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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/20740
C08L 3/02, 23/02, C08J 5/18	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1992 (26.11.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH92/00091

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1992 (12.05.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 16 404.0 18. Mai 1991 (18.05.91) DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: TOMKA, Ivan [CH/CH]; Chalet Breitfeld, CH-1722 Bourguillon (CH).

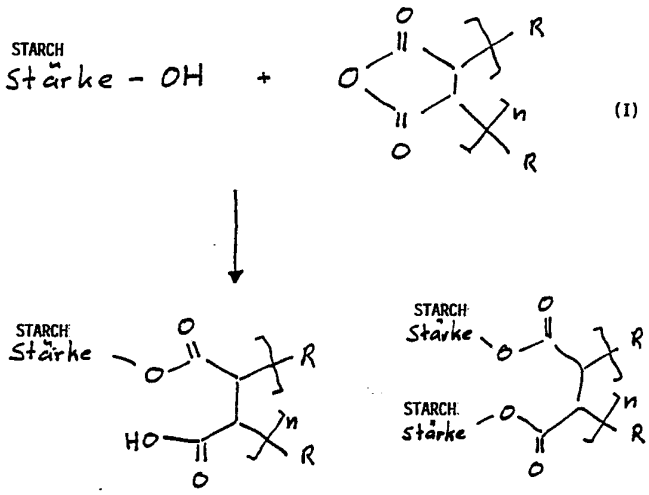
(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdtstrasse 95, Postfach, CH-8050 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, RU, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: POLYMER MIXTURE FOR PRODUCING FOILS

(54) Bezeichnung: POLYMERMISCHUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON FOLIEN



(57) Abstract

In order to produce a polymer mixture essentially consisting of starch and a polyolefine, up to 70 wt %. of thermoplastically processable starch is mixed with 10 to 40 wt %. polyolefine and 10 to 35 wt %. ethylene acrylate maleic anhydride copolymer. During this mixing process an esterification reaction takes place between the maleic anhydride groups in the copolymer with free hydroxyl groups in the starch according to the general reaction process (I).

(57) Zusammenfassung

Für die Herstellung einer Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, werden bis zu 70 Gew.- % thermoplastisch verarbeitbare Stärke zusammen mit 10 Gew.- % bis 40 Gew.- % Polyolefin und 10 Gew.- % bis 35 Gew.- % von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer gemischt. Bei diesem Mischvorgang erfolgt eine Veresterungsreaktion der Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren mit freien Hydroxyl-Gruppen in der Stärke gemäss dem allgemeinen Reaktionsablauf (I).

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FI	Finland	ML	Mali
AU	Australia	FR	France	MN	Mongolia
BB	Barbados	GA	Gabon	MR	Mauritania
BE	Belgium	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	GR	Greece	NO	Norway
BJ	Benin	HU	Hungary	PL	Poland
BR	Brazil	IE	Ireland	RO	Romania
CA	Canada	IT	Italy	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Congo	KP	Democratic People's Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland			SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	KR	Republic of Korea	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LI	Liechtenstein	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Germany	LU	Luxembourg	US	United States of America
DK	Denmark	MC	Monaco		
ES	Spain	MG	Madagascar		

Polymermischung für die Herstellung von Folien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung, eine Folie mit mindestens einer Schicht, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung, mit einer Anwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Ein- oder Mehrschichtfolie sowie eine Anwendung des Verfahrens zur Herstellung einer schaumartigen Folie.

Polymermischungen mit Stärke sind bekannt, wobei die Stärke oder auch andere Biopolymere vorzugsweise aufgrund der biologischen Abbaubarkeit, aufgrund ihres günstigen Preises und aufgrund der Unabhängigkeit von Erdölprodukten verwendet werden.

In diversen Patentschriften wird die Verwendung von Biopolymeren als technischer Kunststoff beschrieben. In der EP-011 82 40, EP-28 24 51, EP-29 89 20, EP-30 44 01, EP-32 65 14, GB-22 14 919 und der EP-32 75 05 wird beschrieben, wie native Stärke, Gelatine oder andere Biopolymere modifiziert resp. destrukturiert werden, um als technische Polymere verwendet werden zu können. Dabei geschieht dies durch Extrusion oder Kneten der Stärke oder des Biopolymeren unter Zuhilfenahme des im Biopolymeren oder der Stärke aufgenommenen Wassers oder durch Zusetzen weiteren Wassers, wobei aber eben der vorhandene, relativ grosse Wassergehalt beispielsweise bei der Extrusion des so destrukturierten Biopolymeres äusserst unerwünscht ist.

Demgegenüber wird in der PCT-WO90-05 161 vorgeschlagen, native Stärke wasserfrei und unter Verwendung von Zuschlagstoffen resp. Weichmachern, wie beispielsweise Glycerin, in ein technisch brauchbares Polymer, d.h. in sogenannte thermoplastisch verarbeitbare Stärke umzuwandeln. Wohl ist die Verarbeitbarkeit und die Wasserresistenz dieses Stärkepolymers wesentlich besser als die gemäss den oben beschriebenen Herstellverfahen erzeugten Stärkepolymeren, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften und insbesondere die Wasserresistenz nach wie vor für viele technische Anwendungen, wie insbesondere zur Herstellung von Folien, ungenügend.

Aus diesem Grunde wird in einer Vielzahl von Patentschriften, wie in der EP-040 28 26, EP-040 47 23, EP-40 47 27, EP-40 47 28 und EP-40 73 50, vorgeschlagen, Stärke mit thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyolefinen, Polyalkoholen, ABS-Copolymeren, Ethylenacrylsäure-Copolymeren, Copolymeren von Vinylpyrrolidinen, Copolymeren mit Aminogruppen etc., zu mischen resp. sogenannte Polymerblends herzustellen. Dabei ergibt sich allerdings das Problem, dass die Verträglichkeit zwischen Stärke und den weiteren Polymeren ungenügend ist resp. die Phasendurchmischung der einzelnen Polymere schlecht ist.

Dies zeigt sich beispielsweise bei der Herstellung von Folien aus diesen Materialien, wo der in dieser Mischung vorhandene Nichtstärkeanteil an Polymer für sich allein als Folie hergestellt, d.h. mit entsprechend wesentlich dünnerer Wandstärke ausgebildet, bessere Reissfestigkeit aufweist als die entsprechend

aus der gesamten Polymermischung hergestellten dickeren Folie.

Gemäss den Patentschriften EP-40 05 31 und EP-40 05 32 wird vorgeschlagen, die Stärke analog der WO90-05 161 mittels eines hochsiedenden Weichmachers, wie Glycerin, Harnstoff oder Sorbitol, zu behandeln, um thermoplastisch verarbeitbare Stärke zu erhalten, um diese anschliessend mit Ethylen-acrylsäure und/oder Polyvinylalkohol-Copolymeren zu mischen. Aus diesen Stärke-Polymermischungen hergestellte Folien weisen wohl eine bessere Reissfestigkeit auf, sind aber nach wie vor zu feuchtigkeitsempfindlich.

