



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C08F 299/00, C08B 31/00 C08H 1/06</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/20119</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00563</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1993 (11.03.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 10 334.7 30. März 1992 (30.03.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DEUTSCHE GELATINE-FABRIKEN STOEES AG [DE/DE]; Gammelsbacher Strasse 2, D-6930 Eberbach (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KOEPFF, Peter [DE/DE]; Bergstrasse 142, D-6900 Heidelberg (DE). BRÄUMER, Klaus [DE/DE]; Allensteiner Strasse 6, D-6930 Eberbach (DE). BABEL, Wilfried [DE/DE]; Am Linkbrunnen 39, D-6930 Eberbach (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw. ; Uhlandstrasse 14 c, D-7000 Stuttgart 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: BIODEGRADABLE, WATER RESISTANT POLYMER MATERIAL</p> <p>(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARES, WASSERRESISTENTES POLYMER-MATERIAL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A novel biodegradable, water resistant polymer material is disclosed which can be produced with defined material properties, in particular as foils, films, strips, compounds, moulded bodies or the like, and which is essentially composed of products of the cross-linking reaction of polysaccharides and/or polypeptides whose hydroxyl, amino, imino, thiol and/or carboxyl groups are at least partially derived by non-radical reaction with agents which include groups that can be cross-linked in a separate process step following derivation.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird ein neuartiges, mit definierten Materialeigenschaften herstellbares biologisch abbaubares, wasserresistentes Polymer-Material vorgeschlagen, insbesondere in Form von Folien, Filmen, Bändern, Massen, Formkörpern oder dergleichen, welches im wesentlichen besteht aus einem Vernetzungsreaktionsprodukt von Polysacchariden und/oder Polypeptiden, deren Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Thiol- und/oder Carboxyl-Gruppen zumindest teilweise in einer nichtradikalischen Reaktion mit Agentien derivatisiert sind, welche in einem der Derivatisierung nachfolgenden und davon getrennten Verfahrensschritt vernetzbare Gruppen umfassen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

B E S C H R E I B U N G

Biologisch abbaubares, wasserresistentes Polymer-Material

Die Erfindung betrifft ein biologisch abbaubares, wasserresistentes Polymer-Material, insbesondere in Form von Folien, Filmen, Bändern, Massen, Formkörpern oder dergleichen.

Die bislang in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Polymeren auf der Basis von natürlichen Polymer-Materialien, wie z.B. Gelatine oder Leim, beschränken sich auf die Technik der Pfropf-Copolymerisation (radikalische Reaktion) von ungesättigten Verbindungen oder Gemischen ungesättigter Verbindungen in Gegenwart der Biopolymere. Bei diesen Verfahren entstehen wenig charakterisierbare Produktgemische aus Pfropf-Copolymeren, Homo- bzw. Copolymeren ohne Gelatineanteil und nicht modifizierter Gelatine, die aufgrund wechselnder Produktzusammensetzungen eine zuverlässige und reproduzierbare Anwendungstechnik erschweren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Polymer-Material vorzuschlagen, welches mit definierten Materialeigenschaften herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein biologisch abbaubares, wasserresistentes Polymer-Material gelöst, welches

mittels eines Verfahrens mit den folgenden Schritten hergestellt ist:

- a) Zumindest teilweises Derivatisieren von Polysacchariden und/oder Polypeptiden an ihren Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Thiol- und/oder Carboxylgruppen in einer nichtradikalischen Reaktion mit einem vernetzbare Gruppen enthaltenden Agens zu einem unvernetzten Reaktionsprodukt und
- b) Umsetzen des unvernetzten Reaktionsproduktes aus Schritt a) unter Vernetzung der vernetzbaren Gruppen zu einem Vernetzungsreaktionsprodukt.

Bei dem erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren, wasserresistenten Polymer-Material handelt es sich also um ein Material, welches im wesentlichen aus einem Vernetzungsreaktionsprodukt von Polysacchariden und/oder Polypeptiden besteht, deren Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Thiol- und/oder Carboxyl-Gruppen in einer nicht-radikalischen Reaktion zumindest teilweise mit Agentien derivatisiert sind, welche in einem der Derivatisierung nachfolgenden und davon getrennt durchführbaren Verfahrensschritt vernetzbare Gruppen umfassen.

