



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 416 A5

Erteilt gemäß § 1 / Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 23/08
C 08 L 3/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 L / 341 096 7

(22) 29.05.90

(44) 20.02.92

(31) 67413-A/89

(32) 30.05.89

(33) IT

(71) siehe (73)

(72) Bastioli, Catia; Bellotti, Vittorio; Del Giudice, Luciano; Lombi, Roberto, IT

(73) BUTTERFLY SRL, Ravenna, IT

(74) Vossius u. Partner, Patentanwälte, Siebertstraße 4, P. O. Box 860 767, W - 8000 München 80, DE

(54) Polymerzusammensetzungen zur Herstellung von Artikeln aus biologisch abbaubarem Plastmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

(55) Polymerisate; biologisch abbaubar; Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer; Weichmacher; Stärke; Extruder; Perforationsbeständigkeit; Formprodukt; Glycol; Harnstoff

(57) Eine Polymerzusammensetzung, die für die Herstellung von Artikeln aus biologisch abbaubarem Plastmaterial brauchbar ist, beinhaltet ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer und destrukturierte Stärke. Vorzugsweise gewinnt man die Zusammensetzung durch Mischen des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers in einem beheizten Extruder mit einer Stärkekomponente, welche durch eine destrukturierte Stärkezusammensetzung gebildet wird, die vorher durch Mischen von Stärke mit einem hochsiedenden Weichmacher, wie Glycerol, und einem destrukturierenden Mittel, das vorzugsweise aus Harnstoff besteht, in einem Extruder hergestellt wird. Als Alternative dazu kann die Zusammensetzung durch Mischen des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers mit Stärke und einem Weichmacher in einem Extruder hergestellt werden, wobei Wasser, soweit das angezeigt ist, und möglicherweise ein geeignetes destrukturierendes Mittel zugesetzt worden. Die Zusammensetzung ist besonders brauchbar für die Herstellung von Filmen mit guter Perforations- und Reißbeständigkeit und von Formartikeln mit verbesserter mechanischer Festigkeit. Die aus dieser Zusammensetzung hergestellten Produkte sind auch gute Sauerstoff- und Kohlendioxidsperrstoffe.

Patentansprüche:

1. Polymerzusammensetzung, die für die Herstellung von Artikeln aus biologisch abbaubarem Plastmaterial geeignet ist, einschließlich eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers und einer destruktureierten Stärke, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer einen Ethylengehalt von 10 bis 90 % und einen Schmelzindex von 2 bis 50 hat.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymer und die Stärke in einem Verhältnis von 1:19 bis zu 19:1 vorhanden sind.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymer und die Stärke in einem Verhältnis von 1:4 bis zu 4:1 vorhanden sind.
4. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß außerdem ein hochsiedender Weichmacher mit einer Konzentration von 0,05 bis 100 % des Gewichts der Stärkekomponeute ist.
5. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration des hochsiedenden Weichmachers zwischen 20 % und 100 % des Gewichts der Stärkekomponeute beträgt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hochsiedende Weichmacher aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Glycerol, Polyethylen, Glycol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Sorbitol und deren Gemischen besteht.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß außerdem eine Harnstoffmenge von 2 % bis 20 % des Gewichts der Stärkekomponeute vorhanden ist.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wasser in einer Konzentration bis zu 6 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung vorhanden ist.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Menge eines Polymers einbezogen ist, das aus modifizierten Ethylencopolymeren ausgewählt wird, insbesondere Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, und aus deren Gemischen, die bis zu 15 % des Gewichts der Zusammensetzung beträgt.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polyvinylalkohol enthalten ist.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß außerdem Ammoniak in einer Menge bis zu 0,5 % des Gewichts der Zusammensetzung vorhanden ist.
12. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer einen Ethylengehalt zwischen 10 und 40 % und einen Schmelzindex zwischen 6 und 20 hat.
13. Artikel in Form von Filmen, die aus einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurden.
14. Formartikel, die aus einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wurden.
15. Methode zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung, die bei der Produktion von Artikeln aus biologisch abbaubarem Plastmaterial anwendbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Schritte umfaßt:
 - Mischen eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers und einer Stärke in einem Gewichtsverhältnis von 1:19 bis zu 19:1 mit einer Menge eines hochsiedenden Weichmachers von 0,05 bis 100 % des Gewichts der Stärke, möglicherweise bei Anwesenheit eines destruktuierenden Mittels, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Harnstoff, Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxiden besteht, in einem Extruder, der auf eine Temperatur erhitzt wird und über eine Zeitspanne, die ausreicht, um die Destrukturierung der Stärke zu bewirken.
16. Methode nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie den Schritt umfaßt des Mischens eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers in einem Extruder, der auf eine Temperatur zwischen 120°C und 170°C erhitzt wurde, mit einer Komponente auf der Basis von destruktuierter Stärke, die vorher durch Mischen der Stärke in einem Extruder mit einer Menge von 0,05 bis 100 % des Gewichts der Stärke von einem hochsiedenden Weichmacher hergestellt wurde, bei Anwesenheit einer Menge eines destruktuierenden Mittels, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Harnstoff, Alkali- oder Erdalkalihydroxiden und deren Gemischen besteht, welche wirksam ist, um die Destrukturierung der Stärke bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Weichmachers und zwischen 120°C und 170°C zu verursachen.