Dasselbe trifft auf Stärke-Polymermischungen zu, welche gemäss der WO90-14 388 hergestellt werden, wobei hier zu Glycerinstärke Polyethylen und Ethylen-acrylsäure-Copolymere zugemischt werden.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke, insbesondere geeignet für die Herstellung von Folien, vorzuschlagen, welche in Formkörpern und Extrudaten, wie beispielsweise Folien, gute mechanische Eigenschaften ergibt, sowie feuchtigkeitsunempfindlich ist.

Erfindungsgemäss wird dies mittels einer Polymermischung nach Anspruch 1 resp. durch eine Polymermischung, hergestellt gemäss dem Verfahren nach Anspruch 4, gelöst.

Vorgeschlagen wird eine Polymermischung, im wesentli-

chen bestehend aus Stärke und Polyolefin, die erhalten wird durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit mindestens einem Polyolefin und mindestens einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder einer Vinyl-Verbindung, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten trägt. Für die Definition und die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke wird insbesondere auf die WO-05 161 hingewiesen, deren Inhalt hiermit Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist.

Die Wirkung des Copolymeren resp. der Vinyl-Verbindung in der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung liegt darin, dass es als Phasenvermittler zwischen der Stärkephase und der Polyolefinphase wirkt. Das Copolymere umfasst sowohl hydrophobe wie auch hydrophile Teile und durchdringt somit die Phasengrenze zwischen der Stärke und dem Polyolefin.

Die erfindungsgemäss vorgeschlagene Polymermischung wird erhalten durch Mischen von im wesentlichen bis zu 70Gew% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher, mit 10Gew% bis 90Gew% Polyolefin und 1Gew% bis 35Gew% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

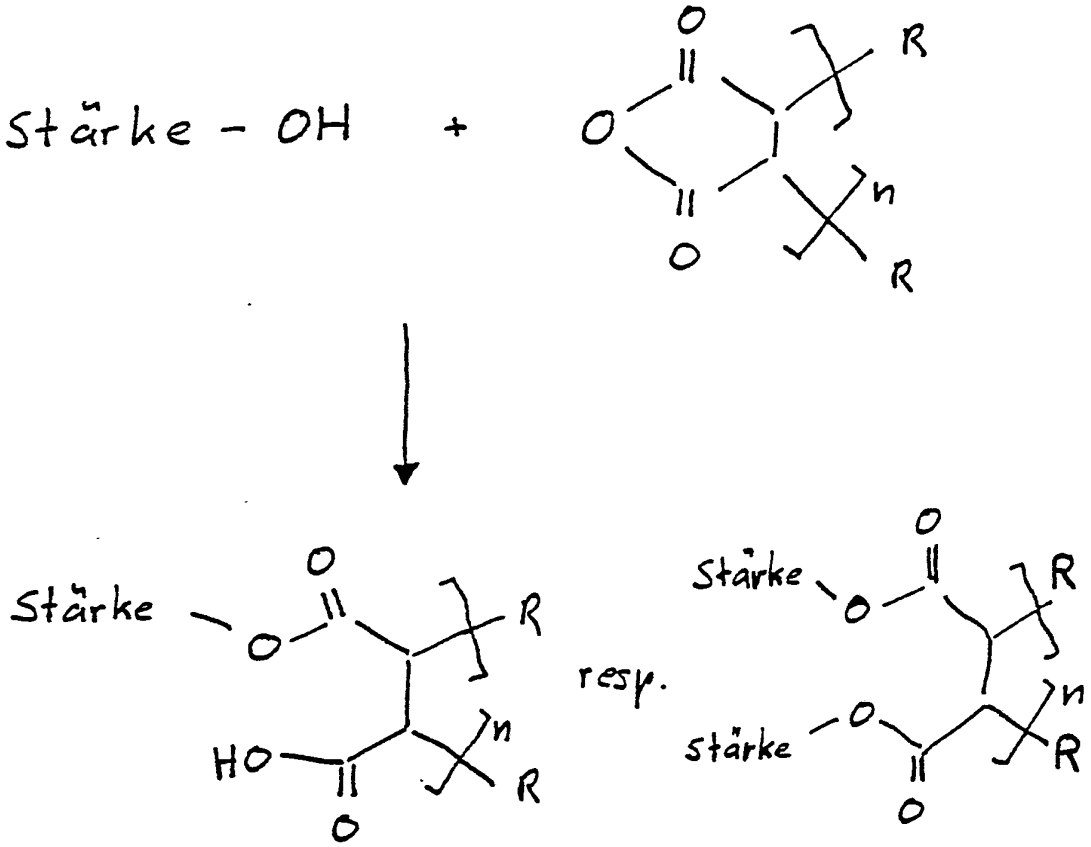
Um insbesondere einerseits gute mechanische Werte, wie Festigkeit, in Formkörpern und Extrudaten, wie Folien, zu erhalten, wie anderseits hohe Feuchtigkeitsunempfindlichkeit zu erreichen, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, 45Gew% bis 70Gew%, vorzugsweise 50Gew% bis 65Gew% an thermoplastisch verarbeitbarer

Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher aus der Liste von Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, mit 10Gew% bis 40Gew%, vorzugsweise 20Gew% bis 35Gew% Polyethylen oder Polypropylen, und 10Gew% bis 35Gew%, vorzugsweise 15Gew% bis 25Gew% Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer zu mischen. Sowohl Feuchtigkeitsunempfindlichkeit wie auch hohe Festigkeit werden durch die Anteile an Polyolefin wie auch des Copolymeren beeinflusst, wobei anderseits ein zu hoher Anteil dieser beiden Komponenten in der Mischung insbesondere aus Preisgründen nicht erwünscht ist.

In Folien führt ein zu hoher Anteil dieser Komponenten zudem dazu, dass die Gaspermeabilität ansteigt, währenddem bei hohem Stärkeanteil beispielsweise die Sauerstoffdurchlässigkeit durch derartige Folien gering ist.

Für die Herstellung der vorab erwähnten erfindungsgemässen Polymermischungen wird vorgeschlagen, dass native Stärke und/oder ein Derivat davon mit 15Gew% bis 40Gew% von mindestens einem Weichmacher, wie Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, im wesentlichen wasserfrei zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke gemischt wird, worauf diese so hergestellte Stärke in der Schmelze in einem Temperaturbereich von 165°C bis 210°C mit einem Polyolefin, wie vorzugsweise Polyethylen und/oder Polypropylen, und einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren resp. einer Vinyl-Verbindung, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten trägt, gemischt wird.

Bei diesem Mischvorgang werden Maleinsäureanhydrid-Gruppen resp. allgemein die Anydrid-Funktion im Copolymeren durch freie Hydroxylgruppen in der Stärke gemäss nachfolgendem, allgemeinem Reaktionsablauf verestert:



Das Polyolefin, wie z.B. das Polyethylen oder das Polypropylen, bildet eine Art Matrix, in welcher die Stärke eingeschlossen wird. Um aber eine starke Bindung zwischen Polyethylen resp. Polypropylen und der Stärke resp. den beiden Phasen zu erzeugen, dient, wie vorab erwähnt, das Copolymere resp. die Vinyl-Verbindung, so dass entsprechend bei aus der Polymermischung hergestellten Formkörpern resp. Folien gute

mechanische Werte, wie Festigkeit, erzielt werden.

