



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 15 922 T2** 2006.07.06

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 317 506 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 67/02** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 15 922.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/20065**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 946 687.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/022737**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(30) Unionspriorität:

**662965 15.09.2000 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(72) Erfinder:

**IRICK, Jr., Gether, Gray, US; LIGHT, Richard,  
Ronald, Kingsport, US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERZÖGERUNG DER ABBAUGESCHWINDIGKEIT VON BIOABBAUBAREM  
POLYMER UND BIOABBAUBARE POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft bioabbaubare Polymere oder bioabbaubare Polymer-Zusammensetzungen mit einer Phenol-haltigen Verbindung und Verfahren zur Herstellung derartiger Polymere. In einem Hauptaspekt ist die Phenol-haltige Verbindung in dem bioabbaubaren Polymer oder in den bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen in ausreichender Menge eingeschlossen, um deren Abbaugeschwindigkeit zu verlangsamen.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Unter Umweltgesichtspunkten sind bioabbaubare Polymere eine attraktive Alternative zu den vorherrschenden traditionellen nicht bioabbaubaren Polymeren auf Erdöl-Basis. Bioabbaubare Polymere müssen nicht in Mülldeponien gelagert werden und tragen so weniger zu dem geschaffenen Problem mit festem Abfall bei, das nun von der Gesellschaft erfahren wird. Weiter werden bioabbaubare Polymere, da sie letztendlich im Laufe der Zeit wieder in normale geochemische Zyklen eintreten, weniger wahrscheinlich eine Gefährdung oder eine Einnahmegefahr für Wildtiere.

**[0003]** Bioabbau ist als ein Prozess definiert, der von Mikroben, z.B. Bakterien oder Pilzen, durchgeführt wird, wobei eine Polymerkette über eine enzymatische Aktivität unter Bildung von Monomeren oder kurzen Ketten gespalten wird. Man nimmt an, dass Hydrolyse und Oxidation die zwei hauptsächlichen Mechanismen sind, durch welche Polymere abgebaut werden. Mikroben assimilieren im Allgemeinen die Monomere oder kurzen Ketten. Zum Beispiel werden in einer aeroben Umgebung diese Monomere oder kurzen Ketten letztendlich zu Kohlendioxid, Wasser und neuer Zellbiomasse oxidiert. In einer anaeroben Umgebung werden die Monomere oder kurzen Ketten letztendlich in Kohlendioxid, Wasser, Acetat, Methan und Zellbiomasse umgewandelt. Ein effizienter Bioabbau erfordert, dass ein direkter physikalischer Kontakt zwischen dem bioabbaubaren Material und der aktiven mikrobiellen Population oder den von der aktiven mikrobiellen Population produzierten Enzymen hergestellt wird.

**[0004]** Viele bioabbaubare Polymere sind entwickelt worden und werden derzeit in verschiedenen Kunststoffprodukten verwendet. Cellulose oder Cellulose-Derivate mit einem niedrigen Substitutionsgrad (SG) können unter gewissen Bedingungen bioabbaubar sein. Cellulose kann in der Umgebung sowohl durch anaerobe als auch durch aerobe Mikroorganismen abgebaut werden. Typische Endprodukte dieses mikrobiellen Abbaus umfassen Zellbiomasse, Methan, Kohlendioxid, Wasser und andere Fermentationsprodukte. Die letztendlichen Endprodukte hängen von der Art von Umgebung sowie der Art von mikrobieller Population ab, die anwesend ist. Celluloseester bilden harte, klare Kunststoffe und sind so für Brillengestelle, Spielzeuge, Zahnbürstengriffe geeignet. Bei der Vorherrschaft von Celluloseester-Materialien in Verbraucherprodukten ist es wünschenswert, über die Fähigkeit zu verfügen, bioabbaubare Materialien daraus herzustellen.

**[0005]** Polyhydroxyalkanoate (PHA), wie Polyhydroxybutyrate (PHB), Polycaprolacton (PCL) oder Copolymere von Polyhydroxybutyrat und Polyhydroxyvalerat (PHBV), sind seit mindestens zwanzig Jahren bekannt. Mit der Ausnahme von Polycaprolacton werden sie im Allgemeinen biologisch hergestellt, und es wurde berichtet, dass sie bioabbaubar sind.

**[0006]** Die U.S. Patente Nr. 5,480,962 und 5,498,453 an White et al. beschreiben aliphatische Copolyester mit Struktureinheiten, die aus Bernstein- und Adipinsäure hergestellt sind, einschließlich jener, die von 1,4-Butandiol abstammende Einheiten enthalten. Diese Patente zeigen an, dass derartige Copolyester als Ergebnis ihrer Neigung, einem mikrobiellen Abbau in einer Kompostierungsumgebung zu unterliegen, in Einweg-Gegenständen verwendet werden könnten. Beispiele für geeignete Einweg-Gegenstände, in denen die aliphatischen Copolyester verwendet werden können, sind Nahrungsmittelverpackungen, andere Arten von Verpackungsmaterialien, Müllsäcke, Grasbeutel und landwirtschaftliche Mulchfolien.

**[0007]** Die U.S. Patente Nr. 5,292,783, 5,446,079, 5,559,171, 5,580,911, 5,599,858 und 5,900,322 an Buchanan et al. werden hierin durch Bezugnahme aufgenommen, als ob sie vollständig hierin offenbart wären. Diese Patente beschreiben bioabbaubare Polymere, wie aliphatisch-aromatische Copolyester, aliphatische Polyester, Celluloseester, Mischungen von Celluloseestern und aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Mischungen von Celluloseestern und aliphatischen Polyestern und Mischungen von Celluloseestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern und aliphatischen Polyestern. Da diese Polymere in einer Kompostierungsumgebung bioabbaubar sind, weisen sie eine Nützlichkeit in einer Vielfalt von Einweg-Gegenständen auf, einschließlich

Windeln, Damenbinden, Bettelagen, Nahrungsbeuteln, Müllsäcken, Folien und Fasern.