17. Methode nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der hochsiedende Weichmacher aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Glycerol, Polyethylenglycol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Sorbitol und deren Gemischen besteht.
18. Methode nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Destrukturierungsmittel in einer Menge von 2% bis 20% des Gewichts der Stärkekomponente zugesetzt wird, wobei der Mischvorgang unter Zusatz einer Wassermenge von 0,05 bis 100% des Gewichts der Stärkekomponente ausgeführt wird und wobei die Wasserkonzentration auf einen Wert von nicht mehr als 6% des Gewichts der gesamten Zusammensetzung gesenkt wird.
19. Methode nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß auch Ammoniak zugesetzt wird.

Vorliegende Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen, die für die Herstellung von Artikeln aus biologisch abbaubarem Plastmaterial verwendbar sind, und Methoden zu ihrer Herstellung.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Versuche unternommen, um neue biologisch abbaubare Polymere zu schaffen, die an die Stelle der herkömmlichen Plastmaterialien auf Erdölbasis treten sollen, welche ungünstige Auswirkungen auf die Umwelt haben. Es wurden Forschungen betrieben, um einerseits Zusammensetzungen zu schaffen, welche nach herkömmlichen Verfahren in Filme für Verpackung und Abdeckung umgewandelt werden können, und um andererseits Zusammensetzungen zu schaffen, die für die Herstellung von Formartikeln mit guter mechanischer Festigkeit geeignet sind.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Zusammensetzungen für Filme beschreibt US-PS 4 133 784 Zusammensetzungen, die aus Stärke und einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA) gebildet werden und in Filme umgewandelt werden können, die flexibel, wasserbeständig, heißverschweißbar und biologisch abbaubar sind.

Die Zusammensetzungen werden durch Gieß- (Streich-), einfache Extrusions- oder Walz- (Walzmahl-) Verfahren in Filme umgewandelt. Diese Verfahren sind jedoch langsam und sehr teuer. Außerdem wird bei bestimmten Stärkegehalten, die notwendig sind, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erreichen, der Grad der biologischen Abbaubarkeit und die UV-Stabilität der Produkte stark beeinträchtigt.

US-PS 4 337 181 schlägt den Zusatz eines neutralisierenden Mittels, wie Ammoniak oder eines Amins, in einer ausreichenden Menge zu der EAA-Copolymer-Stärke-Zusammensetzung vor, um einen Teil der oder alle Säuregruppen des EAA zu neutralisieren, und das anschließende Blasformen der so gewonnenen Formulierung mit einem Feuchtigkeitsgehalt zwischen 2 und 10%.