Diese Bindung an der Phasengrenze wird, wie erwähnt, unter Zuhilfenahme des Copolymeren erreicht, wobei hierzu insbesondere die vorab erwähnte Veresterungsreaktion verantwortlich ist. Im Infrarotspektrum kann nachgewiesen werden, dass die erwähnte Reaktion beim Mischen zwischen der Stärke und dem Copolymeren abläuft. Auf diesen Nachweis im Infrarotspektrum wird später eingegangen.

Bevorzugte Ausführungsvarianten des erfindungsgemässen Verfahrens, wie insbesondere auch die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke und des Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, sind gemäss dem Wortlaut nach einem der Ansprüche 5 bis 8 charakterisiert.

Dabei ist noch einmal darauf hinzuweisen, dass insbesondere für die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke auf die WO90-05 161 verwiesen wird, deren Inhalt Teil der vorliegenden Erfindung ist.

Die erfindungsgemäss hergestellten Polymermischungen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Ein- oder Mehrschichtfolien. Dabei kann die Herstellung der Folie direkt anschliessend an die Herstellung der Polymermischung erfolgen, indem die Polymermischungschmelze mittels einer Breitschlitzdüse oder einem Blaskopf extrudiert wird. Es ist aber auch möglich, zunächst die Polymermischung zu granulieren und das Granulat später zu einer Folie zu verarbeiten.

Insbesondere ist es auch möglich, die erfindungsgemässe Polymermischung zusammen mit anderen Polymeren zu Mehrschichtfolien zu koextrudieren, wobei beispielsweise eine derartige Dreischichtfolie je als äussere Schicht eine Schicht, hergestellt aus der erfindungsgemässen Polymermischung, beinhalten kann, währenddem die mittige Schicht aus im wesentlichen thermoplastisch verarbeitbarer Stärke hergestellt wird.

Auch ist es möglich, die erfindungsgemässe Polymermischung vor deren Extrusion zu einer Folie mit einem Treibmittel, wie beispielsweise Natriumkarbonat oder einer organischen Säure, zu versetzen, wobei es sich bei der organischen Säure beispielsweise um Zitronensäure handeln kann.

Selbstverständlich ist es auch möglich, aus den erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen Formkörper oder Extrudate, wie Schläuche, herzustellen, die Zusammensetzung der Polymermischung richtet sich dabei innerhalb der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Grenzen nach dem Anforderungsprofil des herzustellenden Produktes.

Die Erfindung wird nun beispielsweise anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele und unter Bezug auf die beigefügten Figuren näher erläutert.

Dabei zeigen:

Fig.1 Infrarotspektren der Polymermischung am Anfang und am Schluss des Mischvorganges,

Fig. 2 ein Wärmeflussdiagramm von nativer Stärke mit Glycerin,

Fig. 3 das Wärmeflussdiagramm von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke,

Fig. 4 das Wärmeflussdiagramm bei Verwendung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, gemischt mit einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, und

Fig. 5 das Wärmeflussdiagramm bei Verwendung von nativer Stärke und Glycerin, gemischt mit einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

1. Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke

Ausgegangen wird von getrockneter, nativer Stärke, wobei deren Wassergehalt vorzugsweise weniger als 1Gew% beträgt. Die native Stärke wird mit einem geeigneten Weichmacher, wie beispielsweise mit Glycerin, aufgeschlossen, wobei vorzugsweise zwischen 25Gew% und 35Gew%, bezogen auf die Gesamtmischung, an Glycerin zugemischt wird. Die Stärke/Glycerinmischung wird anschliessend in einem Extruder in einem Temperaturbereich von 160°C bis 190°C, vorzugsweise bei hoher Scherung, stark durchmischt, wobei dieses Durchmischen selbstverständlich auch in einem Kneter erfolgen kann.

Als Weichmacher eignen sich selbstverständlich auch

andere Materialien, wie Harnstoff, Sorbitol, Bernsteinsäureanhydrid, Aminoalkohole usw., wobei an dieser Stelle erneut auf die WO90-05 161 hinzuweisen wäre, in welcher eine Reihe weiterer geeigneter Weichmacher resp. Zuschlagstoffe definiert sind.

Die Weiterverarbeitung der so hergestellten thermoplastisch verarbeitbaren Stärke kann direkt in demselben Extruder erfolgen, oder aber die Stärke kann zunächst granuliert werden.

2. Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer

Auf die Herstellung dieser Copolymere soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, handelt es sich doch dabei um gängige Handelsprodukte, und zudem ist dies nicht Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Bei den für diese Erfindung geeigneten Copolymeren handelt es sich um solche, welche vorzugsweise die nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

Gewichtsanteile

Ethylen:	80-95Gew%
Acrylsäuremethylester: / Acrylsäureethylester:	5-15Gew%
Maleinsäureanhydrid:	0,2- 1Gew%

Im nachfolgenden Beispiel einer erfindungsgemäss hergestellten Polymermischung wurde ein Copolymeres mit den folgenden Gewichtsanteilen verwendet:

Ethylen:	88,0Gew%
Acrylsäuremethylester:	9,0Gew%
Acrylsäureethylester:	2,5Gew%
Maleinsäureanhydrid:	0,5Gew%

3. Herstellung der Stärke-ethylen-Copolymer-Mischung

Nach der Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke gemäss Punkt 1) wurden in demselben Extruder am Anfang einer zweiten Mischzone bei einer am Extruder eingestellten Temperatur von 170°C eine homogene Mischung von Polyethylen und dem Copolymeren gemäss Punkt 2) der Stärkeschmelze zugegeben. Die Massetemperatur der Schmelze betrug an dieser Stelle ca. 190°C bis 200°C. Die Stärke, Polyethylen, Copolymermischung wurde anschliessend in dieser zweiten Mischzone unter starker Scherung gemischt, wobei diese durch Knetblöcke und Rückstauelemente erzeugt wurde. Vorzugsweise wird für das Mischen ein Co-Kneter oder ein Zweiwellenextruder verwendet. Die insgesamt eingebrachte totale mechanische Energie betrug in etwa 0,4kWh/kg.

Die Mengen zugesetzten Polyethylens und des Copolymeren sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst, wobei die Abkürzung TPS = thermoplastisch verarbeitbare Stärke, die Abkürzung P für Anteil Copolymer und K für Anteil Polyethylen steht.

Als Polyethylen wurde im übrigen ein high density Polyethylen der Firma BASF verwendet. Ebenfalls in der Tabelle angeführt ist der Weichmachergehalt resp. der Gehalt an Glycerin in der verwendeten thermoplastisch

verarbeitbaren Stärke.

