PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 69/44, 69/48, 69/40, A61L 15/26, 15/62, C09J 177/12

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/21691

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juli 1996 (18.07.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00064

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Januar 1996 (09.01.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 00 754.9 13. Januar 1995 (13.01.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). KRONER, Matthias [DE/DE]; Brucknerstrasse 25, D-67304 Eisenberg (DE). SEELIGER, Ursula [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 20, D-67059 Ludwigshafen (DE). YAMAMOTO, Motonori [GB/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). RAMLOW, Gerhard [DE/DE]; Wintergasse 121, D-69469 Weinheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

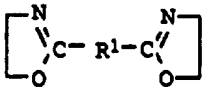
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AZ, BY, KZ, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: BIOLOGICALLY DEGRADABLE POLYMERS, PROCESSES FOR MANUFACTURING THE SAME AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING BIODEGRADABLE MOULDED ARTICLES

(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG BIOABBAUBARER FORMKÖRPER

$$HO-[(CH_2)_n-O]_m-H \qquad \text{(I)}$$



(II)

(57) Abstract

The invention concerns biologically degradable polyether ester amides Q1 with a molecular weight (M_n) in the range 6000-8000 g/mol, a viscosity number in the range 30-450 g/ml (measured in o-dichlorobenzene/phenol (weight ratio 50/50) at a concentration of 0.5 wt.% polyether ester amide Q1 at a temperature of 25 °C) and a melting point in the range 50-200 °C, obtainable through reaction of a mixture consisting essentially of the following: (a1) 95-99.9 wt.% polyether ester amide P1 with a molecular weight (M_n) in the range 6000-80,000 g/mol, a viscosity number in the range 30-450 g/ml (measured in o-dichlorobenzene/phenol (weight ratio 50/50) at a concentration of 0.5 wt.% polyether ester amide P1 at a temperature of 25 °C) and a melting point in the range 50-200 °C, obtainable through reaction of a mixture consisting essentially of: (b1) a mixture consisting essentially of: 20-95 mol % adipic acid or ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof; 5-80 mol % terephthalic acid or ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof; and 0-5 mol % a compound containing sulphonate groups (the sum of the molar percentages is 100); (b2) a mixture of dihydroxy compounds consisting essentially of: (b21) 15-99.3 mol % a dihydroxy compound chosen from the group comprising C_2-C_6 alkane diols and C_5-C_{10} cycloalkane diols; (b22) 0.2-85 mol % a dihydroxy compound containing ether functions, of formula I HO-[$(CH_2)_n$-O]$_m$-H, wherein n is 2, 3 or 4 and m is an integer between 2 and 250, or mixtures thereof; (b23) 0.5-80 mol % an amino-C_2-C_{12} alkanol or an amino C_5-C_{10} cycloalkanol; and (b24) 0-50 mol % a diamino C_1-C_8 alkane; (b25) 0-50 mol % a 2,2'-bisoxazoline of general formula II, in which R^1 is a single bond, a $(CH_2)_q$-alkylene group in which q = 2, 3 or 4, or a phenylene group (the sum of the individual molar percentages is 100 and the selected molar ratio of b1 to b2 is in the range 0.4:1 - 1.5:1; (a2) 0.1-5 wt.% a divinyl ether C1; and (a3) 0-5 mol % (in relation to components b1 from the production of P1) compound D. The invention also concerns other biologically degradable polymers and thermoplastic moulding materials, processes for manufacturing the same and the use thereof for producing biologically degradable moulded articles and adhesives, and biologically degradable moulded articles, foams and blends with starch obtainable from the polymers or moulding materials according to the invention.