**[0008]** Beispiele für andere bekannte bioabbaubare Polymere sind Poly(vinylalkohol), Poly(ethylen-co-vinylalkohol), Poly(vinylacetat) und Poly(ethylen-co-vinylacetat). Poly(vinylalkohol) ist ein wasserlösliches synthetisches Polymer, das umfangreich in Fasern, Folien, Papieren und Klebstoffen verwendet wird. Poly(ethylen-co-vinylalkohol) ist ein thermoplastisches Material, das aufgrund seiner ausgezeichneten filmbildenden und Sauerstoffbarriere-Eigenschaften üblicherweise in Laminaten für Nahrungsmittelbehälter verwendet wird.

**[0009]** Die JP 05 339 557 offenbart bioabbaubare Harz-Zusammensetzungen, die 20 bis 70 Gew.-% eines Terpen-Phenol-Harzes als Klebrigmacher enthalten können.

**[0010]** Die JP 2000 007903 offenbart eine Polymilchsäure-Zusammensetzung, die durch Mischen von 1 bis 100 Gewichtsteilen eines Terpen-Phenol-Copolymers mit 100 Gewichtsteilen Milchsäure-Polymer hergestellt wird.

**[0011]** Die US 5,312,850 beschreibt Klebstoff-Zusammensetzungen, die ein Homo- oder Copolymer von Polylactid umfassen, das mindestens 20 Molprozent des Lactid-Comonomers enthält, und phenolische modifizierte Terpen-Harze umfassen können.

**[0012]** Trotz des Wunsches, eine Umweltverschmutzung zu verringern, kann es unmöglich sein, herkömmliche bioabbaubare Polymere oder bioabbaubare Polymer-Zusammensetzungen in Situationen zu verwenden, wo ein Abbau vor dem Ende der nützlichen Lebensdauer des Produkts beginnen kann, das aus dem bioabbaubaren Polymer oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung gebildet ist. Zum Beispiel können Menschen bioabbaubare Müllsäcke mehrere Wochen oder möglicherweise sogar Monate außerhalb des Hauses abstellen, bevor sie in einem Mülldepot entsorgt werden. Wenn die Abbaugeschwindigkeit eines Müllsacks hoch genug ist, dass er einen Bioabbau des Kunststoffsacks nach nur wenigen Wochen Einwirkung von Mikroben zum Ergebnis hätte, könnte der Sack verschwinden, während der Müll frei liegt. Es gäbe dann kein Weg, den Müll zu einem Mülldepot zu tragen. Was noch schlimmer ist, Tiere, die Futter suchen, könnten den Müll über den ganzen Garten einer Person verstreuen.

**[0013]** Im Hinblick auf das Vorstehende gibt es einen Bedarf, ein Verfahren zur Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit eines bioabbaubaren Polymers zu entwickeln. Ein derartiges Verfahren würde bioabbaubare Gegenstände in Fällen attraktiver machen, in denen der Gegenstand über eine Zeitspanne in Takt verbleiben müsste, nachdem er Mikroben ausgesetzt wurde. Zum Beispiel könnte eine Person Müll mehrere Wochen lang in ihrem Garten aufbewahren, ohne besorgt sein zu müssen, dass der Sack, welcher den Müll enthält, abgebaut werden könnte, bevor der Müll für eine Deponierung gesammelt wird.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0014]** In einem Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit eines bioabbaubaren Polymers oder einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung bereit, wie in Anspruch 6 angeführt. In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung bereit, die ein bioabbaubares Polymer oder eine bioabbaubare Zusammensetzung aus Polymer – zweitem Material und damit gemischt eine Phenol-haltige Verbindung umfasst, wie in Anspruch 1 angeführt.

**[0015]** Zusätzliche Vorteile der Erfindung werden teilweise in der detaillierten Beschreibung, die folgt, angegeben und werden teilweise aus der Beschreibung ersichtlich oder können anhand der Durchführung der Erfindung gelernt werden. Die Vorteile der Erfindung werden mittels der Elemente und Kombinationen verwirklicht, auf die speziell in den beigefügten Ansprüchen hingewiesen wird. Es versteht sich, dass sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung beispielhaft sind und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung erklären und die Erfindung, wie beansprucht, nicht beschränken.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0016]** Die vorliegende Erfindung kann leichter mit Bezug auf die folgende detaillierte Beschreibung der Erfindung und die darin bereitgestellten Beispiele verstanden werden. Es versteht sich, dass diese Erfindung nicht auf die speziellen beschriebenen Verfahren, Formulierungen und Bedingungen beschränkt ist, da diese natürlich variieren können. Es versteht sich auch, dass die hierin verwendete Terminologie lediglich dem Zweck der Beschreibung spezieller Ausführungsformen dient und nicht beschränkend sein soll.

**[0017]** In dieser Beschreibung und in den Ansprüchen, die folgen, wird auf eine Anzahl von Ausdrücken Bezug genommen, die so definiert werden, dass sie die folgenden Bedeutungen aufweisen.

**[0018]** Die Singular-Formen "ein", "eine" und "der, die, das" umfassen den Bezug auf den Plural, falls es nicht der Zusammenhang klar anders diktiert.

