

(19)



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 405 287 B

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 791/95

(22) Anmeldetag: 11. 5.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1998

(45) Ausgabetag: 25. 6.1999

(51) Int.Cl.⁶ : **C08L 29/14**
C08L 3/02

(73) Patentinhaber:

TEICH AKTIENGESELLSCHAFT
A-3200 OBERGRAFENDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERWENDUNG VON WEICHMACHERN FÜR DIE THERMOPLASTIFIZIERUNG VON STÄRKE

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von biologisch abbaubaren Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten, welche in Gegenwart von empirisch festzulegenden Wassermengen aus Polyvinylalkoholen mit einem Verseifungsgrad von 88 bis 99,5 Mol% durch säurekatalysierte Acetalisierungs- und/oder Umacetalisierungsreaktion mit Carbonylgruppen bzw. potentielle Carbonylgruppen enthaltenden Kohlenhydraten herstellbar sind, wobei der Acetalisierungsgrad, ausgedrückt in Carbonyl-äquivalenten pro 100 Vinylalkoholäquivalente zwischen 0,2 und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 10 liegt, als Weichmacher für die Thermoplastifizierung von Stärke und/oder Stärkegermischen.

AT 405 287 B

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Weichmachern für die Thermoplastifizierung von Stärke.

Stärke eignet sich als polymerer Ausgangsstoff aufgrund ihrer ökologischen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen insbesondere auf dem Gebiet der Verpackungsindustrie. Im Gegensatz zu den polymeren Rohstoffen, welche durch die Petrochemie gewonnen werden können, ist Stärke ein nachwachsender Naturstoff, welcher ferner biologisch abbaubar ist. An dieses natürliche Polymer wird jedoch ebenso wie an die synthetischen Polymere die Anforderung gestellt, bei erhöhter Temperatur leicht verarbeitbar zu sein. Diese thermoplastischen Eigenschaften sind jedoch bedingt durch die Molekülstruktur. So zeigt es sich, daß langkettige, unverzweigte Moleküle gute thermoplastische Eigenschaften aufweisen, während verzweigte Moleküle wie das Amylopektin der Stärke und insbesondere vernetzte Moleküle, wie native Stärke, praktisch keine thermoplastischen Eigenschaften besitzen.

Es hat sich nun gezeigt, daß der über inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken vernetzte Molekülverband der nativen Stärke durch die Zugabe von Weichmachern in Gegenwart von Wasser aufgelockert werden kann.

Gemäß der US-A 5,362,777 wird als Weichmacher Glyzerin eingesetzt. Die Wirkung von Glyzerin als Weichmacher besteht darin, daß sich die kleinen beweglichen Glyzerinmoleküle in Gegenwart empirisch festzulegender Wassermengen zwischen die Kettenmoleküle der Stärke schieben und dadurch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stärkemolekülen unterbinden, sodaß die größtenteils unerwünschte Vernetzung der Stärkemoleküle vermieden werden kann. Durch diese Wechselwirkung zwischen dem Glyzerin und den Stärkemolekülen wird um die Stärkemoleküle eine Art Hülle gebildet, sodaß der knäuelige Molekülverband der Stärke aufgelockert und dadurch ein molekular laminarer und somit thermoplastischer, d.h. fließfähiger Zustand der Stärke erzielt werden kann. Der Nachteil solcher kleinen beweglichen Weichmachermoleküle wie beispielsweise Glyzerin besteht jedoch darin, daß diese durch Diffusion und insbesondere in Kontakt mit wasserhaltigen Stoffen aus dem Molekülverband migrieren, wobei das Wasser als Extraktionsmittel wirkt.

Verwendet man daher derartige thermoplastifizierte Stärkeprodukte als Verpackungsmaterialien, so werden die Verpackungsgüter durch die migrierten Weichmachermoleküle kontaminiert.