(57) Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polyetheresteramide Q1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 bei einer Temperatur von 25 °C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200 °C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus (a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetheresteramid P1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200 °C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus (b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und (b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus (b21) von 15 bis 99,3 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2-C_6-Alkandiolen und C_5-C_{10}-Cycloalkandiolen, (b22) von 0,2 bis 85 mol-% einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel (I) HO-[$(CH_2)_n$-O]$_m$-H, in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon, (b23) von 0,5 bis 80 mol-% eines Amino-C_2-C_{12}-alkanols oder eines Amino-C_5-C_{10}-cycloalkanols, und (b24) von 0 bis 50 mol-% eines Diamino-C_1-C_8-Alkans, (b25) von 0 bis 50 mol-% eines 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel (II), wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_q$-Alkylengruppe, mit q = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, (a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und (a3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermoplastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Biologisch abbaubare Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung bioabbaubarer Formkörper

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyetheresteramide Q1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetheresteramid P1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

(b21) von 15 bis 99,3 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2-C_6-Alkandiolen und C_5-C_{10}-Cycloalkandiolen,

(b22) von 0,2 bis 85 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I

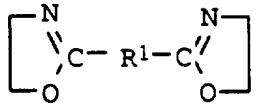
$HO-[(CH_2)_n-O]_m-H$ I

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

(b23) von 0,5 bis 80 mol-% eines Amino-C_2-C_{12}-alkanols oder eines Amino-C_5-C_{10}-cycloalkanols, und

(b24) von 0 bis 50 mol-% eines Diamino-C_1-C_8-Alkans,

(b25) von 0 bis 50 mol-% eines 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel II



II

wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_q$-Alkylengruppe, mit q = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und

(a3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Des weiteren betrifft die Erfindung Polymere und biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen gemäß Unteransprüche, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

Polymere, die biologisch abbaubar sind, d.h. die unter Umwelteinflüssen in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden Teil jedoch durch die Einwirkung von Mikroorganisman wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y.Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, S. 76-78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von

aliphatischen Polyestern, beispielsweise auch Polyester auf der Basis von Bernsteinsäure und aliphatischer Diole.

In der EP-A 565,235 werden aliphatische Copolyester, enthaltend [-NH-C(O)O-]-Gruppen ("Urethan-Einheiten"), beschrieben. Die Copolyester der EP-A 565,235 werden durch Umsetzung eines Präpolyesters - erhalten durch Umsetzung von im wesentlichen Bernsteinsäure und eines aliphatischen Diols - mit einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethylendiisocyanat, erhalten. Die Umsetzung mit dem Diisocyanat ist gemäß der EP-A 565,235 erforderlich, da durch die Polykondensation alleine nur Polymere mit solchen Molekulargewichten erhalten werden, die keine befriedigenden mechanischen Eigenschaften aufweisen. Von entscheidendem Nachteil ist die Verwendung von Bernsteinsäure oder deren Esterderivate zur Herstellung der Copolyester, weil Bernsteinsäure bzw. deren Derivate teuer und in nicht genügender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Außerdem werden bei Verwendung von Bernsteinsäure als einziger Säurekomponente die daraus hergestellten Polyester nur extrem langsam abgebaut.

Eine Kettenverlängerung kann nach der EP-A 534,295 vorteilhaft auch durch Umsetzung mit Divinylethern erzielt werden.

Aus der WO 92/13020 sind Copolyetherester auf Basis überwiegend aromatischer Dicarbonsäuren, kurzkettiger Etherdiol-Segmenten wie Diethylenglykol, langkettiger Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol (PEG) und aliphatischer Diole bekannt, wobei mindestens 85 mol-% des Polyesterdiolrestes aus einem Terephthalsäurerest bestehen. Durch Modifikationen wie den Einbau von bis zu 2,5 Mol-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure kann die Hydrophilie des Copolyesters gesteigert und die Kristallinität vermindert werden. Hierdurch soll gemäß der WO 92/13020 ein biologischer Abbau der Copolyester ermöglicht werden. Nachteilig an diesen Copolyestern ist jedoch, daß ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen nicht nachgewiesen wurde, sondern lediglich das Verhalten gegenüber Hydrolyse in kochendem Wasser durchgeführt wurde.

Nach Angaben von Y.Tokiwa und T.Suzuki (Nature, Bd. 270, 1977 oder J. of Appl. Polymer Science, Bd. 26, S. 441-448, 1981) ist davon auszugehen, daß Polyester, die weitgehend aus aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diolen aufgebaut sind, wie PET (Polyethylenterephthalat) und PBT (Polybutylenterephthalat), enzymatisch nicht abbaubar sind. Dies gilt auch für Copolyester und Copolyetherester, die Blöcke, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäureeinheiten und aliphatischen Diolen bzw. Etherdiolen, enthalten.