**[0019]** "Verlangsamung" ist ein Synonym für Reduzierung, Verringerung und Verzögerung, und "verlangsamen" ist ein Synonym für reduzieren, verringern und verzögern. Wie hierin verwendet, bedeutet eine langsamere Abbaugeschwindigkeit, dass die bioabbaubaren Polymere oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen hierin eine verzögerte Bioabbaugeschwindigkeit gegenüber bioabbaubaren Polymeren oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen zeigen, die keine Phenol-haltigen Verbindungen einschließen. Wenn zum Beispiel ein Müllsack aus bioabbaubaren Polymeren oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen mit einer Phenol-haltigen Verbindung hergestellt wird, kann der Müllsack, obwohl er immer noch "bioabbaubar" ist, nicht so schnell abgebaut werden wie ein Müllsack, der aus dem gleichen bioabbaubaren Polymer oder der gleichen bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung hergestellt ist, welche keine Phenol-haltige Verbindung einschließt.

**[0020]** Wie hierin verwendet, umfasst "Mischen" Verfahren zur Bildung eines Materials, das zwei oder mehr Komponenten umfasst, wobei jede Komponente im Wesentlichen in der ganzen Zusammensetzung integriert ist. Alle Verfahren des Mischens, die einem Fachmann auf dem Gebiet der Chemie und chemischen Verfahrenstechnik bekannt sind, fallen in den Bereich der Bedeutung des Ausdrucks "Mischen". Beispiele für geeignete Mischverfahren sind Einmischen, Schmelzmischen und Trockenmischen. Das Mischen kann zum Beispiel unter Verwendung eines Schmelzextruders, eines Knetextruders, einer Walzenmühle, eines Hochschermischers oder eines Doppelschnecken-Compoundierers durchgeführt werden.

**[0021]** Mit "Gesamtgewicht des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung" ist gemeint, dass die Menge der zugesetzten Phenol-haltigen Verbindung ohne jegliche zugesetzten Materialien gemessen wird, d.h. das Gewicht der zugesetzten Phenol-haltigen Verbindung wird auf das reine bioabbaubare Polymer oder die reine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung bezogen. Mit Gewicht der Phenol-haltigen Verbindung ist gemeint, dass die Menge an Phenol als Gesamtgewicht der Verbindung, die das Phenol enthält, gemessen wird.

**[0022]** Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit eines bioabbaubaren Polymers oder einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung durch Einführen einer Phenol-haltigen Verbindung in ein bioabbaubares Polymer oder eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung in ausreichender Menge, um die Abbaugeschwindigkeit des Polymers oder der Polymer-Zusammensetzung zu verlangsamen, und Mischen der Phenol-haltigen Verbindung mit demselben bzw. derselben, wie in Anspruch 6 angegeben. Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung, wie in Anspruch 1 angegeben, die eine Phenol-haltige Verbindung enthält, welche mit einem bioabbaubaren Polymer oder einem bioabbaubaren Polymer – zweiten Material gemischt ist. Die Phenol-haltige Verbindung liegt in einer Menge vor, die ausreicht, um die Abbaugeschwindigkeit desselben zu verlangsamen, d.h. von 0,1 bis 10 Gew.-%.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform hat das Mischen der Phenol-haltigen Verbindung und des bioabbaubaren Polymers oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung zum Ergebnis, dass die Phenol-haltige Verbindung gleichförmig darin verteilt ist.

**[0024]** Ohne durch eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass die Phenol-haltige Verbindung den Abbau des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung durch Hemmen der Wirkung der Mikroben verlangsamt, welche das Polymer zerkleinern. So werden, wie hierin verwendet, die Phenol-haltigen Verbindungen zu bioabbaubaren Polymeren oder zu bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen gegeben. Man nimmt auch an, dass die Abbaugeschwindigkeit abnimmt, wenn die Menge an Phenol, die mit dem bioabbaubaren Polymer oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung gemischt wird, erhöht wird. Auf diese Weise kann gemäß den Verfahren hierin die Abbaugeschwindigkeit des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung durch Variieren der Phenolmenge in der Phenol-haltigen Verbindung und/oder der Menge an Phenol-haltiger Verbindung, die in das bioabbaubare Polymer oder die bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung eingeführt wird, auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. Die Abbaugeschwindigkeit eines bioabbaubaren Polymers oder einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung kann deshalb auf den Wert verringert werden, der für eine spezielle Art von zu bildendem Endprodukt gewünscht wird.

**[0025]** Wie hierin verwendet, sollen die Ausdrücke "bioabbaubares Polymer" oder "bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung" bedeuten, dass Materialien als Ergebnis eines Angriffs durch mikrobielle Spezies oder durch verlängerte Einwirkung der Elemente (Sonne, Wärme, Kälte, Regen, Wind usw.) oder eine Kombination von beiden Phänomenen einer Verkleinerung des Molekulargewichts unterliegen.

**[0026]** Eine "bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung" bedeutet in einem Aspekt eine Zusammensetzung, die aus einem Polymer und einem zweiten Material gebildet ist, wobei das zweite Material einem mikrobiellen oder elementaren Angriff unterliegt. Zum Beispiel kann in einer Zusammensetzung aus einem Polymer und Stärke die Stärke durch Mikroben abgebaut werden, was den Abbau der Polymer-Zusammensetzung verursacht, ungeachtet, ob das Polymer selbst als "bioabbaubar" angesehen wird oder nicht. Geeignete zweite Materialien, die in der Erfindung verwendet werden können, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Stärke, Cellulose, Kohlenhydrate und Naturgummis. In einem zweiten Aspekt bedeutet der Ausdruck "bioabbaubare Polymer-Zusammensetzungen" Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, die aus dem Mischen eines bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung des ersten Aspekts mit einer Phenol-haltigen Verbindung gebildet werden. Die Unterscheidungen zwischen den zwei Arten von bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen, wie hierin verwendet, werden dem gewöhnlichen Fachmann ersichtlich.