Es wurde daher versucht, höhermolekulare Substanzen, welche aufgrund ihrer sperrigen Molekülstrukturen zu einer derartigen Migration nicht neigen, als Weichmacher ebenfalls in Gegenwart empirisch festzulegender Wassermengen für Stärke einzusetzen. Gemäß der EP-A 304 401 wird thermoplastischer Polyvinylalkohol als Weichmacher vorgeschlagen. Dieser migriert aufgrund seiner hochmolekularen Struktur zwar nicht aus dem Stärkemolekülverband, ist jedoch im Fall von reinem Polyvinylalkohol aufgrund seines hohen Verseifungsgrades, nämlich über 99%, nicht genug wasserlöslich. Teilacetylierter Polyvinylalkohol mit beispielsweise 10 Mol% an Vinylacetat-Einheiten, ist zwar geeigneter, neigt jedoch bei erhöhter Temperatur zur Abspaltung von Essigsäure, da die Acetylgruppe sowohl thermisch, als auch säure- und basenkatalysiert leicht abgespalten werden kann. Die Abspaltung von Essigsäure ist jedoch insbesondere bei Lebensmittelverpackungen unerwünscht.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die eingangs genannten Nachteile bei der Verwendung von Weichmachern für die Thermoplastifizierung von Stärke zu beseitigen.

Erfindungsgemäß wird daher die Verwendung von biologisch abbaubaren Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten in Gegenwart empirisch festzulegender Wassermengen als Weichmacher für die Thermoplastifizierung von Stärke und/oder Stärkegemischen vorgeschlagen, welche aus Polyvinylalkoholen mit einem Verseifungsgrad von 88 bis 99,5 Mol% durch säurekatalysierte Acetalisierungs- und/oder Umacetalisierungsreaktion mit Carbonylgruppen bzw. potentielle Carbonylgruppen enthaltenden Kohlenhydraten herstellbar sind, wobei der Acetalisierungsgrad - ausgedrückt in Carbonyläquivalenten pro 100 Vinylalkoholäquivalente - zwischen 0,2 und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 10, liegt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten, welche aus einem Stärke-Abbauprodukt als Kohlenhydrat in einem Verhältnis von 2 bis 5 Carbonyläquivalenten auf 100 Vinylalkoholäquivalente entsprechend einem Acetalisierungsgrad von 4 bis 10 Mol% bezogen auf die Hydroxylgruppen des eingesetzten Polyvinylalkohols herstellbar sind.

Dabei sei ein Carbonyläquivalent definiert als das mittlere (Zahlenmittel) Molekulargewicht der eingesetzten Carbonyl- bzw. präsumtiven Carbonylkomponente, dividiert durch die mittlere Anzahl von Carbonylgruppen bzw. potentiellen Carbonylgruppen. Es kann daher bei bekannter Strukturformel der Carbonylkomponente berechnet, oder aber durch Oximbildung nach R.C. Schulz et al (loc.cit) bestimmt werden. Dabei sei das Vinylalkoholäquivalent berechnet nach

$$\text{ÄquMVA} = \frac{44 \cdot \%V + 86 \cdot (1 - \%V)}{\%V}$$

wobei %V der prozentuale Verseifungsgrad des eingesetzten Polyvinylalkohols aus Polyvinylacetat ist.

Grundsätzlich eignen sich alle Typen von Polyvinylalkoholen, sofern sie einen Verseifungsgrad von mindestens 80 Mol% aufweisen. Ist jedoch der Verseifungsgrad zu niedrig, so neigt das daraus hergestellte Pfropfcopolymerisat wieder zu deutlicher Essigsäure-Abspaltung. Ab Verseifungsgraden von 88% - insbesondere ab 95% ist die Essigsäure-Abspaltung aber bereits so gering bzw. wird Rest-Acetat während der säurekatalysierten Acetalisierungsreaktion so weit abgespalten und insbesondere bei der Reaktion im Knetzer oder Extruder der Granulatherstellung so weit ausgedampft, daß praktisch keine störende Acetatmigration auftritt.