Weiterhin wurden von Y.Tokiwa, T.Suzuki und T.Ando (J. of Appl. Polym. Sci. Vol. 24, S. 1701 - 1711 (1979), John Wiley & Sons) Polyesteramide sowie Blends aus Polycaprolacton und verschiedenen aliphatischen Polyamiden wie Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-11, Polyamid-12 und Polyamid-69 durch Schmelzkondensation hergestellt und auf ihre biologische Abbaubarkeit durch Lipasen untersucht. Es wurde gefunden, daß die biologische Abbaubarkeit solcher Polyesteramide stark davon abhängt, ob eine überwiegend statistische Verteilung der Amidsegmente vorliegt oder etwa eine Blockstruktur. Allgemein bewirken Amidsegmente eher eine Verlangsamung des biologischen Abbaus durch Lipasen.

Entscheidend ist allerdings, daß keine längeren Amidblöcke vorliegen, da aus Plant. Cell Physiol., Vol. 7, S. 93 (1966), J. Biochem., Vol. 59 S. 537 (1966) sowie Agric. Biol. Chem., Vol. 39, S. 1219 (1975) bekannt ist, daß die üblichen aliphatischen und aromatischen Polyamide biologisch nicht abbaubar sind, sondern allenfalls deren Oligomere.

Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, vom 21.bis 23.04.94) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester auf der Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebazinsäure. Nachteilig an diesen Copolyestern ist, daß daraus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch, d.h. durch Mikroorganismen, abbaubare Polymere bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymere aus bekannten und preiswerten Monomerbausteinen herstellbar und wasserunlöslich sein. Des weiteren sollte es möglich sein, durch spezifische Modifikationen wie Kettenverlängerung, Einbau von hydrophilen Gruppen und verzweigend wirkenden Gruppen, maßgeschneiderte Produkte für die gewünschten erfindungsgemäßen Anwendungen zu erhalten. Dabei sollte der biologische Abbau durch Mikroorganismen nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, um die Zahl der Anwendungsgebiete nicht einzuschränken.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere und thermoplastischen Formmassen gefunden.

Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper und Klebstoffe sowie biologisch abbaubare Formkörper, Schäume, Blends mit

Stärke und Klebstoffe, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Formmassen, gefunden.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyetheresteramide Q1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 60 bis 180°C.

Die Polyetheresteramide Q1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(a1) von 95 bis 99,9, vorzugsweise von 96 bis 99,8, besonders bevorzugt von 97 bis 99,65 Gew.-% Polyetheresteramid P1,

(a2) von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,35 bis 3 Gew.-% eines Divinylethers C1 und

(a3) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Bevorzugte Polyetheresteramide P1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders bevorzugt von 8000 bis 35000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200, vorzugsweise von 60 bis 180°C.
Die Polyetheresteramide P1 erhält man in der Regel, indem man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95, vorzugsweise von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 70, besonders bevorzugt von 30 bis 60 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

(b21) von 15 bis 99,3, vorzugsweise von 60 bis 99, besonders bevorzugt von 70 bis 97,5 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2-C_6-Alkandiolen und C_5-C_{10}-Cycloalkandiolen,

(b22) von 0,2 bis 85, vorzugsweise von 0,5 bis 40, besonders bevorzugt von 0,5 bis 30 mol-% einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I

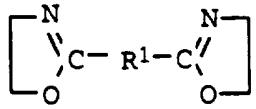
$$HO-[(CH_2)_n-O]_m-H \qquad I$$

in der n für 2, 3 oder 4, vorzugsweise zwei oder drei, besonders bevorzugt zwei, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250, vorzugsweise von zwei bis 100 stehen, oder Mischungen davon,

(b23) von 0,5 bis 80, vorzugsweise von 0,5 bis 50, besonders bevorzugt von 1 bis 30 mol-% eines Amino-C_2-C_{12}-alkanols oder eines Amino-C_5-C_{10}-cycloalkanols, und

(b24) von 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 35, besonders bevorzugt von 0,5 bis 30 mol-% eines Diamino-C_1-C_8-Alkans,

(b25) von 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 30, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 mol-% eines 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel II



II

wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_q$-Alkylengruppe, mit q = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,25:1 wählt, zur Reaktion bringt.