**[0027]** Während es in Betracht gezogen wird, dass jede Phenol-haltige Verbindung verwendet werden kann, ist Terpen-Phenol-Harz eine bevorzugte Phenol-haltige Verbindung. Eine Eigenschaft von Terpen-Phenol-Harz, welche dieses zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung attraktiv macht, ist, dass es nahrungsmittelsicher ist und nicht irgendjemanden, z.B. ein Kind, schädigen würde, der ein Material einnimmt, welches dasselbe enthält.

**[0028]** Die Synthese von Terpen-Phenol-Harzen ist in der Technik wohlbekannt, da sie üblicherweise als Komponenten für Klebstoffe, Dichtungsmittel und Beschichtungsmassen verwendet werden. Terpen-Phenol-Harze sind polymere Produkte, die üblicherweise durch die Säure-katalysierte Alkylierung von Phenol mit einem olefinisch ungesättigten Material hergestellt werden, das von natürlich vorkommenden Harzen (z.B. Kiefernadelölen) abstammt. Der Phenolgehalt dieser Harze kann gesteuert werden, indem man das Verhältnis von Phenol zu olefinisch ungesättigtem Material, das in der Synthese verwendet wird, steuert.

**[0029]** Verschiedene Patente beschreiben die Bildung von Phenol-Terpen-Harzen durch ein Alkylierungsverfahren. Zum Beispiel beschreibt das GB-Patent Nr. 1,012,045 die Verwendung von Bortrifluorid oder Schwefelsäure als Katalysatoren, um Terpen-Phenol-Produkte herzustellen, die 7,5–8% Hydroxylgruppen enthalten. Das FR-Patent Nr. 1 364 247 beschreibt die Verwendung einer Anzahl von Friedel-Crafts-Katalysatoren, einschließlich Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Zinkchlorid, Eisen(III)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid, um Terpen-Phenol-Harze mit einer Hydroxylzahl von 123,5 zu produzieren. Das DE-Patent Nr. 1 133 126 beschreibt die Verwendung eines Bortrifluorid-Katalysators, um ein Terpen-Phenol-Harz mit einer Hydroxylzahl von 115 herzustellen.

**[0030]** Phenol-Terpen-Harze sind im Handel von Arizona Chemical Co. unter dem Handelsnamen NIREZ<sup>®</sup> erhältlich. Das U.S. Patent Nr. 5,457,175, das auf Arizona Chemical Co. übertragen ist, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Terpen-Phenol-Harzes. Ein Phenol-Terpen-Harzprodukt, das zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet ist, ist NIREZ<sup>®</sup> 7402.

**[0031]** Andere Phenol-haltige Verbindungen, die mit bioabbaubaren Polymeren oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen gemischt werden können, um die Abbaugeschwindigkeit derselben zu verlangsamen, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Poly(vinylphenol), phenolisches Antioxidans oder jedes Material, das Phenol bei einer Hydrolyse freisetzen kann. Die in der Erfindung hierin verwendete phenolische Verbindung kann bevorzugt eine oder mehrere der folgenden Verbindungen umfassen: 4,4'-Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol), polymeres alkyliertes Phenol, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 1,1-Di-(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butan oder 1,1'-Thiobis(2-hydroxynaphthalin). Weiter kann das Material, das ein Phenol bei einer Hydrolyse freisetzen kann, eine oder mehrere der folgenden Verbindungen umfassen: Diphenylisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit und Tris[3-methyl-4-(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenylthio)-6-t-butyl]phosphit.

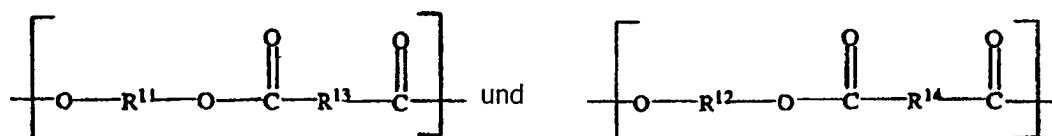
**[0032]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt der Phenol-Gehalt von Phenol-Terpen-Harz und allen oben angeführten Verbindungen (außer Poly(vinylphenol)) im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, wie bezüglich Gewicht der Phenol-haltigen Verbindung gemessen. Wenn die Phenol-haltige Verbindung Poly(vinylphenol) umfasst, wird es bevorzugt, dass der Phenol-Gehalt der Verbindung

gleich oder weniger als etwa 77,5 Gew.-% der Phenol-haltigen Verbindung ist. Jedoch erkennt der gewöhnliche Fachmann, dass Vinylphenol mit anderen Vinyl-Monomeren copolymerisiert werden kann, was einen verschiedenen Phenol-Gehalt in der Phenol-haltigen Verbindung zur Folge hat.

**[0033]** Die Menge an Phenol-haltiger Verbindung, die in ein bioabbaubares Polymer oder eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung eingeführt wird, liegt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% oder bevorzugt von etwa 1 bis etwa 3 Gew.-%, wie bezüglich Gewicht des Gesamtgewichts des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung gemessen. Ein gewöhnlicher Fachmann erkennt, dass die spezielle Menge an Phenol-haltiger Verbindung, die dem bioabbaubaren Polymer oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung zugesetzt wird, abhängig von der beabsichtigten Verwendung des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung und von der Konzentration an in der Phenol-haltigen Verbindung vorliegendem Phenol variieren kann.