Während bei der Pfropf-Copolymerisation eine Derivatisierungsreaktion und eine Vernetzungsreaktion der für die Derivatisierung verwendeten Reagenzien untereinander parallel und unkontrollierbar ablaufen, wählt die vorliegende Erfindung eine zweistufige Herstellungsmethode, bei der gezielt zunächst in einer nichtradikalischen Reaktion ein derivatisiertes Polysaccharid oder Polypeptid erhalten wird, welches dann gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Monomeren eine gezielte Polyreaktion eingehen kann, die nicht nur die Polymerisation, sondern auch die Polykondensation und die Polyaddition als Reaktionsmechanismen einschließt.

Die so erhaltenen biologisch abbaubaren, wasserresistenten Polymer-Materialien lassen sich genau auf ihren Einsatzzweck mit ihren Eigenschaften hin zuschneiden. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, wie Substratkonzentration, Derivatisierungsgrad und Polymerisationsbedingungen, erhält man die wasserunlöslichen bzw. wasserresistenten, aber noch biologisch abbaubaren Polymere, die sich als Formkörper, Beschichtungen, insbesondere auch als Verpackungsmaterialien einsetzen lassen.

Die hochmolekularen Produkte sind aufgrund ihrer polaren Strukturmerkmale (Aminosäuren, Saccharide) sowohl in hydrophilen Medien, wie z.B. Wasser und Alkohole oder dergleichen, als auch in hydrophoben Solventien, wie z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, etc., unlöslich, behalten jedoch die Eigenschaft, in polaren Lösungsmitteln zumindest teilweise quellbar zu sein.

Trotz der Derivatisierung und der Vernetzung weisen diese hochmolekularen Biopolymeren immer noch ihre ursprüngliche Eigenschaft auf, durch entsprechend aerob oder anaerob wirkende Enzymsysteme zu oligomeren und monomeren Einheiten abgebaut zu werden, und zwar in einem Zeitrahmen, der eine Kompostierung dieser Polymer-Materialien erlaubt.

Vorzugsweise werden die vernetzbaren Gruppen Acryl- und/oder Methacryl-Reste umfassen.

Als Agentien kommen insbesondere Glycidylacrylate und/oder Glycidylmethacrylate in Frage.

Bei der Auswahl der Polypeptide werden insbesondere solche kollagenen Ursprungs bevorzugt, insbesondere in Form von Gelatine, tierischen Leimen, Kollagen oder Kollagenhydrolysat. Daneben

können aber auch andere Bio-Polypeptide, wie z.B. Molkenproteine und/oder Caseine, Pflanzenproteine, insbesondere Sojaproteine, einzeln oder in Mischung, auch in Mischung mit den Polypeptiden kollagenen Ursprungs, verwendet werden.

Unter den Begriff Gelatine sollen nach der hier verwendeten Definition sowohl Produkte fallen, die nach dem einstufigen Typ A-Verfahren gewonnen wurden, als auch solche, die nach dem zweistufigen alkalischen Verfahren gewonnen wurden und ein Geliervermögen von 40 bis 320 g aufweisen (British Standard).

Daneben eignen sich als Ausgangsmaterialien zur Herstellung hochmolekularer Biopolymere ungereinigte kollagene Rohextrakte in Form von Haut- oder Knochenleimen. Nicht gelierende Kollagenprodukte, sogenannte Kollagenhydrolysate, die durch physikalische (Druck, Temperatur), chemische (z.B. mittels Säure oder Lauge) oder biologische Verfahren (enzymatisch) aus kollagenreichem Rohmaterial wie Haut oder Knochen gewonnen wurden, eignen sich ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemäßen, hochmolekularen Biopolymer-Materialien. Um eine ausreichende Wasserresistenz zu erreichen, sollten im Mittel mindestens zehn vernetzbare Gruppen pro tausend Monosaccharid- bzw. Aminosäure-Gruppen der Polysaccharid- bzw. Polypeptid-Ketten vorhanden sein.