Hauptsächlich aus rheologischen Gründen - aber auch aus Gründen der schnelleren biologischen Abbaubarkeit - werden eher niedrigmolekulare Polyvinylalkohole als Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäße Verwendung des Umsetzungsproduktes von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten eingesetzt. Obwohl Polyvinylalkohole mit Polymerisationsgraden zwischen 10 und 4000 grundsätzlich geeignet sind, werden bevorzugt solche mit mittleren Polymerisationsgraden zwischen 50 und 2800, vorzugsweise zwischen 100 und 1500 eingesetzt. Besonders bevorzugt sind solche mit mittleren Polymerisationsgraden zwischen 200 und 750. Dieses Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten weist nun überraschenderweise eine Weichmacherwirkung analog zu dem eingangs genannten Glycerin auf, obwohl es eine hochmolekulare Verbindung, bestehend aus der Polyvinylalkohol-Grundkette und den Kohlenhydrat-Seitenketten ist. Obwohl aufgrund dieser Kohlenhydrat-Seitenketten ebenso eine heterogene Molekülstruktur wie bei der Stärke selbst zu erwarten gewesen wäre, schiebt sich dennoch dieses Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten mit seinen Dipolen und Wasserstoffbrücken bildenden Gruppen analog zu dem eingangs genannten Glycerin zwischen die Stärkemoleküle, sodaß der heterogene Molekülverband der Stärke aufgelockert und deren Thermoplastifizierung erfolgt, wobei die Stärke in der Schmelze des Umsetzungsproduktes von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten aufgeschmolzen wird.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die genannten Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten auch als Weichmacher für Mischungen (sogenannte Blends) bestehend aus Stärke und anderen thermoplastischen Polymeren wie Polyestern, insbesondere Polyestern aus Hydroxyalkanoaten und/oder Alkandiolen mit Alkandicarbonsäuren verwendet werden können. Die Stärkemischungen bestehen beispielsweise aus nativer Kartoffelstärke und Polycaprolacton, Polyhydroxybutyrat, Polyhydroxyvalerat oder Polyestern aus Äthylenglycol oder Propylenglycol und Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung liegen darin, daß der Verseifungsgrad des Polyvinylalkohols in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 90 und 99 Mol%, insbesondere zwischen 95 und 99 Mol% liegen kann und das Kohlenhydrat ein Monosaccharid, vorzugsweise eine Aldose, oder ein Disaccharid, vorzugsweise ein reduzierender Ose-Typ, oder ein Polysaccharid, vorzugsweise Stärke oder ein Stärke-Abbauprodukt sein kann, wobei das Stärke-Abbauprodukt vorzugsweise ein durch Säurekatalyse hergestelltes, partiell hydrolysiertes Abbauprodukt ist.

Bei der erfindungsmäßigen Verwendung kann ferner das Polysaccharid ein aus Stärke durch Oxidationsreaktion hergestelltes Abbauprodukt sein, wobei die Oxidationsreaktion an nativer Stärke in Gegenwart wäßriger Hypochloritlösung durchgeführt werden kann.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung bestehen darin, daß das Polysaccharid ein aus Stärke durch thermische und mechanische Belastung und dadurch eingeleitete Entknäuelung der Stärkemoleküle, sowie Spaltung von Vernetzungsbrücken und partieller Dehydratation bzw. Brenz-Reaktionen sowie durch chemisch-hydrolytischen Abbau in Anwesenheit saurer oder alkalischer Katalysatoren hergestelltes Stärke-Abbauprodukt ist, welches maximal die Hälfte, vorzugsweise maximal 1/10 des durchschnittlichen Molekulargewichtes des Amyloseanteils der eingesetzten Stärke aufweist.