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.

Als Dihydroxyverbindungen (b21) setzt man erfindungsgemäß eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2-C_6-Alkandiolen und C_5-C_{10}-Cycloalkandiolen, ein wie Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, besonders bevorzugt Ethylenglykol und 1,4-Butandiol, sowie Mischungen daraus, ein.

Als Dihydroxyverbindungen (b22) setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF) ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen einsetzen kann, die unterschiedliche n's 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. Das Molekulargewicht (M_n) wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

Als Amino-C_2-C_{12}-alkanol oder Amino-C_5-C_{10}-cyloalkanol (Komponente (b23), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino-C_2-C_6-alkanole wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol sowie Amino-C_5-C_6-cyloalkanole wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

Als Diamino-C_1-C_8-alkan (b24) setzt man bevorzugt Diamino-C_4-C_6-alkane ein wie 1,4-Diminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin, "HMD").

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II (Komponente b25) sind in der Regel erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287-288.

Erfindungsgemäß verwendet man von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,01 bis 4 mol-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente (b1), mindestens eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen.

Die Verbindungen D enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen D haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

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

Beim Einsatz von Verbindungen D, die einen Siedepunkt unterhalb von 200°C aufweisen, kann bei der Herstellung der Polymester P1 ein Anteil vor der Reaktion aus dem Polykondensationsgemisch abdestillieren. Es ist daher bevorzugt, diese Verbindungen in einer frühen Verfahrensstufe wie der Umesterungs- bzw. Veresterungsstufe zuzusetzen, um diese Komplikation zu vermeiden und um die größtmögliche Regelmäßigkeit ihrer Verteilung innerhalb des Polykondensats zu erzielen.

Im Falle höher als 200°C siedender Verbindungen D können diese auch in einer späteren Verfahrensstufe eingesetzt werden.

Durch Zusatz der Verbindung D kann beispielsweise die Schmelzviskosität in gewünschter Weise verändert, die Schlagzähigkeit erhöht und die Kristallinität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Formmassen herabgesetzt werden.

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetheresteramide P1 ist grundsätzlich bekannt (Sorensen und Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 bis 127; Encyl. of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere S. 59 und 60; Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 15 bis 23 (Herstellung von Polyesteramiden); WO 92/13019; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A

28,687 (Herstellung von Polyestern); GB-PS 818,157; GB-PS 1,010,916; GB-PS 1,115,512), so daß sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

So kann man beispielsweise die Umsetzung von Dimethylestern der Komponente (b1) mit der Komponente (b2) bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 230°C in der Schmelze bei Atmosphärendruck vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst die gewünschte Aminohydroxyverbindung (b23) mit der Komponente (b1), bevorzugt Terephthalsäure, Dimethylester der Terephthalsäure, Adipinsäure, Di-C_2-C_6-alkylester der Adipinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, in einem molaren Verhältnis von 2:1 umgesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die gewünschte Diaminverbindung (b24) mit der Komponente (b1), bevorzugt Terephthalsäure, Dimethylester der Terephthalsäure, Adipinsäure, Di-C_2-C_6-alkylester der Adipinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, in einem molaren Verhältnis von mindestens 0,5:1, bevorzugt 0,5:1, umgesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das gewünschte Bisoxazolin (b25) mit der Komponente (b1), bevorzugt Terephthalsäure, Dimethylester der Terephthalsäure, Adipinsäure, Di-C_2-C_4-alkylester der Adipinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, in einem molaren Verhältnis von mindestens 0,5:1, bevorzugt 0,5:1, umgesetzt.

Vorteilhaft wird bei der Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresteramids P1 ein molarer Überschuß der Komponente (b2), bezogen auf die Komponente (b1), verwendet, beispielsweise bis zum 2 1/2fachen, bevorzugt bis zum 1,67fachen.

