

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/087346 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/22 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/050966

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2006 (15.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 007 479.0
17. Februar 2005 (17.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHERZER, Dietrich** [DE/DE]; Dr.-Sammelweis-Str.38, 67433 Neustadt
(DE). **EIPPER, Andreas** [DE/DE]; Von Sturmfeder-
str. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). **WEISS, Carsten**
[DE/SG]; 102 Holland Grove View, 276252 Singapore
(SG). **YAMAMOTO, Motonori** [JP/DE]; Tannhäuser-
ring 83-85, 68199 Mannheim (DE). **SKUPIN, Gabriel**
[DE/DE]; Schwerdstr.46, 67346 Speyer (DE). **WITT, Uwe**
[DE/DE]; Gartenstr.33c, 67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SE, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COMPOUNDING POLYCONDENSATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR COMPOUNDIERUNG VON POLYKONDENSATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for compounding polycondensates selected from the group consisting of polyamide, polyester and polycarbonate in the presence of an epoxy group-containing styrene and/or (meth)acrylic monomer, a bisphenol-A-epoxy or an epoxy group-containing natural oil or fatty acid ester. The invention is characterized in that the compounding is carried out at temperatures of less than or equal to 220 °C and in the presence of an activator selected from the group consisting of: zinc-, titanium compound and C₁-C₁₂ alkyltriphenylphosphonium halogenide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Compoundierung von Polykondensaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polycarbonat in Gegenwart eines Epoxidgruppen-haltigen Styrols und/oder (Meth)acrylmonomeren, eines Bisphenol-A-Epoxids oder eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls oder Fettsäureesters, dadurch gekennzeichnet, dass die Compoundierung bei Temperaturen kleiner/gleich 220°C und in Gegenwart eines Aktivators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Zink-, Titanverbindung und C₁C₁₂-Alkyltriphenylphosphonium-halogenid, durchgeführt wird.

WO 2006/087346 A1

Verfahren zur Compoundierung von Polykondensaten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Compoundierung von homo- oder copolymeren Polykondensaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polycarbonat in Gegenwart eines Epoxidgruppen-haltigen Styrols und/oder (Meth)acrylmonomers oder eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls oder Fettsäureesters.
- 10 Verfahren zum Compoundieren von PET in Gegenwart eines Epoxidgruppen-haltigen Styrols und/oder (Meth)acrylmonomers sind beispielsweise aus US 2004/0147678 bekannt. Typische Verarbeitungstemperaturen betragen bei PET 240 bis 300°C.
- 15 Zahlreiche Polymere müssen jedoch bei tieferen Temperaturen compoundiert werden. Insbesondere Biopolymere wie beispielsweise Polyhydroxyalkanoate zersetzen sich bei Temperaturen, die deutlich über 200°C liegen. Andere Biopolymere bauen bei Temperaturen über 200°C merklich ab. Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) steigt an. Die hochviskosen Schmelzen lassen sich für bestimmte Anwendungen wie bei-
- 20 spielsweise das Blasformen nicht mehr verarbeiten.
- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, das die Nachteile des aus US 2004/0147678 bekannten Verfahrens nicht aufweist.
- 25 Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, das der Schmelze eine Zink-, Titanverbindung oder ein C₁-C₁₂-Alkyltriphenylphosphonium-halogenid zugesetzt wird. Der Epoxidgruppen haltige Kompatibilizer wird durch die obengenannten Verbindungen aktiviert und kann dem Kettenabbau bereits bei Temperaturen unterhalb von 220°C entgegenwirken.
- 30 Prinzipiell ist das Verfahren zur Compoundierung von Polykondensaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamiden, Polyestern und Polycarbonaten geeignet.
- Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung biologisch
- 35 abbaubarer Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoate und Polyester aus aliphatischen und /oder aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen.
- Weiterhin kommen alle Polyester auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicar-
- 40 bonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung, sogenannte teilaromatische Poly-

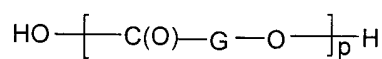
ester, in Betracht. Selbstverständlich sind auch Mischungen mehrerer solcher Polyester als Polykondensat geeignet.

