

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/48764 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Dezember 1997 (24.12.97)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB97/00749</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juni 1997 (20.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 24 641.5 20. Juni 1996 (20.06.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 30, D-46446 Emmerich (DE). BAYER AG [DE/DE]; D-51368 Leverkusen-Bayerwerk (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOERCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). POMMERANZ, Winfried [DE/DE]; Ernteweg 8, D-32130 Enger (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE). TIMMERMANN, Ralf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 81, D-47800 Krefeld (DE). GRIGAT, Ernst [DE/DE]; Grundermühlenweg 16, D-51381 Leverkusen (DE). SCHULZ-SCHLITTE, Wolfgang [DE/DE]; Von-Kniprode-Weg 7, D-40764 Langenfeld (DE).</p> <p>(74) Anwalt: IRNIGER, Ernst; Troesch Scheidegger Werner AG, Siewerdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
(54) Title: BIODEGRADABLE MATERIAL ESSENTIALLY COMPRISING OR BASED ON THERMOPLASTIC STARCH		
(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARER WERKSTOFF, BESTEHEND IM WESENTLICHEN AUS ODER AUF BASIS THERMOPLASTISCHER STÄRKE		
(57) Abstract		
<p>For converting native starch or starch derivatives into thermoplastic starch, it is proposed that the starch, which is principally responsible for the conversion, be mixed with at least one hydrophobic, biodegradable polymer. This hydrophobic, biodegradable polymer which serves as a plasticising or swelling agent, can be a polymer from the following list: an aliphatic polyester, a copolyester with aliphatic and aromatic blocks, a polyester amide, a polyester urethane, a polyethylene oxide-polymer or a polyglycol and/or mixtures thereof. During the melting process, when mixing the starch, such as native starch in particular or derivatives thereof, with the hydrophobic, biodegradable polymer as a plasticising or swelling agent, to homogenise the mixture, the water content is to be reduced to < 1 wt. % in relation to the weight of the mixture.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Für die Umwandlung von nativer Stärke bzw. Stärkederivaten in thermoplastische Stärke wird vorgeschlagen, dass der Stärke, weitgehendst verantwortlich für die Umwandlung, mindestens ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer beigemischt wird. Bei diesem hydrophoben biologisch abbaubaren Polymer, dienend als Plastifizier- oder Quellmittel, kann es sich um ein Polymer aus der nachfolgenden Reihe handeln: ein aliphatischer Polyester, ein Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken, ein Polyesteramid, ein Polyesterurethan, ein Polyethylenoxid-Polymer bzw. ein Polyglycol, und/oder Mischungen davon. Beim Mischen der Stärke, wie insbesondere nativer Stärke oder Derivate davon in der Schmelze mit dem hydrophoben biologisch abbaubaren Polymer als Plastifizier- oder Quellmittel zur Homogenisierung der Mischung ist der Wassergehalt auf < 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Mischung zu reduzieren.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

- 1 -

Biologisch abbaubarer Werkstoff, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke

Die vorliegende Erfindung betrifft einen biologisch abbaubaren, polymeren Werkstoff, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke, eine Polymermischung, enthaltend thermoplastische Stärke, ein Verfahren zur Herstellung eines biologisch abbaubaren Werkstoffes, ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung, sowie Verwendungen des biologisch abbaubaren Werkstoffes sowie der Polymermischungen, enthaltend thermoplastische Stärke.

Biopolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die für die Herstellung von biologisch abbaubaren Werkstoffen - BAW geeignet sind, basieren zu einem grossen Teil auf Stärke und umfassen insbesondere thermoplastische Stärke, sowie Polymermischungen aus thermoplastischer Stärke und weiteren abbaubaren Polymerkomponenten wie Polymilchsäure, Polyvinylalkohol, Polycaprolacton, massgeschneiderte Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen wie aromatischen Dicarbonsäuren sowie abbaubare Polyesteramide, die mit thermoplastischer Stärke in der wasserfreien Schmelze durch Esterreaktionen und/oder als Polymer-Kombinationen neue abbaubare Polymerwerkstoffe mit hohem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bilden. Weitere natürliche Additive sind Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel, wie Glycerin und deren Derivate, sechswertige Zuckeralkohole wie Sorbit und deren Derivate.

In der EP 397 819 wird erstmals ein Verfahren zur Herstellung von TPS definiert, sowie, was unter dem neuen Stärkewerkstoff, genannt thermoplastische Stärke - TPS - zu verstehen ist, und welche gravierenden Unterschiede insbesondere in der Kunststoffverarbeitungstechnologie zur seit längerem bekann-

- 2 -

ten destrukturierten Stärke bestehen.

Die Herstellung der thermoplastischen Stärke erfolgt unter Zuhilfenahme eines Quell- oder Plastifizierungsmittels nicht nur ohne Zugabe von Wasser, sondern vielmehr unter Verwendung von trockener bzw. getrockneter Stärke und/oder Stärke, die durch Entgasung bei der Verarbeitung im Extrusionsprozess während der Schmelzphase getrocknet wird. Stärken enthalten als native Stärken handelsüblich 14 % Wasser, Kartoffelstärke, sogar 18 % natürliche Feuchtigkeit als Ausgleichsfeuchte.

Wenn eine Stärke mit mehr als 5 % Feuchtigkeit unter Druck und Temperatur plastifiziert bzw. verkleistert wird, entsteht immer eine destrukturierte Stärke, wobei der Herstellvorgang der destrukturierten Stärke endotherm ist.

Dagegen ist der Herstellvorgang der thermoplastischen Stärke ein exothermer Vorgang. Dabei wird die im wesentlichen wasserfreie (< 5%) native Stärke in einem Extrusionsprozess mit einem Zuschlagstoff bzw. Plastifizierungsmittel (z.B. Glycerin, Glycerinacetat, Sorbitol), der die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, homogenisiert und durch Zuführung von mechanischer Energie und Wärme in einem Temperaturbereich von 120 - 220°C geschmolzen. Die thermoplastische Stärke ist frei von kristallinen Anteilen, zumindest betragen die kristallinen Anteile bei der TPS weniger als 5%, wobei die kristallinen Anteile unverändert sehr niedrig bleiben. Durch die Verfahrensparameter wird eine permanente Umlagerung der Molekularstruktur zu thermoplastischer Stärke erzeugt, die praktisch keine kristallinen Anteile mehr umfasst und im Gegensatz zu destrukturierter Stärke nicht mehr rekristallisiert.

Bei destrukturierter Stärke sind die kristallinen Anteile unmittelbar nach der Herstellung ebenfalls gering, doch neh-

- 3 -

men diese bei Lagerung von destruktuierter Stärke wieder zu. Dieses Merkmal zeigt sich auch im Glasumwandlungspunkt, welcher bei thermoplastischer Stärke bei minus 40°C verbleibt, während vergleichsweise er bei destruktuierter Stärke wieder auf über 0°C ansteigt. Aus diesen Gründen wird destruktuerte Stärke und Werkstoffe bzw. Blends auf Basis destruktuierter Stärke bei Lagerung allmählich relativ spröde und die im Polymer enthaltenen Spannungen führen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zum Kriechen und Verformen des Materials (Memory Effekt).

Differenzierung: destruktuerte Stärke/thermoplastische Stärke

Herstellung/ Eigenschaften	destruktuerte Stärken	thermoplastische Stärke
Wassergehalt	>5 bis 50%	<5%, vorzugsweise wasserfrei in der Schmelzphase
Plastifizierungsmittel Zuschlagstoffe	Wasser, Glycerin, Sorbitol, Gemische	Glycerin, Sorbitol, Glycerinacetat, im wesentlichen wasserfrei
kristalline Anteile	>>5% ansteigend bei Lagerung	<<5%, keine kristallinen Anteile, unverändert bei Lagerung
Herstellungs- prozess	endotherm	exotherm
Glasumwandl- ungspunkt	>0°C	<-40°C
Lagereigen- schaften	versprödet zunehmend	bleibt flexibel
analytische Differenzierung	Röntgendiffraktion der kristallinen Anteile	Röntgendiffraktion der kristallinen Anteile

Bei der Herstellung der Polymermischungen auf Basis von thermoplastischer Stärke werden Phasenvermittler für die Homogenisierung der hydrophilen und polaren Stärkepolymerphase

- 4 -

und der hydrophoben und unpolaren, weiteren Polymerphase verwendet, die entweder zugefügt werden oder vorzugsweise bei der Herstellung der Polymermischung in situ (z.B. durch Umesterung) entstehen.