**[0034]** Die Erfindung betrifft die Einführung einer Phenol-haltigen Verbindung in die folgenden bioabbaubaren Polymere oder bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen, die derartige Polymere enthalten:

I) einen aliphatisch-aromatischen Copolyester mit Struktureinheiten aus den folgenden Strukturen:



worin:

- i)  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und Reste von Diethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Triethylenglycol oder Tetraethylenglycol sind;
- ii)  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  100% der Diol-Komponenten in dem Copolyester ausmachen;
- iii)  $\text{R}^{13}$  abwesend ist oder ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen;  $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy;  $(\text{C}_5-\text{C}_{10})$ -Cycloalkylen; und  $(\text{C}_5-\text{C}_{10})$ -Cycloalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy; und
- iv)  $\text{R}^{14}$  ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkyl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy;

II) einen  $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Celluloseester mit einem SG gleich oder weniger als 2,5.

**[0035]** Die U.S. Patente Nr. 5,292,783, 5,446,079, 5,559,171, 5,580,911, 5,599,858, 5,900,322, 5,480,962 und 5,498,453 liefern detaillierte Beschreibungen, wie diese speziellen bioabbaubaren Polymere herzustellen und zu verwenden sind. Die Ausdrücke "Alkyl" und "Alkylen" bezeichnen entweder gerade oder verzweigte Einheiten wie  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-$ . Auch befinden sich alle Kohlenstoffatome der Cycloalkyl- und Cycloalkylen-Einheiten nicht notwendigerweise in der Ringstruktur, z.B. kann eine  $\text{CH}_8$ -Cycloalkylgruppe Cyclooctyl oder Dimethylcyclohexyl sein. Der Ausdruck "Oxyalkylen" bezeichnet Alkylenketten, die 1 bis 4 Ethersauerstoff-Gruppen enthalten.

**[0036]** Wenn das bioabbaubare Polymer ein aliphatisch-aromatischer Copolyester ist, sind  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  vorzugsweise gleich oder verschieden und sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Resten von einem oder mehreren aus Glycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol besteht. Weiter ist  $\text{R}^{13}$  aus der Gruppe ausgewählt, die aus Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Diglycolsäure und einem Ester-bildenden Derivat derselben besteht. Auch ist  $\text{R}^{14}$  aus der Gruppe ausgewählt, die aus einem oder mehreren aus 1,4-Terephthalsäure, 1,3-Terephthalsäure, 2,6-Naphthoesäure, 1,5-Naphthoesäure und einem Ester-bildenden Derivat derselben besteht.

**[0037]** Vorzugsweise umfasst der aliphatisch-aromatische Copolyester etwa 10 bis etwa 1.000 Struktureinheiten. Am bevorzugtesten umfasst der aliphatisch-aromatische Copolyester etwa 15 bis etwa 600 Struktureinheiten. Es wird weiter bevorzugt, dass der aliphatisch-aromatische Copolyester eine innere Viskosität von etwa 0,4 bis etwa 1,2 aufweist, wie bei einer Temperatur von 25°C an einer 0,5 Gramm-Probe in 100 ml einer 60/40 Gew./Gew. Lösung von Phenol/Tetrachlorethan gemessen.

**[0038]** Die aliphatisch-aromatischen Copolyester können auch mit anderen Polymeren zur Herstellung einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung gemischt werden. Spezielle Beispiele für aliphatisch-aromatische Copolyester, die mit anderen Polymeren gemischt werden können, umfassen eines oder mehrere aus: Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat-co-diglycolat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(ethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenadipat-co-terephthalat), Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat) und Poly(tetramethylen-co-ethylenglutarat-co-terephthalat). Der aliphatisch-aromatische Copolyester kann auch mit einem zweiten Material wie Stärke, Cellulose oder Füllstoffmaterial gemischt werden, um eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung bereitzustellen.

**[0039]** Spezielle Beispiele für aliphatisch-aromatische Copolyester für eine Anwendung, bei der eine Mischung nicht erforderlich sein kann, umfassen eines oder mehrere aus: Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat-co-diglycolat), Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat), Poly(ethylensuccinat-co-terephthalat), Poly(tetramethylenadipat-co-terephthalat) und Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat).

**[0040]** Bevorzugte Celluloseester, die bioabbaubar sind oder die in bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen verwendet werden können, umfassen Celluloseacetat (CA), Cellulosepropionat (CP), Cellulosebutyrat (CB), Celluloseacetatpropionat (CAP), Celluloseacetatbutyrat (CAB), Cellulosepropionatbutyrat (CPB) und dergleichen. CAP und CAB sind bevorzugtere Celluloseester. Es wird bevorzugt, dass der SG des Celluloseesters gleich oder geringer als etwa 2,5, bevorzugter geringer als etwa 2,25 und noch bevorzugter geringer als etwa 2,0 ist.

**[0041]** Die bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen dieser Erfindung können auch andere Materialien enthalten, welche die Polymere für ihre Endverwendungsanwendungen geeigneter machen. Diese Materialien umfassen Färbemittel, wie Pigmente und Farbstoffe, Opazitätsmittel, Titandioxid, Zinkoxid, Antioxidantien, Ultraviolett-Stabilisatoren, optische Aufheller, Verarbeitungshilfsmittel, wie Metallsalze aliphatischer Säuren, antistatische Mittel, Antiblocking-Hilfsmittel, Füllstoffe, Dispergiermittel, Beschichtungshilfsmittel, Gleitmittel, Schmiermittel und dergleichen, wie es dem Fachmann wohlbekannt ist. Spezielle Beispiele für Pigmente umfassen Bariumsulfat, kolloidales oder amorphes Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die bioabbaubaren Polymere können auch Materialien enthalten, die als Nahrungsmittel für die mikrobiellen Agenzien wirken, z.B. Stärke, Holz oder Mehl. Zusätzlich können Materialien, welche die Porosität oder die Wasser/Luft-Diffusion in dem Polymer erhöhen, in das Polymer eingeführt werden.