- Unter teilaromatischen Polyestern sollen erfindungsgemäß auch Polyesterderivate verstanden werden wie Polyetherester, Polyesteramide oder Polyetheresteramide. Zu den geeigneten teilaromatischen Polyestern gehören lineare nicht kettenverlängerte Polyester (WO 92/09654). Bevorzugt werden kettenverlängerte und/oder verzweigte teilaromatische Polyester. Letztere sind aus den Schriften , WO 96/15173 bis 15176, 21689 bis 21692, 25446, 25448 oder der WO 98/12242, bekannt, auf die ausdrücklich
- Bezug genommen wird. Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Polyester kommen ebenso in Betracht. Insbesondere sind unter teilaromatischen Polyestern Produkte wie Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft) und Eastar® Bio (Novamont) zu verstehen.
- Zu den besonders bevorzugten teilaromatischen Polyestern zählen Polyester, die als wesentliche Komponenten
- A) eine Säurekomponente aus
- a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen oder mindestens einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon
- a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und
- a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- B) eine Diolkomponente ausgewählt aus mindestens einem C₂-bis C₁₂-Alkandiol und mindestens einem C₅- bis C₁₀-Cycloalkandiol oder Mischungen davon
- und gewünschtenfalls darüber hinaus eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus
- C) einer Komponente ausgewählt aus
- c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel
- $$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_n-\text{O}]_m-\text{H} \quad (\text{I})$$

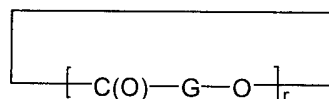
in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen

c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure oder Formel IIa oder IIb

5



(IIa)



(IIb)

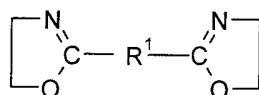
10 in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_q-$, wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ und $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht

c3) mindestens einem Amino- C_2 - bis C_{12} -alkanol oder mindestens einem Amino- C_5 - bis C_{10} -cycloalkanol oder Mischungen davon

15

c4) mindestens einem Diamino- C_1 -bis C_8 -Alkan

c5) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel III

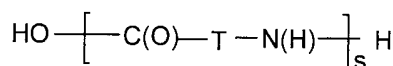


(III)

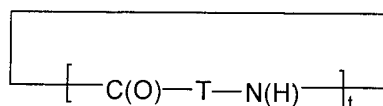
20

wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit $z = 2, 3$ oder 4 , oder eine Phenylengruppe bedeutet

25 c6) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, Verbindungen der Formeln IVa und IVb



(IVa)



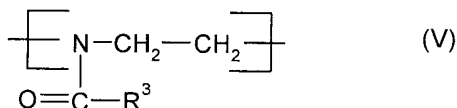
(IVb)

30

in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend

aus Phenylen, $-(CH_2)_u-$, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, $-C(R^2)H-$ und $-C(R^2)HCH_2-$, wobei R^2 für Methyl oder Ethyl steht,

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V



5

in der R^3 für Wasserstoff, C_1 – C_6 –Alkyl, C_5 – C_8 –Cycloalkyl, unsubstituierten oder mit C_1 – C_4 –Alkylgruppen bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

10

oder Mischungen aus c1 bis c6

und

15 D) einer Komponente ausgewählt aus

d1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

20 d2) mindestens eines Isocyanates

d3) mindestens eines Divinylethers

oder Mischungen aus d1) bis d3) enthalten.

25

Die Säurekomponente A der teilaromatischen Polyester enthält in einer bevorzugten Ausführungsform von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a1 und von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a2.

30 Als aliphatische Säuren und die entsprechenden Derivate a1 kommen im allgemeinen solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind in der Regel solche mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere solche mit 8 Kohlenstoffato-

35 men. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Beispielhaft zu nennen sind: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglykolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und 2,5-Norbornandicarbonsäure.

Als esterbildende Derivate der oben genannten aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die ebenso verwendbar sind, sind insbesondere die Di-C₁- bis C₆-Alkylester, wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-isopropyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Anhydride der Dicarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden.

Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate, einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird Adipinsäure, Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildende Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Adipinsäure oder deren esterbildende Derivate, wie deren Alkylester oder deren Mischungen eingesetzt.

Als aromatische Dicarbonsäure a₂ sind im allgemeinen solche mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 8 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispielhaft erwähnt seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthoesäure und 1,5-Naphthoesäure sowie esterbildende Derivate davon. Dabei sind insbesondere die Di-C₁-C₆-Alkylester, z.B. Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-iso-propyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Die Anhydride der Dicarbonsäuren a₂ sind ebenso geeignete esterbildende Derivate.

Prinzipiell können jedoch auch aromatische Dicarbonsäuren a₂ mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate a₂ können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure oder deren esterbildende Derivate wie Dimethylterephthalat, verwendet.