Als Phasenvermittler werden Blockcopolymere verwendet, die u.a. in der WO 91/16375, EP 0 539 544, US 5 280 055 und EP 0 596 437 ausführlich beschrieben sind. Ebenso sind in diesen Druckschriften Polymermischungen der TPS mit beispielsweise Cellulosederivaten, aliphatischen Polyestern, wie PCL, PHB, PHVB, PLA und PVOH offenbart.

Die intermolekulare Compoundierung dieser unterschiedlichen Polymere erfolgt unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen zu verarbeitungsfähigen Granulaten. Diese thermoplastischen Blends werden durch Ankopplung der Phasengrenzflächen zwischen den wenig verträglichen Polymeren technologisch so hergestellt, dass die Verteilungsstruktur der dispersen Phase bei der Verarbeitung durch das optimale Verarbeitungsfenster (Temperatur- und Scherbedingungen) erreicht wird.

Die beispielsweise für die Compoundierung verwendeten Zweischnellenextruder sind vorzugsweise gleichlaufende Doppelschnellenextruder mit dicht ineinandergreifendem Schneckenprofil und besitzen einzeln temperierbare Knetzonen. Für die TPS-Compoundierung bzw. Herstellung von TPS/Polymer-Blends werden Doppelschnellenextruder, vorzugsweise mit acht Kammern bzw. Zonen verwendet, die gegebenenfalls auf zehn Zonen erweitert werden können, und beispielsweise folgenden Aufbau besitzen:

Extruderbauart: Beispielsweise gleichlaufender Zweischnellenextruder

- 5 -

Schneckenlänge	Prozesslänge	=	32-40L/D
			Schnecken-
			durchmesser D=45
			mm
Schneckendrehzahl		=	230 U/Min
Durchsatz		=	50-65 kg/h
Düse, Durchmesser		=	3 mm
Düse, Anzahl		=	4 Stück
<hr/>			
Zone 1	Verdichten mit Entgasen, allmähliches Aufschmelzen des Gemisches (native wie Glycerin)		Einzugszone Temp. 60°C Druck - bar
<hr/>			
Zone 2	dito wie Zone 1		Mischung und Plastifizierung Temp. 140°C Druck > 1 bar Wassergehalt 4 - 7%
<hr/>			
Zone 3	dito wie 1		Plastifizierung Temp. 180°C Druck > 1 bar Wassergehalt 4 - 7%
<hr/>			
Zone 4	dito wie 1		Plastifizierung Temp. 185°C Druck > 1 bar Wassergehalt 4 - 7%
<hr/>			
Zone 5			Entgasung, Wasserentzug Temp. 160°C Druck Vakuum 0,7 bar Wassergehalt < 1%
<hr/>			
Zone 6	(Sidefeeder, Dosierung der zusätzlichen Poly- mere wie beispielsweise PCL)		Dosierung weiterer Polymere Temp. 200 °C Druck > 1 bar Wassergehalt < 1%
<hr/>			
Zone 7	Uebergangs-, Kompressions- Reaktionszone		Homogenisierung und ggf. Umesterung Temp. 200 °C Druck > 1 bar Wassergehalt < 1%
<hr/>			
Zone 8	Ausstosszone, ggf. Ab- dampfen von Reaktions- wasser		Homogenisierung und ggf. Umesterung Temp. 205 - 210 °C Druck > 1 bar Wassergehalt < 1%
<hr/>			

- 6 -

Ausserhalb der Extrusionsanlage: Abkühlen und Konditionieren der Stränge, gegebenenfalls Aufnahme von 0,3 - 4 % Wasser als Weichmacher im Wasserbad, Stranggranulation und Absackung.

Die oben angeführten Extrusionsbedingungen zur Herstellung von thermoplastischer Stärke bzw. von Mischungen auf Basis thermoplastischer Stärke orientieren sich im wesentlichen am Beispiel einer TPS/PCL-(Polycaprolacton)Polymermischung. Selbstverständlich ändern die Verarbeitungs- bzw. Extrusionsbedingungen bei andersartigen Polymermischungen. Anhand des vorab angeführten Beispiels soll lediglich dargelegt werden, wie im Stand der Technik Polymermischungen hergestellt werden, welche auf thermoplastischer Stärke basieren.

Im Rahmen der ursprünglichen deutschen Patentanmeldung DE 19624641.5, in welcher die vorliegende Erfindung im Sinne einer Prioritätsanmeldung dargelegt worden ist, wurden in einer entsprechenden Recherche des Deutschen Patentamtes die nachfolgenden Druckschriften genannt: Kunststoffe 82 (11), S. 1086 - 1089 (1992), WO95/33874, WO94/28029, WO94/03543, EP 580 032, EP 404 727, US 5 453 144, US 5 321 064 und US 5 286 770. Alle genannten Druckschriften beziehen sich, soweit Stärke in denselben ein Thema ist, auf native Stärke oder destrukturierte Stärke, d.h. sie stehen in keinem Zusammenhang mit thermoplastischer Stärke der eingangs definierten Art.

Bei all den im Stand der Technik beschriebenen Polymeren bzw. Polymermischungen, enthaltend thermoplastische Stärke oder basierend auf thermoplastischer Stärke wird davon ausgegangen, dass zunächst die thermoplastische Stärke durch Umwandlung aus nativer Stärke mit einem weitgehendst niedermolekularen Plastifizier- oder Quellmittel bewerkstelligt wird. Anhand des vorab angeführten Beispiels erfolgt die Herstellung der TPS in den Zonen 1 bis 4. Erst anschliessend werden

- 7 -

gegebenenfalls weitere Komponenten mit der so hergestellten thermoplastischen Stärke rein physikalisch oder auch teilweise chemisch gemischt, wobei im vorab angeführten Beispiel beim Mischen zwischen dem PCL und der TPS eine Veresterung bzw. eine Umesterungsreaktion stattfindet, womit die Homogenisierung ebenfalls eine chemische Reaktion miteinschliesst. Als Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel, die die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigen und einen ausreichenden Löslichkeitsparameter besitzen, werden bisher, wie erwähnt, niedrig molekulare Additive, unter anderem wie DMSO, Butandiol, Glycerol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diglycerid, Diglycolether, Formamid, DMF, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid, Polyalkenoxid, Glycerinmono- oder -diacetat, Sorbitol, Sorbitolester sowie Zitronensäure vorgeschlagen und verwendet.

Auch PVOH, EVOH und deren Derivate sowie Harnstoff und Harnstoffderivate werden gelegentlich verwendet.

Der Löslichkeitsparameter des Plastifizierungsmittels muss in dem im ursprünglichen Patent EP 397 819 geforderten Bereich liegen, damit die Funktion erfüllt wird. Dies ist das Wesentliche bei der Herstellung der thermoplastischen Stärke, dass das entfernte Wasser durch ein Plastifizierungsmittel substituiert wird, damit die Zersetzungstemperatur der Stärke beim Umwandeln zu thermoplastischer Stärke bzw. thermoplastisch verarbeitbarer Stärke so weit erniedrigt wird, dass das Mischen in der Schmelze unterhalb der entsprechenden Zersetzungstemperatur der Stärke liegt.

Völlig überraschend wurde nun festgestellt, dass auch Polymere, wie z.B. Polyesteramide, aliphatische Polyester und Copolyester sowie eine Reihe weiterer nachfolgend definierter Polymere diese Funktion übernehmen können. Damit ergibt sich aber nun der gewichtige Vorteil, dass bei der Herstellung

- 8 -

insbesondere von Polymermischungen, basierend auf thermoplastischer Stärke bzw. TPS nicht zunächst die TPS durch Umwandlung aus nativer Stärke mit einem niedermolekularen Plastifiziermittel hergestellt werden muss, bevor das weitere Polymer dazu dosiert wird, sondern, dass direkt quasi in einem Arbeitsgang durch Mischen von nativer Stärke oder Stärkederivaten mit dem zusätzlichen vorzugsweise biologisch abbaubaren hydrophoben Polymer, unter trockenen Bedingungen in der Schmelze die Polymermischung hergestellt werden kann, wobei die darin enthaltene Stärke thermoplastisch verarbeitbar ist. Damit entfällt die Notwendigkeit des zunächst Zumischens eines niedermolekularen Plastifiziermittels, wie beispielsweise Glycerin, wie dies im Stand der Technik notwendigerweise vorgeschlagen wird.