Beim Polypeptid-Anteil wird bevorzugt, wenn die vernetzbaren Gruppen im wesentlichen ausschließlich über Amino- und Carboxyl-Gruppen mit der Polypeptid-Kette verknüpft sind.

Für verschiedene Anwendungsbereiche der Polypeptid-Materialien hat es sich als günstig herausgestellt, wenn die vernetzbaren Gruppen des Polypeptid-Anteils im wesentlichen ausschließlich über die Carboxyl-Gruppen mit der Polypeptid-Kette verknüpft sind.

Generell wird eine ausreichende Wasserresistenz und Zugfestigkeit bei den Polymer-Materialien beobachtet, wenn im Mittel bis zu 150 vernetzbare Gruppen pro tausend Aminosäuren der Polypeptid-Ketten vorhanden sind.

Wird das Polymer-Material aus einer Mischung von Polysaccharid- und Polypeptid-Anteilen aufgebaut, so werden vorzugsweise diese Anteile miteinander vernetzt vorliegen. Bevorzugt wird die Vernetzungsreaktion bis zur gänzlichen Wasserunlöslichkeit des Vernetzungsreaktionsproduktes weitergeführt, wobei andererseits bevorzugt darauf geachtet wird, daß das Vernetzungsreaktionsprodukt immer noch in gewissen Grenzen wasserquellbar ist. Wasserquellbarkeit erleichtert die Abbaureaktion bei der Kompostierung der Polymer-Materialien.

Zur weiteren Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der Polymer-Materialien kann vorgesehen sein, daß die Vernetzungsreaktion in Gegenwart von freiem Monomer und/oder Präpolymer der Agentien hergestellt wird. Damit läßt sich die Länge der Brücken zwischen zwei Polymermolekülen beeinflussen und somit auch der strukturelle Aufbau des Polymermaterials selbst.

Die chemischen und mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymer-Materialien lassen sich insbesondere dadurch sehr genau einstellen, wenn vor der Derivatisierung Teile der funktionellen Gruppen der Polysaccharide und/oder Polypeptide mit Schutzgruppen blockiert werden. Hier kann mit in der Biochemie üblichen Schutzgruppen gearbeitet werden, die selektiv die gewünschten funktionellen Gruppen für die Derivatisierung verfügbar lassen.

In Spezialfällen hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn als derivatisierte Polysaccharide und/oder Polypeptide mindestens teilweise solche Derivatisierungsprodukte verwendet wer-

den, welche unterschiedliche vernetzbare Gruppen umfassen, gegebenenfalls in derselben Molekülkette, welche unterschiedlichen Vernetzungsreaktionstypen zugänglich sind.

Dies erschließt die Möglichkeit, ein vernetztes Polymer-Material herzustellen, welches in einer späteren Reaktion vollends ausgehärtet werden kann bzw. mit anderen Materialien, zumindest an der Grenzfläche, noch chemische Reaktionen eingehen kann.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert.

Derivatisierung der kollagenen Ausgangsmaterialien

Der Derivatisierungsschritt der weiter oben aufgeführten kollagenen Ausgangsmaterialien beinhaltet deren Umsetzung in wässriger Lösung im Konzentrationsbereich von 1 bis 70 Gew. %, wobei Gelatinen je nach Qualität bevorzugt in Konzentrationen von 1 bis 30 Gew. %, Leim von 10 bis 40 Gew. % und nicht gelierende Kollagenhydrolysate von 20 bis 70 Gew. % eingesetzt werden.

Als Modifizierungsreagenzien dienen bevorzugt reaktive Acrylate oder Methacrylate vom Typ des Glycidylacrylats bzw. Glycidylmethacrylats, die bei pH-Werten von 4,0 bis 10,0 spezifisch mit γ - bzw. β -Carboxyl-Gruppen der Aminosäureseitenketten von Glutaminsäure und Asparginsäure und mit ϵ -Aminosäureketten von Lysin und Hydroxylysin reagieren.