Der Zusatz von Harnstoff und/oder Polyolen zu den EAA-Copolymer-Stärke-Zusammensetzungen, um deren Herstellung zu erleichtern und die resultierenden Filme vom wirtschaftlichen und qualitativen Gesichtspunkt zu verbessern, wird ebenfalls vorgeschlagen, in Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, S. 1659 bis 1663. Das Vorhandensein des Harnstoffs hätte zur Folge, das Gelieren der Stärke mit geringen Wassermengen zu verbessern und folglich die direkte Produktion eines einheitlichen Filmes aus halbtrockenen Zusammensetzungen (Wassergehalt etwa 16%) zu ermöglichen sowie die Notwendigkeit zu vermeiden, daß das EAA-Copolymer-Stärke Gemisch mit großen Mengen Wasser in einem Mischer gemischt werden muß, bevor der Extrusionsprozeß ausgeführt werden kann.

Im allgemeinen aber haben die Filme, die nach den Methoden hergestellt werden, welche in den oben genannten technischen Dokumenten beschrieben werden, noch eine geringe Reißfestigkeit, wodurch sie für die Verwendung bei der Herstellung von Verpackungsartikeln, wie Beuteln und ähnlichen, vollkommen ungeeignet sind.

Es ist daher ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung, Zusammensetzungen zu schaffen, die nach herkömmlichen Filmbildungsverfahren in Filme umgewandelt werden können, um ein Folienmaterial herzustellen, das sowohl flexibel, wasserbeständig, heißverschweißbar und biologisch abbaubar ist als auch gute mechanische Festigkeitseigenschaften und eine gute Reiß- und Perforierbeständigkeit hat.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Formartikeln, wobei darunter Artikel mit einer Wandstärke von mehr als 0,2 mm zu verstehen sind, beschreibt US-PS 4 591 475 ein Spritzgießverfahren, das von einer Stärke ausgeht, die nicht destrukturiert wurde. In diesem Fall wurde das Verfahren als sehr variabel festgestellt, da die Viskosität des Produktes im geschmolzenen Zustand von der Geschwindigkeit der Schneiddeformation abhängig ist, wodurch das Formverfahren stark von der Geschwindigkeit der Schnecke, den Temperatur- und Druckbedingungen und/oder dem Wassergehalt abhängig ist und die Qualität des produzierten Artikels bestimmt wird.

Die veröffentlichte EP-PA EP-A-O-304401 beschreibt eine Methode für das Spritzgießen von Kapseln aus destrukturierter Stärke. In diesem Fall haben die nach dem Verfahren gewonnenen Artikel ebenfalls schlechte mechanische Eigenschaften und sind sehr in Wasser löslich.

Angesichts des oben Ausgeführten, ist es ein weiteres Ziel der Erfindung, Zusammensetzungen zu schaffen, die für die Herstellung von Formartikeln mit guten physikalischen und mechanischen Eigenschaften geeignet sind.

Angesichts dieser genannten Ziele, ist der erste Gegenstand der Erfindung eine Polymerzusammensetzung, die für die Herstellung von Artikeln aus biologisch abbaubaren Plaststoffen geeignet ist, einschließlich eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers und destrukturierter Stärke.

Das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, dessen Einsatz in der Zusammensetzung nach der Erfindung die gewünschten mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften ergibt, hat im typischen Fall einen Ethylengehalt von 10 bis 90%, vorzugsweise von 10 bis 40% (15–50 Mol-%), besser noch von 30–45 Mol-%, bei einem Schmelzindex (230°C, 2,16 kg) zwischen 2 und 50, vorzugsweise zwischen 6 und 20.

Weitere bevorzugte Merkmale des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers sind die folgenden:

Grenzviskosität (in DMSO bei 30°C)		0,50–0,9
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn (GPC in Tetrahydrofuran)	vorzugsweise	0,65–0,80
Schmelzpunkttemperatur		1,3–4
		< 180°C
Hydrolysegrad*	vorzugsweise	160–170°C
		90–99%

* Basische Hydrolyse und Titration der restlichen Base mit Säure.