Erfindungsgemäss wird entsprechend ein polymerer Werkstoff, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 vorgeschlagen. Entsprechend enthält die thermoplastische Stärke als Plastifizier- oder Quellmittel, weitgehendst verantwortlich für die Umwandlung der nativen Stärke oder Derivate davon in thermoplastische Stärke mindestens ein hydrophobes vorzugsweise biologisch abbaubares Polymer.

Als geeignete hydrophobe biologisch abbaubare Polymere erweisen sich insbesondere aliphatische Polyester, Polyester-copolymere mit aliphatischen und aromatischen Blöcken, Polyesteramide, Polyethylenoxid-Polymer bzw. Polyglycol sowie Polyester-Urethane und/oder Mischungen davon.

Ein grosser Vorteil der Verwendung von hydrophoben, biologisch abbaubaren Polymeren als Plastifizier- oder Quellmittel zur Herstellung der thermoplastischen Stärke liegt darin, dass in der thermoplastischen Stärke keine flüchtigen und/oder wasserlöslichen und/oder migrierbaren Weichmacher

bzw. Plastifiziermittel enthalten sind, was beispielsweise der Fall ist, falls niedermolekulare Plastifizier- oder Quellmittel für die Umwandlung von nativer Stärke oder Derivaten davon zur thermoplastischen Stärke verwendet werden. Auch selbst in dem Falle, wo nach wie vor niedermolekulare Plastifizier- oder Quellmittel verwendet werden, kann deren Anteil auf ein derartig niedriges Niveau reduziert werden, dass die erwähnten Nachteile kaum in Erscheinung treten können.

Besonders copolymerer Polyester und Polyesteramide zeigen sehr vorteilhafte Eigenschaftsverbesserungen der Stärke-Polymerwerkstoffe auf, die besonders die hydrophoben Eigenschaften positiv beeinflussen. Durch die intermolekulare Ankoppelung an die Stärke-Polymerphase und die homogene Verteilung der Polymerteilchen wird Einfluss genommen auf die physikalischen Eigenschaften. Insbesondere die hydrophoben Eigenschaften der Stärke-Kunststoffe werden erheblich gesteigert. Die Feuchte-Resistenz wird gesteigert und die Versprödungstendenzen der Stärke-Kunststoffe deutlich abgesenkt. Daneben eignen sich aber auch aliphatische Polyester und Polyesterurethane für die Umwandlung der nativen Stärke in thermoplastische Stärke, wobei gleichzeitig die genannten Polymere als Mischkomponenten zur thermoplastischen Stärke für die Herstellung von biologisch abbaubaren Polymermischungen verwendet werden können.

Für das Mischen mit nativer Stärke und Stärkederivaten bzw. daraus hergestellter thermoplastischer Stärke kommen insbesondere die nachfolgenden Polymere in Frage:

Aliphatische und teilaromatische Polyester aus

- A) linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexadiol oder bevorzugt Butandiol und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen

- 10 -

Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- B) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A und B,

wobei die aromatischen Säuren nicht mehr als 50 Gew.% Anteil, bezogen auf alle Säuren, ausmachen.

Die Säuren können auch in Form von Derivaten, wie beispielsweise Säurechloride oder Ester eingesetzt werden;

Aliphatische Polyesterurethane aus

- C) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol, und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gege-

- 11 -

benenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adiphinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- D) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus C) und D), und

- E) aus dem Reaktionsprodukt von C) und/oder D) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten, z.B. Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol,

wobei der Esteranteil C) und/oder D) mindestens 75 Gew.%, bezogen auf die Summe aus C), D) und E) beträgt.

Aliphatisch-aromatische Polyestercarbonate aus

- F) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, He-

- 12 -

xandiol, bevorzugt Butandiol, und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- G) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus F) und G) und

- H) einem Carbonatanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A und Carbonat spendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird,

wobei der Esteranteil F) und/oder G) mindestens 70 Gew.%, bezogen auf die Summe aus F), G) und H) beträgt;

Aliphatische Polyesteramide aus

- I) einem Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexandiol, Butandiol, bevorzugt Butandiol, Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen,

- 13 -

z.B. 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäuren, Cyclohexandicarbonsäure,

bevorzugt Adipinsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, z.B. Trimellitsäure, oder

- K) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure, oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus I) und K), und

- L) einem Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, z.B. Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure oder Adipinsäure, oder

- M) aus einem Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt ω -Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,

oder einer Mischung aus L) und M) als Amidanteil, wobei

der Esteranteil I) und/oder K) mindestens 30 Gew.%, bezogen auf die Summe aus I), K), L) und M) beträgt.

Im Zusammenhang mit Polyesteramiden sei insbesondere auf die

- 14 -

EP-A 0 641 817 verwiesen, welche sich auf die Herstellung und Verwendung von thermoplastisch verarbeitbaren und biologisch abbaubaren aliphatischen Polyesteramiden bezieht. In dieser europäischen Patentanmeldung werden für die erfindungsgemäße Synthese von Polyesteramiden, insbesondere Monomeren aus den folgenden Gruppen vorgeschlagen:

Dialkohole wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol u.a. und/oder Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.) und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone, wie Caprolacton u.a.

und/oder Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Propanolamin usw. und/oder cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

und/oder ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw. und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen, wie Hexamethylen-diamin, Diaminobutan usw.

Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Auf die Herstellbedingungen der vorab beschriebenen Polymeren bzw. Polymermischungen kann verzichtet werden, da deren Herstellung aus dem Stand der Technik bestens bekannt ist, wie beispielsweise Polyesteramide aus der genannten EP-0 641 817.

Im Zusammenhang mit kompostierbaren Polyesterurethanen sei weiter auf die EP 539 975 verwiesen, weshalb auf eine Beschreibung von deren Herstellverfahren an dieser Stelle ebenfalls verzichtet werden kann. Zu erwähnen ist lediglich,

- 15 -

dass in der EP 539 975 beschriebene Polyesterurethanwerkstoffe in den nachfolgend beschriebenen Beispielen Verwendung finden.

Weiter zu erwähnen sind aliphatische Polyester, wie Polycaprolacton, Polymilchsäure, Polyhydroxibuttersäure, Polyhydroxibenzoessäure, Polyhydroxibuttersäure/Hydroxivaleriansäure-Copolymere sowie Mischungen davon.

Zum Mischen mit TPS eignen sich auch statistische Copolyester aus aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren, mit einem Anteil, beispielsweise von ca. 35 - 55 Mol.% mit an aromatischer Säure, wie beispielsweise Terephtalsäure, wobei sich beispielsweise Polyalcyllenterethalate und Polyethylenterephtalate als geeignete Copolyester zum Mischen mit TPS herausgestellt haben.

Einerseits können die oben erwähnten hydrophoben biologisch abbaubaren Polymere verwendet werden für das Umwandeln der nativen Stärke oder Stärkederivaten in thermoplastische Stärke und weiter um mit der so hergestellten thermoplastischen Stärke gemischt zu werden, um einen biologisch abbaubaren Werkstoff auf Basis TPS zu erzeugen.

Das Zusetzen weiterer Additive, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Antiflammmittel sowie weiterer, biologisch abbaubarer Polymere, wie Celluloseester, Celluloseacetat, Cellulose, Polyhydroxibuttersäure, hydrophobe Proteine, Polyvinylalkohol, etc., ist möglich und richtet sich erneut nach den Anforderungen an die herzustellende Polymermischung sowie selbstverständlich auch nach der Verfügbarkeit der entsprechenden Komponenten. Als Additive kommen auch die nachfolgend angeführten Polymere in Frage, wie Gelatine, Proteine, Zeine, Polysaccharide, Cellulosederivate, Polylactide, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyacrylate, Zuckeralkohole, Schel-

- 16 -

lack, Casein, Fettsäurederivate, Pflanzenfasern, Lecithin, Chitosan, Polyesterpolyurethane sowie Polyesteramide. Zu erwähnen sind auch Polyesterblends, bestehend aus thermoplastischer Stärke, dem erfindungsgemäss vorgeschlagenen, aliphatisch/-aromatischen Polyester sowie als weitere Komponenten, Copolymere, ausgewählt aus Aethylen-Acrylsäure-Copolymer und Aethylen-Vinylalkohol-Copolymer.