Üblicherweise erfolgt die Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresteramids P1 unter Zugabe von geeigneten, an sich bekannten Katalysatoren (Encyl.of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2nd Ed., John Wiley&Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere S. 59 bis 60; GB-PS 818,157; GB-PS 1,010,916; GB-PS 1,115,512) beispielsweise Metallverbindungen auf der Basis folgender Elemente wie Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li, und Ca, bevorzugt metallorganische Verbindungen auf der Basis dieser Metalle wie Salze organischer Säuren, Alkoxide, Acetylacetonate und ähnliches, insbesondere bevorzugt auf Basis von Lithium, Zink, Zinn und Titan.

Bei Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride als Komponente (b1) kann deren Veresterung mit Komponente (b2) vor, gleichzeitig oder nach der Umesterung stattfinden. Beispielsweise kann das in der DE-A 23 26 026 beschriebene Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyalkylenterephthalate verwendet werden.

Nach der Umsetzung der Komponenten (b1) und (b2) wird in der Regel unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise aus Stickstoff, bei weiterem Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 180 bis 260°C die Polykondensation bis zum gewünschten Molekulargewicht durchgeführt.

Um unerwünschte Abbau- und/oder Nebenreaktionen zu vermeiden, kann man in dieser Verfahrensstufe gewünschtenfalls auch Stabilisatoren (siehe EP-A 21042 und US-A 4,321,341) zusetzen. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise die in der EP-A 13 461, US 4,328,049 oder in B. Fortunato et al., Polymer Vol. 35, Nr. 18, S. 4006 bis 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd., beschriebene Phosphor-Verbindungen. Diese können zum Teil auch als Deaktivatoren der oben beschriebenen Katalysatoren wirken. Beispielhaft seien genannt: Organophosphite, phosphonige Säure und phosphorige Säure. Als Verbindungen, die nur als Stabilisatoren wirken seien beispielhaft genannt: Trialkylphosphite, Triphenylphosphit, Trialkylphosphate, Triphenylphosphat und Tocopherol (beispielsweise als Uvinul® 2003AO (BASF) erhältlich).

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolymere, beispielsweise im Verpackungsbereich z.B. für Nahrungsmittel, ist es in der Regel wünschenswert, den Gehalt an eingesetztem Katalysator so gering als möglich zu wählen sowie keine toxischen Verbindungen einzusetzen. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen wie Blei, Zinn, Antimon, Cadmium, Chrom etc. sind Titan- und Zinkverbindungen in der Regel nicht toxisch ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 S. (zitiert in EP-A 565,235), siehe auch Römpp Chemie Lexikon Bd. 6, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1992, S. 4626 bis 4633 und 5136 bis 5143). Beispielhaft seien genannt: Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetrabutylorthotitanat und Zink(II)-acetat.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Polyetheresteramid P1 liegt üblicherweise im Bereich von 0,01:100 bis 3:100, vorzugsweise von 0,05:100 bis 2:100, wobei bei hochaktiven Titanverbindungen auch kleinere Mengen eingesetzt werden können wie 0,0001:100.

Der Katalysator kann gleich zu Beginn der Reaktion, unmittelbar kurz vor der Abtrennung des überschüssigen Diols oder gewünschtenfalls auch in mehreren Portionen verteilt während der Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetheresteramide P1 eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch verschiedene Katalysatoren oder auch Gemische davon eingesetzt werden.

Als Divinylether C1 kann man nach bisherigen Beobachtungen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Divinylether einsetzen. Bevorzugt setzt man Divinylether ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Butandiol-Divinylether, 1,6-Hexandiol-Divinylether, 1,4-Cyclohexandimethanol-Divinylether.

Die bevorzugt kationisch katalysierte Umsetzung der Polyetheresteramid P1 mit dem Divinylether C1 erfolgt vorzugsweise in der Schmelze, wobei darauf zu achten ist, daß möglichst keine Nebenreaktionen auftreten, die zu einer Vernetzung oder Gelbildung führen können.

In einer besonderen Ausführungsform führt man die Reaktion üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 230, vorzugsweise von 100 bis 200°C durch, wobei die Zugabe des Divinylethers vorteilhaft in mehreren Portionen oder kontinuierlich erfolgt.

Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung der Polyetheresteramide P1 mit dem Divinylether C1 auch in Gegenwart von gängigen inerten Lösemitteln wie Toluol, Methylethylketon, Tetrahydrofuran ("THF") oder Essigsäureethylester oder deren Mischungen durchführen, wobei man die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von 80 bis 200, vorzugsweise von 90 bis 150°C wählt.

Die Umsetzung mit dem Divinylether C1 kann diskontinuierlich oder kontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Reaktionsextrudern oder über Mischköpfe durchgeführt werden.

Man kann bei der Umsetzung der Polyetheresteramide P1 mit den Divinylethern C1 auch gängige Katalysatoren einsetzen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind (beispielsweise die in der EP-A 534,295 beschriebenen) oder die bei der Herstellung der Polyetheresteramide P1 und Q2 einsetzbar sind bzw. eingesetzt wurden und, falls man bei der Herstellung der Polyetheresteramide Q1 so verfährt, daß man die Polyetheresteramide P1 nicht isoliert, nun weiterbenutzt werden können. Beispielhaft seien genannt: organische Carbonsäuren wie Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure, wobei bevorzugt darauf zu achten ist, daß möglichst keine toxischen Verbindungen eingesetzt werden.

Obwohl das theoretische Optimum für die Reaktion von P1 mit Divinylethern C1 bei einem Molverhältnis der Vinylether-Funktion zu P1-Endgruppe (bevorzugt sind Polyetheresteramide P1 mit überwiegend Hydroxy-Endgruppen) von 1:1 liegt, kann die Umsetzung ohne technische Probleme auch bei Molverhältnissen von 1:3 bis 1,5:1 durchgeführt werden. Bei Molverhältnissen von >1:1 kann gewünschtenfalls während der Umsetzung oder auch nach der Umsetzung die Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, ausgewählt aus den Komponenten (b2), bevorzugt ein C_2-C_6-Diol, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255, vorzugsweise von 60 bis 255°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T1 erhält man erfindungsgemäß, indem man ein Polyetheresteramid Q2 mit

(d1) 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Polyetheresteramid Q2, Divinylether C1 sowie mit

(d2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetheresteramid Q2 über Polyetheresteramid P1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

Auf diese Weise wird üblicherweise eine Kettenverlängerung erreicht, wobei die erhaltenen Polymerketten vorzugsweise eine Blockstruktur aufweisen.

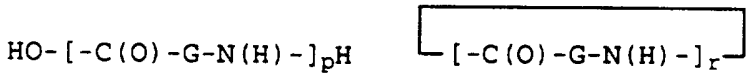
Bevorzugte biologisch abbaubare Polyetheresteramide Q2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 50000, besonders bevorzugt von 8000 bis 40000, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255, vorzugsweise von 60 bis 255°C.

Die Polyetheresteramide Q2 erhält man im allgemeinen, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(c1) Polyetheresteramid P1,

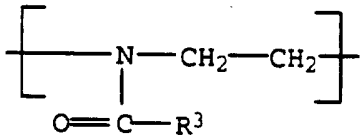
(c2) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (c1), Aminocarbonsäure B1,

wobei die Aminocarbonsäure B1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden mit einem Molekulargewicht von höchstens 18 000 g/mol, bevorzugt höchstens 15 000 g/mol und Verbindungen, die definiert sind durch die Formeln IIa oder IIb



IIa IIb

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis 1000 und r 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(CH_2)_n-$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1, 5 oder 12, bedeutet, $-C(R)^2H-$ und $-C(R^2)HCH_2$, wobei R^2 für Methyl oder Ethyl steht, sowie Polyoxazoline der allgemeinen Formel III



III

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

und

(c3) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Von den natürlichen Aminosäuren setzt man bevorzugt die folgenden ein: Glycin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Tryptophan, Phenylalanin sowie daraus zugäng-

liche Oligo- und Polymere wie Polyasparaginsäureimide und Polyglutaminsäureimide, besonders bevorzugt Glycin.

Als Polyamide setzt man solche ein, die erhältlich sind durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen wie Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Nonamethylendiamin und Decamethylendiamin.