**[0042]** Die bioabbaubaren Polymere und bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen können zu irgendeinem einer Anzahl von Produkten verarbeitet werden, wie es vom Fachmann erkannt wird. Als eine nicht erschöpfende Liste können die bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen zu Folien, Flaschen, blasgeformten Gegenständen, spritzgegossenen Gegenständen und Behältern geformt werden. Die bioabbaubaren Polymere und bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen eine Nützlichkeit bei der Abfallsammlung, in der Landwirtschaft und in Nahrungsmittel-Verpackungsanwendungen auf. Speziell können sie verwendet werden, um Einweg-Gegenstände zu bilden, wie Kompostsäcke, Müllsäcke, Fast-Food-Einwegverpackungen, landwirtschaftliche Gegenstände, Hygienegegenstände, Papierbeschichtungen und landwirtschaftliche Mulchfolien. Noch weiter können die bioabbaubaren Polymere und bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in jeder Anwendung verwendet werden, bei der eine Bioabbaubarkeit erwünscht ist, aber wo es bevorzugt ist, dass eine derartige Bioabbaubarkeit verzögert ist. Die erforderliche Zeitspanne, um derartige Gegenstände bioabzubauen, kann durch die Anwendung dieser Erfindung verlängert werden.

#### Beispiele

**[0043]** Die folgenden Beispiele werden angegeben, um dem Fachmann eine vollständige Offenbarung und Beschreibung bereitzustellen, wie die hier beanspruchten Materialzusammensetzungen und Verfahren gemacht und bewertet werden, und sollen nicht den Bereich dessen beschränken, was die Erfinder als die Erfindung ansehen. Es sind Anstrengungen unternommen worden, um eine Genauigkeit mit Bezug auf Zahlen (z.B. Mengen, Temperatur usw.) sicherzustellen, aber einigen Fehlern und Abweichungen sollte Rechnung getragen werden. Falls nicht anders angegeben, ist der Druck bei oder nahe Atmosphäre. Auch steht, wie in den nachstehenden Beispielen verwendet, Gew.-% für Gewichtsprozent, wie bezogen auf Gewicht der Polymer-Zusammensetzung, die gebildet wird, gemessen. Weiter ist das Terpen-Phenol-Harz, auf das in den Beispielen Bezug genommen wird, NIREZ® 7402.

## Beispiel 1

**[0044]** Ein Copolyester von Adipinsäure, Terephthalsäure und 1,4-Butandiol wurde mit 6 Gew.-% Talk und 0, 0,1, 0,5 bzw. 1,0 Gew.-% Terpen-Phenol-Harz compoundiert. Die Formulierungen wurden zu 1 Mil (0,001 Inch)-Folienstreifen schmelzextrudiert, die dann für Bioabbaubarkeits-Bewertungen zu 25 × 125 mm-Abschnitte zugeschnitten wurden. Die Folienstreifen wurden in Polyethylenbeutel gegeben, die frisch gemähtes Gras enthielten, und 28 Tage bei 74°F im Dunkeln gealtert. Die Folienstreifen wurden dann periodisch bezüglich eines Brechens oder einer Rissbildung überprüft. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist aus diesen Daten ersichtlich, dass die Anwesenheit von 1,0 Gew.-% Terpen-Phenol-Harz die Abbauphase des Copolyesters von 2 Wochen auf 3 Wochen verlängerte, und dadurch wird die Wirksamkeit als bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung demonstriert.

Tabelle 1

| <u>Gew.-% Terpen-Phenol-Harz</u> | <u>Tage gealtert</u> | <u>Risse/Sprödigkeit (Ja/Nein)</u> |
|----------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| 0                                | 0                    | Nein                               |
| 0                                | 7                    | Nein                               |
| 0                                | 14                   | Ja                                 |
| 0,1                              | 0                    | Nein                               |
| 0,1                              | 7                    | Nein                               |
| 0,1                              | 14                   | Ja                                 |
| 0,5                              | 0                    | Nein                               |
| 0,5                              | 7                    | Nein                               |
| 0,5                              | 14                   | Ja                                 |
| 1,0                              | 0                    | Nein                               |
| <u>Gew.-% Terpen-Phenol-Harz</u> | <u>Tage gealtert</u> | <u>Risse/Sprödigkeit (Ja/Nein)</u> |
| 1,0                              | 7                    | Nein                               |
| 1,0                              | 14                   | Nein                               |
| 1,0                              | 21                   | Ja                                 |

## Beispiel 2

**[0045]** Testprüflinge, die eine Größe von 120 × 150 mm aufwiesen, wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Sie wurden in etwa 9 Monate altes kompostiertes Gras gegeben und bis zu einer Tiefe von etwa 12 Inch mit dem Kompost bedeckt. Die bedeckten Prüflinge wurden dann 3 Wochen bei Tag/Nacht-Umgebungstemperaturen von etwa 60/40°F gealtert. Eine visuelle Überprüfung lieferte die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse. Die Probe, die 1% des Terpen-Phenol-Harzes enthielt, war viel weniger abgebaut als die Kontrollprobe, die kein Terpen-Phenol-Harz enthielt.



Tabelle 2

| <u>Gew.-% Terpen-Phenol</u> | <u>Gelbe Flecken</u> | <u>Risse oder Löcher</u> |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------|
| 0                           | 10                   | 4                        |
| 1,0                         | 2                    | 1                        |

Beispiel 3

**[0046]** Insgesamt 20 Testprüflinge wurden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Die Prüflinge wurden auf etwa 6 Inch frisch gemähtes Gras gegeben und mit etwa 6 Inch zusätzlichem gemähten Gras bedeckt. Jeder Prüfling wurde dann bei einer Temperatur von 68–70°F in einem Raum mit nur Innenbeleuchtung in einem schwarzen Polyethylenbeutel aufbewahrt. Die Folien wurden wöchentlich bezüglich eines Abbaus überprüft. Das teilweise kompostierte Gras wurde für die dritte Woche der Bewertungen durch frisch geschnittenes Gras ersetzt. Ein Versagen wurde auf die Anwesenheit von einem oder mehreren Rissen mit 1/4 Inch oder mehr oder auf eine Fragmentierung der Folien gegründet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es ist leicht ersichtlich, dass die Anwesenheit von 1,5 und 2,0 Gew.-% Terpen-Phenol-Harz bei allen Zeitintervallen die Anzahl der Prüflinge verringerte, die ein Versagen zeigten.