Die Menge des Modifizierungsreagenzes liegt zwischen 0,1 und 30 Gew. % (bezogen auf das Polypeptid-Gewicht), bevorzugt zwischen 1 und 25 Gew. % (jeweils bezogen auf das Polypeptid-Gewicht). Je nach Gelatinetyp können die Gehalte der zur Verfügung stehenden reaktiven Gruppen der Gelatine variieren:

- Typ A-Gelatine enthält 85 mMol/100 g an sauren Aminosäureresten (Glutamin- und Asparaginsäure).
- Typ B-Gelatine enthält infolge der bei der alkalischen Konditionierung des kollagenhaltigen Rohmaterials erfolgenden Desamidierung von Glutamin bzw. Asparagin zu Glutaminsäure bzw. Asparaginsäure 127 mMol saure Aminosäurereste pro 100 g Gelatine.

Der Gehalt an basischen Aminosäureresten (Lysin und Hydroxylysin) ist mit 38 mMol/100 g in beiden Gelatintypen gleich und wird durch die alkalische Behandlung des Rohmaterials nicht verändert (vgl. "The Science and Technology of Gelatin", A.G. Ward, A. Courts Ed; Academic Press 1977).

Die Reaktionstemperatur bei der Derivatisierung liegt bevorzugt bei 30 bis 80° C, weiter bevorzugt im Bereich von 40 bis 60° C. Die Obergrenze der Temperaturbereiche ergibt sich dadurch, daß man die bei höheren Temperaturen vorkommende erhöhte Neigung zur Hydrolyse des Glycidylreagenzes zum Diol vermeiden sollte.

Als Reaktionsprodukte bilden sich im Falle der Derivatisierung an den sauren Aminosäureseitengruppen die entsprechenden Ester - im Falle der Modifizierung der basischen Aminosäureseitengruppen die entsprechenden 1,3-Alkanolaminoderivate zwischen den polypeptid-gebundenen Reaktionspartnern und den reaktiven Acrylaten bzw. Methacrylaten.

Im folgenden wird anhand eines allgemeinen Reaktionsschemas das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer-Materialien mittels zweier getrennter Schritte, der Derivation und Copolymerisation, noch näher beschrieben:

Das skizzierte Reaktionsschema zur Herstellung von erfindungsgemäßen Biopolymer-Materialien verdeutlicht eindrucksvoll die gezielte Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Polymer-Materialien, während bei der Pfropf-Copolymerisation aufgrund deren radikalischen Reaktionsmechanismus eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsprodukte zu einem komplexen Reaktionsproduktgemisch erfolgt.

Das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren der Derivatisierung und separaten Polyreaktion zur Vernetzung der derivatisierten Biopolymeren eröffnet mannigfaltige Möglichkeiten zur gezielten, maßgeschneiderten Synthese wasserresistenter Polymere auf der Basis kollagener Ausgangsmaterialien bzw. auf der Basis von Polysacchariden oder Mischungen aus beiden.

Je nach den für die Modifizierung gewählten pH-Bedingungen und Derivatisierungsgraden von maximal 25 Gew. % (bezogen auf das Polypeptid- bzw. Polysaccharid-Gewicht) erhält man wasserlösliche Produkte, die direkt oder nach erfolgter Trocknung durch geeignete Polymerisationsverfahren, wie Redox-, thermische oder UV-Behandlung, zu wasserunlöslichen, aber noch quellbaren Produkten wie Folienbänder und Formkörper umwandelbar sind.

Durch die Verdünnbarkeit mit Wasser und die Verträglichkeit der wässrigen Lösungen von glycidylacrylat- oder glycidylmethacrylat-modifizierten Gelatinen, Leimen oder Hydrolysaten vor der Polymerisation mit einigen organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkanolen und Polyolen (Gehalt an gelösten Produkten bis ca. 50 Gew. %), lassen sich allein oder in Kombination mit weiteren Latices vielfältige Beschichtungs- und Klebeaufgaben im Bereich Papier, Pappe, Holz, Synthetic-Materialien und Metall realisieren.

Das Hauptstrukturelement der beschriebenen wasserunlöslichen, hochmolekularen Produkte besteht aus Protein bzw. Polypeptid-Ketten und/oder Polysacchariden; die daraus hergestellten Produkte sind durch die proteolytische Wirkung von aerob und anaerob wirkenden Mikroorganismen biologisch abbaubar.