Verwendet werden können Copolymere, die von Solvay hergestellt werden und kommerziell unter dem Markennamen Clarene (eingetragener Markenname) bekannt sind.

Der Begriff „Stärke“, wie er in der vorliegenden Beschreibung und den Patentansprüchen verwendet wird, umfaßt generell alle Stärken natürlichen oder pflanzlichen Ursprungs, die im wesentlichen aus Amylose und/oder Amylopectin zusammengesetzt sind. Sie können aus verschiedenen Pflanzen extrahiert werden, wie beispielsweise Kartoffeln, Reis, Tapioka, Mais und Getreide, wie Roggen, Hafer und Weizen. Bevorzugt wird Maisstärke. Der Begriff Stärke umfaßt auch modifizierte Stärke, deren Aziditätsindex auf einen Wert zwischen 3 und 6 gesenkt wurde, wie auch Kartoffelstärke, bei der Typ und Konzentration der Kationen, die der Phosphatgruppe assoziiert sind, modifiziert worden ist. Ethoxyderivate von Stärke, Stärkeacetat, kationischen Stärken, oxydierten Stärken, vernetzten Stärken und ähnlichen können bei der Methode der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Der Begriff „destrukturierte Stärke“ bezeichnet eine Stärke, die über die Glasumwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte ihrer Komponenten wärmebehandelt wurde, so daß die Komponenten endothermen Übergängen unterzogen werden, um anschließend eine Störung in der Molekularstruktur der Stärkegranalien zu erzeugen. Die Methoden zur Destrukturierung der Stärke und zur Herstellung der Zusammensetzung nach der Erfindung werden unten ausführlicher beschrieben.

In der Zusammensetzung nach der Erfindung können destrukturierte Stärke und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer in einem Gewichtsverhältnis von 1:19 bis 19:1, vorzugsweise von 1:4 bis 4:1, vorhanden sein.

Die Zusammensetzung schließt vorzugsweise einen hochsiedenden Weichmacher mit einer Siedepunkt über 150°C ein, der in einer Menge von 0,05 bis 100% auf der Grundlage des Gewichts der Stärke, vorzugsweise von 0,05 bis 40% des Gewichts der Stärke, vorhanden ist.

Polyole, wie Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4000, Ethylenglycol, Propylenglycol, Sorbitol und vorzugsweise Glycerol, werden als Weichmacher verwendet.

Die Zusammensetzung kann auch eine Harnstoffmenge zwischen 2 und 20% des Gewichts der Stärkekomponente einschließen.

Die Verwendung von Harnstoff ist nicht notwendig, kann aber, in Abhängigkeit von der für die Herstellung der Zusammensetzung angewendeten Methode, wie unten ausführlicher dargestellt wird, als stärkedestrukturierendes Mittel wünschenswert sein.

Die Zusammensetzung kann auch andere niedrighschmelzende Polymere enthalten, insbesondere modifizierte Ethylenpolymere, vor allem Ethylen-Acrylsäure-(EAA-)Copolymere, oder sogar Polyvinylalkohol, mit einer Konzentration bis zu 15% des Gewichts der gesamten Zusammensetzung. Unter Bezugnahme auf das EAA-Copolymer, wasserdispersierbare Copolymere werden eingesetzt, wie sie in US-PS 4 133 784 beschrieben werden, deren Inhalt hier durch die Erwärmung in die vorliegende Beschreibung einbezogen werden soll.

Vernetzungsmittel, wie Formaldehyd, Paraformaldehyd, Paraldehyd und Dichlorhydrin, können ebenfalls vorhanden sein.