Tabelle 3

| <u>Gew.-% Terpen-Phenol</u> | <u>Versagen nach Wochen bemerkt</u> |          |          |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------|----------|
|                             | <u>1</u>                            | <u>2</u> | <u>3</u> |
| 0                           | 2/5                                 | 4/5      | 5/5      |
| 1,0                         | 3/5                                 | 4/5      | 5/5      |
| 1,5                         | 0                                   | 2/5      | 3/5      |
| 2,0                         | 0                                   | 0        | 1/5      |

Beispiel 4

**[0047]** Testprüflingen, die eine Größe von 75 × 125 mm aufwiesen, wurden gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt und wurden bei einer Tiefe von etwa 18 Inch in einem 1 Jahre alten Komposthaufen aus einer Mischung von Blättern und gemähtem Gras begraben. Die Prüflinge wurden visuell überprüft, nachdem sie bei typischen Tag/Nacht-Umgebungstemperaturen von etwa 80/60°F gealtert worden waren. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Tabelle 4 gezeigt. Die Proben, die 1,0 bis 2,0 Gew.-% Terpen-Phenol-Harz enthielten, zeigten nach 6-wöchiger Alterung keine Risse oder Löcher und erschienen viel weniger verfärbt als Proben, die kein Terpen-Phenol-Harz enthielten.

Tabelle 4

| <u>Gew.-% Terpen-</u> |                        | <u>Risse oder</u> |   |
|-----------------------|------------------------|-------------------|---|
| <u>Phenol-Harz</u>    | <u>Wochen gealtert</u> | <u>Löcher</u>     | <u>Kommentare</u>   |
| 0                     | 3                      | 1                 | Das meiste der Filmoberfläche verfärbte sich mit gelben und braunen Flecken |
|                       | 6                      | 5                 |   |
| 1,0                   | 3                      | 0                 | Leichte Verfärbung  |
|                       | 6                      | 0                 |   |
| 1,5                   | 3                      | 0                 | Leichte Verfärbung  |
|                       | 6                      | 0                 |   |
| 2,0                   | 3                      | 0                 | Leichte Verfärbung  |
|                       | 6                      | 0                 |   |

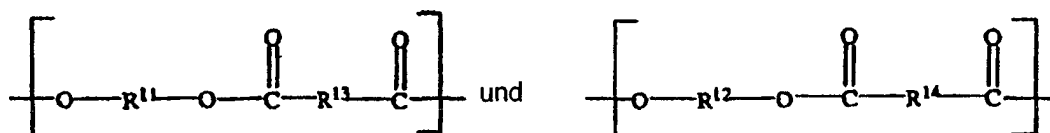
**[0048]** Die Erfindung wurde in Einzelheit mit besonderem Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen derselben beschrieben, aber es versteht sich, dass Abwandlungen und Modifikationen vorgenommen werden können, ohne vom Bereich der Erfindung abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung, umfassend:

a. ein bioabbaubares Polymer, welches umfasst:

i) einen aliphatisch-aromatischen Copolyester mit Struktureinheiten aus den folgenden Strukturen:



worin:

i)  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und Reste sind von einem oder mehreren aus: Diethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Triethylenglycol oder Tetraethylenglycol;

ii)  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  100% der Diol-Komponenten in dem Copolyester ausmachen;

iii)  $\text{R}^{13}$  abwesend ist oder ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen;  $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy;  $(\text{C}_5-\text{C}_{10})$ -Cycloalkylen; und  $(\text{C}_5-\text{C}_{10})$ -Cycloalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy; und

iv)  $\text{R}^{14}$  ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl und  $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkyl und  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkoxy; oder

II) einen  $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Celluloseester mit einem Substitutionsgrad gleich oder weniger als 2,5; und

b. 0,1 bis 10 Gew.-%, gemessen bezüglich des Gesamtgewichts des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung, einer Terpen-Phenol-Harz umfassende Phenol-haltigen Verbindung, die dem bioabbaubaren Polymer einverleibt ist, wobei das bioabbaubare Polymer oder die bioabbaubare

Polymer-Zusammensetzung eine Abbaugeschwindigkeit aufweist, die langsamer ist als die eines bioabbaubaren Polymers oder einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung, welche die Phenol-haltige Verbindung nicht einschließt.

2. Bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das bioabbaubare Polymer den aliphatisch-aromatischen Copolyester umfasst und worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Resten von einem oder mehreren aus Glycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol,  $R^{13}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Diglycolsäure und einem Ester-bildenden Derivat derselben und  $R^{14}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer oder mehreren aus 1,4-Terephthalsäure, 1,3-Terephthalsäure, 2,6-Naphthoesäure, 1,5-Naphthoesäure und einem Esterbildenden Derivat derselben.

3. Bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Phenol-haltige Verbindung 1 bis 40 Gew.-% Phenol umfasst, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

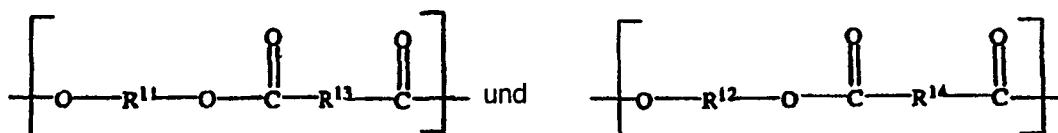
4. Bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Phenol-haltige Verbindung in der bioabbaubaren Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-% vorliegt, gemessen bezüglich Gewicht der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung.

5. Bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiter umfassend eines oder mehrere aus einem Pigment, einem Farbstoff, einem Trübungsmittel, einem Antioxidans, einem Ultraviolettstabilisator, einem optischen Aufheller, einer aliphatischen Säure, einem Metallsalz, einem antistatischen Mittel, einem Anti-blockiermittel, einem Füllstoff, einem Dispergiermittel, einem Auftragungshilfsmittel, einem Slipmittel, einem Schmiermittel, Stärke, Holz und Mehl.

6. Verfahren zur Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit eines bioabbaubaren Polymers oder einer bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung, wobei das Verfahren umfasst:

a. Einführen von 0,1 bis 10 Gew.-%, gemessen bezüglich des Gesamtgewichts des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung, einer Phenol-haltigen Verbindung in ein bioabbaubares Polymer oder eine bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung, wobei das bioabbaubare Polymer oder die bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung umfasst:

I) einen aliphatisch-aromatischen Copolyester mit Struktureinheiten aus den folgenden Strukturen:



worin:

i)  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und Reste sind von einem oder mehreren aus: Diethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Triethylenglycol oder Tetraethylenglycol;

ii)  $R^{11}$  und  $R^{12}$  100% der Diol-Komponenten in dem Copolyester ausmachen;

iii)  $R^{13}$  abwesend ist oder ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(C_1-C_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen;  $(C_1-C_{12})$ -Alkylen oder -Oxyalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(C_6-C_{10})$ -Aryl und  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy;  $(C_5-C_{10})$ -Cycloalkylen; und  $(C_5-C_{10})$ -Cycloalkylen, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(C_6-C_{10})$ -Aryl und  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy; und

iv)  $R^{14}$  ausgewählt ist aus einer oder mehreren der Gruppen bestehend aus  $(C_6-C_{10})$ -Aryl und  $(C_6-C_{10})$ -Aryl, das mit einem bis vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy; oder

II) einen  $(C_1-C_{10})$ -Celluloseester mit einem Substitutionsgrad gleich oder weniger als 2,5; und

b. Mischen der Phenol-haltigen Verbindung mit dem bioabbaubaren Polymer oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung, wodurch die Abbaugeschwindigkeit des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung verlangsamt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Phenol-haltige Verbindung eines oder mehrere aus: Terpen-Phenol-Harz, Poly(vinylphenol), phenolischem Antioxidans und einem Material umfasst, das bei Hydrolyse Phenol freisetzen kann.

8. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Phenol-haltige Verbindung das phenolische Antioxidans umfasst und worin das phenolische Antioxidans eines oder mehrere aus 4,4'-Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol), polymerem alkyliertem Phenol, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 1,1-Di-(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butan und 1,1'-Thiobis(2-hydroxynaphthalin) umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das Phenol-haltige Material ein Material umfasst, das bei Hydrolyse ein Phenol freisetzen kann und eines oder mehrere aus: Diphenylisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit und Tris[3-methyl-4-(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenylthio)-6-t-butyl]phosphit umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das Phenol-haltige Material Terpen-Phenol-Harz, phenolisches Antioxidans oder ein Material umfasst, das bei Hydrolyse Phenol freisetzen kann, und worin das Material 1 bis 40 Gew.-% Phenol enthält, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

11. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das Phenol-haltige Material Terpen-Phenol-Harz, phenolisches Antioxidans oder ein Material umfasst, das bei Hydrolyse Phenol freisetzen kann, und worin das Material 5 bis 20 Gew.-% Phenol enthält, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

12. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Phenol-haltige Verbindung Poly(vinylphenol) umfasst und worin das Poly(vinylphenol) weniger als oder gleich 77,5 Gew.-% Phenol umfasst, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

13. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Phenol-haltige Verbindung in dem bioabbaubaren Polymer oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung zu 1 bis 3 Gew.-% vorliegt, gemessen bezüglich Gesamtgewicht des bioabbaubaren Polymers oder der bioabbaubaren Polymer-Zusammensetzung.

14. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das bioabbaubare Polymer oder die bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung weiter eines oder mehrere aus einem Pigment, einem Farbstoff, einem Trübungsmittel, einem Antioxidans, einem Ultraviolettstabilisator, einem optischen Aufheller, einer aliphatischen Säure, einem Metallsalz, einem antistatischen Mittel, einem Antiblockiermittel, einem Füllstoff, einem Dispergiermittel, einem Auftragungshilfsmittel, einem Slipmittel, einem Schmiermittel, Stärke, Holz und Mehl umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 6, in dem die Phenol-haltige Verbindung ein Terpen-Phenol-Harz umfasst, das 1 bis 40 Gew.-% Phenol umfasst, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

16. Verfahren nach Anspruch 15, in dem das Terpen-Phenol-Harz 5 bis 20 Gew.-% Phenol umfasst, gemessen bezüglich Gewicht der Verbindung.

17. Verfahren nach Anspruch 6, in dem das bioabbaubare Polymer oder die bioabbaubare Polymer-Zusammensetzung den aliphatisch-aromatischen Copolyester umfasst und worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Resten von einem oder mehreren aus Glycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol oder 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol,  $R^{13}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Diglycolsäure und einem Ester-bildenden Derivat derselben und  $R^{14}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer oder mehreren aus 1,4-Terephthalsäure, 1,3-Terephthalsäure, 2,6-Naphthoesäure, 1,5-Naphthoesäure und einem Ester-bildenden Derivat derselben.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen