbgestaltung, Lichtechtheit, verbessertes Haftverhalten oder reduzierte

10 Entflammbarkeit verleihen.

Zur besseren Verbindbarkeit mit Kunststoffen, insbesondere thermoplastischen Kunststoffen umfasst das Mittel einen Haftvermittler. Dieser kann ein carboxyliertes Polypropylen umfassen,

15 wobei zur Carboxylierung insbesondere Maleinsäureanhydrid vorteilhaft ist, wenn eine spätere Anbindung der Naturfasern an Polypropylen vorgesehen ist. Der Haftvermittler verbessert die Anhaftung der Kunststoffmoleküle des Polypropylens an die Naturfasern, wodurch sich ein faserverstärktes Kunststoffmaterial mit

20 verbesserten mechanischen Eigenschaften ergibt. Bei dem bevorzugten Verfahren erfolgt die Ausrüstung mit dem Haftvermittler in wässriger Phase. Der Haftvermittler kann in dem Wasser gelöst oder suspendiert bereitgestellt werden. Auf diese Weise wird der Haftvermittler in den Fasern aufgenommen oder an diesen angelagert.

25 Die Ausrüstung mit dem Haftvermittler kann auf diese Weise genauso einfach erfolgen wie ein Färbeprozess.

Vorteilhaft ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wenn die im feuchten Zustand bereitgestellten Naturfasern vor dem ersten

30 Trocknen unter Zugabe von Wasser aufgeschlossen und dann mit dem Haftvermittler ausgerüstet werden. Auf diese Weise wird eine gute Aufnahme des Haftvermittlers in die Naturfasern erreicht. Eine

Trocknung vor der Ausrüstung würde hingegen zu einer Verhornung der Naturfasern führen. Hierdurch würden nicht nur die mechanischen Eigenschaften der Naturfasern beeinträchtigt, sondern auch die Aufnahme mit dem Haftvermittler erschwert.

5

Die Naturfasern weisen einen Gehalt an Haftvermittler von 0,5 Gew.% bis 5 Gew.% auf, vorteilhafterweise beträgt der Gehalt an Haftvermittler zwischen 1 Gew.% und 3,5 Gew.%, wobei ein Gehalt an Haftvermittler von 1,25 Gew.% bis 2,5 Gew.% besonders bevorzugt werden.

10

In Schritt 6 erfolgt eine Trocknung der Naturfasern. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dies die erste Trocknung der Naturfasern, welche bis zu diesem Zeitpunkt stets feucht gehalten wurden. Die Trocknung wird hinsichtlich der Trocknungstemperatur und der Trocknungsdauer dabei derart ausgeführt, dass die Naturfasern nicht beschädigt werden und eine Verhornung weitgehend verhindert wird. Ferner erfolgt die Trocknung derart, dass eine ausreichende Menge an Restfeuchte in den Naturfasern enthalten bleibt, so dass auch nach Abschluss der Trocknung keine Verhornung der Naturfasern erfolgt. In diesem Zusammenhang ist ein Gehalt an Trockensubstanz nach Abschluss der Trocknung von 88 bis 92 Gew.%, höchstens von 95 Gew.% besonders vorteilhaft. Diese Werte entsprechen anders ausgedrückt einer Restfeuchte von 5 Gew.% bzw. von 8 bis 12 Gew.%. Dadurch behalten die Naturfasern ihre Geschmeidigkeit, was sich positiv auf die mechanische Stabilität bei der späteren Verwendung der Naturfasern, beispielsweise als Faserverstärkung in einem Kunststoffmaterial auswirkt.

15

20

25

Die Trocknung erfolgt vorzugsweise in einem mehrstufigen Verfahren mit Vor- und Endtrocknung. Ein besonders vorteilhaftes Trocknungsverfahren umfasst eine zweistufige Trocknung.

30

In einer ersten Stufe, der Vortrocknung erfolgt dabei eine Trocknung in einem Bandtrockner. Eine vorteilhafte Trocknung der ersten Stufe erfolgt bei Warmlufttemperaturen von 60 bis 80°C und einer  
5 Verweilzeit von 25 bis 35 Minuten. Die Temperatur ist dabei so gewählt, dass eine Verhornung der Naturfasern weitgehend verhindert ist. Ferner wird eine zu starke lokale Trocknung der den Luftstrom zugewandten Naturfasern verhindert.

10 In einer zweiten Stufe, der Endtrocknung werden die Naturfasern in einem Luftstrom getrocknet, wobei die Naturfasern direkt einem erhitzten Luftstrom ausgesetzt und mit diesem mitgeführt werden. Dazu wird vorzugsweise ein Flugschichttrockner verwendet bei dem die Naturfasern und der Luftstrom im Gleichstrom durch den  
15 Flugschichttrockner geführt werden. Die Lufttemperatur des erhitzten Luftstroms beträgt vorzugsweise zwischen 75°C und 110°C und die Verweilzeit der Naturfasern beträgt 0,5 bis 3 s.

In Schritt 7 werden die Naturfasern mit Granulat eines Kunststoffes  
20 vermischt, wobei das Granulat aufgrund der großen Bauschigkeit in den Poren der Naturfasermatrix verteilt ist.