Es ist vorgesehen, daß die Zusammensetzung andere Zusätze enthalten kann, die für geeignet sind, den Artikeln, die aus der Zusammensetzung hergestellt werden, spezielle Eigenschaften zu geben. So können beispielsweise UV-Stabilisatoren, wie Ruß, zugesetzt werden, um die Beständigkeit der Artikel gegenüber Sonnenlicht zu verbessern; Flammschutzmittel können zugesetzt werden, wenn diese Eigenschaft bei den Artikeln erforderlich ist. Zu den anderen Zusätzen gehören die, welche herkömmlicherweise in Form- oder Blasextrusionszusammensetzungen auf Stärkebasis einbezogen werden, wie Fungizide, Herbizide, Antioxydationsmittel, Düngemittel, Trübungsmittel, Stabilisatoren und Weichmacher. Alle diese Zusätze können in herkömmlichen Mengen eingesetzt werden, die Fachleuten bekannt sind oder durch Routineversuche leicht bestimmt werden können und die bis zu 20% des Gewichts der fertigen Zusammensetzung ausmachen können.

Die Zusammensetzung hat einen Wassergehalt von nicht mehr als 6% des Gewichts der Zusammensetzung als Ganzes, der sich aus dem inneren Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Stärke oder aus dem Wasser ergibt, das während der Herstellungsmethode zweckmäßigerweise zugesetzt wird.

Die Zusammensetzung wird durch Mischen in einem beheizten Extruder hergestellt, um ein Extrudat herzustellen, das zur nachfolgenden Verwendung in herkömmlichen Plastverarbeitungsverfahren granuliert werden kann.

In ihrer gebräuchlichsten Form umfaßt die Methode zur Herstellung der Zusammensetzung, die einen weiteren Gegenstand der Erfindung darstellt, den Schritt des Mischens des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers und der Stärke in einem Gewichtsverhältnis von 1:19 bis 19:1, vorzugsweise von 1:4 bis 4:1, mit einer Menge eines hochsiedenden Weichmachers von 0,05 bis 100% des Gewichts der Stärke, möglicherweise in Anwesenheit eines destrukturierenden Mittels, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Harnstoff, Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxiden besteht, in einem Extruder, der auf eine ausreichende Temperatur und über eine Zeitspanne erhitzt wird, um die Destrukturierung der Stärke herbeizuführen.

Die Zusammensetzung kann in einer einzigen Mischphase hergestellt werden, in diesem Fall wird das destrukturierende Mittel in einer Menge von 2 bis 20% des Gewichts der Stärke eingesetzt, und es wird eine Wassermenge zwischen 0,05 und 100% des Gewichts der Stärke, soweit das zweckmäßig ist, zugesetzt. Andere brauchbare Destrukturierungsmittel können Natrium-, Kalium- und Calciumhydroxide sein. Auch Ammoniak kann im Extruder zugesetzt werden, wobei die eingesetzte Menge auf nicht mehr als 0,5% des Gewichts der Zusammensetzung durch eine Trocknungsphase während des Extrusionsprozesses oder danach reduziert wird.

Die Temperatur im Extruder beträgt zwischen 120°C und 170°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 160°C, und ist vom Typ der eingesetzten Stärke und von deren Wassergehalt abhängig.

Nach einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfaßt die Methode zur Herstellung der Zusammensetzung nach der Erfindung den Schritt des Mischens des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers in einem beheizten Extruder mit einer Komponente auf der Grundlage von destrukturierter Stärke, welche vorher durch Mischen von Stärke in einem Extruder mit einer Menge von 0,05 bis

100% des Gewichts der Stärke eines hochsiedenden Weichmachers bei Anwesenheit einer Menge eines Destrukturierungsmittels hergestellt wurde, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Harnstoff, Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden und deren Gemischen besteht, und die Destrukturierung der Stärke bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Weichmachers und zwischen 120°C und 170°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 160°C, bewirkt. Die Herstellung der destrukturierten Stärke wird vorher ohne zusätzliches Wasser durchgeführt, d. h., bei Anwesenheit nur des Wassereigengehaltes der Stärke als solche, der im allgemeinen zwischen 10 und 13% beträgt. Während der Herstellung der destrukturierten Stärkekomponekte können der Stärke niedrigschmelzende Copolymere, wie besonders EAA, zugesetzt werden. Es wurde festgestellt, daß die Herstellung der destrukturierten Stärkekomponekte im voraus, bei Anwesenheit des hochsiedenden Weichmachers und bei Fehlen von zugesetztem Wasser, eine Zusammensetzung ergibt, die bei Temperaturen über 120°C ohne Probleme auf Grund von Blasenbildung verarbeitet werden kann und die mit niedrigem Druck ohne Probleme auf Grund der flüchtigen Substanzen extrudiert werden kann. Diese Zusammensetzung ist besonders für das anschließende Mischen mit der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerkomponente im Extruder geeignet. Die Zusammensetzung, die Gegenstand der Erfindung ist, wird im allgemeinen in Form von Pellets für die anschließende Umwandlung in Filme oder Formerzeugnisse durch solche Verfahren wie Spritzgießen, Blasen, Thermoformung usw. hergestellt.