Ferner ist die erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenhydrat weniger als eine, vorzugsweise weniger als 0,5 Carbonylgruppe(n) bzw. potentielle Carbonylgruppe(n) pro Monosaccharideinheit aufweist. Vorzugsweise weist das Kohlenhydrat im Fall von Stärke-Abbauprodukten maximal 2 Carbonylgruppen bzw. potentielle Carbonylgruppen, insbesondere nur eine Carbonylgruppe bzw. potentielle Carbonylgruppe pro Stärke-Abbauprodukt-Molekül auf. Dabei sind potentielle Carbonylgruppen solche, welche unter säurekatalysierten Acetalisierungsbedingungen funktionelle Gruppen ausbilden, welche die für Aldehyd- und Ketogruppen typischen Reaktionen zeigen, nämlich die Acetalbildung mit Alkoholen oder die Oximbildung mit Hydroxylamin. Solche Gruppen sind bestimmbar mit Oxim-Titrations-Methoden wie von R.C.Schulz et al. angegeben (Makromol.Chemie 20 [1956], 161). Beispielsweise handelt es sich dabei um die halbacetalischen Endgruppen von Stärke und deren Abbauprodukten, nicht jedoch um die cyclischen Vollacetale der einzelnen Pyranoseringe entlang eines Stärkemoleküls.

Die Erfindung wird in der Folge anhand eines Ausführungsbeispiels sowie anhand von Vergleichsbeispielen näher erläutert:

A. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung des biologisch abbaubaren Umsetzungsproduktes

A.1 Durchführung im Labormaßstab:

- 5 In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Soxhlet und Rückflußkühler wird eine Lösung von 1 g Polyvinylalkohol von der Type MOWIOL x-yz der Firma Hoechst mit einem Verseifungsgrad V in Mol%, einem mittleren Polymerisationsgrad P_w , entsprechend einem mittleren Molekulargewicht M_w in 10 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) vorgelegt.
- 10 Zu dieser Lösung werden 3g eines Stärke-Abbauproduktes, welches durch hydrolytischen Abbau von nativer Stärke auf das Molekulargewicht $_{st}M_n$ abgebaut worden ist, zugegeben. Diese Mischung wird unter Rühren auf 120°C erwärmt. Anschließend wird ein Vakuum von 15 mm Hg angelegt. Im Soxhlet, welcher zwischen Reaktionsgefäß und Rückflußkühler geschaltet ist, kann gegebenenfalls ein Molekularsieb (Korngröße 4 Å als Trockenmittel verwendet werden. Anschließend wird der saure Katalysator in
- 15 einer Menge bezogen auf 100 g Polyvinylalkoholeinwaage zugegeben. Nach der Zugabe des sauren Katalysators setzt die Acetalbildung ein. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 5 Stunden unter Rückfluß im Vakuum gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und durch Zugabe einer zum eingesetzten sauren Katalysator stöchiometrischen Menge an basischen Verbindungen neutralisiert. Als basische Verbindungen eignen sich beispielsweise Natriumcarbonat, Triethylamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation wird mittels pH-Glaselektrode (Einstabmeßkette) überprüft, wozu eine Probe
- 20 von 1 ml Reaktionsmischung entnommen und auf 50 ml mit destilliertem Wasser verdünnt wird. Nach der Neutralisation wird ca. 24 Stunden gegen Wasser dialysiert, wobei Dialyseschläuche mit einem Molekulartrennvolumen TR_{max} eingesetzt werden. Durch die Dialyse werden DMSO und der neutralisierte Katalysator abgetrennt. Die verbleibende Reaktionslösung wird in einen Überschuß von Äthanol
- 25 eingegossen, sodaß alle organischen Inhaltsstoffe ausgefällt werden. Der abfiltrierte Fällungskuchen wird mit heißem Dimethylformamid (DMF) behandelt, wobei das gebildete Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten in Lösung geht und eventuell unreakiertes Stärke-Abbauprodukt als Rückstand verbleibt.
- Die genannten Versuchsparameter sind aus Tabelle I ersichtlich. Die darin verwendeten Abkürzungen werden wie folgt erläutert:
- 30 pTosS = p-Toluol-Sulfonsäure
 GF-Test = "Geschlossene-Flasche-Test" nach W. K Fischer; Fette-Seifen-Anstrichmittel 65(1963), 1S 37ff
 OF-Test: "Offene-Flaschen-Test; (mod. Sturm-Test, OECD-Richtlinie 301B; Arbeitsvorschrift
- 35 EMPA sop 147); analog GF-Test, jedoch bei const. O_2 -Konzentration im SAPROMAT (Fa. Voith D-7920 Heidenheim a.d.Brenz)