Als Füllstoffe eignen sich insbesondere auch organische Füllstoffe, erhalten aus nachwachsenden Rohstoffen, wie beispielsweise Cellulosefasern. Zum Verstärken von Werkstoffen auf Basis TPS bzw. TPS-Blends eignen sich besonders Fasern pflanzlichen Ursprungs, wie Baumwolle, Jute, Flachs, Sisal, Hanf und Ramie.

Für die Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen thermoplastischen Stärke bzw. von biologisch abbaubaren Werkstoffen auf Basis von thermoplastischer Stärke ist es wesentlich, dass beim Mischen der nativen Stärke mit einem der erfindungsgemäss vorgeschlagenen hydrophoben biologisch abbaubaren Polymeren beim Aufschmelzen der Wassergehalt der nativen Stärke auf unter 1 Gew.% reduziert wird. Dies ist notwendig, damit beim Mischen des als Plastifizierungsmittel oder Quellmittel verwendeten Polymers unter Ausschluss von Wasser die in Molekülketten des hydrophoben Polymers eingebauten Estergruppen Veresterungsreaktionen mit der nativen Stärke eingehen, womit die so reagierenden Molekülketten mit der Stärke einen Phasenvermittler bilden, der eine molekulare Kopplung der beiden Phasen, d.h. der hydrophilen Stärkephase mit der hydrophoben Polymerphase ermöglichen, um so eine kontinuierliche Phase zu bilden. Im Falle von Feuchtigkeit wird diese Reaktion konkurrenziert, indem die Säureestergruppen bei Anwesenheit von Wasser nicht mit der Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers reagieren, sondern hydrolisieren. Damit aber wird die Bildung eines Phasenvermittlers verhindert,

- 17 -

womit ein einwandfreies Dispergieren bzw. Homogenisieren verunmöglicht wird. Falls ein Durchmischen des als Plastifizier- oder Quellmittels verwendeten hydrophoben biologisch abbaubaren Polymers mit der nativen Stärke verunmöglicht wird, kann auch die für die Herstellung der thermoplastischen Stärke notwendige Umwandlung der nativen Stärke nicht stattfinden, wodurch entweder die Stärke destrukturiert wird, oder aber bei zu niedrigem Wassergehalt ein molekularer Abbau der Stärke einsetzt. Wesentlich beim Umwandeln der nativen Stärke in thermoplastische Stärke ist ja, wie eingangs erwähnt, dass der Schmelzpunkt der nativen Stärke soweit beim Mischen mit dem Plastifiziermittel reduziert wird, dass eine molekulare Zersetzung der Stärke verhindert wird. Andererseits aber muss die Schmelze getrocknet werden, um die Bildung von destrukturierter Stärke zu verhindern. Aus diesem Grunde ist die Phasendurchmischung der Stärkenphase mit der hydrophoben Polymerphase notwendig, wie oben geschildert.

Durch das Mischen von nativer Stärke oder Derivaten davon mit dem hydrophoben Polymer bzw. mit hydrophoben Blockcopolymeren in der Schmelze, weitgehendst unter Ausschluss von Wasser, ergibt sich durch die in situ-Reaktion der Stärke mit dem hydrophoben Polymeren wie erwähnt der sogenannte Phasenvermittler, welcher für sich allein gesehen aber auch als sogenannte hydrophobe thermoplastische Stärke bezeichnet werden kann. Diese hydrophobe thermoplastische Stärke weist im Vergleich zur aus dem Stand der Technik bekannten thermoplastischen Stärke, hergestellt unter Verwendung von niedermolekularen Plastifizier- oder Quellmittel, wie Glycerin oder Sorbitol, eine wesentlich höhere Wasserbeständigkeit auf, respektive die Wasseraufnahme ist wesentlich geringer. Diese so hergestellte hydrophobe thermoplastische Stärke kann als Ausgang dienen für weitere massgeschneiderte Polymere durch Zusetzen weiterer biologisch abbaubarer, hydrophober Polymere.

- 18 -

Nebst der vorzugsweise verwendeten nativen Stärke sind auch Stärkederivate, wie Stärkeester, Stärkeether, säuremodifizierte Stärke als Rohstoff zur Herstellung der thermoplastisch-reaktiven Stärke geeignet, wobei oxidierte Stärken mit erhöhtem Gehalt an Carboxylgruppen besonders reaktionsfähig sind.

Je nach verwendetem, hydrophoben biologisch abbaubarem Polymer kann die Verarbeitungs- bzw. Schmelztemperatur beim Mischen und beim Herstellen der thermoplastischen Stärke bzw. dem biologisch abbaubaren Werkstoff zwischen ca. 120 und 260°C vorzugsweise 140 - 210°C liegen. Damit eine einwandfreie Umwandlung von nativer Stärke in TPS bzw. hydrophobe TPS ermöglicht wird, ist es notwendig, der nativen Stärke je nach verwendetem hydrophoben Polymer einen Anteil von 10 - 40 Gew.%, bezogen auf die Mischung, beizufügen, wobei nebst dem Anteil am Quell- oder Plastifiziermittel selbstverständlich weitere Mengen des verwendeten, hydrophoben Polymers beigegeben werden können. Der angegebene Bereich zwischen 10 - ca. 40 Gew.% bezieht sich lediglich auf die für die Umwandlung notwendige Menge.

Weiter hat es sich gezeigt, dass es sogar vorteilhaft sein kann, beim Mischen der nativen Stärke mit dem hydrophoben biologisch abbaubaren Polymeren als Plastifiziermittel die Feuchtigkeit auf deutlich unter 1 Gew.% zu reduzieren, d.h. auf einen Wert unter 0,5 Gew.% bzw. gar unter 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Durch das hinzugefügte Plastifiziermittel ist sichergestellt, dass der Schmelzpunkt der Stärke derart reduziert wird, dass beim Erzeugen der Schmelze zur Herstellung der homogenen Mischung diese nicht molekular abgebaut wird. Selbstverständlich wäre es an sich nach wie vor möglich, beim Herstellen der thermoplastischen Stärke bzw. des biologisch abbaubaren Polymer-

werkstoffes zusätzlich Glycerin, Sorbitol oder ein anderes Plastifiziermittel zuzusetzen, doch hätte dies gegebenenfalls Auswirkungen auf die physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften des herzustellenden Werkstoffes, welche Eigenschaften in der Regel verbessert werden können, wenn auf das Zusetzen grösserer Mengen niedermolekularer Plastifiziermittel verzichtet werden kann.

Beispiele von möglichen und bevorzugten Polymermischungen bzw. biologisch abbaubaren Werkstoffen, mindestens aufweisend Stärke bzw. thermoplastische Stärke und ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer, wie beansprucht in den Ansprüchen sind in den nachfolgend dargestellten Tabellen 1 bis 4 aufgeführt. Ergänzt werden diese Beispiele durch eine Legende, in welcher sämtliche Abkürzungen und gegebenenfalls in den Beispielen verwendete Materialien erläutert bzw. erklärt werden.

Die insgesamt 22 angegebenen Beispiele schliessen dabei sowohl Komponenten ein, welche für die Herstellung der thermoplastischen Stärke bzw. hydrophoben thermoplastischen Stärke im Sinne von Plastifiziermittel bzw. Quellmittel verwendet worden sind, wie auch zusätzliche polymere Mischpartner zur thermoplastischen Stärke für die Herstellung von erfindungsgemäss vorgeschlagenen biologisch abbaubaren Polymermischungen, bei welchen Mischpartnern es sich ebenfalls um hydrophobe biologisch abbaubare Polymere handelt. Zudem enthalten die Tabellen die Verarbeitungsbedingungen und insbesondere den während der Herstellung der Polymermischung herrschende Wassergehalt im Extruder, welcher durchwegs $< 0,1$ Gew.% beträgt. Weiter sind in den Tabellen bevorzugte Anwendungsmöglichkeiten der beispielsweise hergestellten biologisch abbaubaren Polymerwerkstoffe angeführt. Selbstverständlich enthalten die Tabellen nur Beispiele und alle eingangs erwähnten Komponenten sind geeignet für das Mischen mit Stärke bzw. thermoplastischer Stärke zur Herstellung von er-

- 20 -

findungsgemäss definierten biologisch abbaubaren Werkstoffen bzw. Polymermischungen für technische wie auch nichttechnische Anwendungen.