Mit den erfindungsgemäss hergestellten Polymermischungen, welche in der nachfolgenden Tabelle angeführt sind, wurden Folien hergestellt, die auf Zugbeanspruchung und Dehnung überprüft wurden. Die entsprechend ermittelten Messwerte sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

Erfindungsgemäss hergestellte Stärke-Polyethylen-Copolymer-Mischungen

Wasser-gehalt	Weich-macher (Gew%)	TPS/P/K	Zugfestig-keit (MPa)	Festig-keit bei Fliess-grenze	Dehnung %
2.8	18.6	50:20:30	18.2	-	95.0
0.5	25.7	50:10:40	15.9	-	43.0
0.5	25.7	50:25:25	12.2	-	168.0
0.5	25.7	65:21:14	12.0	-	75.0
0.5	25.7	50:15:35	16.6	-	59.0
0.5	25.7	55:32:13	16.2	-	53.0
0.8	19.1	55:13:32	17.5	-	30.0
0.8	17.3	50:15:35	16.7	-	26.5
0.8	17.3	60:12:28	15.7	-	14.0
0.5	12.0	50:15:35	20.5	21.0 (Längsrichtung)	290
0.5	12.0	50:15:35	20.5	21.0 (Querrichtung)	290

In bezug auf die Zugfestigkeit zeigt sich, dass das

gewählte Mischverhältnis zwischen den einzelnen Komponenten nur einen relativ schwachen Einfluss ausübt. Demgegenüber aber zeigt es sich, dass bei der Dehnung die Anteile Polyethylen und Copolymeres einen grossen Einfluss ausüben, indem sowohl ein relativ kleiner Anteil an Polyethylen oder aber ein kleiner Anteil Copolymeres zu einer relativ schwachen Dehnung in der Folie führen.

4. Veresterungsreaktion

Beim Durchführen des Mischvorganges zwischen der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke, dem Polyethylen und dem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren im Extruder erfolgt eine Veresterungsreaktion der Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren mit Hydroxyl-Gruppen der Stärke. Eine derartige Veresterungsreaktion ist im übrigen auch möglich zwischen Maleinsäureanhydrid-Gruppen mit dem Glycerin, das der Stärke als Weichmacher zugesetzt worden ist; diese Reaktion ist jedoch relativ unwesentlich.

Für den Nachweis dieser Reaktion wurden von der Polymermischung am Anfang und am Schluss der Mischstrecke im Extruder Proben entnommen und entsprechende Infrarotspektren erstellt, welche in Fig. 1 dargestellt sind. Dabei zeigt sich in Fig. 1, dass infrarotaktive Molekülschwingungen von Anhydrid-Gruppen an der Stelle $1780cm^{-1}$ auftreten. Demgegenüber sind infrarotaktive Molekülschwingungen von Ester-Gruppen bei $1740cm^{-1}$ sichtbar.

Kurve 1 zeigt das Infrarotspektrum am Anfang des

Mischvorganges und Kurve 2 das Infrarotspektrum nach dem Ende des Mischvorganges.

Es hat sich im übrigen aus Infrarotspektren von Proben entlang der Mischstrecke ergeben, dass die Intensität der "Peaks" der Anhydrid-Gruppen mit fortschreitender Mischdauer abnimmt, währenddem die Intensität der Esterschwingungen zunimmt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen Wärmeflussdiagramme von nativer Stärke und Glycerin resp. von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

In den Fig. 4 und 5 wurde die Veresterungsreaktion in einem Wärmeflusskalorimeter erfasst, wobei die Heizrate 10°/min betrug. Dabei zeigt sich der Ablauf einer exothermen Reaktion in einem Bereich von 165°C bis 207°C, wobei ein maximaler Peak bei 190°C sichtbar ist. Dabei wird in Fig. 4 von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ausgegangen unter Zugabe eines Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und in Fig. 5 von nativer Stärke und Glycerin.

Die vorab erfindungsgemäss definierten Polymermischungen, bestehend aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, einem Polyolefin, wie beispielsweise das erwähnte Polyethylen, sowie dem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren eignen sich für die Herstellung irgendeines Formkörpers oder eines Extrudates. Speziell geeignet sind die erfindungsgemäss definierten Polymermischungen für die Herstellung von Folien, wobei dies eine Einschichtfolie sein kann, wie aber auch eine Mehrschichtfolie, wobei für deren

Herstellung die erfindungsgemäss definierte Polymermischung zusammen mit thermoplastisch verarbeitbarer Stärke koextrudiert werden kann.

Im weiteren ist zu erwähnen, dass anstelle des Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren x-beliebige Vinyl-Verbindungen verwendet werden können, welche Anhydrid-Funktion als Substituenten tragen.

Patentansprüche:

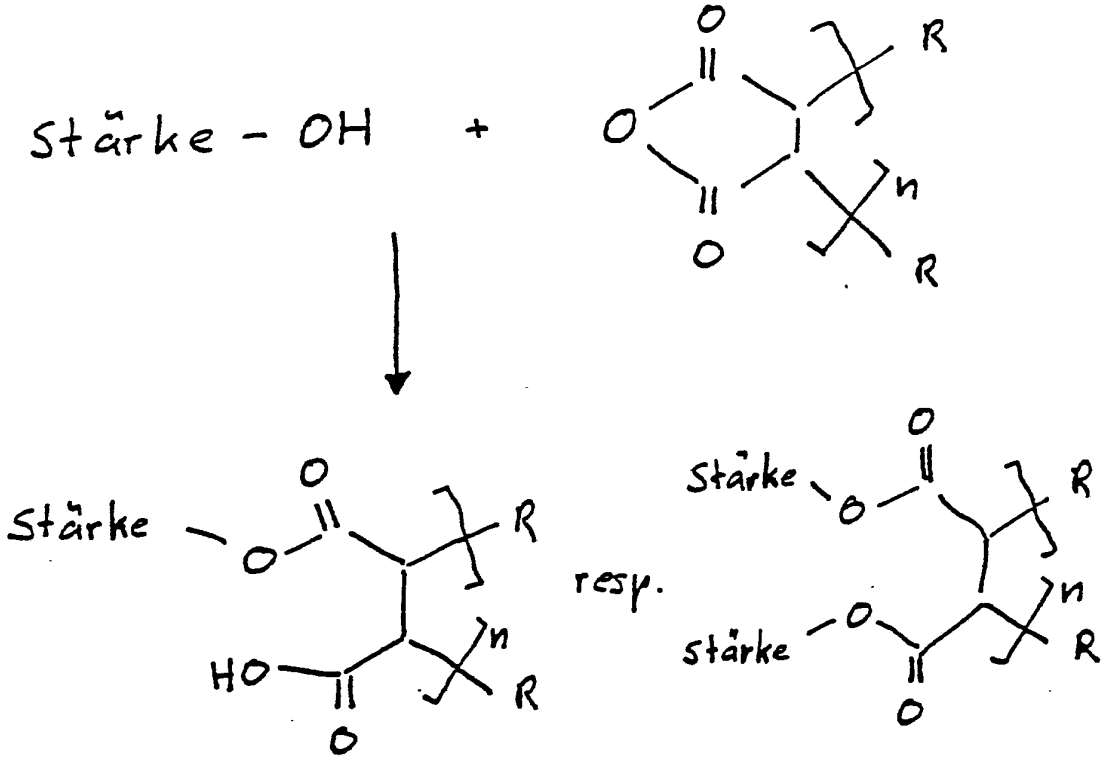
1. Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke mit mindestens einem Polyolefin und mindestens einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, so dass die Mischung im wesentlichen mindestens aus den zugeführten Komponenten sowie dem Veresterungsprodukt Stärke-Maleinsäureester-Maleinsäureanhydrid-Ethylen-Acrylat-Copolymeren besteht.

2. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 1, erhalten durch Mischen von im wesentlichen bis zu 70Gew% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher, mit 10Gew% bis 90Gew% Polyolefin und 1Gew% bis 35Gew% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, so dass die Mischung im wesentlichen mindestens aus den zugeführten Komponenten sowie dem Veresterungsprodukt aus Stärke und dem Copolymeren besteht.

3. Polymermischung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, erhalten durch Mischen von 45Gew% bis 70Gew%, vorzugsweise 50Gew% bis 65Gew% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, beinhaltend mindestens einen Weichmacher aus der Liste von Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol, und/oder Bernsteinsäureanhydrid; 10Gew% bis 40Gew%, vorzugsweise 20Gew% bis 35Gew% Polyethylen oder Polypropylen und 10Gew% bis 35Gew%, vorzugsweise 15Gew% bis 25Gew% Ethylen-Acry-

lat -Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

4. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem Polyolefin, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass native Stärke und/oder ein Derivat davon mit 15Gew% bis 40Gew% von mindestens einem Weichmacher, wie Glycerin, Harnstoff, einem Aminoalkohol, Sorbitol und/oder Bernsteinsäureanhydrid, im wesentlichen wasserfrei zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke gemischt wird, worauf diese in der Schmelze in einem Temperaturbereich von 165°C bis 210°C mit einem Polyolefin, wie vorzugsweise Polyethylen und/oder Polypropylen, und einem Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemischt wird, wobei Maleinsäureanhydrid-Gruppen im Copolymeren durch freie Hydroxylgruppen in der Stärke gemäss der nachfolgenden allgemeinen Reaktion verestert werden:



5. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 70Gew% thermoplastisch verarbeitbarer Stärke in einem Extruder oder Kneter mit 10Gew% bis 40Gew% Polyethylen und/oder Polypropylen und 10Gew% bis 35Gew% von Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer gemischt werden, wobei beim Mischvorgang die totale eingebrachte mechanische Energie etwa 0,4kWh/kg beträgt und vorzugsweise eine gute Durchmischung mittels des Anordnens von Knetblöcken und entsprechenden Rückstauelementen im Extruder oder dem Kneter erreicht wird.

6. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass native Stärke und/oder ein Derivat davon mit einem Wassergehalt von weniger als 1% mit dem Weichmacher in einem Temperaturbereich von 160°C bis 190°C in einem Extruder oder Kneter unter vorzugsweise starker Scherung homogenisiert wird, worauf in einem weiteren Extrusionsschritt oder im selben Extruder in einer anschliessenden Zone das Mischen mit Polyethylen und/oder Polypropylen und dem Copolymeren erfolgt.

7. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die native Stärke und/oder ein Derivat davon mit dem Weichmacher bei im wesentlichen Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vorgemischt wird, worauf die Stärke quillt und ein quasi trockenes Granulat bildet, das anschliessend für die Weiterverarbeitung und das Mischen mit Poly-

ethylen und/oder Polypropylen sowie dem Copolymeren verwendet wird.

8. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer verwendet wird, welches durch Verarbeiten von 80Gew% bis 95Gew% Ethylen, 1Gew% bis 15Gew% Acrylsäure-methyl-ester und/oder Acrylsäure-ethyl-ester sowie 0,1Gew% bis 15Gew% Maleinsäureanhydrid erhalten wird.

9. Folie mit mindestens einer Schicht, bestehend im wesentlichen aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Herstellung von einer Ein- oder Mehrschichtfolie, umfassend mindestens eine Schicht mit einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8 hergestellte Polymermischung mittels beispielsweise Breitschlitzextrusion oder Blasextrusion resp. Koextrusion zu einer Folie verarbeitet wird.

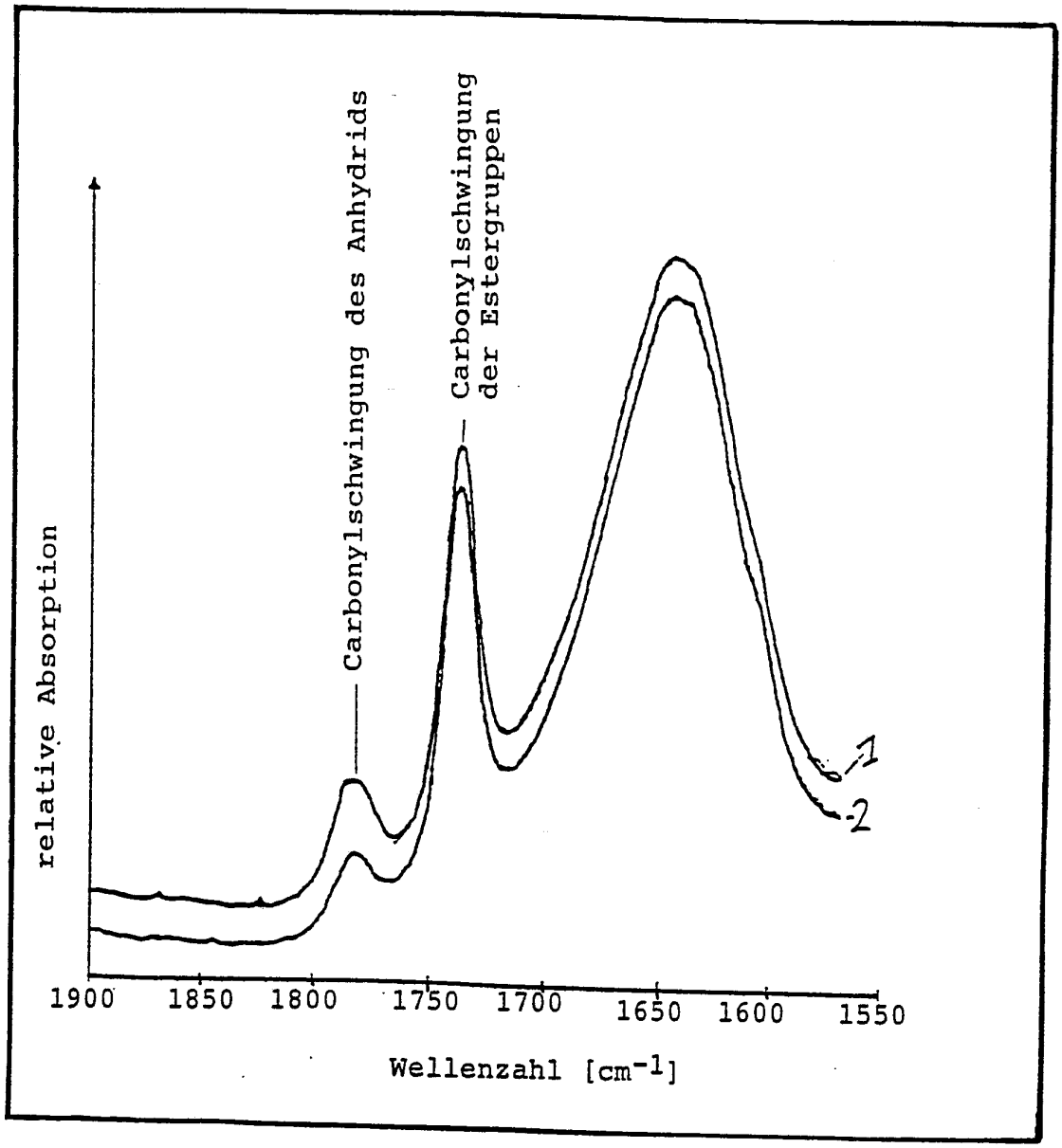
11. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mit im wesentlichen reiner thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, umfassend einen Weichmacher, zu einer Zwei- oder Mehrschichtfolie koextrudiert wird.

12. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche

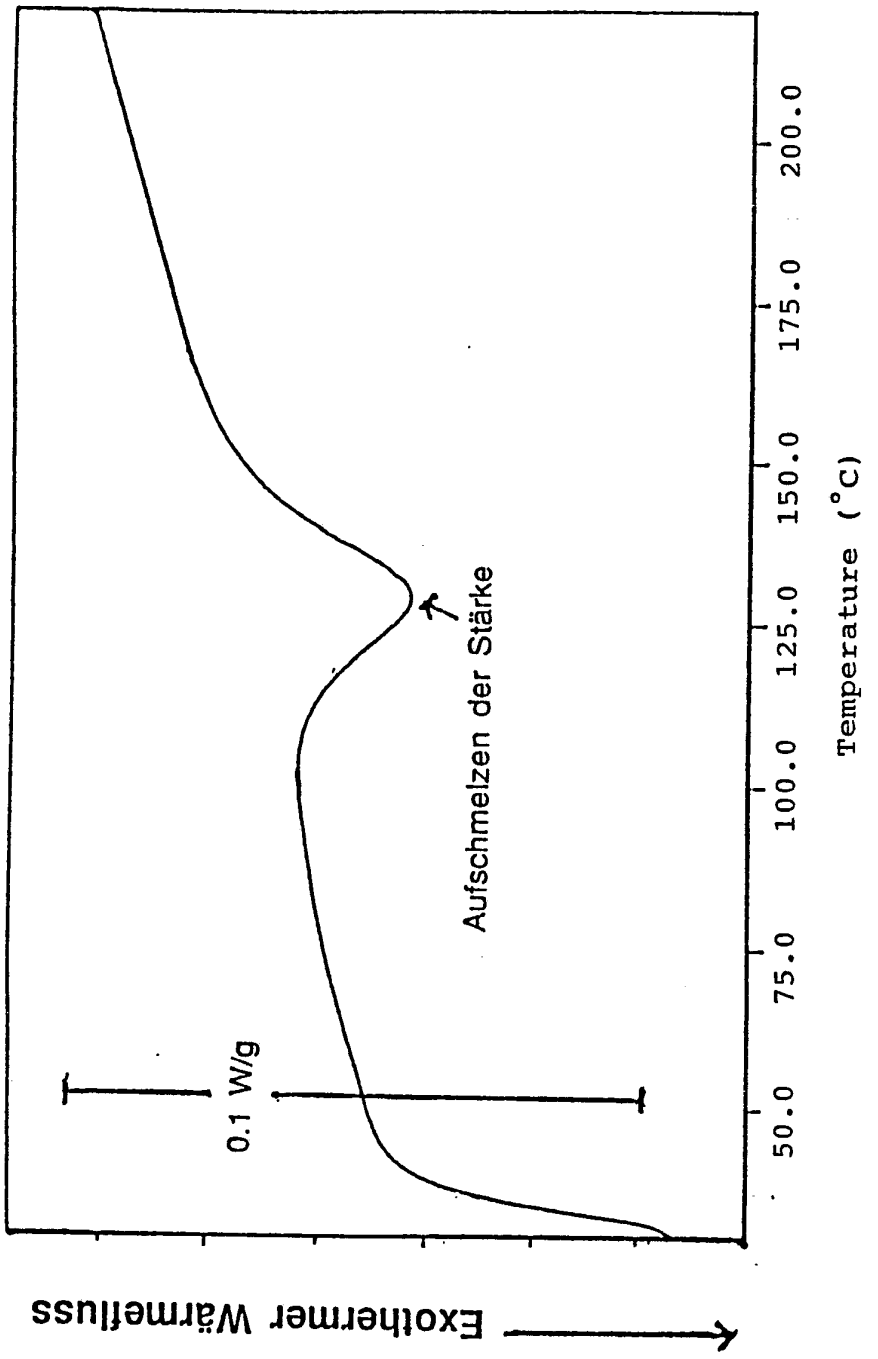
4 bis 8 zur Herstellung einer schaumartigen Folie mit einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymermischung vor deren Extrusion ein Treibmittel, wie Natriumkarbonat oder eine organische Säure, wie beispielsweise Zitronensäure, zugegeben wird.

13. Formkörper oder Extrudat, im wesentlichen bestehend aus einer Polymermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