Zur Applikation der wässrigen, noch nicht polymerisierten Gelatineacrylat- bzw. Gelatinemethacrylatlösungen bzw. -Dispersionen sind alle gängigen Verarbeitungstechniken, wie Sprühen, Walzen, Gießen, Rakelauftrag geeignet. Gleiches gilt auch für die erfindungsgemäßen Polysaccharidsysteme. Zur weiteren Modifikation der Produkteigenschaften der hochpolymeren Verbindungen eignen sich weitere Comonomere mit folgenden Zielen:

- Hydrophobierung: Acrylsäureester, Methacrylsäureester
- Kationisierung: Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Chlorid
- Anionisierung: Acrylsäure, Methacrylsäure.

Beispiel 1

1. 100 g Typ B-Gelatine (Knochen 270 Bloom) werden bei 50° C mit 900 g Wasser bei 50° C gelöst, der pH-Wert mit 1 n NaOH auf 8,5 eingestellt und unter Rühren mit 4,45 ml Glycidylmethacrylat (GMA) versetzt und 1 h bei 50° C gerührt. Diese GMA-Menge entspricht dem Gehalt von 38 mMol Lysin und Hydroxylysin/100 g Gelatine, d.h. theoretisch einem molaren Umsatz (bezüglich Gehalt an Lysin und Hydroxylysin). Nach einstündigem Rühren bei 50° C wird der pH-Wert durch Zugabe von 2 n H₂SO₄ auf 7,0 eingestellt. Die Gelatinelösung kann bei Bedarf mit geeigneten Methoden (Ionenaustausch, Membranfiltration u.a.) entsalzt, konzentriert und getrocknet bzw. polymerisiert werden.

Beispiel 2

Vorgehen wie bei Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von Typ A-Gelatine (250-300 Bloom).

Beispiel 3

300 g Typ B-Gelatine (Knochen 100 Bloom) werden mit 700 g Wasser bei 50° C gelöst; der pH-Wert mit 1 n NaOH auf 8,5 eingestellt und unter Rühren mit 13,35 ml Glycidylmethacrylat versetzt (äquimolarer Ansatz bezüglich theoretischem Gehalt an Lysin und Hydroxylysin) und 1 h bei 50° C gerührt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1.

Beispiel 4

Vorgehen wie im Beispiel 3; aber mit Typ A-Gelatine (100 Bloom).

Beispiel 5

Eine 50 %ige Kollagenhydrolysatlösung ("Gelita-Sol" von Deutsche Gelatine-Fabriken Stoess AG) wird bei 50° C mit 1 n NaOH auf pH 8,5 eingestellt und unter Rühren mit 5 Gew. % Glycidylmethacrylat versetzt und 1 h bei 50° C gerührt. Danach wird der pH-Wert mit 2 n H₂SO₄ auf 7,0 eingestellt. Die modifizierte Eiweißlösung kann, mit oder ohne vorherige Entsalzung, getrocknet (Sprühtrocknung, Lyophilisation) oder polymerisiert werden.

Beispiel 6

Die nach Beispiel 1 bis 5 hergestellten Eiweißlösungen werden bei 70° C mit 0,5 Gew. % Na₂S₂O₈ (als 10 % wässrige Lösung) versetzt - es bilden sich innerhalb von 0,5 bis 2 Minuten wasserunlösliche Polymergele unterschiedlicher Festigkeit.

Beispiel 7

Die nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten Gelatinelösungen werden mit 0,25 Gew. % eines geeigneten UV-Initiators versetzt (z.B. Irgacure 651, Firma Ciba-Geigy, als 10 %ige Lösung in Aceton) mit einem Rakelgerät als 100-500 µm dicke Naßschicht auf inerte Trägerfolien wie Polyester, Polymethacrylat, aufgetragen und 2 Minuten UV-belichtet (Typ Heraeus NN 1544 VK, 15 W). Nach dem Trocknen entstehen transparente, wasserunlösliche Filme.

Beispiel 8

Durch Zusatz von Polyolen (Glycerin, Sorbit, Polyethylenglykole) als Weichmacher zu den Gießlösungen aus Beispiel 7) in Konzentration von 10 bis 40 % (bezüglich Gelatinegewicht) entstehen äußerst flexible, wasserunlösliche Folien.