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende

Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

5 Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen enthält die Säurekomponente A von 40 bis 60 mol-% a1, von 40 bis 60 mol-% a2 und von 0 bis 2 mol-% a3. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Säurekomponente A von 40 bis 59,9 mol-% a1, von 40 bis 59,9 mol-% a2 und von 0,1 bis 1 mol-% a3, insbesondere von 40 bis 59,8 mol-% a1, von 40 bis 59,8 mol-% a2 und von 0,2 bis 0,5 mol-% a3.

10 Im allgemeinen werden die Diole B unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkandiolen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl- 1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl- 1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl- 1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

Abhängig davon ob ein Überschuß an Säure- oder OH-Endgruppen gewünscht wird, kann entweder die Komponente A oder die Komponente B im Überschuß eingesetzt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann das Molverhältnis der eingesetzten Komponenten A zu B im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 0,6:1 bis 1,1:1 liegen.

30 Neben den Komponenten A und B können die Polyester, auf denen die erfindungsgemäßen Polyestermischungen basieren, weitere Komponenten enthalten.

Als Dihydroxyverbindungen c1 setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche Variablen n aufweisen (siehe Formel I), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten ($n = 3$) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen Variablen n, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht (M_n) des Poly-

ethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

- 5 Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können beispielsweise von 15 bis 98, bevorzugt 60 bis 99,5 mol-% der Dirole B und 0,2 bis 85, bevorzugt 0,5 bis 30 mol-% der Dihydroxyverbindungen c1, bezogen auf die molare Menge von B und c1, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester verwendet werden.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure c2) ein: Glykolsäure, D-, L-, D/L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und 3-Polyhydroxyalkanoate wie Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® 2000D (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und
- 15 Polyhydroxy-valeriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich) oder auch andere Copolymere der 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyalkansäuren wie Polyhydroxyhexansäure oder Polyhydroxyoktansäure, besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyestern sind die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

20

Die Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Menge an A und B verwendet werden.

- 25 Als Amino-C₂-C₁₂-alkanol oder Amino-C₅-C₁₀-cycloalkanol (Komponente c3), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino-C₂-C₆-alkane wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol sowie Amino-C₅-C₆-cycloalkane wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

- 30 Als Diamino-C₁-C₈-alkan (Komponente c4) setzt man bevorzugt Diamino-C₄-C₆-alkane ein wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethylen-diamin, "HMD").

- 35 Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann von 0,5 bis 99,5 mol-%, bevorzugt 0,5 bis 50 mol-%, c3, bezogen auf die Molmenge von B, und von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 35 mol-%, c4, bezogen auf die Molmenge von B, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden.

- 40 Die 2,2'-Bisoxazoline c5 der allgemeinen Formel III sind im allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287–288. Beson-

ders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen R¹ eine Einfachbindung, eine (CH₂)_z-Alkylengruppe, mit z = 2,3 oder 4 wie Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als besonders bevorzugte Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazoliny)methan, 1,2-Bis(2-oxazoliny)ethan, 1,3-Bis(2-oxazoliny)propan oder 1,4-Bis(2-oxazoliny)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazoliny)benzol, 1,2-Bis(2-oxazoliny)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazoliny)benzol genannt.

10 Zur Herstellung der teilaromatischen Polyester können beispielsweise von 70 bis 98 mol-% B, bis 30 mol-% c3 und 0,5 bis 30 mol-% c4 und 0,5 bis 30 mol-% c5, jeweils bezogen auf die Summe der Molmengen der Komponenten B, c3, c4 und c5, verwendet werden. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-% c5, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B, einzusetzen.

15 Als Komponente c6 können natürliche Aminocarbonsäuren verwendet werden. Zu diesen zählen Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Alanin, Arginin, Aspartamsäure, Cystein, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Prolin, Serin, Tryosin, Asparagin oder Glutamin.

20 Bevorzugte Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formeln IVa und IVb sind die, worin s eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2 bedeuten und T ausgewählt ist aus der Gruppe Phenylen und -(CH₂)_u-, wobei u 1, 5 oder 12 bedeutet.

25 Ferner kann c6 auch ein Polyoxazolin der allgemeinen Formel V sein. C6 kann aber auch eine Mischung unterschiedlicher Aminocarbonsäuren und/oder Polyoxazoline sein.

30 Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann c6 in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, eingesetzt werden.