Tabelle / Table 1

Beispiele/Examples

Example	1	2	3	4	5	6	7
¹ Starch %	28,7	28,7	28,7	28,7	33,3	33,3	33,3
^{1a} TIR 2900 %	16,3	16,3	16,3	16,7	-	-	-
^{1b} TIR 2901 %	-	-	-	-	18,9	-	-
^{1c} TIR 2905 %	-	-	-	-	-	18,9	-
^{1d} TIR 2906 A %	-	-	-	-	-	-	18,9
^{1e} TIR 2907A	-	-	-	-	-	-	-
^{1f} TIR 2908	-	-	-	-	-	-	-
² TPS %	45	45	45,0	45,0	52,2	52,2	52,2
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
³ PLA %	-	-	-	55	-	-	-
⁴ Polvamid I	-	55	-	-	-	-	-
⁵ Polvester I	-	-	55	-	-	-	-
⁶ PCL %	55	-	-	-	47,8	47,8	47,8
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40						
T °C	150	170	200	195	155	210	210
Pressure bar	6,1	8,5	11	6,5	5	7,5	7
MFI g/10'	10	13	9,5	8,5	11	9,7	9,5
Granulat	4 mm						
Gra H ₂ O %	0,3	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3
Anwendung							
Blasfolie	+	+	+	+	+	+	+
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	+
Platten	+	+	+	+	+	+	+
Spritzguß	+	+	-	+	+	-	-
Fasern	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle / Table 2 Beispiele/Examples

Example	8	9	10	11	12	13	14
¹ Starch %	33,3	33,3	52,5	33,3	33,3	33,3	33,3
^{1a} TIR 2900 %	-	-	23,5	18,9	18,7	18,7	18,7
^{1b} TIR 2901 %	-	-	-	-	-	-	-
^{1c} TIR 2905 %	-	-	-	-	-	-	-
^{1d} TIR 2906 A %	-	-	-	-	-	-	-
^{1e} TIR 2907A	18,9	-	-	-	-	-	-
^{1f} TIR 2908	-	18,9	-	-	-	-	-
² TPS %	52,2	52,2	76,0	52,2	52,2	52,2	52,2
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
³ PLA %	-	-	-	-	-	47,8	-
⁴ Polvamid I	-	-	-	47,8	-	-	-
⁵ Polvester I	-	-	-	-	47,8	-	20,0
⁶ PCL %	47,8	47,8	24,0	-	-	-	27,8
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40						
T °C	170	170	150	165	210	210	205
Pressure bar	5,5	3,5	8,5	4,0	6,5	8,0	8,5
MFI g/10'	9,5	25	9,5	11,5	9,5	8,5	8,0
Granulat	4 mm						
Gra H ₂ O %	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Anwendung							
Blasfolie	+	+	+	+	+	+	+
Flachfolie	+	-	+	+	+	+	+
Platten	+	-	+	+	+	+	+
Spritzguß	-	-	-	+	-	-	-
Fasern	-	+	-	-	-	-	-

Tabelle / Table 3 Beispiele/Examples

Example	15	16	17	18	19	20	21
¹ Starch %	20,0	20,0	47,3	33,3	47,3	33,3	51,0
^{1a} TIR 2900 %	11,4	11,4	21,1	18,9	21,1	18,7	21,2
¹ TPS %	31,4	31,4	68,4	52,2	68,4	52,2	71,2
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PLA					32,6		
¹⁰ CAc %	68,6	63,6	32,6	21,0	-	21,0	-
⁴ Polvamid I	-	-		26,8	-	-	-
³ Polvester I	-	-		-	-	26,8	10,0
⁴ PCL %	-	5,0		-	-	-	14,8
H ₂ O %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
¹ Extrusion	ZSK 40						
T °C	210	210	195	195	185	195	205
Pressure bar	9	8	6,5	6	7	6,5	8,5
MFI g/10'	8,5	9,5	9,5	10	8,5	9	8,0
Granulat	4 mm						
Gra H ₂ O %	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Anwendung							
Blasfolie	-	-	-	-	-	-	+
Flachfolie	+	+	+	+	+	+	+
Platten	+	+	+	+	+	+	+
Spritzguß	+	+	+	+	+	+	-
Fasern	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle / Table 4

Example	22
¹ Starch %	2.0
^{1a} TIR ² 900 %	1.4
³ TPS %	3.4
H ₂ O %	< 0.1
PLA	-
¹⁰ CAc %	-
⁴ Polyamid I	-
⁵ Polyester I	59,0
⁶ PCL %	35,6
H ₂ O %	< 0,1
⁷ Extrusion	ZSK 40
T °C	170
Pressure bar	6
MFI g/10'	10
Granulat	4 mm
Gra H ₂ O %	0,1
Anwendung	
Blasfolie	+
Flachfolie	+
Platten	-
Spritzguß	-
Fasern	-

Legende:

¹Starch = nativ potatoe starch dried 3,5% H₂O: Plasticizer 1a
- 1f Bayer Polymere gemäss nachfolgender Liste.

²TPS = thermoplastic starch = starch + plasticizer < 0,1 %
H₂O, - Wasseranteil durch Entgasung, analog EP 0 397 819

³PLA (Polylactic acid resin) = Mitsui Toatsu Chemicals LACEA
H 100 MFR 13 190°C 2,16 kg;

⁴Polyamid 1 = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C
2,16kg;

⁵Polyester 1 = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen
Diolen und aliphatischen/aromatischen Dicarbonsäuren MVR 3,0
bei 190°C/2,16 kg;

⁶PCL (Polycaprolacton) = Union Carbide Tone Polymer P-787
MFI 1,0 125°C 44 psi g/10min;

⁷Extrusion Equipment = Werner & Pfleiderer ZSK 40;
MFI 150°C, 10 kg

10 CAC Cellulosediacetat DS 2,5

- 26 -

Bei den mit TIR 2900 - TIR 2908 bezeichneten Materialien handelt es sich um Polyesteramid-Produkte der Firma Bayer, welche nachfolgend charakterisiert sind:

TIR 2900 ist ein Polyesteramid mit 48,5 Gew.% Esteranteil aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol sowie 41,2 Gew.% Amidanteil aus Polycaprolactam sowie 10,3 Gew.% Stearinsäure, bezogen auf den gesamten Ansatz. Das Produkt hat eine relative Lösungsviskosität von 1,29, gemessen 0,5 %-ig in m-Kresol.

TIR 2901 ist ein Polyesteramid mit 29,8 Gew.% Esteranteil aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol sowie 56,1 Amidanteil aus Polycaprolactam sowie 14,1 Gew.% Stearinsäure, bezogen auf den gesamten Ansatz. Das Produkt hat eine relative Lösungsviskosität von 1,25, gemessen 0,5 %-ig in m-Kresol.

TIR 2905 ist ein Ester aus 58,2 Gew.% Zitronensäure und 41,8 Gew.% Glycerin mit einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 600 g/mol.

TIR 2906-A ist ein Ester aus 48,6 Gew.% Glycerin und 51,4 Gew.% Adipinsäure mit einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 500 g/mol.

TIR 2907-A ist ein Polyesteramid mit 32,3 Gew.% Esteranteil aus Adipinsäure und Glycerin sowie 54,1 Gew.% Aminanteil aus Polycaprolactam sowie 13,6 Gew.% Stearinsäure, bezogen auf den gesamten Ansatz. Das Produkt hat eine relative Lösungsviskosität von 2,00, gemessen 0,5 %ig in m-Kresol.

TIR 2908 ist ein Polyesteramid mit 42,0 Gew.% Esteranteil aus Adipinsäure und 1,4 Butandiol sowie 58,0 Gew.% Aminanteil aus Polycaprolactam, bezogen auf den gesamten Ansatz. Das Produkt wurde 15%-ig in Caprolactam bei 90°C gelöst, anschliessend auf ein Blech gegossen, mit Trockeneis gekühlt und zerklei-

- 27 -

ner. Das Material wurde 4x ca. 20%ig in Aceton bis zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde unter starkem Rühren in einen Eimer gefüllt und mit nochmal ca. der gleichen Menge Aceton verdünnt, die Ausfällung abgesaugt und bei 30 - 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Produkt hat eine relative Lösungsviskosität von 2,12, gemessen 0,5%-ig in m-Kresol.