Beispiel 9

600 g Wachsmaisstärke (hoch amylopektinhaltig; Typ Amioca AJH-504, National Starch) werden bei 50° C in einer Lösung von 120 g Na₂SO₄ und 800 ml Wasser suspendiert. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 50 %iger NaOH auf 10,5 bis 11,0 eingestellt. Zur Erzielung eines Stärke-Substitutionsgrades (DS = Degree of Substitution) von 0,03 - d.h. 1 % der in der Stärke vorhandenen freien Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten - werden langsam 13 ml Glycidylmethacrylat zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 50° C wird der pH-Wert auf 7,0 erniedrigt, die Stärke abgenutscht, mit Wasser mehrfach nachgewaschen und im Umlufttrockenschrank bei 40-45° C getrocknet.

Beispiel 10

10 g der nach Beispiel 9 hergestellten, Glycidylmethacrylat-modifizierten Wachsmaisstärke wird als 10 %ige wässrige Dispersion 30 Minuten bei 70° C vorverkleistert und unter Rühren mit 0,5 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (bezüglich Ansatz) homopolymerisiert. Nach ca. 5 Minuten kommt es zu einem drastischen Anstieg der Viskosität - nach weiteren 5 Minuten ist der hochviskose Ansatz nicht mehr rührfähig.

Beispiel 11

Zu 10 g der nach Beispiel 2 Glycidylmethacrylat-modifizierten 270 Bloom Typ A-Gelatine, die bei 70° C in 180 ml Wasser gelöst wurde, wird unter Rühren langsam 10 g der nach Beispiel 9 hergestellten Glycidylmethacrylat-modifizierten Wachsmaisstärke untergerührt. Die Copolymerisation wird durch Zugabe von 10 ml einer wässrigen 10 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung gestartet. Nach ca. 5 Minuten Rühren bildet sich ein wasserunlösliches Polymergel.

Beispiel 12

Die nach Beispiel 6 bis 11 hergestellten hochmolekularen Biopolymeren sind in einem in vitro-Testverfahren biologisch abbaubar: Folien oder Granulate werden in 0,1 % HCl bei 37° C mit 2 Gew. % Pepsin inkubiert. Je nach Derivatisierungsgrad und Polymerisationsbedingungen haben sich die polymeren Substanzen innerhalb von 2 h bis zu 7 d vollständig aufgelöst.

Beispiel 13

Die Verrottbarkeit von hochmolekularen, wasserresistenten Biopolymerfolien (hergestellt durch UV-Härtung einer 270 Bloom Knochengelatinefolie, derivatisiert mit 5 Gew. % GMA) kann

durch einen praxisnahen Test dokumentiert werden: man umhüllt einen Teststreifen mit einer standardisierten Blumenerde und inkubiert bei 40° C; nach 4 Wochen war die Folie rückstandsfrei zerfallen.

A N S P R Ü C H E

1. Biologisch abbaubares, wasserresistentes Polymer-Material in Form von Folien, Filmen, Bändern, Massen, Formkörpern oder dergleichen, hergestellt in einem Verfahren, welches die Schritte umfaßt:
 - a) Zumindest teilweises Derivatisieren von Polysacchariden und/oder Polypeptiden an ihren Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Thiol- und/oder Carboxylgruppen in einer nichtradikalischen Reaktion mit einem vernetzbare Gruppen enthaltenden Agens zu einem unvernetzten Reaktionsprodukt und
 - b) Umsetzen des unvernetzten Reaktionsproduktes aus Schritt a) unter Vernetzung der vernetzbaren Gruppen zu einem Vernetzungsreaktionsprodukt.
2. Polymer-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbaren Gruppen Acryl- und/oder Methacrylreste umfassen.
3. Polymer-Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Agentien Glycidylacrylate und/oder Glycidylmethacrylate umfassen.

4. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polypeptide kollagenen Ursprungs, insbesondere Gelatine, tierische Leime, Kollagen oder Kollagenhydrolysat und/oder Molkenproteine, Caseine, Pflanzenproteine, insbesondere Sojaproteine, sind.
5. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Mittel mindestens 10 vernetzbare Gruppen pro 1000 Monosaccharide bzw. Aminosäuren der Polysaccharid- bzw. Polypeptidketten vorhanden sind.
6. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbaren Gruppen des Polypeptidanteils im wesentlichen ausschließlich über Amino- und Carboxylgruppen mit der Polypeptidkette verknüpft sind.
7. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbaren Gruppen des Polypeptidanteils im wesentlichen ausschließlich über Carboxylgruppen mit der Polypeptidkette verknüpft sind.
8. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Mittel bis zu 150 vernetzbare Gruppen pro 1000 Aminosäuren der Polypeptidketten vorhanden sind.
9. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysaccharidanteile mit den Polypeptidanteilen vernetzt sind.
10. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsreaktion bis zur Wasserunlöslichkeit des Vernetzungsreaktionsprodukts weitergeführt wird.

11. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsreaktionsprodukt wasserquellbar ist.
12. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Vernetzungsreaktion in Gegenwart von freiem Monomer und/oder Präpolymer der Agentien erhalten wird.
13. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsreaktion eine Polymerisations-, eine Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion ist.
14. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen der Polysaccharide und/oder Polypeptide vor der Derivatisierung zum Teil mit Schutzgruppen blockiert sind.
15. Polymer-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als derivatisierte Polysaccharide und/oder Polypeptide und teilweise solche Derivatisierungsprodukte verwendet werden, welche unterschiedliche vernetzbare Gruppen umfassen, gegebenenfalls in derselben Molekülkette, welche unterschiedlichen Vernetzungsreaktionstypen zugänglich sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. 5 C08F299/00; C08B31/00; C08H1/06 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) Int.Cl. 5 C08F ; C08G ; C08H ; C08B 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 140 541 (BOEHRINGER MANNHEIM) 19 January 1973 see page 1, line 36 - page 5, line 24 --	1-3
A	US,A,4 451 613 (ROUSSEAU ET AL.) 29 May 1984 see column 3, line 65 - line 68 see column 6, line 36 - line 48 --	1
A	US,A,3 346 408 (NAKAO ET AL.) 10 October 1967 --	1
A	EP,A,0 117 478 (AMF INCORPORATED) 5 September 1984 --	1
	-/--	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 June 1993 (18.06.93)		Date of mailing of the international search report 13 July 1993 (13.07.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00563

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL) 18 June 1976 see page 21, line 27 - page 23, line 1 --	1
A	FR,A,2 160 965 (CELLCOR CORPORATION OF CANADA) 6 July 1973 -- -.-.-.-.-	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300563
SA 71152

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2140541	19-01-73	AT-B- 317424	26-08-74
		CH-A- 581663	15-11-76
		DE-A, B 2128743	21-12-72
		GB-A- 1357861	26-06-74
		NL-A- 7207183	12-12-72
		SE-B- 415660	20-10-80
		US-A- 3806417	23-04-74

US-A-4451613	29-05-84	None	

US-A-3346408		None	

EP-A-0117478	05-09-84	AU-B- 580548	19-01-89
		AU-A- 2577584	30-08-84
		CA-A- 1255827	13-06-89
		DE-A- 3474308	03-11-88
		JP-T- 60500539	18-04-85
		WO-A- 8403053	16-08-84
		US-A- 5059654	22-10-91
		US-A- 4663163	05-05-87
		US-A- 4791063	13-12-88

FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975	06-07-76
		US-A- 4021927	10-05-77
		AT-B- 369667	25-01-83
		AT-B- 369288	27-12-82
		AU-A- 8691975	02-06-77
		AU-A- 8693875	02-06-77
		BE-A- 835887	25-05-76
		BE-A- 835888	25-05-76
		CA-A- 1069277	08-01-80
		CA-A- 1069275	08-01-80
		CH-A- 613874	31-10-79
		CH-A- 620839	31-12-80
		DE-A, C 2552881	02-06-77
		DE-A, C 2552891	26-05-76
		FR-A, B 2291787	18-06-76
		GB-A- 1498206	18-01-78
		GB-A- 1482869	17-08-77
JP-A- 51076169	01-07-76		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300563
SA 71152