Die Formerzeugnisse und Filme, die unter Einsatz der Zusammensetzung durch herkömmliche Methoden für die Verarbeitung von Plastmaterial gewonnen werden, sind im Rahmen der Erfindung eingeschlossen. Im Zusammenhang mit Filmen oder Folienmaterial ermöglicht die Zusammensetzung vor allem Filme, die gute mechanische Festigkeitseigenschaften, besonders Schneid- und Perforationsbeständigkeit, haben und als Sauerstoff- und Kohlendioxidsperrfilme und für die Verpackung oder Abdeckung, hergestellt durch Extrusionsblasformen, geeignet sind.

Weitere Eigenschaften und Vorteile der Erfindung werden aus den folgenden Beispielen ersichtlich, die ausschließlich der Veranschaulichung dienen.

Beispiel 1

Ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Clarene R20 (eingetragene Marke), und 15% Glycerin, auf der Grundlage des Copolymergewichts, wurden bei 140°C mit einem HAAKE-Reomex-Extruder, Modell 252, mit einem L/D-Verhältnis von 19, einem Schneckendurchmesser von 19 und einem Kompressionsverhältnis von 1:3 sowie einer Schneckendrehung von 40 U/min extrudiert.

Es wurden 50 Teile des so gewonnenen Produktes mit 70 Teilen der Stärke GLOBE 03401 CERESTAR (eingetragene Marke), 50 Teilen Wasser und 15 Teilen Harnstoff gemischt und dann mit dem gleichen Extruder bei 120°C extrudiert. Das so gewonnene Extrudat wurde in Pellets umgewandelt.

Die Pellets wurden unter Verwendung eines Folienblaskopfes demselben Extruder zugeführt. Aus den Filmen mit einer Stärke von etwa 100 µm wurden rechteckige Versuchsstücke für die Zugfestigkeitsprüfung nach ASTM 882 hergestellt.

Die Versuchsstücke wurden bei 23°C ± 1°C und 55 ± 5% relativer Feuchtigkeit 24 Stunden lang konditioniert.

Die Prüfung der mechanischen Festigkeit brachte folgende Ergebnisse, ausgedrückt als Durchschnittswerte:

Elastizitätsmodul	5 285 kg/cm ²
Fließdehnung	17%
Fließspannung	186 kg/cm ²
Bruchlast	52,8%
Zerreißspannung	178 kg/cm ²

Beispiel 2

Es wurde eine Zusammensetzung aus folgenden Anteilen hergestellt:

- 63% ungetrocknete Stärke GLOBE 03401 CERESTAR (Eingetragene Marke) mit einem Wassergehalt von 11%;
- 25% Glycerin;
- 7% Harnstoff;
- 5% des Copolymers EAA 5981 von der Dow Chemical mit einem Gehalt an Acrylsäure von 20%.

Die Komponenten wurden von einer Licoarbo-DC-10-Dosieranlage einem Baker-Perkins-Extruder MPC/V-30 zugeführt. Der Extruder wurde von einer Zweiseckeneinheit gebildet, die in zwei Abschnitte unterteilt war, mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm und einem Verhältnis von Schneckenlänge/-durchmesser (L/D-Verhältnis) von 10:1, und war mit einer Einzelschneckenextruderpresse mit einem Kapillarkopf und einer Schnecke verbunden, welche einen Durchmesser von 30 mm und ein L/D-Verhältnis von 8:1 hatte und in drei Abschnitte unterteilt war. Die verwendete Kapillardüse hatte einen Durchmesser von 4,5 mm.