Mittels erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen hergestellte Spritzgussteile, Extrudate und Folien weisen nebst relativ guten Materialeigenschaften eine hervorragende biologische Abbaubarkeit auf, weshalb sie einen gewichtigen Beitrag zu leisten vermögen an die akute Abfallproblematik. So sind beispielsweise Folien hergestellt aus einer erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung ausgezeichnet geeignet für verschiedenste Anwendungen im Landwirtschaftsbereich, beispielsweise zum Abdecken von Feldern, können doch derartige Folien nach deren Verwendung entweder kompostiert werden, oder aber am Felde in das Erdreich umpflügt werden. Auch für die Herstellung von Kompostiersäcken, Kompostierabfallbehältnissen, usw., eignen sich derartige Polymermischungen. Weiter lassen sich mittels Formblasen aus der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung beispielsweise Behälter und Flaschen herstellen.

Durch die Auswahl der Polymerkomponenten kann auf die Abbau-geschwindigkeit Einfluss genommen werden.

Die erfindungsgemässen Polymermischungen eignen sich aber auch für die Herstellung von textilen Erzeugnissen, wie beispielsweise für das Erzeugen von Fasern, Monofilen, Flächengebilden, wei Gewebe, Filze, Vliese, sogenannte Backsheets, Textilverbundstoffe, Flocken, Watten, wie auch linienförmige Gebilde, wie beispielsweise Fäden, Garne, Seile, Leinen etc. Insbesondere hat es sich in der Praxis gezeigt, dass die erfindungsgemässen Polymermischungen geeignet sind für die Her-

- 28 -

stellung von Hygieneartikeln, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukte sowie Betteinlagen. Diese Hygieneartikel weisen in ihrem Aufbau unter anderem Vliesen auf, hergestellt aus dem erfindungsgemässen Polymerwerkstoff, da dieser eine sehr gute Hautverträglichkeit aufweist, atmungsaktiv ist, wasserdampf- durchlässig ist bei gleichzeitiger Wasserdichtheit, und dabei aber vollständig biologisch abbaubar ist.

Die erfindungsgemässen Fasern sind ebenfalls zur Herstellung von Filtermaterialien geeignet, wie insbesondere Zigarettenfilter.

Ein Grossteil der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen, wie insbesondere enthaltend thermoplastische Stärke und einen Copolyester bzw. und/oder ein Polyesteramid und/oder ein Polyesterurethan eignen sich zudem als Klebstoff oder aber können verwendet werden als Beschichtungen, wie beispielsweise für die Imprägnierung von textilen Geweben. Dabei hat es sich gezeigt, dass die für diese Anwendungsbereiche geeigneten, erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen vorzugsweise wenigstens teilweise in alkoholischen Lösungsmitteln gelöst vorgelegt und appliziert werden. So wurde beispielsweise im Zusammenhang mit einigen Versuchsbeispielen überraschend festgestellt, dass die so hergestellten Polymermischungen in heissem Alkohol-Aethanolgemisch löslich sind. Auch in diesem Falle ergab sich eine mögliche Verwendung im Sinne eines biologisch abbaubaren Klebstoffes, als Beschichtung bzw. Imprägnierung, welche hydrophobe Eigenschaften bewirkt und wasserdampfdurchlässig ist.

Als Lösemittel haben sich allerdings nebst Alkoholen auch Ketone, Aether, halogenierte oder halogenfreie Kohlenwasserstoffe oder Ester als geeignet erwiesen, wobei bevorzugt Aceton, Essigsäure-Ethylester, Isopropanol, Methanol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Ethanol oder Toluol ver-

- 29 -

wendet werden. Die Konzentration der Lösungen liegen erfindungsgemäss zwischen 70 Gew.% und 1 Gew.% Polymeranteil, bevorzugt zwischen 50 Gew.% und 8 Gew.% Polymeranteil, besonders bevorzugt zwischen 40 Gew.% und 19 Gew.% Polymeranteil.

Auf diese Art und Weise lassen sich somit Lösungen kompostierbarer Klebstoffe herstellen, die zum Verkleben verwendet werden können, beispielsweise mittels einer geeigneten Verklebevorrichtung, bevorzugt bei Temperaturen in der Grössenordnung zwischen ca. 60 - 100°C. Durch Anlegen beispielsweise von Vakuum zum beschleunigten Entfernen des Lösemittels oder durch Zugabe von Kristallisationsbeschleunigern kann der Klebevorgang beschleunigt werden. Mittels der erfindungsgemässen Klebstoffe können u.a. Leder, Keramik, Holz, Pappe, Papier oder Kunststoffe verklebt werden.

Wiederum eine weitere Anwendung der erfindungsgemäss definierten thermoplastischen Stärke bzw. der Polymermischungen, basierend auf thermoplastischer Stärke, stellt die Herstellung flexibler Verpackungen dar, bestehend aus Papier und einer Folie aus dem erfindungsgemässen Werkstoff, indem das Papier mit der Folie durch Kalandrieren bei erhöhter Temperatur kaschiert wird. Dieser Verbund aus Papier und Biokunststoffolie ist leicht bedruckbar, biologisch abbaubar und zur Herstellung von flexiblen Verpackungen im Food- und Non Food-Sektor geeignet.

Hochwertige Tapeten, sogenannte Vinyltapeten, werden durch Beschichten mit einem PVC-Plastisol im Siebdruck- oder Tiefdruckverfahren hergestellt. Die Emissions- und Umweltprobleme von Produkten, die PVC enthalten, sind hinlänglich bekannt. Aus den erfindungsgemässen Polymermischungen können Blas- oder Flachfolien hergestellt werden in einer für die Tapetenbeschichtung üblichen Schichtdicke von 80 - 120 µm, welche

- 30 -

Beschichtungen ggf. Füllstoffe und weitere Additive enthalten können, die mit dem Tapetenpapier durch Heissiegeln in einem Kalenderwerkzeug verbunden werden und dann wie bekannt mehrfach bedruckt werden.

Durch wesentlich verbesserte Werkstoff-Eigenschaften der erfindungsgemässen Polymermischungen, insbesondere in bezug auf hohe Dimensionsstabilität, auch unter wechselnden Klimabedingungen, ergeben sich Anwendungen, welche in der Vergangenheit anderen hochwertigen Werkstoffen vorbehalten blieben. Dies insbesondere deshalb, da diese neu entwickelten, erfindungsgemässen Werkstoffe biologisch abbaubar sind, wenn das Milieu und die Umweltbedingungen entsprechende Voraussetzungen anbieten. So ergibt sich als weitere Anwendung die Herstellung von Manöver- und Übungsmunition im Wehrbereich, welche in der Vergangenheit aus Kunststoffen hergestellt wurden, welche nach dem Gebrauch entsprechende Umweltverschmutzungen auslösen, da sie bekanntlich nicht oder nur ungenügend eingesammelt werden können. Es ist daher vorteilhaft, wenn diese Manöver- und Übungsmunition aus den erfindungsgemässen, biologisch abbaubaren Werkstoffen hergestellt werden kann.

Wiederum aus dem Wehrbereich sind sogenannte Überfahrhilfen und Faltstrassen bekannt, welche nebst den militärischen aber auch in zivilen Bereichen vielfältig eingesetzt werden, um unwegsame Bereiche befahrbar zu machen. Faltstrassen werden üblicherweise aus Metallwerkstoffen, selten aus Kunststoff hergestellt. Theoretisch sollten Faltstrassen nach der Übung oder dem Einsatz wieder aufgenommen werden, praktisch wird dies aber nicht durchgeführt, weil die Faltstrassen nach der Belastung durch Schwerverkehr, insbesondere durch schwere Lastwagen und Panzerfahrzeuge verzogen sind und damit für einen weiteren Einsatz unbrauchbar. Um auch in diesem Fall die Umweltbelastung zu reduzieren, werden Faltstrassen vorteilhafterweise aus den vorgeschlagenen, hochfesten, biolo-

gisch abbaubaren Werkstoffen hergestellt.