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2291788		JP-C- 1245138	25-12-84
		JP-A- 51077579	05-07-76
		JP-B- 59003200	23-01-84
		NL-A- 7513763	28-05-76
		NL-A- 7513765	28-05-76
		SE-B- 408020	14-05-79
		SE-A- 7513172	26-05-76
		SE-B- 416023	24-11-80
		SE-A- 7513173	26-05-76

FR-A-2160965	06-07-73	CA-A- 985812	16-03-76
		DE-A- 2257444	30-05-73
		JP-A- 48060177	23-08-73
		US-A- 3778392	11-12-73

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08F299/00; C08B31/00; C08H1/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F ; C08G ; C08H ; C08B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	FR,A,2 140 541 (BOEHRINGER MANNHEIM) 19. Januar 1973 siehe Seite 1, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 24 ---	1-3
A	US,A,4 451 613 (ROUSSEAU ET AL.) 29. Mai 1984 siehe Spalte 3, Zeile 65 - Zeile 68 siehe Spalte 6, Zeile 36 - Zeile 48 ---	1
A	US,A,3 346 408 (NAKAO ET AL.) 10. Oktober 1967 ---	1
A	EP,A,0 117 478 (AMF INCORPORATED) 5. September 1984 ---	1
	-/--	
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. JUNI 1993		1 3. 07. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		ANDRIOLLO G.R.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 291 788 (CPC INTERNATIONAL) 18. Juni 1976 siehe Seite 21, Zeile 27 - Seite 23, Zeile 1 ---	1
A	FR,A,2 160 965 (CELLCOR CORPORATION OF CANADA) 6. Juli 1973 -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300563
 SA 71152

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2140541	19-01-73	AT-B- 317424	26-08-74
		CH-A- 581663	15-11-76
		DE-A, B 2128743	21-12-72
		GB-A- 1357861	26-06-74
		NL-A- 7207183	12-12-72
		SE-B- 415660	20-10-80
		US-A- 3806417	23-04-74
-----	-----	-----	-----
US-A-4451613	29-05-84	Keine	
-----	-----	-----	-----
US-A-3346408		Keine	
-----	-----	-----	-----
EP-A-0117478	05-09-84	AU-B- 580548	19-01-89
		AU-A- 2577584	30-08-84
		CA-A- 1255827	13-06-89
		DE-A- 3474308	03-11-88
		JP-T- 60500539	18-04-85
		WO-A- 8403053	16-08-84
		US-A- 5059654	22-10-91
		US-A- 4663163	05-05-87
		US-A- 4791063	13-12-88
-----	-----	-----	-----
FR-A-2291788	18-06-76	US-A- 3967975	06-07-76
		US-A- 4021927	10-05-77
		AT-B- 369667	25-01-83
		AT-B- 369288	27-12-82
		AU-A- 8691975	02-06-77
		AU-A- 8693875	02-06-77
		BE-A- 835887	25-05-76
		BE-A- 835888	25-05-76
		CA-A- 1069277	08-01-80
		CA-A- 1069275	08-01-80
		CH-A- 613874	31-10-79
		CH-A- 620839	31-12-80
		DE-A, C 2552881	02-06-77
		DE-A, C 2552891	26-05-76
		FR-A, B 2291787	18-06-76
		GB-A- 1498206	18-01-78
GB-A- 1482869	17-08-77		
JP-A- 51076169	01-07-76		

EPO FORM P0473

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300563
 SA 71152

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2291788		JP-C- 1245138	25-12-84
		JP-A- 51077579	05-07-76
		JP-B- 59003200	23-01-84
		NL-A- 7513763	28-05-76
		NL-A- 7513765	28-05-76
		SE-B- 408020	14-05-79
		SE-A- 7513172	26-05-76
		SE-B- 416023	24-11-80
		SE-A- 7513173	26-05-76
FR-A-2160965	06-07-73	CA-A- 985812	16-03-76
		DE-A- 2257444	30-05-73
		JP-A- 48060177	23-08-73
		US-A- 3778392	11-12-73

EPO FORM P0473