Bevorzugte Polyamide sind Polyamid-46, Polyamid-66 und Polyamid-610. Die Herstellung dieser Polyamide nimmt man im allgemeinen nach üblichen Methoden vor. Es versteht sich von selbst, daß diese Polyamide die üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten können sowie daß diese Polyamide mit entsprechenden Reglern hergestellt werden können.

Die Herstellung der Polyoxazoline III erfolgt in der Regel nach dem in der DE-A 1,206,585 beschriebenen Verfahren.

Als Verbindungen, die definiert sind durch die Formeln IIa oder IIb, sind besonders bevorzugt zu nennen: 6-Aminohexansäure, Caprolactam, Laurinlactam sowie deren Oligomere und Polymere mit einem Molekulargewicht von nicht größer als 18000 g/mol.

Die Umsetzung der Polyetherester P1 mit der Aminocarbonsäure B1 gewünschtenfalls in Gegenwart der Verbindung D erfolgt vorzugsweise in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 260°C unter Inertgasatmosphäre, gewünschtenfalls auch unter vermindertem Druck. Man kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, beispielsweise in Rührkesseln oder (Reaktions-)Extrudern, arbeiten.

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls durch Zugabe an sich bekannter Umesterungskatalysatoren (siehe die weiter oben bei der Herstellung der Polyetheresteramide P1 beschriebenen) beschleunigt werden.

Bei Verwendung von Komponenten B1 mit höheren Molekulargewichten, beispielsweise mit einem p von größer als 10 (zehn), können durch Umsetzung mit den Polyetheresteramiden P1 in Rührkesseln oder Extrudern, die gewünschten Blockstrukturen durch die Wahl der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Zusatz von Umesterungskatalysatoren wie den oben genannten erhalten werden. So ist aus J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986 sowie aus Makromol. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970 bekannt, daß bei der Umsetzung in der Schmelze aus

einem Blend durch Umesterungsreaktionen zunächst Blockcopolymere und dann statistische Copolymere erhalten werden können.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel analog zur Herstellung der Polyetheresteramide Q1.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25 °C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255, vorzugsweise von 60 bis 255°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T2 erhält man erfindungsgemäß durch Umsetzung des Polyetheresteramids Q1 mit

(e1) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyetheresteramid Q1, der Aminocarbonsäure B1 sowie mit

(e2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetheresteramid Q1 über das Polyetheresteramid P1, Verbindung D,

wobei man zweckmäßig analog zur Umsetzung von Polyetheresteramid P1 mit Aminocarbonsäure B1 zu Polyetheresteramid Q2 verfährt.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T3 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 1000 bis 40000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255, vorzugsweise von 60 bis 255°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T3 erhält man erfindungsgemäß, indem man (f1) Polyetheresteramid P2, oder (f2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramid P1 und 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Polyetheresteramid P1, Aminocarbonsäure B1, oder (f3) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramiden P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit

0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetheresteramide, Divinylether C1 sowie mit 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetheresteramide (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt, wobei man die Umsetzungen zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetheresteramide Q1 aus den Polyetheresteramiden P1 und den Divinylethern C1 vornimmt.

Bevorzugte biologisch abbaubare Polyetheresteramide P2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders vorzugsweise von 10000 bis 40000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255, vorzugsweise von 60 bis 255°C aufweisen.

Die biologisch abbaubaren Polyetherester P2 erhält man in der Regel, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

(g1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95,bevorzugt von 25 bis 80, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80,bevorzugt von 20 bis 75, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5,bevorzugt von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

(g2) Mischung (b2),

wobei man das Molverhältnis von (g1) zu (g2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,25:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,25:1 wählt,

(g3) von 0,01 bis 40, vorzugsweise von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Komponente (g1), einer Aminocarbonsäure B1, und

(g4) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt von 0,01 bis 3,5 mol-%, bezogen auf Komponente (g1), Verbindung D.

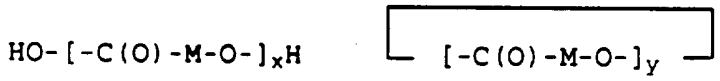
Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetheresteramide P2 erfolgt zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetheresteramide P1, wobei die Zugabe der Aminocarbonsäure B1 sowohl zu Anfang der Umsetzung als auch nach der Veresterungs- bzw. Umesterungsstufe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Polyetheresteramide P2 ein, deren wiederkehrende Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.