Beispiel Nr.	TABELLE I							
	2	3	4	5	6	7	8	
Vers. Grad V Mol%	98,5	98,5	98,5	98,5	88	88	88	
Mittl. Pol. Grd. P _w	1400	1000	600	360	2700	1400	750	
M _w PVA ca.	62000	45000	27000	16000	130000	67000	37000	
MOWIOL-Typ x-yz	10-98	6-98	4-98	3-98	18-88	8-88	5-88	
native Stärke	Kartoffel	Taploca	Kartoffel	Mais	Mais	Reis	Mais	
abgeb. auf st _{Mn}	8000	2000	5000	20000	8000	40000	1000	
Mol-Sieb	ja	nein	nein	nein	nein	ja	nein	
Katalysator g/100g PVA	P ₂ O ₅ ₃	H ₃ PO ₄ ₅	H ₃ PO ₄ ₅	p-Toss 5	H ₃ PO ₄ ₇	HCl 5	P ₂ O ₅ ₂	
T _{max}	12000	8000	12000	25000	12000	50000	8000	
10kg/h Weichm. pro St kg/h	11,8	15	15	10	20	25	30	
OF-Test & mineral In 20 d	62	63	65	67	47	55	66	
GF-Test & DSB _{100d}	48	52	57	62	43	41	45	
Reißdehnung MPa	18	17	15	12	25	12	12	

A.2 Durchführung im Industriemaßstab

Das biologisch abbaubare Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten kann in einem Zweiwellenextruder hergestellt werden. Bei der vorliegenden Versuchsdurchführung beträgt der Durchmesser der Extruderschnecke 46 mm; die Gehäuselänge entspricht dem vierfachen Schnecken-Durch-

messer. Die Extrudervorrichtung besitzt ferner drei Dosiereinrichtungen. Über die Dosiereinrichtung 1 wird hydrolytisch abgebaute Stärke ($s_t M_n = 2000$; enthaltend 18 kg Wasser auf 100 kg trockenes Stärkeabbauprodukt) in einer Dosiermenge von 5,9 kg/ Stunde in das Extrudergehäuse eingebracht. Über die Dosiereinrichtung 2 (im Gehäuse 3) wird der Polyvinylalkohol (Type MOWIOL 8-88 der Firma HOECHST AG) in einer Menge von 5,0 kg/Stunde in den Extruder eingebracht. Dieses Ansatzverhältnis entspricht 96,76g Stärke-Abbauprodukt (trocken) auf 100g Polyvinylalkohol (das sind 49 Gew% Stärkekomponente in der Ausgangsmischung bzw. 2,2 Carbonyläquivalente pro 100 Vinylalkoholäquivalente (Acetalisierungsgrad: 4%). Über die Dosiereinrichtung 3 (im Gehäuse 6) wird der saure Katalysator in einer Feststoffdosierung von 0,1 kg/Stunde dem Reaktionsgemisch zugebracht. Die Extrudervorrichtung weist ferner am Ende eine Granuliereinrichtung auf; die Temperatureinstellung an den jeweiligen Gehäusen kann wie folgt gewählt werden:

	1	2	3	4	5	6-10
°C:	20	50	130	180	200	160

Die Schneckendrehzahl beträgt beispielsweise 100 Umdrehungen/min. Mit dieser Extrudervorrichtung kann das biologisch abbaubare Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten in Form von heißwasserlöslichen Granulatkörnern gewonnen werden; der Acetalisierungsgrad des Granulates beträgt beispielsweise 4 Mol%.

B Allgemeine Arbeitsvorschrift für die erfindungsgemäße Verwendung des biologisch abbaubaren Umsetzungsproduktes hergestellt nach den Schritten A1 oder A2 zur Thermoplastifizierung von Stärke.