35 Als weitere Komponenten, die optional zur Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden können, zählen Verbindungen d1, die mindestens drei zur Esterbildung befähigte Gruppen enthalten.

Die Verbindungen d1 enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen

d1 haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielfhaft seien genannt:

- Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure;
- 5 Trimethylolpropan, Trimethylolethan;
Pentaerythrit;
Polyethertriole;
Glycerin;
Trimesinsäure;
- 10 Trimellitsäure, -anhydrid;
Pyromellitsäure, -dianhydrid und
Hydroxyisophthalsäure.

- Die Verbindungen d1 werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 15, bevorzugt 0,05
- 15 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente A eingesetzt.

- Als Komponente d2 werden ein oder eine Mischung unterschiedlicher Isocyanate eingesetzt. Es können aromatische oder aliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Es
- 20 können aber auch höher funktionelle Isocyanate verwendet werden.

Unter einem aromatischen Diisocyanat d2 werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem

- 25 Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Xylylen-diisocyanat verstanden.

- Darunter werden 2,2'-, 2,4'- sowie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat als Komponente d2
- 30 besonders bevorzugt. Im Allgemeinen werden letztere Diisocyanate als Mischung eingesetzt.

- Als dreikerniges Isocyanat d2 kommt auch Tri(4-isocyanophenyl)methan in Betracht. Die mehrkernigen aromatischen Diisocyanate fallen beispielsweise bei der Herstellung
- 35 von ein- oder zweikernigen Diisocyanaten an.

In untergeordneten Mengen, z.B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente d2, kann die Komponente d2 auch Urethiongruppen, beispielsweise zum Verkappen der Isocyanatgruppen, enthalten.

Unter einem aliphatischen Diisocyanat d2 werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem lineare oder verzweigte Alkylendiisocyanate oder Cycloalkylendiisocyanate mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), verstanden. Besonders bevorzugte aliphatische Diisocyanate d2 sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Zu den bevorzugten Isocyanuraten zählen die aliphatischen Isocyanurate, die sich von Alkylendiisocyanaten oder Cycloalkylendiisocyanaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Isophorondiisocyanat oder Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), ableiten. Dabei können die Alkylendiisocyanate sowohl linear als auch verzweigt sein. Besonders bevorzugt werden Isocyanurate, die auf n-Hexamethylen-diisocyanat basieren, beispielsweise cyclische Trimere, Pentamere oder höhere Oligomere des n-Hexamethylen-diisocyanats.

Im allgemeinen wird die Komponente d2 in Mengen von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 4 mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 mol-% bezogen auf die Summe der Molmengen von A und B verwendet.

Als Divinylether d3 kann man im allgemeinen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt verwendet werden 1,4-Butandiol-divinylether, 1,6-Hexandiol-divinylether oder 1,4-Cyclohexandimethanol-divinylether oder Mischungen davon.

Bevorzugt werden die Divinylether in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A und B, eingesetzt.

Beispiele bevorzugter teilaromatischer Polyester basieren auf den folgenden Komponenten

30

A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

A, B, d3

35

A, B, c1

A, B, c1, d3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

A, B, d1, c3, c5

40

A, B, c3, d3

A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2

- 5 Darunter sind teilaromatische Polyester, die auf A, B, d1 oder A, B, d2 oder auf A, B, d1, d2 basieren besonders bevorzugt. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform basieren die teilaromatischen Polyester auf A, B, c3, c4, c5 oder A, B, d1, c3, c5.

- 10 Die genannten teilaromatischen Polyester und die erfindungsgemäßen Polyester-mischungen sind in der Regel biologisch abbaubar.

- 15 Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Merkmal "biologisch abbaubar" für einen Stoff oder ein Stoffgemisch dann erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch in mindestens einem der drei in DIN V 54900-2 (Vornorm, Stand September 1998) definierten Verfahren einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 60% aufweist.

- 20 Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, daß die Polyester(mischungen) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der Abbau kann enzymatisch, hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit lässt sich beispielsweise dadurch quantifizieren, dass Polyester mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN EN 13432 oder DIN V 54900-2, Verfahren 3, CO₂-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO₂-Freisetzung der Probe (nach Abzug der CO₂-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO₂-Freisetzung der Probe (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polyester(mischungen) zeigen in der Regel schon nach wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen wie Pilzbewuchs, Riss- und Lochbildung.

35

Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400 beschrieben.