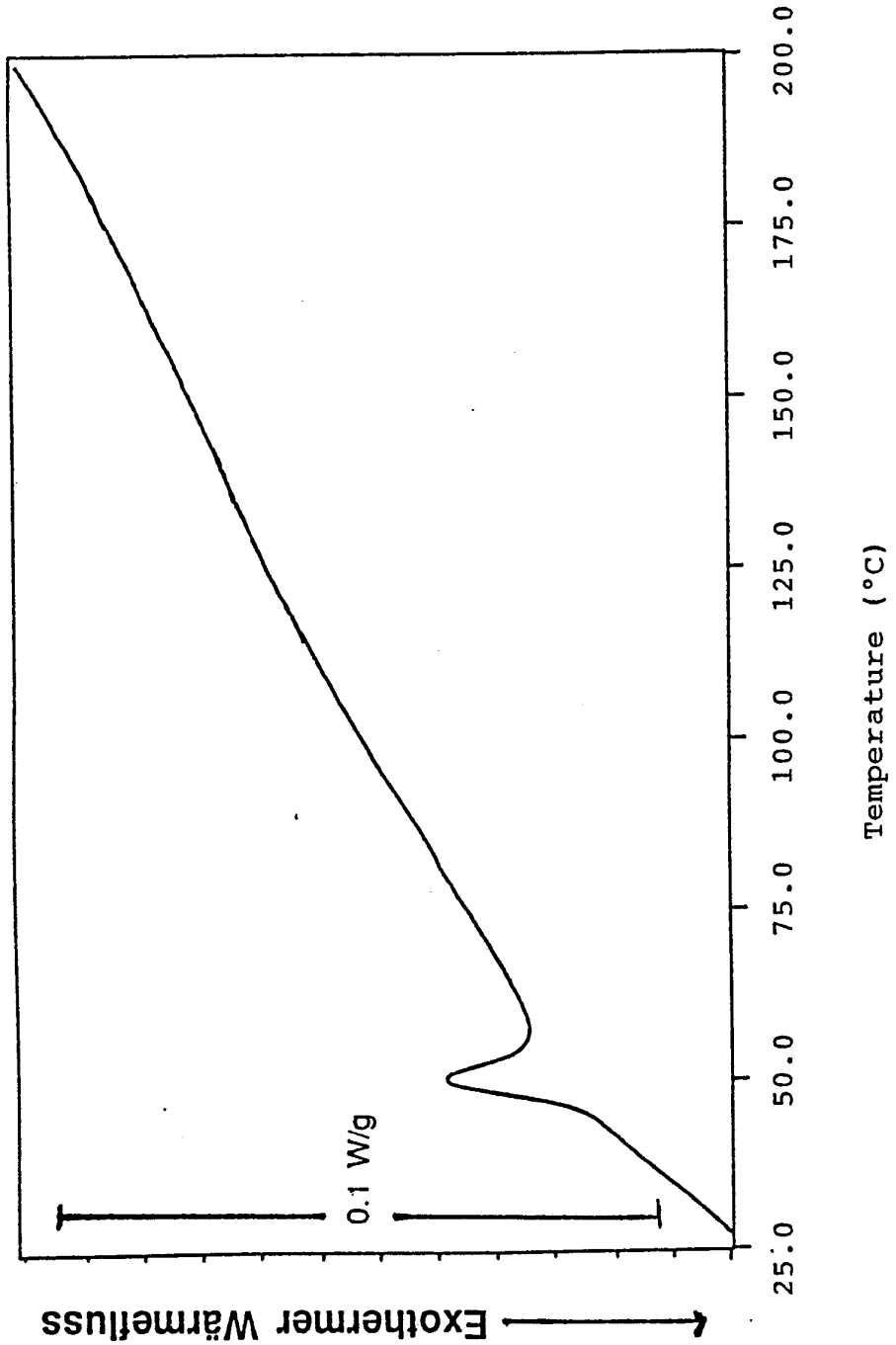
Figur 1


relative Absorption
Carbonylschwingung des Anhydrids
Carbonylschwingung der Estergruppen
1
2
1900
1850
1800
1750
1700
1650
1600
1550
Wellenzahl [cm-1]

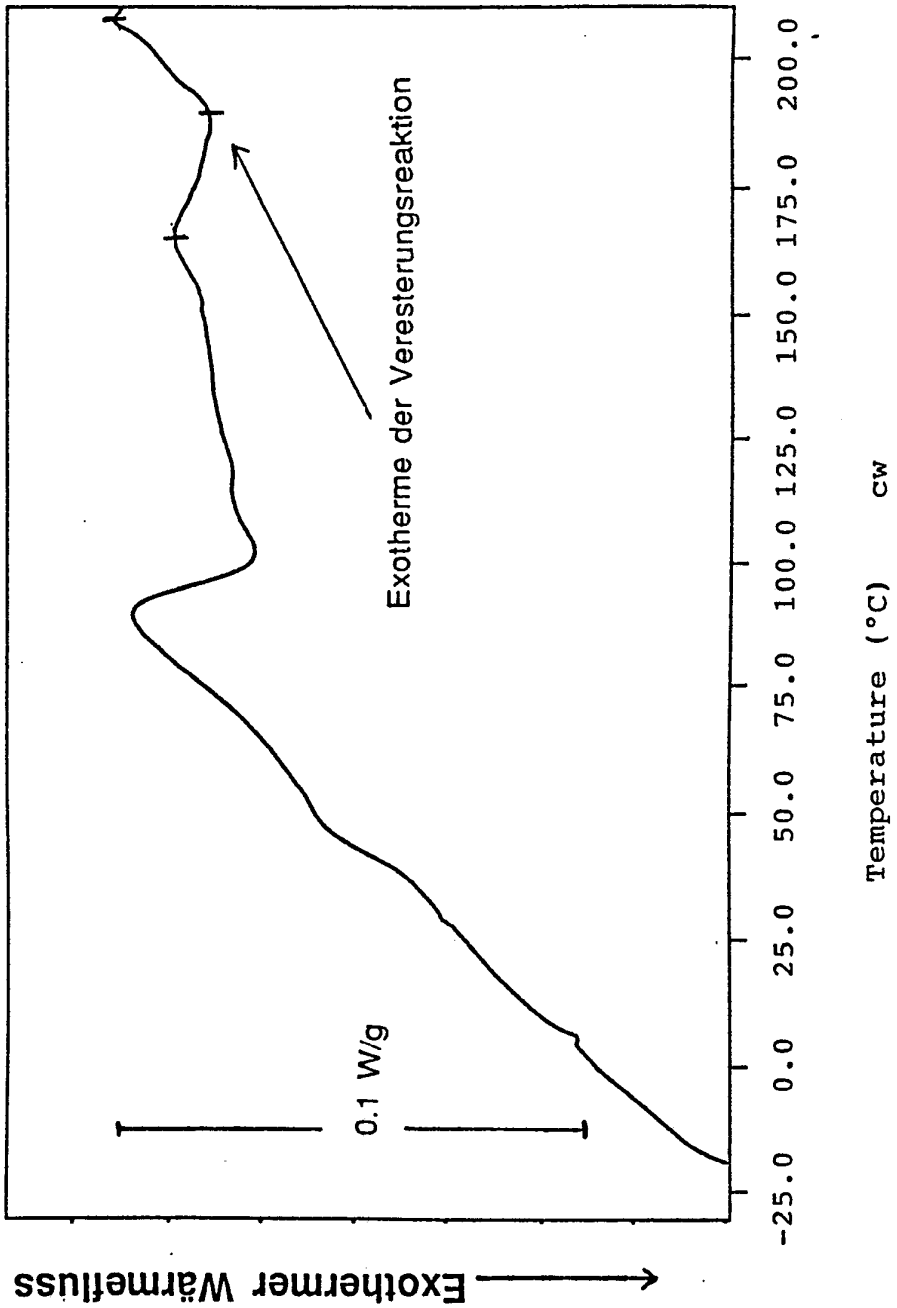
Figur 2


Exothermer Wärmefluss
0.1 W/g
Aufschmelzen der Stärke
50.0
75.0
100.0
125.0
150.0
175.0
200.0
Temperature (°C)

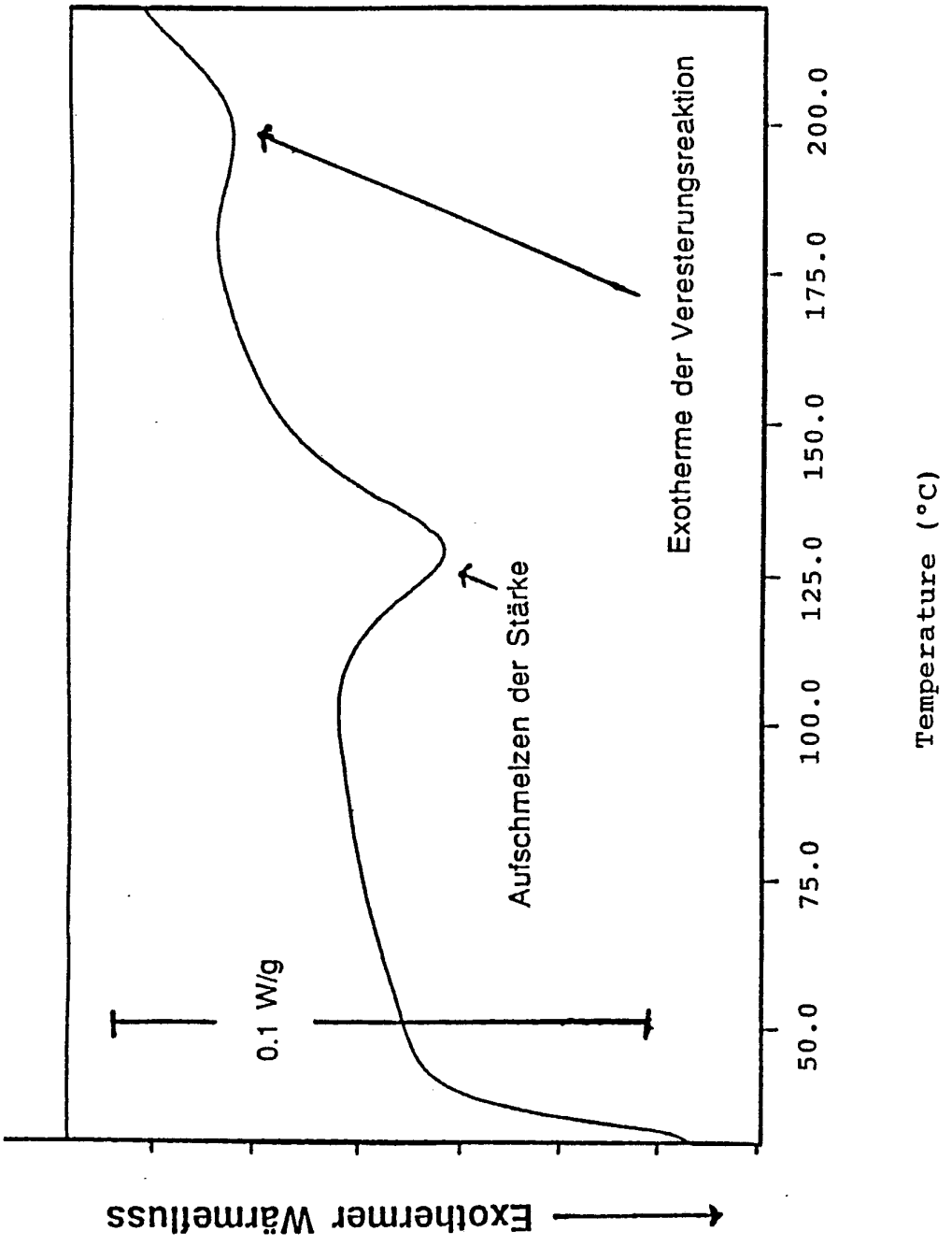
Figur 3


Exothermer Wärmefluss
0.1 W/g
25.0
50.0
75.0
100.0
125.0
150.0
175.0
200.0
Temperature (°C)

Figur 4


Exotherme der Veresterungsreaktion
0.1 W/g
Exothermer Wärmefluss
-25.0 0.0 25.0 50.0 75.0 100.0 125.0 150.0 175.0 200.0
Temperature (°C) cw

Figur 5


Exotherme der Veresterungsreaktion
Aufschmelzen der Stärke
0.1 W/g
50.0
75.0
100.0
125.0
150.0
175.0
200.0
Temperature (°C)
Exothermer Wärmefluss

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CH 92/00091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.[5] C08L 3/02; C08L 23/02; C08J 5/18

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] C08L ; C08G

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.
Y	WO, A, 9 010 671 (BUTTERFLY) 20 September 1990 see the whole document	1-13
Y	EP, A, 0 417 828 (CARGILL) 20 March 1991 see page 4,line 8 - line 11	1-13
Y	WO, A, 9 011 326 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 4 October 1990 see the whole document	1-13
A	WO, A, 9 102 025 (BUTTERFLY) 21 February 1991	

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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	Date of mailing of the international search report
06 August 1992 (06.08.92)	10 August 1992 (10.08.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CH 9200091 SA 59057

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 06/08/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9010671	20-09-90	AU-A-	5178590	09-10-90
		CA-A-	2028130	10-09-90
		CN-A-	1045797	03-10-90
		EP-A-	0413798	27-02-91
		JP-T-	3505232	14-11-91
EP-A-0417828	20-03-91	NL-A-	8902321	02-04-91
		CA-A-	2025424	16-03-91
WO-A-9011326	04-10-90	FR-A-	2644792	28-09-90
WO-A-9102025	21-02-91	AU-A-	6185890	11-03-91
		EP-A-	0437589	24-07-91
		JP-T-	4501136	27-02-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 92/00091

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 C08L3/02; C08L23/02; C08J5/18

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08L ; C08G

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
Y	WO,A,9 010 671 (BUTTERFLY) 20. September 1990 siehe das ganze Dokument	1-13
Y	EP,A,0 417 828 (CARGILL) 20. März 1991 siehe Seite 4, Zeile 8 - Zeile 11	1-13
Y	WO,A,9 011 326 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 4. Oktober 1990 siehe das ganze Dokument	1-13
A	WO,A,9 102 025 (BUTTERFLY) 21. Februar 1991	

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefuhrt)

"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 nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
06. AUGUST 1992	10. 08. 92
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	LENSEN H.W.M.

1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9200091
SA 59057

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 06/08/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9010671	20-09-90	AU-A-	5178590	09-10-90
		CA-A-	2028130	10-09-90
		CN-A-	1045797	03-10-90
		EP-A-	0413798	27-02-91
		JP-T-	3505232	14-11-91
EP-A-0417828	20-03-91	NL-A-	8902321	02-04-91
		CA-A-	2025424	16-03-91
WO-A-9011326	04-10-90	FR-A-	2644792	28-09-90
WO-A-9102025	21-02-91	AU-A-	6185890	11-03-91
		EP-A-	0437589	24-07-91
		JP-T-	4501136	27-02-92

EPO FORM P0473