In einer zweiten Verfahrensstufe kann in demselben Zweiwellenextruder wie unter A2 genannt bei derselben Temperatureinstellung das biologisch abbaubare Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten als Weichmacher für die Thermoplastifizierung von Stärke erfindungsgemäß wie folgt verwendet werden:

In das Gehäuse 1 wird mit einer Dosiereinrichtung native Kartoffelstärke mit 18 kg Wassergehalt pro 100 kg Stärke in einer Menge von 11,8 kg/Stunde in die Extrudervorrichtung eingebracht. Am Gehäuse 3 wird mit einer weiteren Dosiereinrichtung der unter A hergestellte Weichmacher in einer Dosiermenge von 10 kg/Stunde dem Extrudergehäuse zugegeben. Es wird ein Granulat erhalten, welches thermoplastisch zu Formkörpern, Folien und Fasern weiterverarbeitet werden kann. An einer durch Extrusion durch eine Breitschlitzdüse hergestellten Folie aus dem genannten Granulat mit einer Dicke von 30 μm werden folgende Eigenschaften gemessen:

- die Reißdehnung in MPa
- die Menge an migrationsfähigen Substanzen (gemessen nach dem E98-Test) in mg/dm^2 sowie
- die biologisch Abbaubarkeit (gemessen nach dem OF- bzw. nach dem GF-Test).

Die Werte der Versuche A, B sind in Tabelle I angeführt. Diese Werte aus Tabelle I werden nunmehr mit Vergleichswerten unter Verwendung von bekannten Weichmachern für die Plastifizierung von Stärke verglichen.

Tabelle II

	Reißdehnung in MPa	Migrationsfähige Substanzen in mg/dm ²	biologische OF-Test	Abbaubarkelt GF-Test
Vergleichsbeispiel 1 Weichmacher: Glycerin	12 MPa	> 10 mg/dm ²	30d: 100%	30d: 96%
Vergleichsbeispiel 2 Weichmacher: Polyvinyl- alkohol des Typs MOWIOL- 18-80	12 MPa	12 mg/dm ²	30d: 29%	30d: 24%
Vergleichsbeispiel 3 Weichmacher: Polyvinyl- alkohol des Typs MOWIOL- 10-98	6 MPa	2 mg/dm ²	30d: 32%	30d: 28%
Vergleichsbeispiel 4 Weichmacher: Polyvinyl- alkohol Stärke Blend gemäß der EP-A 304401	6 MPa	--	30d: 34%	30d: 30%

Vergleicht man nun die Werte aus Tabelle II mit jenen aus Tabelle I, so zeigt sich, daß insbesondere die erfindungsgemäße Verwendung einen Gehalt an migrationsfähigen Substanzen < 1 mg/dm² aufweisen, während die wertgemäßen Vergleichsbeispiele 1 und 2 einen Wert von 12 mg/dm² an migrationsfähigen Substanzen aufweisen. Obzwar gemäß Vergleichsbeispiel 3 der Anteil an migrationsfähigen Substanzen zwar relativ niedrig ist (aber immer noch unzulässig für Lebensmittelverpackung), nämlich nur 2 mg/dm², ist

die thermoplastizierende Wirkung des Weichmachers derart gering, daß die endgefertigte Folie lediglich eine Reißdehnung von 6 MPa aufweist.

Ferner zeigt die erfindungsgemäße Verwendung eine sehr gute biologische Abbaubarkeit des Umsetzungsproduktes von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten zu CO_2 und H_2O , während gemäß Vergleichsbeispielen 2 und 3 bei Polyvinylalkoholen, sowie gemäß Vergleichsbeispiel 4 auch bei Polyvinylalkohol-Stärke-Blends der biologische Abbau bei ca. 30% Sauerstoffzehrung im GF-Test stagniert.

Die gewerbliche Anwendbarkeit des Umsetzungsproduktes von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten ist bekannten Anwendungen insofern überlegen, da einerseits die vollständige Abbaubarkeit des Weichmachers, andererseits eine ausreichende Thermoplastifizierung der Stärke sowie ein möglichst geringer Gehalt an migrationsfähigen Substanzen im Vergleich zu bekannten Weichmachern gewährleistet wird.

