

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Publication number:

**0 437 561 B1**

12

## EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

45 Date of publication of patent specification: **27.07.94** 51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 3/02**, C08L 23/08,  
C08L 29/04

21 Application number: **90910650.2**

22 Date of filing: **01.08.90**

86 International application number:  
**PCT/EP90/01253**

87 International publication number:  
**WO 91/02024 (21.02.91 91/05)**

The file contains technical information submitted  
after the application was filed and not included in  
this specification

54 **POLYMER COMPOSITIONS FOR THE PRODUCTION OF ARTICLES OF BIODEGRADABLE PLASTICS  
MATERIAL AND METHOD FOR THEIR PREPARATION.**

30 Priority: **07.08.89 IT 6769289**

43 Date of publication of application:  
**24.07.91 Bulletin 91/30**

45 Publication of the grant of the patent:  
**27.07.94 Bulletin 94/30**

64 Designated Contracting States:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

56 References cited:  
**EP-A- 0 282 451**  
**GB-A- 2 190 093**  
**US-A- 3 949 145**

73 Proprietor: **NOVAMONT S.p.A.**  
**Foro Buonaparte 31**  
**I-20121 Milano(IT)**

72 Inventor: **BASTIOLI, Catia**  
**Via della Noce, 63**  
**I-28100 Novara(IT)**  
Inventor: **BELLOTTI, Vittorio**  
**Via Mora e Gibin, 9**  
**I-28010 Fontaneto d'Agogna(IT)**  
Inventor: **DEL GIUDICE, Luciano**  
**Piazzale Siena, 4**  
**I-20146 Milano(IT)**  
Inventor: **LOMBI, Roberto**  
**Via Fara, 51**  
**I-28100 Novara(IT)**

**EP 0 437 561 B1**

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid (Art. 99(1) European patent convention).

Chemical Abstracts, volume 100, no. 10, 5  
March 1984, (Columbus Ohio, US), S.J.  
Huang et al.: "Poly(enol-ketone) from the  
oxidation of poly(vinylalcohol)", see page 9,  
abstract 68885f, & Polym. Sci. Technol. (Ple-  
num) 1983, 21(Modif. Polym.), 75-83

Patent Abstracts of Japan, volume 5, no. 62  
(C-52)(734), 25 April 1981, & JP- A- 5614544

Ⓒ Representative: Zanolì, Enrico et al  
Spherilene S.r.l.  
Via Taramelli 26/28  
I-20124 Milano (IT)

## Description

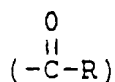
The invention relates to polymer compositions useful for the production of articles of biodegradable plastics material and to methods for their preparation.

5 In particular, the invention constitutes an improvement within the scope of the invention described in EP-A-0 400 532.

EP-A-0 400 532, which constitutes prior art only for the purpose of A 54(3) EPC, describes polymer compositions including a destructured starch and an ethylene-vinyl alcohol copolymer for the production of articles of biodegradable plastics material. These compositions may include further polymeric additives  
10 such as, in particular polyvinyl alcohol and an ethylene-acrylic acid copolymer. The particular object of the invention which is the subject of the above mentioned applications is to provide compositions which can be formed into films or into moulded articles with improved mechanical strength. The biodegradability of the composition is ensured, in particular, by the completely biodegradable starch component.

The object of the present invention is to improve the biodegradability of polymer compositions of the  
15 type mentioned above.

With regard to this object, the subject of the invention is constituted by a composition including a destructured starch and a synthetic polymer selected from the group consisting of ethylene-vinyl alcohol, polyvinyl alcohol and mixtures thereof, in a starch/polymer ratio of from 1:19 to 19:1, wherein at least 5% wt of said polymers is modified by the substitution of from 0.1 to 5 molar % of the functional alcohol groups in  
20 the polymeric chain by X groups in which X is an oxo (O=) or an alkyl carbonyl group



25 in which the alkyl group contains from 1 to 4 carbon atoms.

It has been found that, when the aforesaid groups are substituted for the alcohol groups within the limits defined above, the compatibility of the polymers with the starch remains substantially unchanged so that, although the capacity to form films and the mechanical properties of the films and moulded articles  
30 produced from the compositions are substantially unchanged, the biodegradability upon exposure to atmospheric agents of the moulded articles and films thus produced is improved, particularly as regards photodegradability.

The amount of modified polymers within the composition may range from 5 to 100% wt, preferably from 10 to 50% wt referred to the total amount of synthetic polymer.

35 The modified polymers used within the scope of the invention can be produced by known methods from commercially available ethylene-vinyl alcohol polymers and polyvinyl alcohol polymers.

In particular, as regards the oxo groups, the structural modification can be introduced by the reaction of previously-prepared polymers with hydrogen peroxide and persulphuric acid, by the reaction of such polymers with hypochlorite and acetic acid, or by other methods of oxidizing secondary alcohols described  
40 in the literatures.

Modified copolymers including alkyl carbonyl groups can be obtained from ethylene vinyl acetate (EVA) polymer systems with a low ethylene content, that is, with an ethylene content of from 10 to 50%, preferably from 20 to 40%, by weight, by free-radical polymerization in the presence of monomers of the



type in which R is an alkyl group with from 1 to 4 carbon atoms, together with ethylene and vinyl alcohol.

50 The EVAs thus obtained are then converted into modified ethylene-vinyl alcohol copolymers by basic hydrolysis.

Ethylene/vinyl alcohol copolymers usable within the scope of the present invention after structural modification typically have an ethylene content of from 10 to 90% by weight, preferably from 10 to 40% by weight, with a melt index of between 2 and 50, preferably between 6 and 20 (210 °C, 2.16 Kg).

55 Further preferred features for the ethylene/vinyl alcohol copolymer are as follows:

## EP 0 437 561 B1

Intrinsic viscosity, $[\eta]$ (in DMSO at 30 ° C)	0.50-0.90 preferably 0.65-0.80
Molecular weight distribution Mw/Mn (GPC in tetrahydrofurane)	1.3-4
Melting point temperature	< 180 ° C preferably 160-170 ° C
Hydrolysis degree *	90-99.9%

\* Basic hydrolysis and titration of the residual base with acid.

The modified polymers may further be obtained by ozone treatment of polyvinyl alcohol or of the above mentioned ethylene/vinyl alcohol copolymers.

The methods of preparing compositions of destructured starch and ethylene-vinyl alcohol copolymers by extrusion in a heated extruder are described in EP-A-0 400 532. Such method comprises mixing starch and the synthetic polymer in the presence of a plasticizer and optionally of a destructuring agent in a heated extruder at a temperature and for a period of time sufficient to bring about the destructuring of the starch. The method of preparing the compositions according to the invention is defined in the appended claims.

In particular, the modified ethylene-vinyl alcohol polymer can be produced beforehand by the reactions described above and supplied to the extruder together with the other components described therein, such as high-boiling plasticizers, and destructuring agent such as an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide, and perhaps water, or, alternatively, the structural modification of the copolymer may be carried out during the extrusion process by the addition of the aforementioned reagents before the stage at which the components are mixed.

As regards the use of polyvinyl alcohol, compositions including starch and polyvinyl alcohol are described, for example, in US Patent No. 3,949,145 and the polyvinyl alcohol polymer modified in accordance with the invention can be used for the production of the films described therein.

In those compositions according to the invention which include starch and modified and non modified ethylene-vinyl alcohol copolymer, the starch and the copolymer are used in a weight ratio of from 1:19 to 19:1 and preferably in a weight ratio of from 1:4 to 4:1.

The invention further includes films, sheets, fibers and moulded articles made from the herein described polymer compositions.

### Example

An ethylene/vinyl alcohol copolymer, Clarene R20 (registered trade mark), was modified by reaction with hydrogen peroxide and persulphuric acid to form a modified copolymer in which 3 molar % of the alcohol groups in the original polymer were substituted by oxo groups. The method described in Example 1 of EP-A-0 400 532, which is reported hereinafter, was repeated with the modified copolymer prepared beforehand being substituted for the Clarene R20 copolymer used therein. The mechanical strength tests to which the test pieces of the film thus obtained were subjected gave extension, yielding and breaking stress, and Young's modulus values substantially equal to those obtained in the Example 1 mentioned above.

By virtue of the introduction of the oxo groups, however, the films thus produced had improved characteristics of photodegradability.

### Example 1 of EP-A-0 400 532

An ethylene/vinyl alcohol copolymer, Clarene R20 (registered trademark), and 15% of glycerine by weight of the copolymer were extruded at 140 ° C by HAAKE Reomex extruder, model 252, with an L/D ratio of 19, a screw diameter of 19 mm, and a compression ratio of 1:3, and with the screw revolving at 40 rpm.

50 parts of the product thus obtained were mixed with 70 parts of GLOBE 03401 CERESTAR (registered trademark) starch, 50 parts of water and 15 parts of urea, and then extruded by the same extruder at 120 ° C. The extrusion thus obtained was converted into pellets.

The pellets were supplied to the same extruder with the use of a film-blowing head. Rectangular test pieces for tensile testing according to ASTM 882 were formed from the films approximately 100 microns thick.

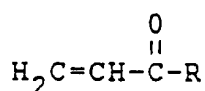
The test pieces were conditioned at  $23 \pm 1$  ° C and  $55 \pm 5$  % relative humidity for 24 hours.

The mechanical strength tests gave the following results expressed as average values:

Young's modulus	5285 kg/cm <sup>2</sup>
yielding strain	17%
yielding stress	186 kg/cm <sup>2</sup>
breaking strain	52.8%
breaking stress	178 kg/cm <sup>2</sup>

## Claims

1. A polymer composition useful for the production of articles of biodegradable plastics material, including a destructured starch and a synthetic polymer selected from the group consisting of ethylene-vinyl alcohol and polyvinyl alcohol or mixtures thereof in a starch/polymer weight ratio of from 1:19 to 19:1, wherein at least 5% wt of said polymers is modified by the substitution of from 0.1 to 5 molar % of the functional alcohol groups in the polymer chain by X groups in which X is an oxo group or an alkyl carbonyl group in which the alkyl group contains from 1 to 4 carbon atoms.
2. A composition according to Claim 1, in which the modified polymer is produced by the reaction of the corresponding polymer with hydrogen peroxide and persulphuric acid.
3. A composition according to Claim 1, in which the modified polymer is produced by the reaction of the corresponding polymer with hypochlorite and acetic acid.
4. A composition according to claim 1, including an ethylene-vinyl alcohol copolymer with an ethylene content of from 10 to 40% by weight.
5. A composition according to Claim 1, in which the modified polymer is produced by the synthesis of ethylene-vinyl acetate with an ethylene content of from 10 to 50% by weight in the presence of monomers of the



type in which R is a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group, and subsequent basic hydrolysis.

6. A composition according to Claim 1, wherein the modified polymer is obtained by ozone treatment of polyvinyl alcohol or ethylene-vinyl alcohol copolymers having an ethylene content of from 10 to 40% wt.
7. A composition according to Claim 1, wherein the modified polymer amounts to 10-50% wt of the synthetic polymer in the composition.
8. Articles in the form of films made from a polymer composition according to anyone of Claims 1 to 7.
9. Moulded articles made from a polymer composition according to anyone of Claims 1 to 7.
10. A method for the preparation of a polymer composition usable for the production of articles of biodegradable plastics material, comprising the step of:
  - mixing starch and a synthetic polymer selected from the group consisting of ethylene-vinyl alcohol and polyvinyl alcohol or mixtures thereof, wherein at least 5% wt of said polymers is modified by the substitution of from 0.1 to 5 molar % of the functional alcohol groups in the polymer chain by X groups in which X is an oxo group or an alkyl carbonyl group in which the alkyl group contains from 1 to 4 carbon atoms, wherein the weight ratio between the starch and total amount of synthetic polymer is of from 19:1 to 1:19, with a quantity of a high-boiling

plasticizer of from 0.05 to 100% of the weight of the starch, possibly in the presence of a destructuring agent selected from the group consisting of urea, alkaline-earth or alkali metal hydroxides, in an extruder which is heated to a temperature and for a period of time sufficient to bring about the destructuring of the starch.

5

11. A method according to Claim 10, wherein the modified polymer is and ethylene/vinyl alcohol copolymer and said copolymer is mixed within the extruder heated to a temperature between 120 and 170 °C with a destructured-starch-based component which is prepared beforehand by mixing starch in an extruder with a quantity of a high-boiling plasticizer of from 0.05 to 100% of the weight of the starch, in the presence of a quantity of a destructuring agent selected from the group consisting of urea, alkaline or alkaline-earth hydroxides, and mixtures thereof effective for causing the destructuring of the starch at a temperature below the boiling of the plasticizer and between 120 and 170 °C.

10

12. A method according to Claim 10 or claim 11, in which the high-boiling plasticizer is selected from the group consisting of glycerine, polyethylene glycol, ethylene glycol, propylene glycol, sorbitol, and mixtures thereof.

15

13. A method according to Claim 10, in which the destructuring agent is added in a quantity of from 2 to 20% of the weight of the starch component, in which the mixing operation is carried out with the addition of a quantity of water of from 0.05 to 100% of the weight of the starch component, and in which the water concentration is reduced to a value no greater than 6% of the weight of the whole composition.

20

14. A method according to Claim 11, also including the addition of ammonia.

25

15. A method according to Claims 10 or 11, in which the modified polymer is produced by the reaction of the corresponding polymer with hydrogen peroxide and persulphuric acid.

16. A method according to Claims 10 or 11, in which the modified polymer is produced by the reaction of the corresponding polymer with hypochlorite and acetic acid.

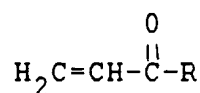
30

17. A method according to Claim 11, wherein the ethylene-vinyl alcohol copolymer has an ethylene content of from 10 to 40% by weight.

35

18. A method according to Claim 11, in which the modified polymer is produced by the synthesis of ethylene-vinyl acetate with an ethylene content of from 10 to 50% by weight in the presence of monomers of the

40



type in which R is a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group, and subsequent basic hydrolysis.

45

#### Patentansprüche

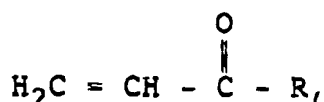
1. Polymermasse, verwendbar zur Herstellung von Gegenständen aus biologisch abbaubarem Kunststoffmaterial, das eine destrukturierte Stärke und ein synthetisches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen-Vinylalkohol und Polyvinylalkohol oder Gemischen davon in einem Stärke/Polymer-Gewichtsverhältnis von 1:19 bis 19:1 einschließt, wobei mindestens 5 Gew.-% des Polymeres durch Substitution von 0,1 bis 5 Mol-% der funktionellen Alkoholgruppen in der Polymerkette durch X-Gruppen modifiziert sind, worin X eine Oxo-Gruppe oder eine Alkylcarbonylgruppe bedeutet, wobei die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

50

55

2. Masse nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Polymer durch Umsetzung des entsprechenden Polymeres mit Wasserstoffperoxid und Perschwefelsäure hergestellt wird.

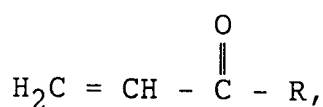
3. Masse nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Polymer durch Umsetzung des entsprechenden Polymers mit Hypochlorit und Essigsäure hergestellt wird.
4. Masse nach Anspruch 1, die ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 10 bis 40 Gew.-% einschließt.
5. Masse nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Polymer durch Synthese von Ethylen-Vinylacetat mit einem Ethylengehalt von 10 bis 50 Gew.-% in Gegenwart von Monomeren des Typs



- worin R eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, und anschließender basischer Hydrolyse hergestellt wird.
6. Masse nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Polymer durch Ozonbehandlung von Polyvinylalkohol - oder Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisaten mit einem Ethylengehalt von 10 bis 40 Gew.-% erhältlich ist.
7. Masse nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Polymer 10 bis 50 Gew.-% des synthetischen Polymers in der Masse ausmacht.
8. Gegenstände in Form von Folien, hergestellt aus einer Polymermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Formgegenstände, hergestellt aus einer Polymermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
10. Verfahren zur Herstellung einer Polymermasse, geeignet zur Herstellung von Gegenständen aus biologisch abbaubarem Kunststoffmaterial, umfassend den Schritt:
- Vermischen von Stärke und synthetischem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen-Vinylalkohol und Polyvinylalkohol oder Gemischen davon, wobei mindestens 5 Gew.-% des Polymers durch Substitution von 0,1 bis 5 Mol-% der funktionellen Alkoholgruppen in der Polymerkette durch X-Gruppen modifiziert sind, wobei X eine Oxogruppe oder eine Alkylcarbonylgruppe bedeutet, worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen der Stärke und der Gesamtmenge an synthetischem Polymer 19:1 bis 1:19 beträgt, mit einer Menge eines hochsiedenden Plastifizierungsmittels von 0,05 bis 100 % des Gewichts der Stärke, möglicherweise in Gegenwart eines destruktuierenden Mittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff, Erdalkali oder Alkalimetallhydroxiden, in einem Extruder, der für eine ausreichende Zeit auf eine Temperatur erhitzt wird, um die Destrukturierung der Stärke zu vollziehen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das modifizierte Polymer ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer darstellt und das Copolymer gemischt in dem Extruder auf eine Temperatur zwischen 120 und 170 °C erhitzt wird mit einer Komponente, die auf destruktuierter Stärke beruht, die vorher durch Mischen der Stärke in einem Extruder mit einer Menge eines hochsiedenden Plastifizierungsmittels von 0,05 bis 100 % des Gewichts der Stärke, in Gegenwart einer Menge eines destruktuierenden Mittels, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff, Alkali- oder Erdalkalihydroxiden und Gemischen davon, wirksam, um Destrukturierung der Stärke bei einer Temperatur unterhalb der Siedetemperatur des Plastifizierungsmittels und zwischen 120 und 170 °C zu veranlassen, hergestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder Anspruch 11, wobei das hochsiedende Plastifizierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Glycerin, Polyethylenglycol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Sorbit und Gemischen davon.
13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das destruktuierende Mittel in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% des Stärkebestandteils zugegeben wird, der Mischvorgang mit der Zugabe einer Wassermenge von 0,05 bis 100 % des Gewichtes des Stärkebestandteils ausgeführt wird und wobei die Wasserkonzentra-

tion auf einen Wert von nicht mehr als 6 Gew.-% der gesamten Masse vermindert wird.

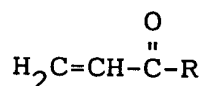
14. Verfahren nach Anspruch 11, ebenfalls die Zugabe von Ammoniak einschließend.
- 5 15. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, wobei das modifizierte Polymer durch Umsetzung des entsprechenden Polymers mit Wasserstoffperoxid und Perschwefelsäure hergestellt wird.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, wobei das modifizierte Polymer durch Umsetzung des entsprechenden Polymers mit Hypochlorit und Essigsäure hergestellt wird.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer einen Ethylengehalt von 10 bis 40 Gew.-% aufweist.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das modifizierte Polymer durch die Synthese von Ethylen-Vinylacetat mit einem Ethylengehalt von 10 bis 50 Gew.-% in Gegenwart von Monomeren des Typs:



worin R eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, und anschließender basischer Hydrolyse hergestellt wird.

#### Revendications

- 25 1. Une composition polymère utilisable pour la production d'articles en matière plastique biodégradable incluant un amidon déstructuré et un polymère de synthèse sélectionné dans le groupe consistant en les polymères/éthylène alcool vinylique et poly(alcool vinylique) ou leurs mélanges selon un rapport pondéral amidon/polymère de 1/19 à 19/1, caractérisée en ce que au moins 5% en poids desdits
- 30 polymères sont modifiés par la substitution de 0,1 à 5% en mole des groupes fonctionnels alcools présents sur la chaîne des polymères par des groupes X dans lesquels X représente un groupe oxo ou un groupe alkylcarbonyl, dans lequel le radical alkyl contient de 1 à 4 atomes de carbone.
- 35 2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère modifié est produit par la réaction du polymère correspondant avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide persulfurique.
3. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère modifié est produit par la réaction du polymère correspondant avec de l'acide acétique et de l'hypochlorite.
- 40 4. Une composition selon la revendication 1, incluant un copolymère éthylène-alcool vinylique présentant une teneur en éthylène de 10 à 40% en poids.
- 45 5. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère modifié produit par la synthèse d'éthylène-acétate de vinyle avec une teneur en éthylène de 10 à 50% en poids en présence de monomères de type

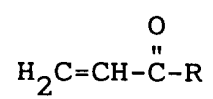


dans lequel R représente un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, puis par hydrolyse basique.

- 55 6. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère modifié est obtenu par ozonolise des poly(alcool vinylique) ou des copolymères alcools vinyliques-éthylène ou alcools présentant une teneur en éthylène de 10 à 40% en poids.



7. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de polymères modifiés représente 10 à 50% en poids du polymère de synthèse dans la composition.
8. Articles sous la forme de films préparés à partir de la composition de polymères selon l'une  
5 quelconque des revendications 1 à 7.
9. Articles moulés préparés à partir de la composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 10 10. Un procédé de préparation d'une composition de polymères utilisable pour la préparation des articles constitués de matières biodégradables comprenant :
- mélange de l'amidon et d'un polymère de synthèse sélectionné dans le groupe consistant en polyvinyls alcools et polymères alcools vinyliques-éthylènes ou leurs mélanges, dans lequel au moins 5% en poids desdits polymères sont modifiés par substitution de 0,1 à 5% en moles des  
15 groupes fonctionnels alcools présents sur la chaîne des polymères par des groupes X dans lesquels X représente un groupe oxo- ou un groupe alkylcarbonyl dans lequel le radical alkyl contient de 1 à 4 atomes de carbone,
- caractérisé en ce que le rapport pondéral amidon/quantité totale de polymères de synthèse est de 19/1 à 1/19, la quantité d'agents plastifiants à haut point d'ébullition étant de 0,05 à 100% par rapport au  
20 poids de l'amidon, éventuellement en présence d'agent déstructurant sélectionné dans le groupe consistant en urée, hydroxydes de métal alcalin ou alcalinoterreux, dans une extrudeuse qui est chauffée à une température et pendant une période de temps qui sont suffisantes pour permettre la déstructuration de l'amidon.
- 25 11. Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère modifié est un copolymère éthylène/alcool vinylique et ledit copolymère est mélangé dans l'extrudeuse chauffée à une température de 120 à 170 °C avec un composant à base d'amidon déstructuré qui est préparé préalablement par mélange de l'amidon dans l'extrudeuse avec une quantité d'agent plastifiant à haut point d'ébullition  
30 représentant 0,05 à 100% par rapport au poids de l'amidon, en présence d'une quantité d'agent déstructurant sélectionné dans le groupe consistant en urée, hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux et leurs mélanges en une quantité efficace de ces composés pour provoquer la déstructuration de l'amidon à une température inférieure à la température d'ébullition de l'agent plastifiant et qui est comprise entre 120 et 170 °C.
- 35 12. Un procédé selon les revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que l'agent plastifiant à haut point d'ébullition est sélectionné dans le groupe consistant en glycérine, polyéthylène glycol, éthylène glycol, propylène glycol, sorbitol et leurs mélanges.
- 40 13. Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent déstructurant est ajouté en une quantité de 2 à 20% en poids par rapport à l'amidon, en ce que l'étape de mélange est mise en oeuvre avec addition d'une quantité d'eau de 0,05 à 100% en poids par rapport à l'amidon, et en ce que la concentration en eau est réduite à une valeur qui ne représente pas plus de 6% en poids de la composition totale.
- 45 14. Un procédé selon la revendication 11, incluant également l'addition d'ammoniac.
15. Un procédé selon les revendications 10 ou 11 dans lequel le polymère modifié est produit par la réaction du polymère correspondant avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide persulfurique.
- 50 16. Un procédé selon les revendications 10 ou 11, dans lequel le polymère modifié est produit par la réaction du polymère correspondant avec de l'acide acétique et de l'hypochlorite.
17. Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le copolymère éthylène-alcool vinylique présente une teneur en éthylène de 10 à 40% en poids.
- 55 18. Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polymère modifié est produit par synthèse acétate de vinyl-éthylène avec une teneur en éthylène de 10 à 50% en poids en présence de monomères de type



5

dans lequel R représente un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, puis par hydrolyse basique.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55