Die Extrusionstemperatur betrug 140°C.

Das gewonnene Extrudat wurde ohne Schwierigkeiten pelletiert.

Im gleichen Extruder wurden 60% destrukturierte Stärkepелlets und 40% Ethylen-Vinylalkoholcopolymer Clarence R20 bei 160°C extrudiert. Die abschließende Mischung wurde bei 160°C in einem HAAKE-Extruder geblasen, wie das im Beispiel 1 beschrieben wurde.

Das gewonnene Produkt war durch einen Schmelzpunkt von 135°C und eine Glasumwandlungstemperatur von 70°C gekennzeichnet.

Die mechanischen Biegeeigenschaften wurden an rechteckigen Versuchsstärken gemessen, die wie im Beispiel 1 beschrieben konditioniert und vorbereitet wurden, was die folgenden Durchschnittsergebnisse brachte:

Elastizitätsmodul	3861 kg/cm ²
Fließdehnung	43%
Fließspannung	164 kg/cm ²
Bruchlast	207%
Zerreißspannung	210 kg/cm ²

Die Reißfestigkeit, die an den gewonnenen Versuchsstücken nach ASTM-Standard D 1004 bestimmt wurde, betrug 540 g/100 µm. Die Perforationsbeständigkeit und die Bruchenergie betrugen 3,3 kg/µm bzw. 0,13 Joule/100 µm.

Beispiel 3 bis 8

Es wurde eine Zusammensetzung aus folgenden Anteilen hergestellt:

- 39% ungetrocknete Stärke GLOBE 03401 CERESTAR (Markenprodukt) wie im Beispiel 2;
- 37% eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers mit den in der Tabelle 1 gezeigten Eigenschaften;
- 12,8% Glycerin;
- 3,2% Wasser;
- 3% Copolymer EAA 5981 (Dow Chemical);
- 5% Harnstoff.

Die Komponenten wurden aus einer gravimetrischen Dosieranlage den Baker-Perkins-Extruder MPC/V-30 zugeführt, der im Beispiel 2 verwendet worden war.

Während der Versuche 3 bis 8 wurden die Extrudatverarbeitungstemperaturen im Zweischnellenabschnitt des Extruders zwischen 120°C und 179°C und zwischen 170°C und 140°C im Einschnellenabschnitt variiert.

Das gewonnene Extrudat wurde pelletiert und wie im Beispiel 1 bei etwa 160°C zu einem Film extrusionsgeblasen.

Die mechanischen Zugdehnungseigenschaften werden in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

Eigenschaften der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, die in den Beispielen 3 bis 8 eingesetzt werden

	B. 3	B. 4	B. 5	B. 6	B. 7	B. 8
Ethylengehalt (Mol-%)	42	38	38	38	44	44
Grenzviskosität (DMSO, 30°C)	0,79	0,67	0,67	0,67	0,77	0,77
Mw/Mn	3,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Schmelztemperatur (°C)	164	179	169	176	166	162
Hydrolysegrad	99,3	99,6	98,5	99,6	99,6	99,7
Schmelzindex (230°C, 2,16 kg)	20	—	—	—	—	—
Schmelzindex (210°C, 2,16 kg)	—	25	25	8	12	3

Tabelle 2

Mechanische Eigenschaften der in den Beispielen 3 bis 8 gewonnenen Filme

Zugdehnungseigenschaften	B. 3	B. 4	B. 5	B. 6	B. 7	B. 8
τ _b (MPa)	17,6	10,9	10,4	17,0	18,0	22,0
ε _b (%)	238	206	312	333	334	333
E (MPa)	149	88	64,5	109	110	285
e _b (kJ/m ²)	1550	914	1462	1936	1966	2508