Ferner können mittels erfindungsgemäss vorgeschlagener Polymerlösungen nicht wasserfeste, kompostierbare Gegenstände wasserfest ausgerüstet werden, indem diese Gegenstände bei Temperaturen oberhalb 60°C bevorzugt oberhalb 70°C beschichtet werden. Die nicht wasserfesten kompostierbaren Gegenstände können sein: Celluloseprodukte, wie beispielsweise Papier oder Pappe, textile Gebilde, wie beispielsweise Stoffe oder Vliese, Holz oder Holzwerkstoffe, stärkehaltige Materialien, wie beispielsweise Stärkeschaum mit oder ohne biologisch abbaubaren Polymeren als Blendpartner, Folien oder Formteile aus biologisch abbaubaren Werkstoffen, Leder oder Lederwerkstoffe, Chitin bzw. Produkte daraus. Die erfindungsgemässen Ueberzüge sind auch zur Papierbeschichtung geeignet. Ebenfalls Verwendung finden können die erfindungsgemässen Ueberzüge zur Korrosioninhibierung von Metallen. Ferner können Einweggeschirr, Aufbewahrungsbehälter oder Särge mit wasserfesten Ueberzügen versehen werden. Die Schichtdicke des Ueberzugs beträgt im allgemeinen 0,1 - 20, vorzugsweise 0,5 - 10, insbesondere 1 - 5 mm.

Selbstverständlich eignen sich die erfindungsgemässen polymeren Werkstoffe auf Basis thermoplastisch verarbeitbarer Stärke aber auch für x-beliebige andere Anwendungen, wie beispielsweise auch für Spritzgusseinwegprodukte, etc.

Patentansprüche:

1. Polymerer Werkstoff, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke als Plastifizier- oder Quellmittel, weitgehendst verantwortlich für die Umwandlung von nativer Stärke oder Stärkederivaten in thermoplastische Stärke, mindestens ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer enthält, wobei die thermoplastische Stärke erhältlich ist durch Mischen von nativer Stärke oder Stärkederivaten mit dem biologisch abbaubaren Polymer in der Schmelze bei einem Wassergehalt von < 5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

2. Polymerer Werkstoff, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Plastifizier- oder Quellmittel ein Polymer aus der nachfolgenden Reihe vorliegt:
 - ein aliphatischer Polyester,
 - ein Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken,
 - ein Polyesteramid,
 - ein Polyesterurethan,
 - ein Polyethylenoxid-Polymer bzw. ein Polyglycol,
 - und/oder Mischungen davon.

3. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke erhältlich ist durch mindestens teilweise in situ-Reaktion der Stärke oder Stärkederivate mit dem hydrophoben Polymeren durch Mischen in der Schmelze bei einem Wassergehalt von < 5 Gew%, vorzugsweise < 1 Gew% und dem gegebenenfalls optionalen Hinzufügen eines niedermolekularen weiteren Plastifizier- oder Quellmittels.

4. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die thermoplastische Stärke minde-

- 33 -

stens ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer enthält, in der Größenordnung von 10 - 40 Gew.%, vorzugsweise 20 - 36 Gew.%, bezogen auf die Mischung Stärkeanteil/Plastifizier- oder Quellmittel.

5. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er nebst thermoplastischer Stärke und dem Plastifizier- oder Quellmittel mindestens ein weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer enthält.

6. Polymerer Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere hydrophobe biologisch abbaubare Polymer ein Polymer aus der nachfolgenden Liste ist:

- ein aliphatischer Polyester,
- ein Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken,
- ein Polyesteramid,
- ein Polyesterurethan,
- ein Polyethylenoxidpolymer bzw. ein Polyglycol
- und/oder Mischungen davon.

7. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Polymer identisch ist mit dem Plastifizier- oder Quellmittel.

8. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als das mindestens eine hydrophobe biologisch abbaubare Polymer und/oder als mindestens ein weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer ein Polymer aus der nachfolgenden Aufzählung eingesetzt wird:

Aliphatische und teilaromatische Polyester aus

- A) linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexadiol oder bevorzugt Butandiol und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen

- 34 -

Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- B) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A und B,

wobei die aromatischen Säuren nicht mehr als 50 Gew.% Anteil, bezogen auf alle Säuren, ausmachen;

Aliphatische Polyesterurethane aus

- C) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol, und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren,

- 35 -

wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adiphinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- D) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus C) und D), und

- E) aus dem Reaktionsprodukt von C) und/oder D) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isoocyanaten, z.B. Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol,

wobei der Esteranteil C) und/oder D) mindestens 75 Gew.%, bezogen auf die Summe aus C, D) und E) beträgt;

Aliphatisch-aromatische Polyestercarbonate aus

- F) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol, und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise

Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren wie beispielsweise Trimellitsäure oder

- G) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton.

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus F) und G) und

- H) einem Carbonatanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A und Carbonat spendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird,

wobei der Esteranteil F) und/oder G) mindestens 70 Gew.%, bezogen auf die Summe aus F), G) und H) beträgt;

Aliphatische Polyesteramide aus

- I) einem Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexandiol, Butandiol, bevorzugt Butandiol, Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, z.B. 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen

- 37 -

Säuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Cyclohexandicarbonensäure,

bevorzugt Adipinsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, z.B. Trimellitsäure, oder

- K) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure, oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivat, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus I) und K), und

- L) einem Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, z.B. Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure oder Adipinsäure, oder

- M) aus einem Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt ω -Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,

oder einer Mischung aus L) und M) als Amidanteil, wobei

der Esteranteil I) und/oder K) mindestens 30 Gew.%, bezogen auf die Summe aus I), K), L) und M) beträgt.

9. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, da-

durch gekennzeichnet, dass als Plastifizier- oder Quellmittel bzw. als weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer ein Polyester-Copolymer eingesetzt wird, erhältlich durch Polykondensation von einerseits mindestens einem Diol aus der Reihe 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol mit andererseits mindestens einer aromatischen Di-Carbonsäure, wie beispielsweise Terephtalsäure und gegebenenfalls mindestens einer aliphatischen Di-Carbonsäure, wie Adipinsäure und/oder Sebacinsäure.

10. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Plastifizier- oder Quellmittel und/oder als weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer ein aliphatischer Polyester bzw. Copolyester vorgesehen ist, wie beispielsweise Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäure-Copolymer oder Polycaprolacton.

11. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Plastifizier- oder Quellmittel und/oder als weiteres hydrophobes biologisch abbaubares Polymer mindestens ein Polymer der nachfolgenden Liste verwendet wird:

- oligomere Polyesteramide mit einem Molgewicht ab 300, vorzugsweise ab 1000, sowie polymere Polyesteramide ab 1000 mol/Gew., vorzugsweise über 10 000, erhältlich durch Synthese aus den nachfolgenden Monomeren:

Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol u.a. und/oder Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.)
und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton u.a.
und/oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw.

- 39 -

und/oder cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

und/oder ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw.

und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethylen-diamin, Diaminobutan usw.

12. Polymerer Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere Komponente, wie ein Additiv, Zuschlagstoff oder Füllstoff mit eingeschlossen ist, wie ein Weichmacher, ein Stabilisator, ein Antiflammittel, ein weiteres biologisch abbaubares Biopolymer, wie Celluloseester, Cellulose, Polyhydroxybuttersäure, ein hydrophobes Protein, Polyvinylalkohol, Gelatine, Zein, Polysaccharid, Polylactid, Polyvinylacetat, Polyacrylat, ein Zuckeralkohol, Schellack, Casein, ein Fettsäurederivat, Pflanzenfasern, Lecithin oder Chitosan.

13. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Werkstoffes, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass Stärke, wie insbesondere native Stärke oder Derivate davon in der Schmelze mit einem Plastifizier- oder Quellmittel homogenisiert wird, wobei der Wassergehalt vor oder beim Mischen auf < 5 Gew%, vorzugsweise < 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung reduziert wird, und wobei als Plastifizier- oder Quellmittel mindestens ein hydrophobes biologisch abbaubares Polymer verwendet wird.

14. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Werkstoffes, bestehend im wesentlichen aus oder auf Basis thermoplastischer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass Stärke, wie insbesondere native Stärke oder Derivate davon, in der Schmelze mit einem hydrophoben, biologisch abbaubaren Polymeren, wie insbesondere einem Blockpolymeren gemischt wird, wobei das

hydrophobe Polymer mit der Stärke oder dem Derivat davon in situ reagiert, welches Reaktionsprodukt gegebenenfalls bei Hinzufügen zusätzlichen biologisch abbaubaren Polymers oder eines weiteren hydrophobisch biologisch abbaubaren Polymeres als Phasenvermittler zur Bildung einer homogenen Polymer-schmelze dient.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Plastifizier- oder Quellmittel, weitgehendst verantwortlich für die Umwandlung von nativer Stärke oder Derivate davon in thermoplastische Stärke mindestens ein Polymer aus der nachfolgenden Liste verwendet wird:

- ein aliphatisches Polyester,
- Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken,
- Polyesteramid,
- Polyesterurethan,
- ein Polyethylenoxid-Polymer bzw. ein Polyglycol,
- und/oder Mischungen davon.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt vor oder beim Mischen auf $< 0,5$ Gew.%, vorzugsweise $< 0,1$ Gew.% reduziert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Schmelze in einem Temperaturbereich von ca. $120 - 260^{\circ}\text{C}$ erfolgt, vorzugsweise in einem Bereich von ca. $140 - 210^{\circ}\text{C}$.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen in einem Extruder oder Knetter erfolgt, und dass nach Abzug der Schmelze aus der Düse diese in einem Wasserbad gekühlt und konditioniert wird, um anschliessend beispielsweise granuliert zu werden.

- 41 -

19. Verfahren zum Herstellen von Blasfolien aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der beispielsweise als Granulat vorliegende polymere Werkstoff vor dem Verarbeiten durch Blasen mit einem Weichmacher, wie Glyzerin, Sorbitol, etc. und/oder Wasser konditioniert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der als Granulat vorliegende polymere Werkstoff zu einem Wassergehalt von 1 - 6 Gew.% konditioniert wird, und anschließend zu Folien geblasen wird, wobei die hergestellte Folie vorzugsweise noch unmittelbar nach Herstellen in relativ feuchter Umgebung gelagert wird, mit einer relativen Feuchte > 40 %.

21. Verfahren zum Verarbeiten eines polymeren Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zum Spritzen oder Extrudieren des als Granulat vorliegenden Werkstoffes der Wassergehalt auf max. 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,4 Gew.% reduziert wird.

22. Ein- oder Mehrschichtfolie, mindestens enthaltend eine Schicht, bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

23. Flexible Verpackungsfolie, enthaltend mindestens eine durch Kalandrieren bei erhöhter Temperatur erhältliche kaschierte Verbundfolie, mindestens enthaltend Papier und eine Schicht aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

24. Behältnis oder Flasche, hergestellt mittels Formblasen, bestehend im wesentlichen aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

- 42 -

25. Textiles Erzeugnis, wie Fasern, Monofile, Garne, Seile, Leinen, Flocken, Watten, Gewebe, Filze, Vliese, bestehend im wesentlichen aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

26. Filtermaterial, bestehend im wesentlichen aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einem textilen Erzeugnis nach Anspruch 25, wobei das Filtermaterial beispielsweise als Zigarettenfilter vorliegt.

27. Hygieneartikel, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukte, Bettelinlagen und dgl., aufweisend mindestens ein Vlies und/oder ein Backsheet, im wesentlichen bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

28. Klebstoff, im wesentlichen bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer vorzugsweise alkoholischen Lösung davon.

29. Beschichtung, wie insbesondere ein Imprägnierungsmittel, im wesentlichen bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer vorzugsweise alkoholischen Lösung davon.

30. Manöver- oder Übungsmunition, im wesentlichen bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

31. Überfahrhilfen oder Faltstrassen sowohl im militärischen wie auch im zivilen Bereich für das Befahrbarmachen von unwegsamem Bereichen, im wesentlichen bestehend aus einem polymeren Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

32. Verfahren zum Herstellen ein- und mehrschichtiger Flach-

- 43 -

oder Blasfolien, von denen mindestens eine Schicht aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 besteht, insbesondere hergestellt nach einem der Ansprüche 13 bis 18, wobei die Plastifizierung des Rohstoffs und die anschließende Folienherstellung kontinuierlich und einstufig erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/IB 97/00749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6: C08L 3/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6: C08L
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0596437 A2 (FLUNTERA AG) , 11 May 1994 (11.05.94), Abstract; page 5, line 8 - line 16; claims 1, 18, 20, 25	1-3, 6, 8, 10, 13-15, 18, 22, 32
X	EP 0580032 A1 (SOLVAY), 26 January 1994 (26.01.94), Abstract; page 3, line 11 - line 19; claims 1-7	1-3
A	WO 9005161 A1 (TOMKA, IVAN), 17 May 1990 (17.05.90), Abstract; claims 1, 21	1-7
A	WO 9403543 A1 (NOVAMONT S.P.A.), 17 February 1994 (17.02.94), page 4, line 9 - line 12; page 5, B1 - B3; page 16 - page 17; claims 1, 5	1-32

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 September 1997 (02.09.97)	Date of mailing of the international search report 24 October 1997 (24.10.97)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

SA 52491

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

06/08/97

International application No.

PCT/IB 97/00749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0596437 A2	11/05/94	BR 9304477 A CN 1088226 A DE 4237535 A	26/07/94 22/06/94 11/05/94
EP 0580032 A1	26/01/94	BE 1006077 A JP 7070367 A NO 932554 A	10/05/94 14/03/95 17/01/94
WO 9005161 A1	17/05/90	AT 121432 T AU 620934 B AU 4427989 A CA 2001587 A CN 1042370 A DE 58909191 D EP 0397819 A,B GR 1000448 B HU 210587 B IE 66735 B JP 3502113 T KR 9505508 B NO 176401 B,C US 5362777 A	15/05/95 27/02/92 28/05/90 03/05/90 23/05/90 00/00/00 22/11/90 30/07/92 29/05/95 07/02/96 16/05/91 24/05/95 19/12/94 08/11/94
WO 9403543 A1	17/02/94	AU 675954 B AU 4418693 A CA 2141562 A EP 0652910 A IT 1256914 B JP 7509514 T	27/02/97 03/03/94 17/02/94 17/05/95 27/12/95 19/10/95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 97/00749

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08L 3/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08L

Recherche, 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0596437 A2 (FLUNTERA AG), 11 Mai 1994 (11.05.94), Zusammenfassung; Seite 5, Zeile 8 - Zeile 16; Patentansprüche 1, 18, 20, 25 --	1-3,6,8,10, 13-15,18,22, 32
X	EP 0580032 A1 (SOLVAY), 26 Januar 1994 (26.01.94), Zusammenfassung; Seite 3, Zeile 11 - Zeile 19; Patentansprüche 1-7 --	1-3
A	WO 9005161 A1 (TOMKA, IVAN), 17 Mai 1990 (17.05.90), Zusammenfassung; Patentansprüche 1, 21 --	1-7

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
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

2 September 1997

24.10.97

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Agneta Österman Wallin
Telefonnr.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 97/00749

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 9403543 A1 (NOVAMONT S.P.A.), 17 Februar 1994 (17.02.94), Seite 4, Zeile 9 - Zeile 12; Seite 5, B1 - B3; Seite 16 - Seite 17; Ansprüche 1,5</p> <p style="text-align: center;">-- -----</p>	1-32

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
06/08/97

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 97/00749

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0596437 A2	11/05/94	BR 9304477 A	26/07/94
		CN 1088226 A	22/06/94
		DE 4237535 A	11/05/94
EP 0580032 A1	26/01/94	BE 1006077 A	10/05/94
		JP 7070367 A	14/03/95
		NO 932554 A	17/01/94
WO 9005161 A1	17/05/90	AT 121432 T	15/05/95
		AU 620934 B	27/02/92
		AU 4427989 A	28/05/90
		CA 2001587 A	03/05/90
		CN 1042370 A	23/05/90
		DE 58909191 D	00/00/00
		EP 0397819 A,B	22/11/90
		GR 1000448 B	30/07/92
		HU 210587 B	29/05/95
		IE 66735 B	07/02/96
		JP 3502113 T	16/05/91
		KR 9505508 B	24/05/95
		NO 176401 B,C	19/12/94
		US 5362777 A	08/11/94
WO 9403543 A1	17/02/94	AU 675954 B	27/02/97
		AU 4418693 A	03/03/94
		CA 2141562 A	17/02/94
		EP 0652910 A	17/05/95
		IT 1256914 B	27/12/95
		JP 7509514 T	19/10/95