Patentansprüche

1. Verwendung von biologisch abbaubaren Umsetzungsprodukten von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten, welche in Gegenwart von empirisch festzulegenden Wassermengen aus Polyvinylalkoholen mit einem Verseifungsgrad von 88 bis 99,5 Mol% durch säurekatalysierte Acetalisierungs- und/oder Umacetalisierungsreaktion mit Carbonylgruppen bzw. potentielle Carbonylgruppen enthaltenden Kohlenhydraten herstellbar sind, wobei der Acetalisierungsgrad, ausgedrückt in Carbonyläquivalenten pro 100 Vinylalkoholäquivalente zwischen 0,2 und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 10, liegt, als Weichmacher für die Thermoplastifizierung von Stärke und/oder Stärkegemischen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Umsetzungsprodukt von Polyvinylalkohol und Kohlenhydraten aus einem Stärke-Abbauprodukt als Kohlenhydrat in einem Verhältnis von 2 bis 5 Carbonyläquivalenten auf 100 Vinylalkoholäquivalente entsprechend einem Acetalisierungsgrad von 4 bis 10 Mol% bezogen auf die Hydroxylgruppen des eingesetzten Polyvinylalkohols herstellbar ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stärkemischungen thermoplastische Polymere, insbesondere Polyester, herstellbar durch Umsetzung von Hydroxyalkanoaten und/oder Alkandiolen mit Alkandicarbonsäuren, enthalten.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verseifungsgrad des Polyvinylalkohols zwischen 90 und 99 Mol%, vorzugsweise zwischen 95 und 99 Mol%, liegt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat ein Monosaccharid, vorzugsweise eine Aldose, ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat ein Disaccharid, vorzugsweise ein reduzierender Ose-Typ, ist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat ein Polysaccharid ist.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polysaccharid Stärke bzw. ein aus Stärke durch Säurekatalyse hergestelltes, partiell hydrolysiertes Abbauprodukt ist.
9. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polysaccharid ein aus Stärke durch Oxidationsreaktion hergestelltes Abbauprodukt ist.
10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsreaktion an nativer Stärke in Gegenwart wässriger Hypochloritlösung durchgeführt wird.
11. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polysaccharid ein aus Stärke durch thermische und mechanische Belastung und dadurch eingeleitete Entknäuelung der Stärkemoleküle, sowie Spaltung von Vernetzungsbrücken und partieller Dehydratation bzw. Brenz-Reaktionen hergestelltes Stärke-Abbauprodukt (sogenannte destrukturierte, desintegrierte Stärke) ist.
12. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polysaccharid ein aus Stärke durch thermische und mechanische Belastung und dadurch eingeleitete Entknäuelung der Stärkemoleküle

5 sowie durch Spaltung von Vernetzungsbrücken und gegebenenfalls auch partieller Dehydratation bzw. Brenz-Reaktionen und chemisch-hydrolytischen Abbau in Anwesenheit saurer oder alkalischer Katalysatoren hergestelltes Stärke-Abbauprodukt ist, welches maximal die Hälfte, vorzugsweise maximal ein Zehntel des ursprünglichen, durchschnittlichen Molekulargewichtes des Amyloseanteils der eingesetzten Stärke aufweist.

10 13. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Carbonyläquivalentgewicht des eingesetzten Stärke-Abbauproduktes zwischen 500 und 10000, vorzugsweise zwischen 1000 und 8000, liegt.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 - 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat weniger als eine, vorzugsweise weniger als 0,5 Carbonylgruppe(n) bzw. potentielle Carbonylgruppe(n) pro Monosaccharideinheit aufweist.

15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 - 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat maximal 2 Carbonylgruppen bzw. potentielle Carbonylgruppen, insbesondere nur eine Carbonylgruppe bzw. potentielle Carbonylgruppe pro Stärke-Abbauprodukte-Molekül, aufweist.

20 16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 - 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polymerisationsgrad des Polyvinylalkohols zwischen 10 und 4000, vorzugsweise zwischen 50 und 2800 liegt.

17. Verwendung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polymerisationsgrad zwischen 100 und 1500 liegt.

25

30

35

40

45

50

55