

(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
18. September 2008 (18.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/110541 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/10 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; Carl-Bosch-Str.,
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/052838

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2008 (11.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07104127.1 14. März 2007 (14.03.2007) EP

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [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 Sturmfederstr. 30a,
67067 Ludwigshafen (DE). PREISHUBER-PFLÜGL,
Peter [AT/DE]; Otto-Dill-Str. 39, 67061 Ludwigshafen
(DE). SKUPIN, Gabriel [DE/DE]; Schwerdstr.46,
67346 Speyer (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE];
Tannhäusering 83-85, 68199 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2008/110541 A2

(54) Title: STABILISATION OF POLYHYDROXYBUTYRATES AGAINST THERMAL DEGRADATION

(54) Bezeichnung: STABILISIERUNG VON POLYHYDROXYBUTYRATEN GEGEN THERMISCHEN ABBAU

(57) Abstract: The invention relates to polyester mixtures containing i) between 75 and 95 % by weight, in relation to the total weight of components i and ii, of at least one polyhydroxyalkanoate and ii) between 5 and 25 % by weight, in relation to the total weight of components i and ii, of a lactone or lactam. The invention also relates to a method for preventing the thermal degradation of polyhydroxyalkanoates by the addition of lactones and lactams.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyestermischungen, enthaltend i) 75 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyhydroxyalkanoats und ii) 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Lactons oder Lactams. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verhinderung des thermischen Abbaus von Polyhydroxyalkanoaten durch Zusatz von Lactonen oder Lactamen.

Stabilisierung von Polyhydroxybutyraten gegen thermischen Abbau

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polyestermischungen, enthaltend
- i) 75 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyhydroxyalkanoats und
- 10 ii) 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Lactons oder Lactams.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verhinderung des thermischen Abbaus von Polyhydroxyalkanoaten durch Zusatz von Lactonen oder Lactamen.

15

Polyhydroxyalkanoate sind interessante biologisch abbaubare Biopolymere. Poly-4-hydroxybutyrate sind von der Fa. Metabolix bekannt. Poly-3-hydroxybutyrate werden beispielsweise von der Fa. PHB Industrial unter dem Markennamen Biocycle® und von der Fa. Tianan unter Enmat® vertrieben. All diese Produkte sind thermisch labil. Um

20 die Biopolymere verarbeiten zu können, müssen sie in der Regel zumindest kurzfristig – in einem Extruder beispielsweise - auf Temperaturen von 150 bis über 200°C erhitzt werden. Bei diesen Temperaturen findet bereits ein deutlicher Molekulargewichtsabbau statt.

- 25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch Zusatz von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Lactons oder Lactams der thermische Abbau der Polyhydroxyalkanoate weitgehend verhindert werden kann

- 30 Geeignete Lactone sind beispielsweise β -Butyrolacton, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, δ -Caprolacton und ϵ -Caprolacton. Bevorzugt sind β - Butyrolacton, γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton und insbesondere bevorzugt ist ϵ -Caprolacton.

- 35 Geeignete Lactame sind beispielsweise β -Butyrolactam, γ -Butyrolactam, γ -Valerolactam, δ -Caprolactam und ϵ -Caprolactam. Bevorzugt sind β -Butyrolactam, γ -Butyrolactam und ϵ -Caprolactam.

- 40 Unter Polyhydroxyalkanoaten werden in erster Linie Poly-4-hydroxybutyrate und Poly-3-hydroxybutyrate verstanden, weiterhin sind Copolyester der vorgenannten Hydroxybutyrate mit 3-Hydroxyvaleraten umfasst. Poly-4-hydroxybutyrate sind insbesondere von der Fa. Metabolix bekannt. Poly-3-hydroxybutyrate werden beispielsweise von der

2

Fa. PHB Industrial unter dem Markennamen Biocycle® und von der Fa. Tianan unter dem Namen Enmat® vertrieben.

Die Polyhydroxyalkanoate weisen in der Regel ein Molekulargewicht M_w von 100.000 bis 1.000.000 und vorzugsweise von 300.000 bis 600.000 auf.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Polyestermischung einen Katalysator zuzusetzen, der die Umesterung beschleunigt. Insbesondere Zink- und Titan-Katalysatoren sind auf Grund ihrer geringen Toxizität bevorzugt. Insbesondere geeignet sind die Katalysatoren Zink(II)acetat und Tetrabutyl-ortho-titanat.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eingesetzt.

Beispiele

Eingesetzte Materialien:

- 5 i) Biocycle® PHB FE 95: Poly-3-hydroxybutyrate der Fa. PHB-Industrial
 ii) ϵ -Caprolacton der Fa. Merck VWR International GmbH
 iii) Tetrabutyl-ortho-titanat (TBOT) der Fa. Merck VWR International GmbH

10 Tabelle: Molekulargewicht und Schmelzviskosität von 3-PHB bei Zugabe von ϵ -Caprolacton

	Mw (ohne thermische Belastung)	Mw (nach 3 min Extrusion bei 185°C)	Viskosität der Schmelze nach 1 min bei 180°C	Viskosität der Schmelze nach 5 min bei 180°C	Viskosität der Schmelze nach 15 min bei 180°C
[Gew.-%]	[g/mol]	[g/mol]	[Pa s]	[Pa s]	[Pa s]
PHB	580 000	130 000	3000	1000	200
90% PHB + 10 % ϵ -Caprolacton		329 000	2000	900	650
80% PHB + 20 % ϵ -Caprolacton		326 000	1500	1000	700
90% PHB + 10 % ϵ -Caprolacton + 0,3 % TBOT		283 000	2000	1300	1100
80% PHB + 20 % ϵ -Caprolacton + 0,3 % TBOT		339 000	1500	1200	1000

Patentansprüche

1. Polyester Mischung, enthaltend
 - 5 i) 75 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyhydroxyalkanoats und
 - ii) 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Lactons oder Lactams.
- 10 2. Polyester Mischung nach Anspruch 1, wobei Komponente ii) ein Lacton ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus β -Butyrolacton, γ -Butyrolacton und ϵ -Caprolacton.
- 15 3. Polyester Mischung nach Anspruch 1, wobei Komponente ii) ϵ -Caprolacton ist.
4. Polyester Mischung nach Anspruch 1, wobei Komponente i) ein Poly-3-hydroxybutyrat ist.
- 20 5. Polyester Mischung nach Anspruch 1, wobei Komponente i) ein Poly-4-hydroxybutyrat ist.
6. Polyester Mischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Katalysators
- 25 zugesetzt werden.
7. Polyester Mischung nach Anspruch 4, wobei der Katalysator Tetrabutyl-orthotitanat ist.
- 30 8. Verfahren zur Verhinderung des thermischen Abbaus von Polyhydroxyalkanoaten durch Zusatz von Lactonen oder Lactamen.