- 40 Die Herstellung der teilaromatischen Polyester ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Die bevorzugten teilaromatischen Polyester sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 1000 bis 100000, insbesondere im Bereich von 9000 bis 75000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 10000 bis 50000 g/mol und einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 170, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.

Die genannten teilaromatischen Polyester können Hydroxy- und/oder Carboxylendgruppen in jedem beliebigen Verhältnis aufweisen. Die genannten teilaromatischen Polyester können auch endgruppenmodifiziert werden. So können beispielsweise OH-Endgruppen durch Umsetzung mit Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid säuremodifiziert werden.

Bevorzugt sind als Polykondensate weiterhin die folgenden biologisch abbaubaren Polyestertermischungen, Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoate und Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, geeignet.

Bevorzugte Polykondensate sind weiterhin Polylactid (PLA) und Polyhydroxyalkanoate, und hier insbesondere Polyhydroxybutyrat (PHB) und Polyhydroxybutyrat covaleriat (PHBV). Insbesondere sind Produkte wie NatureWorks® (Polylactid der Fa. Cargill Dow), Biocycle® (Polyhydroxybutyrat der Fa. PHB Ind.); Enmat® (Polyhydroxybutyrat covaleriat der Fa. Tianan) umfasst.

Bevorzugte Kompatibilizer sind beispielsweise Epoxidgruppen-haltiges Styrol und/oder (Meth)acrylmonomer. In der Regel weisen die Verbindungen zwei oder mehr Epoxidgruppen im Molekül auf. Insbesondere geeignet sind oligomere oder polymere, epoxidierte Verbindungen, beispielsweise Di- oder Polyglycidester von Di- oder Polycarbonsäuren oder Di- oder Polyglycidether von Di- oder Polyolen, oder Copolymere aus Styrol und Glycidyl(meth)acrylaten, wie sie beispielsweise von Fa. Johnson Polymer unter der Marke Joncryl® ADR 4367 oder Joncryl® ADR 4368 vertrieben werden; oder auch die Glycidylether des Bisphenol A, wie sie beispielsweise als Epikote® 828 von der Fa. Resolution Performance Products vertrieben werden.

Weitere bevorzugte Kompatibilizer sind Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindung und mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten. Insbesondere geeignet sind Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Auch werden Kompatibilizer bevorzugt, die sich aus Epoxidgruppen-haltigen (epoxidierten) natürlichen Ölen oder Fettsäureester zusammen setzen. Unter natürlichen

13

Ölen werden beispielsweise Olivenöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Palmöl, Erdnussöl, Kokusnußöl, Tangöl, Lebertran oder eine Mischung von diesen Verbindungen verstanden. Insbesondere bevorzugt sind epoxidiertes Sojabohnenöl (z.B. Merginat[®] ESBO von Hobum, Hamburg, oder Edenol[®] B 316 von Cognis, Düsseldorf) oder epoxidiertes Leinöl (z. B. Merginat[®] ELO von Hobum, Hamburg).

Vorzugsweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polyestermischungen enthaltend beispielsweise Ecoflex[®] als Komponente i und beispielsweise Biocycle[®], NatureWorks[®], Biopol[®] oder Enmat[®] als Komponente ii. Üblicherweise enthalten diese Mischungen von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 50 Gew.-% Komponente i und von 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-% Komponente ii, wobei sich die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii beziehen und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Für die Herstellung von Folien ist die Blasenstabilität von großer Bedeutung. Es wurde nun gefunden, dass Mischungen, in denen Komponente i eine kontinuierliche Phase ausbildet und Komponente ii in separaten Bereichen in diese Phase eingebettet ist, gute Blasenstabilität aufweisen. Damit Komponente i eine kontinuierliche Phase ausbildet, weisen die Mischungen in der Regel mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% an Komponente i bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten i und ii (das Polykondensat), auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird darüberhinaus üblicherweise in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-% Kompatibilizer durchgeführt, wobei die Gewichtsprozente jeweils auf das Gesamtgewicht an Polykondensat bezogen sind.

Aktivatoren im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Zinkverbindungen, Titanverbindungen oder C₁-C₁₂-Alkyltriphenylphosphonium-halogenide. Insbesondere kommen als Aktivator Zinkstearat, Tetra-C₁-C₆-alkyl-o-titanat wie beispielsweise Tetra-*n*-butyl-o-titanat oder Ethyltriphenyl-phosphoniumbromid in Frage.

Die Aktivatoren werden in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Polykondensat eingesetzt.

In die erfindungsgemäße Schmelzcompoundierung können weitere dem Fachmann bekannte, aber nicht erfindungswesentliche Inhaltsstoffe zugesetzt werden, beispielsweise die in der Kunststofftechnik üblichen Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleit- und Trennmittel, Antiblockmittel, Farbstoffe oder Füllstoffe. Als Stabilisatoren kommen beispielsweise Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole in Frage. Einem weiteren oxidativen Abbau der Polykondensate kann somit entgegen gewirkt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen aus den einzelnen Komponenten kann nach bekannten Verfahren erfolgen (EP 792 309 und US 5,883,199).

Beispielsweise können alle Komponenten i, ii und der Kompatibilizer in einem Verfahrensschritt in dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen, beispielsweise Knetern oder Extrudern bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise von 120°C bis 220°C, gemischt und zur Reaktion gebracht werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahrens werden biologisch abbaubare Polymermischungen erhalten, die sich problemlos (blasenstabil) zu durchstoßfesten Folien verarbeiten lassen.

Beispiele:

Anwendungstechnische Messungen:

Das Molekulargewicht M_n der teilaromatischen Polyester wurde wie folgt bestimmt:

15 mg der teilaromatischen Polyester wurden in 10 ml Hexafluoroisopropanol (HFIP) gelöst. Jeweils 125 µl dieser Lösung wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Elution wurde HFIP + 0,05 Gew.-% Trifluoroessigsäure-Ka-Salz verwendet. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min. Dabei wurde folgende Säulenkombination verwendet (alle Säulen hergestellt von Fa. Showa Denko Ltd., Japan): Shodex® HFIP-800P (Durchmesser 8 mm, Länge 5 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm). Die teilaromatischen Polyester wurden mittels eines RI-Detektors (Differential-Refraktometrie) detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten Polymethylmethacrylat-Standards mit Molekulargewichten von $M_n = 505$ bis $M_n = 2.740.000$. Außerhalb dieses Intervalls liegende Elutionsbereiche wurden durch Extrapolation bestimmt.

Die Schmelztemperaturen der teilaromatischen Polyester wurden durch DSC Messungen mit einem Gerät Exstet DSC 6200R der Fa. Seiko bestimmt:

- 5 10 bis 15 mg der jeweiligen Proben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 20°C/min von -70°C auf 200°C aufgeheizt. Als Schmelztemperaturen der Proben wurden die Peaktemperaturen des dabei beobachteten Schmelzpeaks angegeben. Als Referenz wurde jeweils ein leerer Probentiegel verwendet.

- 10 Die Homogenität der Mischungen der Komponenten i, ii, und Kompatibilizer sowie der zum Vergleich hergestellten Mischungen wurde bestimmt, indem diese Mischungen bei 190°C jeweils zu Folien mit einer Dicke von 30 µm gepresst wurden. Der Anteil nicht dispergiert vorliegender Komponente ii in diesen Folien wurde durch Augenscheinnahme beurteilt.

- 15 Einsatzstoffe:

Komponente i:

- 20 i-1: Zur Herstellung des Polyesters i-1 wurden 87,3 kg Dimethylterephthalat, 80,3 kg Adipinsäure, 117 kg 1,4-Butandiol und 0,2 kg Glycerin zusammen mit 0,028 kg Tetrabutylorthotitanat (TBOT) gemischt, wobei das Molverhältnis zwischen Alkoholkomponenten und Säurekomponente 1,30 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6h lang umgesetzt. An-
- 25 schließend wurde die Temperatur auf 240°C erhöht und die überschüssige Dihydroxyverbindung unter Vakuum über einen Zeitraum von 3h abdestilliert. Anschließend wurden bei 240°C 0,9 kg Hexamethylen-diisocyanat innerhalb 1h langsam zudosiert.

- 30 Der so erhaltene Polyester i-1 wies eine Schmelztemperatur von 119°C und ein Molekulargewicht (M_n) von 23000 g/mol auf.

Komponente ii:

- 35 ii-1: PHB/V_(3%) (Enmat®)

Kompatibilizer:

Joncryl® ADR 4368 der Fa. Johnson Polymer.

ESBO: Epoxidiertes Sojabohnenöl (z.B. Merginat® ESBO von Hobum, Hamburg, oder Edenol® B 316 von Cognis, Düsseldorf).

Beispiele 1 bis 4)

5

Untersucht wurden Blends (Mischungen) von 60 Gew.-% Ecoflex® und 40 Gew.-% PHB/V(3%) Enmat®:

Durchführung der Versuche:

10

Das Polymer (Ecoflex-Enmat-Blend) wurde auf der Analysenwaage in ein Glasgefäß eingewogen. Anschließend wurde mittig der Kompatibilizer (bei den Stabilisationsversuchen zusätzlich ein Stabilisator) und danach der Aktivator dazugegeben. Im Vergleichsbeispiel wurde die Compoundierung ohne Aktivator oder nur mit Stabilisator

15

gefahren. Katalysatoren die als Flüssigkeit vorliegen wurden erst kurz vor dem Einfüllvorgang zugetropft. Die Mischung wurde in den Trichter unseres zylinderförmigen Beschickungsaufsatzes eingefüllt und mittels dem Stempel im Zylinder in den Extruder eingeführt. Die Schmelze zirkulierte 3 min. im Kreis und wurde dann aus dem Extruder ab-

20

lassen. Temp.: 170-171 °C, Drehzahl: 80 U/min., Verweilzeit: 3 min., Einwaage: 17 g (Mischungen aus Polymer/Kompatibilizer, Polymer/Kompatibilizer/Aktivator, Polymer/Stabilisator, Polymer/Kompatibilizer/Aktivator/Stabilisator)

25

MVR-Messung: 170 °C / 2,16 kg

Beispiel	Polykondensat [Gew.-%]	Kompatibilizer [Gew.-%]	Aktivator [Gew.-%]	Stabili- sator [Gew.- %]	Fließrate MVR [cm ³ /10 min] 170°C/2,16kg
Vgl- Bsp-1	99 (Ecoflex F/ Enmat- Blend)	1 (Joncryl® ADR 4368)	--	--	51,4
Bsp-2	98,5	1	0,5 Zinkstearat	--	20,1
Bsp-3	97,5	1	0,5 Zinkstearat	1 Irganox 1010	20,0
Bsp-4	98,5	1	0,5	--	29,2

			Tetrabutyl-o-titanat		
Bsp-5	98,5	1	0,5 Ethyltriphenyl- phosphonium- bromid	--	18,0
Bsp-6	94,5	5 (Merginat®)	0,5 Zinkstearat		39,3
Bsp-7	98,5	1 (Epikote® 828)	0,5 Zinkstearat	--	31,0

Die Beispiele 2 bis 7, die neben dem Kompatibilizer auch einen Aktivator enthalten
 zeigen eine deutlich niedrigere Fließrate (MVR) als Vergleichsbeispiel 1, das zwar ei-
 5 nen Kompatibilizer aber keinen Aktivator enthält.

Patentansprüche

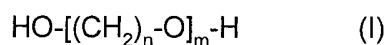
1. Verfahren zur Compoundierung von Polykondensaten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polycarbonat in Gegenwart eines Epoxidgruppen-haltigen Styrols und/oder (Meth)acrylmonomers, eines Bisphenol-A-Epoxids oder eines Epoxidgruppen-haltigen natürlichen Öls oder Fettsäureesters, dadurch gekennzeichnet, dass die Compoundierung bei Temperaturen kleiner/gleich 220°C und in Gegenwart eines Aktivators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Zink-, Titanverbindung und C₁-C₁₂-Alkyltriphenylphosphonium-halogenid, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polykondensat ein oder mehrere biologisch abbaubare Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanoate und Polyester aus aliphatischen und /oder aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei das Polykondensat ein oder mehrere biologisch abbaubare Homo- oder Copolyester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polylactid, Poly-β-hydroxybutyrat, Poly-β-hydroxybutyrate coalkanoat und Polyester ist, wobei der Polyester die folgende Zusammensetzung hat:
- A) einer Säurekomponente aus
- a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen oder mindestens einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon,
- a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und
- a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- wobei die Molprozent der Komponenten a1) bis a3) zusammen 100% ergeben und
- B) einer Diolkomponente aus mindestens einem C₂-bis C₁₂-Alkandiol oder einem C₅- bis C₁₀-Cycloalkandiol oder Mischungen davon

und gewünschtenfalls darüber hinaus eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus

C) einer Komponente ausgewählt aus

5

c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel I

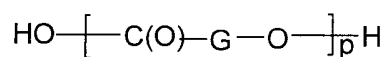


10

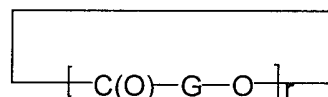
in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen,

c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure der Formel IIa oder IIb

15



(IIa)



(IIb)

20

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_q-$, wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ und $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht

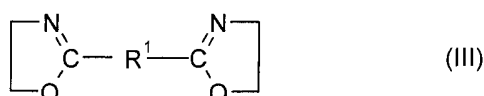
25

c3) mindestens einem Amino- C_2 - bis C_{12} -alkanol oder mindestens einem Amino- C_5 -bis C_{10} -cycloalkanol oder Mischungen davon

c4) mindestens einem Diamino- C_1 - bis C_8 -Alkan

30

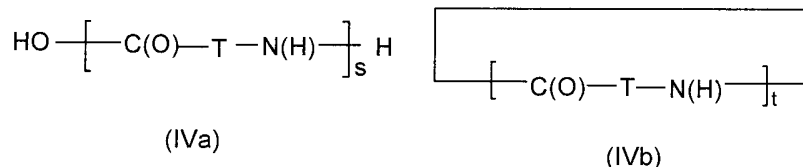
c5) mindestens einem 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel III



wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(\text{CH}_2)_z$ -Alkylengruppe, mit $z = 2, 3$ oder 4 , oder eine Phenylengruppe bedeutet

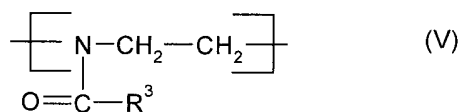
35

- c6) mindestens einer Aminocarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen, Verbindungen der Formeln IVa und IVb



in der s eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und t eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und T für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_u-$, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ und $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$, wobei R^2 für Methyl oder Ethyl steht,

und Polyoxazolinen mit der wiederkehrenden Einheit V



in der R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen bis zu dreifach substituiertes Phenyl oder für Tetrahydrofuryl steht,

oder Mischungen aus c1) bis c6)

und

D) einer Komponente ausgewählt aus

d1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,

d2) mindestens eines Isocyanates

d3) mindestens eines Divinylethers

oder Mischungen aus d1) bis d3).

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Epoxidgruppen-haltige Styrol und/oder (Meth)acrylmonomer ein Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat ist.
5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Epoxidgruppen-haltigen natürliche Öl epoxidiertes Olivenöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Palmöl, Erdnussöl, Kokusnußöl, Tangöl, Lebertran oder eine Mischung von diesen Verbindungen ist.
10
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Epoxidgruppen-haltige Styrol und/oder (Meth)acrylmonomer oder das Epoxidgruppen-haltige natürliche Öl oder der Fettsäureester in einer Konzentration von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Polykondensat eingesetzt wird.
15
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei der Aktivator in einer Konzentration von 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polykondensat eingesetzt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als Aktivator Tetra-C₁-C₆-alkyl-o-titanat eingesetzt wird.
20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als Aktivator Zinkstearat eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als Aktivator Ethyl-triphenylphosphonium bromid eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/050966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/22 C08L67/00

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)
C08J C08G C08L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/147678 A1 (BLASIUS WILLIAM G ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) cited in the application claim 1	1
A	DE 39 24 237 A1 (TOYO BOSEKI K.K., OSAKA, JP) 25 January 1990 (1990-01-25) claim 1	1

☐ 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

2 June 2006

Date of mailing of the international search report

13/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/050966

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2004147678	A1	29-07-2004	AU	2004207058 A1		12-08-2004
			BR	PI0407075 A		24-01-2006
			CA	2513247 A1		12-08-2004
			CN	1745137 A		08-03-2006
			EP	1590402 A1		02-11-2005
			WO	2004067629 A1		12-08-2004
			MX	PA05007981 A		21-09-2005
DE 3924237	A1	25-01-1990	JP	2032143 A		01-02-1990
			JP	6096675 B		30-11-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050966

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J33/22 C08L67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J C08G C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/147678 A1 (BLASIUS WILLIAM G ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	DE 39 24 237 A1 (TOYO BOSEKI K.K., OSAKA, JP) 25. Januar 1990 (1990-01-25) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "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 ausgeführt)
 - "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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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 mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Juni 2006	13/06/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004147678 A1	29-07-2004	AU 2004207058 A1	12-08-2004
		BR PI0407075 A	24-01-2006
		CA 2513247 A1	12-08-2004
		CN 1745137 A	08-03-2006
		EP 1590402 A1	02-11-2005
		WO 2004067629 A1	12-08-2004
		MX PA05007981 A	21-09-2005
DE 3924237 A1	25-01-1990	JP 2032143 A	01-02-1990
		JP 6096675 B	30-11-1994