In Schritt 8 werden die mit dem Granulat versehenen Naturfasern einer Vorrichtung zur Agglomeration, hier einem Extruder zugeführt.  
25 In dem Extruder werden die mit dem Granulat versehenen Naturfasern komprimiert und durch Friktion erhitzt. Dabei tritt der Rest der in den Naturfasern enthaltenen Feuchtigkeit aus und entweicht aus dem Extruder als Dampf. Durch die Erwärmung der Naturfasern und die Entfernung der Restmengen von Wasser erfolgt  
30 eine Aktivierung des Haftvermittlers der durch den direkten Kontakt sowohl mit den Naturfasern als auch mit dem Kunststoff eine besonders feste Bindung mit beiden Stoffen eingeht, so dass die

Naturfasern besonders fest in den Kunststoff eingebunden sind. Ferner schmilzt der Kunststoff aufgrund der Friktion zumindest teilweise, so dass die Naturfasern durch die in dem Extruder angeordnete Schnecke gleichmäßig in dem aufgeschmolzenen Kunststoff verteilt werden und anschließend fest mit diesem verbunden sind.

Anschließend wird das Gemisch aus Naturfasern und Kunststoff durch ein Sieb gepresst an welchem ein Schneidmesser entlang streift. Auf diese Weise bilden sich Pellets eines faserverstärkten Kunststoffmaterials.

Die so hergestellten Pellets können mit herkömmlichen Anlagen zur Kunststoffverarbeitung verarbeitet werden, insbesondere können die Pellets in herkömmlichen Spritzgieß- und Extrusionsanlagen verarbeitet werden. Zur Herstellung eines Kunststoffartikels aus faserverstärktem Kunststoff werden die Pellets einer Spritzgieß- oder Extrusionsanlage zugeführt und dort zu Artikeln geformt.

Durch das Mittel zum Ausrüsten wird die Naturfaser zu einer funktionalen Naturfaser ausgerüstet, welche je nach Anforderung und Einsatzzweck besondere technische Eigenschaften aufweist. Zur Herabsetzung der Entflammbarkeit von Naturfasern in Dämmstoffen oder eines faserverstärkten Kunststoffartikels kann das Mittel ein Flammenschutzmittel, insbesondere auf der Basis von Bor umfassen. Zur Verbesserung der Stabilität der Naturfasern, insbesondere von eingefärbten Naturfasern gegenüber UV-Strahlung kann das Mittel zum Ausrüsten einen Lichtstabilisator umfassen. Ein Farbstoff ermöglicht die Färbung der Naturfasern, wobei der Farbstoff besonders gut an den erfindungsgemäßen Naturfasern anhaftet und sich dadurch eine durchgehende Färbung der Naturfasern ergibt.

Weitere Ziele, Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und / oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, unabhängig von der Zusammenfassung in einzelnen Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Die Figur illustriert schematisch ein Verfahren zur Bereitstellung und Aufbereitung von Naturfasern.

In Schritt 1 wird eine Naturfasern enthaltende Biomasse bereitgestellt. Hierbei kann es sich um Naturfasern enthaltende Pflanzenteile von verschiedenen Pflanzen handeln. Besonders geeignet für das beschriebene Verfahren sind Pflanzenteile, welche nicht verholzt sind und daher nur geringe Mengen oder kein Lignin enthalten. Vorteilhaft sind weiterhin Pflanzenteile, die in nur geringem Maß oder gar nicht verhornt sind. Eine Verhornung wird bei Pflanzenfasern in der Regel durch eine Trocknung ausgelöst. Daher wird vorgeschlagen, solche Pflanzenteile zu verwenden, die nicht getrocknet wurden. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich frisch geschnittenes Gras oder siliertes Gras besonders. Auf diese Weise eine Biomasse bereitgestellt, dessen Trockensubstanzgehalt zwischen 25 und 40 Gew.% liegt. Trockensubstanzgehalt bezeichnet dabei den Gehalt an trockener Substanz, der zurückbleibt, wenn sämtliches Wasser entfernt wird. Ein Gehalt an Trockensubstanz von 25 bis 40 Gew.% entspricht daher einem Wassergehalt zwischen 75 und 60 Gew.%. Die Silierung hat den Vorteil, dass das nur zu bestimmten Jahreszeiten zur Verfügung stehende Gras über das ganze Jahr ohne Qualitätsverlust verarbeitet werden kann. Ein weiterer geeigneter Stoff ist Roggengrünschnitt, wobei auch je nach Region verfügbare andere nachwachsende faserhaltige Rohstoffe eingesetzt werden können.

In Schritt 2 wird durch Zugabe von Wasser eine die Biomasse enthaltene Suspension hergestellt. Dazu wird die Biomasse in einen Mischtank gegeben, Wasser hinzugegeben und mittels einem in dem Mischtank angeordneten Rührwerk mit Wasser in Suspension gebracht. In diesem Schritt erfolgt auch eine erste Reinigung der Biomasse, wobei an der Biomasse anhaftende Verunreinigungen und unerwünschte Begleitstoffe in dem Wasser gelöst werden.

10 In Schritt 3 werden die Naturfasern aus der Biomasse herausgelöst. Zum Herauslösen wird ein Mazerator eingesetzt, welcher die dem Mazerator zugeführte suspendierte Biomasse in einzelne Bestandteile auf trennt und aufgrund der erzeugten Friktion die mit Zellflüssigkeit gefüllten Zellen öffnet und den Zellsaft austreten lässt. Dazu weist ein Mazerator ein rotierendes Schneidmesser auf, welches berührungslos an einem als Sieb ausgebildeten Gegenmesser entlangstreift. Das Ergebnis der Mazeration ist eine Suspension, in der die in der Biomasse enthaltenen Naturfasern vereinzelt sind und die in der Biomasse enthaltenen flüssigen Bestandteile in der wässrigen Suspension in Lösung gehen.

Die vereinzelt Naturfasern bestehen im Wesentlichen aus Alpha-Zellulose und Hemi-Zellulose, wobei die Naturfasern 25 Gew.% Alpha-Zellulose und 15 Gew.% Hemi-Zellulose enthalten.

25 In Schritt 4 erfolgt eine Abtrennung der Flüssigkeit aus der Suspension. Dazu wird die Suspension einer Schneckenpresse zugeführt. In der Schneckenpresse erfolgt eine Abtrennung des Wassers mit den in dem Wasser gelösten Bestandteilen wie Zellwasser, Kohlenhydraten, Proteinen und Verunreinigungen von den in der Biomasse enthaltenen Naturfasern.

Die zuvor beschriebenen Schritte 2) bis 4) werden zweimal wiederholt. Dabei wird zur Herstellung der Suspension jeweils aufgereinigtes Wasser verwendet, was bedeutet, dass Wasser ohne die zuvor gelösten Bestandteile bereitgestellt wird. Durch die Wiederholung der Schritte 2 bis 4, welche auch als Aufreinigungsprozess bezeichnet werden, ergibt sich eine besonders hohe Reinheit der Naturfasern. Bei der letzten, also zweiten Wiederholung der Schritte 2) bis 4) wird dem aufgereinigten Wasser ein Mittel zum Ausrüsten der Naturfasern zugemischt. Dieses Mittel ist dann in der wässrigen Suspension gelöst und lagert sich an den Naturfasern in der Nassphase an.

Die Reinheit der Naturfasern wird durch einen Färbetest nachgewiesen. Dazu wird zunächst 0,5 g Direktfarbstoff in Wasser mit einer Temperatur von 40°C gelöst. Anschließend wird der Lösung 2 g Glaubersalz (NaSO<sub>4</sub>) zugemischt und die Lösung wird auf 60°C erhitzt. Anschließend werden Naturfasern beigegeben, welche nach der ersten Trocknung entnommen sind und einen Gehalt an Trockensubstanz von 60 bis 65 Gew.% aufweisen. Das so entstandene Gemisch wird unter Rühren auf 70°C erhitzt und unter Rühren 30 min. auf 70°C gehalten. Anschließend werden die Naturfasern mit einer Handpresse abgepresst, mehrfach mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Analyse der Naturfasern erfolgt mittels eines Mikroskops.

Verwendete Farbstoffe sind Columbiaechtschwarz BV 150% der CBW Chemie GmbH Wolfen, Solaminlichtgelb 5G 167% der CBW Chemie GmbH Wolfen, Solaminlichtscharlach FB 200% der CBW Chemie GmbH Wolfen, DyStar Remazol Yellow RR Gran der DyStar Colours Distribution GmbH Frankfurt am Main, DyStar Levafix Brilliant Red CA der DyStar Colours Distribution GmbH Frankfurt am Main sowie DyStar Remazol Red CA Gran der DyStar Colours Distribution GmbH Frankfurt am Main. Die mit dem Mikroskop untersuchten Naturfasern sind gekennzeichnet durch eine nahezu durchgängige Färbung, es sind nur geringe Fehlstellen vorhanden. Ausgehend von der durch das

Mikroskop sichtbaren Fläche einer Naturfaser beträgt der Flächenanteil der Fehlstellen einer Naturfaser höchstens 5%.

Das Mittel zum Ausrüsten enthält zur besseren Verbindbarkeit mit  
5 thermoplastischen Kunststoffen einen Haftvermittler auf der Basis eines mit Maleinsäureanhydrid carboxylierten Polypropylens. Zur Herabsenkung der Entflammbarkeit der Naturfasern enthält das Mittel ferner ein Flammschutzmittel basierend auf Bor. Falls eine  
Verwendung der Naturfasern in UV-Licht ausgesetzten Bereichen  
10 vorgesehen ist, kann das Mittel zusätzlich mit einem Lichtstabilisator versehen sein und ein Farbstoff ermöglicht die durchgehende Färbung der Naturfasern.

In Schritt 5 erfolgt eine Trocknung der Naturfasern. Bei dem  
15 erfindungsgemäßen Verfahren ist dies die erste Trocknung der Naturfasern, welche bis zu diesem Zeitpunkt stets feucht gehalten wurden. Zur Vermeidung der Verhornung wird die Trocknung derart durchgeführt, dass die Naturfasern nach Abschluss der Trocknung einen Gehalt an Trockensubstanz von 88 bis 92 Gew.%, höchstens  
20 von 95 Gew.% aufweisen.

Die Trocknung erfolgt in einem zweistufigen Verfahren. In einer ersten Stufe erfolgt eine Trocknung in einem Bandtrockner bei  
Warmlufttemperaturen von 60 bis 80°C und einer Verweilzeit der  
25 Naturfasern in dem Bandtrockner von 25 bis 35 min. Damit die Naturfasern dennoch eine gleichmäßige Restfeuchte aufweisen, ist der Bandtrockner so ausgestaltet, dass nur ein Teil der getrockneten Naturfasern entnommen wird, während der übrige Teil dem  
Bandtrockner für eine wiederholte Trocknung wieder zugeführt wird.  
30 Dazu wird der Teil der Naturfasern zurückgeführt, der während der Trocknung dem Luftstrom abgewandt war und dadurch die größte Restfeuchte aufweist. Dementsprechend wird lediglich der Teil der

Naturfasern entnommen, der eine gleichmäßig geringe Restfeuchte aufweist. Die Trocknungsparameter während der Trocknung in der ersten Stufe sind dabei so eingestellt, dass die Naturfasern nach der ersten Trocknung eine Restfeuchte von 20 bis 40 Gew.%, höchstens von 50 Gew.% aufweisen.

In einer zweiten Stufe werden die Naturfasern in einen Luftstrom aus erhitzter Luft gegeben und im Gleichstrom mit der erhitzten Luft geführt, wobei die Naturfasern Feuchtigkeit an die im Gleichstrom geführte Luft abgeben. Für diese Trocknung wird ein Flugschichttrockner eingesetzt. In diesem Trockner werden die Naturfasern in dem Luftstrom mitgerissen und in kurzer Zeit getrocknet. Die Lufttemperatur des erhitzten Luftstroms beträgt vorzugsweise zwischen 75°C und 110°C und die Verweilzeit der Naturfasern in der Vorrichtung beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 s und 3 s erfolgen. Dazu wird der Luftstrom mittels eines Gebläses auf eine Geschwindigkeit von 1 m/s bis 6 m/s beschleunigt.

Die Trocknungsparameter während der Trocknung in der zweiten Stufe sind dabei so eingestellt, dass die Naturfasern nach der zweiten Trocknung einen Gehalt an Trockensubstanz von 88 bis 92 Gew.%, höchstens von 95 Gew.% aufweisen. Nach erfolgter Trocknung werden die Naturfasern von der Luft abgetrennt, dies kann beispielsweise durch einen Zyklon erfolgen.

Die nach der zweiten Trocknung entnommenen Naturfasern weisen eine Bauschigkeit von 31 kg/m<sup>3</sup> auf. Die Bauschigkeit kann durch ein Schüttgewicht, bzw. durch Bestimmung der Rohdichte quantifiziert werden. Zur Bestimmung der Bauschigkeit werden Naturfasern in einen oben offenen, formstabilen Behälter mit den lichten Maßen 1 m × 1 m × 0,25 m eingeblasen oder manuell eingefüllt und an der Oberkante des Behälters bündig abgestrichen, anschließend wird die

Masse der in den Behälter eingefüllten Naturfasern gewogen. Aus der Masse und dem Volumen ( $0,25 \text{ m}^3$ ) wird die Bauschichtigkeit berechnet. Dabei sind Einzelergebnisse und ein Mittelwert aus drei Versuchen anzugeben. Eine erfindungsgemäße Bauschichtigkeit der Naturfasern beträgt zwischen  $30 \text{ kg/m}^3$  und  $50 \text{ kg/m}^3$ , vorzugsweise zwischen  $35$  und  $60 \text{ kg/m}^3$ .

Die mit dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellten Naturfasern werden anschließend verpackt und der weiteren Verwendung zugeführt.

Zur Verwendung als Dämmstoff können die Naturfasern entweder zu Dämmplatten geformt werden oder direkt als Einblasdämmstoff in ein Bauwerk eingebracht werden.

Zur Verwendung als Faserverstärkung für ein Kunststoffmaterial werden die Naturfasern mit Granulat eines Kunststoffs vermischt, wobei das Granulat aufgrund der großen Bauschichtigkeit in den Poren der Naturfasermatrix verteilt ist. Anschließend werden die mit dem Granulat versehenen Naturfasern einer Vorrichtung zur Agglomeration, hier einem Extruder zugeführt. In dem Extruder werden die mit dem Granulat versehenen Naturfasern komprimiert und erhitzt. Dabei tritt der Rest der in den Naturfasern enthaltenen Feuchtigkeit aus und entweicht aus dem Extruder als Dampf. Durch die Erwärmung der Naturfasern und die Entfernung der Restmengen von Wasser erfolgt eine Aktivierung des Haftvermittlers der durch den direkten Kontakt sowohl mit den Naturfasern als auch mit dem Kunststoff eine feste Bindung mit beiden Stoffen eingeht, so dass die Naturfasern fest in den Kunststoff eingebunden sind. Ferner schmilzt der Kunststoff, wobei die Naturfasern durch die in dem Extruder angeordnete Schnecke gleichmäßig in dem aufgeschmolzenen Kunststoff verteilt werden. Nach dem Aufschmelzen wird das Gemisch

aus Naturfasern und Kunststoff durch ein Sieb gepresst an welchem ein Schneidmesser entlang streift. Auf diese Weise bilden sich Pellets eines faserverstärkten Kunststoffmaterials.

- 5 Als Ausgangsmaterial des Kunststoffs wird ein thermoplastischer Kunststoff, insbesondere Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt, wobei die beiden vorgenannten Kunststoffe auch als Recyclingmaterial ausgebildet sein können.
- 10 Die so hergestellten Pellets können mit herkömmlichen Anlagen zur Kunststoffverarbeitung verarbeitet werden, insbesondere können die Pellets in herkömmlichen Spritzgieß- und Extrusionsanlagen verarbeitet werden. Zur Herstellung eines Kunststoffartikels aus faserverstärktem Kunststoff werden die Pellets einer Spritzgieß- oder
- 15 Extrusionsanlage zugeführt und dort zu Artikeln geformt.

Ein Probekörper bestehend aus einem faserverstärkten Kunststoff, enthaltend 50 Gew.% der erfindungsgemäßen Naturfasern und 50 Gew.% Polypropylen erzielt folgende Werte:

20

Dichte	0,82 g/cm <sup>3</sup>
Zugfestigkeit (ISO 527)	32 MPa
Zug-E-Modul (ISO 527)	4.000 Mpa
Charpy-Schlagzähigkeit (ISO 179)	11 kJ/m <sup>2</sup>

25

- Der Schmelzflussindex, als die Kennzahl für das Fließverhalten eines thermoplastischen Werkstoffs, ist im Vergleich zu einem reinen Polypropylen um lediglich 20% erniedrigt. Dies deutet auf eine ähnliche gute Verarbeitbarkeit des faserverstärkten Kunststoffs
- 30 verglichen zu einem reinen Kunststoff hin. Jedoch verbessern sich die Festigkeitswerte gegenüber reinem Polypropylen signifikant. Sowohl der Zug-E-Modul als auch die Schlagzähigkeit des faserverstärkten

Kunststoffs sind wesentlich besser als die Vergleichswerte eines reinen Polypropylens. Die Werte für reines Polypropylen als Neuware betragen:

5	Dichte	0,9 g/cm <sup>3</sup>
	Zugfestigkeit (ISO 527)	26 MPa
	Zug-E-Modul (ISO 527)	1.450 Mpa
	Charpy-Schlagzähigkeit (ISO 179)	5 kJ/m <sup>2</sup>

10 Bezogen auf die Dichte sind die Festigkeitswerte des faserverstärkten Kunststoffs gegenüber reinem Kunststoff deutlich verbessert, so dass aufgrund der besseren Festigkeit eine weitere Gewichtsreduktion und damit Materialeinsparung möglich ist. Somit kann beispielsweise die Wandstärke eines Kunststoffartikels reduziert werden.

15

Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, dass ein Probekörper, welcher aus zermahlenem, also wiederaufbereitetem faserverstärkten Kunststoff der zuvor beschriebenen Art besteht, eine Zugfestigkeit aufweist, die ebenfalls 32 MPa beträgt und sich somit vergleichbar zu

20 einem nicht-aufbereiteten Probekörper verhält. Somit zeigt sich, dass das erfindungsgemäße faserverstärkte Kunststoffmaterial besonders gut für das Recycling geeignet ist.

## Patentansprüche

- 5 1. Faserverstärktes Kunststoffmaterial, umfassend aus Biomasse bereitgestellte Naturfasern, welche in das Kunststoffmaterial eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturfasern aus faserhaltiger Biomasse mit geringem Ligningehalt hergestellt sind und derart behandelt und in das Kunststoffmaterial
- 10 eingebettet und mit diesen verbunden sind, dass das faserverstärkte Kunststoffmaterial im Vergleich zu dem Kunststoffmaterial ohne Naturfasern einen höheren Zug-E-Modul aufweist.
- 15 2. Faserverstärktes Kunststoffmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zug-E-Modul nach ISO 527 mindestens 3.000 MPa, vorzugsweise mindestens 4.000 MPa beträgt.
- 20 3. Faserverstärktes Kunststoffmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffmaterial thermoplastischen Kunststoff aufweist.
4. Faserverstärktes Kunststoffmaterial nach Anspruch 3, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass das Kunststoffmaterial aus Polypropylen oder Polyethylen gebildet ist.
5. Faserverstärktes Kunststoffmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil der
- 30 faserhaltigen Biomasse in dem Kunststoffmaterial mindestens 40 Gew.%, vorzugsweise 50 Gew.% beträgt.

6. Kunststoffartikel aus einem faserverstärkten Kunststoffmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Kunststoffmaterials, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- 1) Bereitstellen einer Fasern enthaltenden Biomasse mit einer Trockensubstanz von höchstens 50 Gew.%;
  - 2) Zugeben von Wasser zum Herstellen einer die Biomasse enthaltenden Suspension;
  - 3) Herauslösen der Naturfasern aus der Biomasse;
  - 4) Abtrennen der Flüssigkeit aus der Suspension;
  - 5) wenigstens einmalige Wiederholung der Schritte 2) bis 4), wobei bei der letztmaligen Wiederholung der Schritte 2) bis 4) die Suspension wenigstens ein Mittel zum Ausrüsten der Fasern enthält, umfassend wenigstens einen Haftvermittler;
  - 6) Trocknen der Naturfasern;
  - 7) Mischen der Naturfasern mit einem Kunststoffgranulat;
  - 8) Pelletieren des mit den Naturfasern versehenen Kunststoffs.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zusätzlich ein Flammenschutzmittel, Lichtstabilisatoren und/oder einen Farbstoff umfassen.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein carboxyliertes Polypropylen umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Carboxylierung Maleinsäureanhydrid verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern enthaltende Biomasse Grasschnitt, Roggengrünschnitt, Treber und/oder Bargasse enthält.

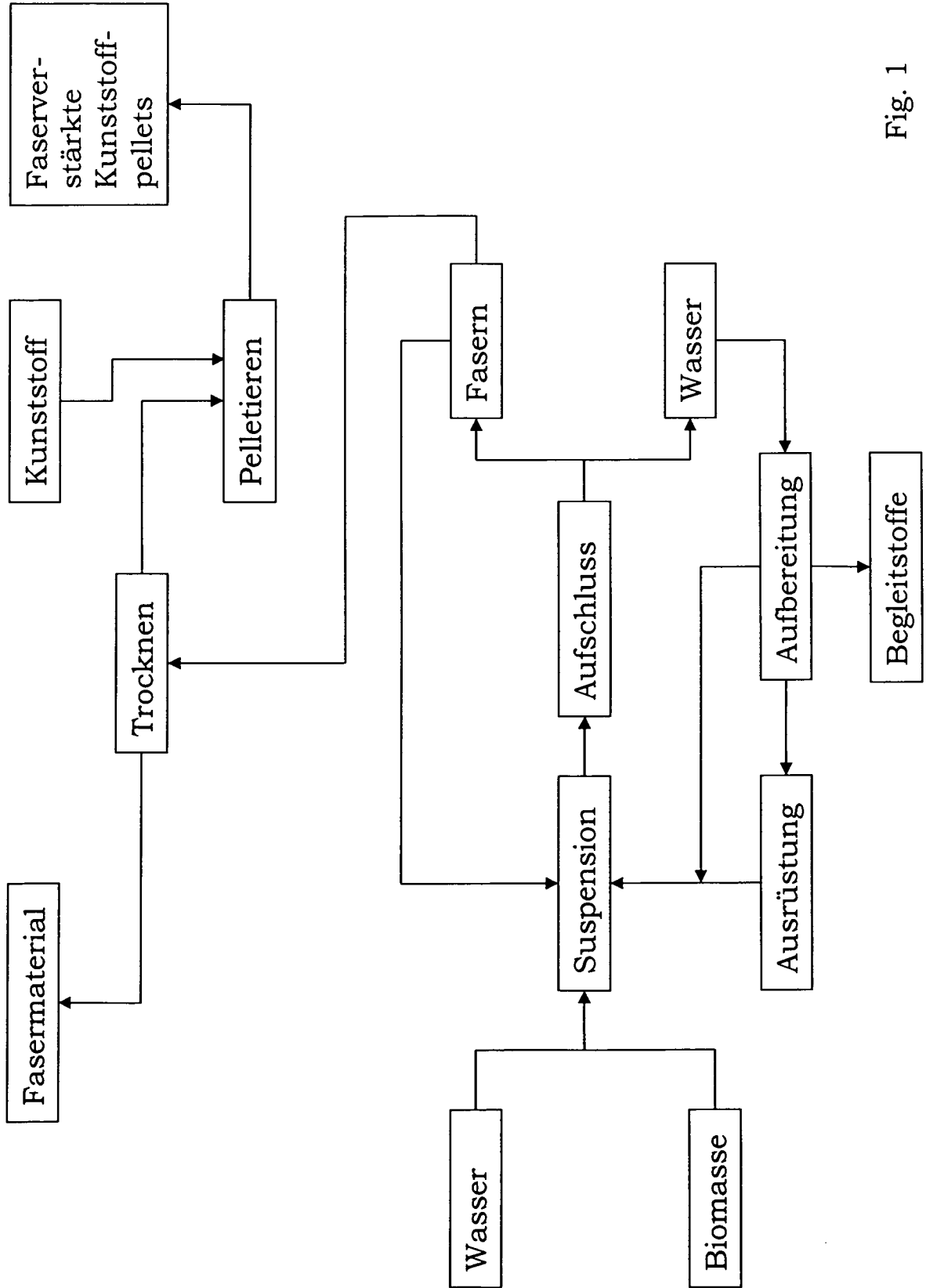


Fig. 1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2012/000354

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08J5/06 D01B1/48 D01C1/02 C08J5/04 D06M15/227  
 C08L23/04 C08L23/10 C08L97/02  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08J D01B D01C D06M C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010 106056 A (SHIKIBO LTD) 13 May 2010 (2010-05-13) abstract examples 1-3	1-11
X	WO 03/079763 A1 (XYLECO INC [US]; MEDOFF MARSHALL [US]; LAGACE ARTHUR P [US]) 2 October 2003 (2003-10-02)	1-6
Y	page 2, line 1 - page 19, line 25; claims; example 2	7-11
Y	WO 00/40788 A1 (AVEBE COOP VERKOOP PROD [NL]; HULST ANNE COENRAAD [NL]; KETELAARS JAN) 13 July 2000 (2000-07-13) page 11, line 26 - page 37, line 25; claims	7-11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 June 2012	Date of mailing of the international search report  22/06/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Otegui Rebollo, Juan
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/000354

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/199669 A1 (YANG YIQI [US] ET AL) 30 August 2007 (2007-08-30) paragraphs [0004], [0011] - [0107]; claims; examples -----	7-11
X	WO 2008/073186 A2 (MEDOFF MARSHALL [US]) 19 June 2008 (2008-06-19) page 1, last paragraph - page 2, paragraph 1 page 11, paragraphs 2,3 page 15, paragraph 2 - page 16, paragraph 1 page 27, paragraph 2 - page 42, paragraph 1 page 124, paragraph 3 - page 129, paragraph 2; claims 120-122 -----	1-11
X	GB 1 357 462 A (PLASTI FIBER FORMULATIONS INC) 19 June 1974 (1974-06-19) page 1, line 9 - page 5, line 50; claims; examples -----	1-3,5-11
X	US 2006/043629 A1 (DRZAL LAWRENCE T [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) paragraphs [0005], [0022] - [0090]; claims; examples -----	1-11
X,P	WO 2011/047804 A1 (BIOWERT AG [CH]; GASS MICHAEL [CH]) 28 April 2011 (2011-04-28) page 2, line 26 - page 14, line 13; claims -----	1-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2010106056	A	13-05-2010	NONE
WO 03079763	A1	02-10-2003	AU 2003214165 A1 08-10-2003 CN 1642409 A 20-07-2005 EP 1489897 A1 29-12-2004 US 2003187102 A1 02-10-2003 WO 03079763 A1 02-10-2003
WO 0040788	A1	13-07-2000	AT 250678 T 15-10-2003 AU 758966 B2 03-04-2003 AU 2007300 A 24-07-2000 CA 2356880 A1 13-07-2000 DE 69911653 D1 30-10-2003 DE 69911653 T2 01-07-2004 DK 1149193 T3 08-12-2003 EP 1149193 A1 31-10-2001 ES 2209543 T3 16-06-2004 NL 1010976 C2 07-07-2000 NZ 512119 A 26-07-2002 US 6740342 B1 25-05-2004 WO 0040788 A1 13-07-2000
US 2007199669	A1	30-08-2007	NONE
WO 2008073186	A2	19-06-2008	AU 2007333012 A1 19-06-2008 CA 2667628 A1 19-06-2008 CN 101641397 A 03-02-2010 EA 200970415 A1 30-12-2009 EP 2069423 A2 17-06-2009 EP 2098556 A1 09-09-2009 EP 2098557 A1 09-09-2009 EP 2098558 A1 09-09-2009 EP 2098559 A1 09-09-2009 EP 2100911 A1 16-09-2009 EP 2204432 A1 07-07-2010 EP 2415803 A2 08-02-2012 EP 2415804 A2 08-02-2012 EP 2415805 A2 08-02-2012 EP 2415806 A2 08-02-2012 EP 2415807 A2 08-02-2012 EP 2415808 A2 08-02-2012 EP 2415809 A2 08-02-2012 EP 2415810 A2 08-02-2012 EP 2415811 A2 08-02-2012 EP 2415812 A2 08-02-2012 EP 2415813 A2 08-02-2012 EP 2415814 A2 08-02-2012 EP 2415815 A2 08-02-2012 EP 2415816 A2 08-02-2012 EP 2415817 A2 08-02-2012 EP 2415818 A2 08-02-2012 EP 2415819 A2 08-02-2012 EP 2415820 A2 08-02-2012 JP 4796650 B2 19-10-2011 JP 2010508390 A 18-03-2010 JP 2012011382 A 19-01-2012 KR 20090096432 A 10-09-2009 NZ 577050 A 26-08-2011

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		SG 174745 A1	28-10-2011
		SG 174746 A1	28-10-2011
		US 2010112242 A1	06-05-2010
		US 2011027837 A1	03-02-2011
		US 2011039317 A1	17-02-2011
		US 2012003704 A1	05-01-2012
		US 2012142065 A1	07-06-2012
		US 2012142068 A1	07-06-2012
		WO 2008073186 A2	19-06-2008
-----			
GB 1357462	A	19-06-1974	NONE
-----			
US 2006043629	A1	02-03-2006	NONE
-----			
WO 2011047804	A1	28-04-2011	DE 102009050546 A1
		WO 2011047804 A1	12-05-2011
			28-04-2011
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2012/000354

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08J5/06 D01B1/48 D01C1/02 C08J5/04 D06M15/227  
 C08L23/04 C08L23/10 C08L97/02  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08J D01B D01C D06M C08L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2010 106056 A (SHIKIBO LTD) 13. Mai 2010 (2010-05-13) Zusammenfassung Beispiele 1-3 -----	1-11
X	WO 03/079763 A1 (XYLECO INC [US]; MEDOFF MARSHALL [US]; LAGACE ARTHUR P [US]) 2. Oktober 2003 (2003-10-02)	1-6
Y	Seite 2, Zeile 1 - Seite 19, Zeile 25; Ansprüche; Beispiel 2 -----	7-11
Y	WO 00/40788 A1 (AVEBE COOP VERKOOP PROD [NL]; HULST ANNE COENRAAD [NL]; KETELAARS JAN) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Seite 11, Zeile 26 - Seite 37, Zeile 25; Ansprüche -----	7-11
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Juni 2012	22/06/2012

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  Otegui Rebollo, Juan
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2007/199669 A1 (YANG YIQI [US] ET AL) 30. August 2007 (2007-08-30) Absätze [0004], [0011] - [0107]; Ansprüche; Beispiele -----	7-11
X	WO 2008/073186 A2 (MEDOFF MARSHALL [US]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, Absatz 1 Seite 11, Absätze 2,3 Seite 15, Absatz 2 - Seite 16, Absatz 1 Seite 27, Absatz 2 - Seite 42, Absatz 1 Seite 124, Absatz 3 - Seite 129, Absatz 2; Ansprüche 120-122 -----	1-11
X	GB 1 357 462 A (PLASTI FIBER FORMULATIONS INC) 19. Juni 1974 (1974-06-19) Seite 1, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 50; Ansprüche; Beispiele -----	1-3,5-11
X	US 2006/043629 A1 (DRZAL LAWRENCE T [US] ET AL) 2. März 2006 (2006-03-02) Absätze [0005], [0022] - [0090]; Ansprüche; Beispiele -----	1-11
X,P	WO 2011/047804 A1 (BIOWERT AG [CH]; GASS MICHAEL [CH]) 28. April 2011 (2011-04-28) Seite 2, Zeile 26 - Seite 14, Zeile 13; Ansprüche -----	1-6

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2010106056	A	13-05-2010	KEINE
WO 03079763	A1	02-10-2003	AU 2003214165 A1 08-10-2003 CN 1642409 A 20-07-2005 EP 1489897 A1 29-12-2004 US 2003187102 A1 02-10-2003 WO 03079763 A1 02-10-2003
WO 0040788	A1	13-07-2000	AT 250678 T 15-10-2003 AU 758966 B2 03-04-2003 AU 2007300 A 24-07-2000 CA 2356880 A1 13-07-2000 DE 69911653 D1 30-10-2003 DE 69911653 T2 01-07-2004 DK 1149193 T3 08-12-2003 EP 1149193 A1 31-10-2001 ES 2209543 T3 16-06-2004 NL 1010976 C2 07-07-2000 NZ 512119 A 26-07-2002 US 6740342 B1 25-05-2004 WO 0040788 A1 13-07-2000
US 2007199669	A1	30-08-2007	KEINE
WO 2008073186	A2	19-06-2008	AU 2007333012 A1 19-06-2008 CA 2667628 A1 19-06-2008 CN 101641397 A 03-02-2010 EA 200970415 A1 30-12-2009 EP 2069423 A2 17-06-2009 EP 2098556 A1 09-09-2009 EP 2098557 A1 09-09-2009 EP 2098558 A1 09-09-2009 EP 2098559 A1 09-09-2009 EP 2100911 A1 16-09-2009 EP 2204432 A1 07-07-2010 EP 2415803 A2 08-02-2012 EP 2415804 A2 08-02-2012 EP 2415805 A2 08-02-2012 EP 2415806 A2 08-02-2012 EP 2415807 A2 08-02-2012 EP 2415808 A2 08-02-2012 EP 2415809 A2 08-02-2012 EP 2415810 A2 08-02-2012 EP 2415811 A2 08-02-2012 EP 2415812 A2 08-02-2012 EP 2415813 A2 08-02-2012 EP 2415814 A2 08-02-2012 EP 2415815 A2 08-02-2012 EP 2415816 A2 08-02-2012 EP 2415817 A2 08-02-2012 EP 2415818 A2 08-02-2012 EP 2415819 A2 08-02-2012 EP 2415820 A2 08-02-2012 JP 4796650 B2 19-10-2011 JP 2010508390 A 18-03-2010 JP 2012011382 A 19-01-2012 KR 20090096432 A 10-09-2009 NZ 577050 A 26-08-2011

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		SG 174745 A1	28-10-2011
		SG 174746 A1	28-10-2011
		US 2010112242 A1	06-05-2010
		US 2011027837 A1	03-02-2011
		US 2011039317 A1	17-02-2011
		US 2012003704 A1	05-01-2012
		US 2012142065 A1	07-06-2012
		US 2012142068 A1	07-06-2012
		WO 2008073186 A2	19-06-2008
-----			
GB 1357462	A	19-06-1974	KEINE
-----			
US 2006043629	A1	02-03-2006	KEINE
-----			
WO 2011047804	A1	28-04-2011	DE 102009050546 A1
		WO 2011047804 A1	12-05-2011
			28-04-2011
-----			