Die biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 erhält man erfindungsgemäß, indem man in an sich bekannter Weise, bevorzugt unter Zusatz üblicher Additive wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen etc. (siehe J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515,203; Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, S. 24 bis 28)

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure H1 der allgemeinen Formel Va oder Vb



Va Vb

in der x eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis 1000 und y 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und M für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(CH_2)_z-$, wobei z eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 und 5, bedeutet,

$-C(R^2)H-$ und $-C(R^2)HCH_2$, wobei R^2 für Methyl oder Ethyl steht, mischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydroxycarbonsäure H1 ein: Glycolsäure, 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 Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich).

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man hochmolekulare Hydroxycarbonsäuren H1 wie Polycaprolacton oder Polylactid oder Polyglykolid mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise von 10000 bis 100000 g/mol ein.

Aus WO 92/0441 und EP-A 515,203 ist es bekannt, daß hochmolekulares Polylactid ohne Zusätze von Weichmachern für die meisten Anwendungen zu spröde ist. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Blend ausgehend von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 und 99,5 bis 80, vorzugsweise von 99,5 bis 90 Gew.-% Polylactid herstellen, das eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, gegenüber reinem Polylactid aufweist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Blend, erhältlich durch Mischen von 99,5 bis 40, vorzugsweise von 99,5 bis 60 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 und von 0,5 bis 60, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.-% einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure H1, besonders bevorzugt Polylactid, Polyglycolid, 3-Polyhydroxybuttersäure und Polycaprolacton. Solche Blends können vollständig biologisch abgebaut werden und weisen nach den bisherigen Beobachtungen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.

Nach bisherigen Beobachtungen erhält man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen T4 bevorzugt dadurch, daß man kurze Mischzeiten einhält, beispielsweise bei einer Durchführung des Mischens in einem Extruder. Durch Wahl der Mischparameter, insbesondere der Mischzeit und gewünschtenfalls der Verwendung von Deaktivatoren, sind auch Formmassen zugänglich, die überwiegend Blendstrukturen aufweisen, d.h., daß der Mischvorgang so gesteu-

ert werden kann, daß zumindest teilweise auch Umesterungsreaktionen stattfinden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Mol-% der Adipinsäure, oder ihrer esterbildende Derivate oder deren Mischungen, durch mindestens eine andere aliphatische C_4-C_{10}- oder cycloaliphatische C_5-C_{10}-Dicarbonsäure oder Dimerfettsäure wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure oder ein Esterderivat wie deren Di-C_1-C_6-alkylester oder deren Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid, oder deren Mischungen, ersetzen, bevorzugt Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimerfettsäure und Di-C_1-C_6-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl- Di-n-hexylester davon, insbesondere Dimethylbernsteinsäure.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft den Einsatz als Komponente (b1) die in der EP-A 7445 beschriebene Mischung aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure sowie deren C_1-C_6-Alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl- Di-n-hexyl-ester, insbesondere deren Dimethylester.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40 Mol-% der Terephthalsäure oder ihrer esterbildende Derivate, oder deren Mischungen durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure wie Isophthalsäure, Phthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, oder ein Esterderivat wie einen Di-C_1-C_6-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-Di-n-hexyl-ester, insbesondere einen Dimethylester, oder deren Mischungen, ersetzen.

Allgemein sei angemerkt, daß man die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Polymere wie üblich aufarbeiten kann, indem man die Polymere isoliert, oder, insbesondere, wenn man die Polyetheresteramide P1, P2, Q2 und Q1 weiter umsetzen möchte, indem man die Polymere nicht isoliert, sondern gleich weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polymere kann man durch Walzen, Streichen, Spritzen oder Gießen auf Beschichtungsunterlagen aufbringen. Bevorzugte Beschichtungsunterlagen sind solche, die kompostierbar sind oder verrotten wie Formkörper aus Papier, Cellulose oder Stärke.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden, die kompostierbar sind. Als Formkörper seien beispielhaft genannt: Wegwerfgegenstände wie Geschirr, Besteck, Müllsäcke, Folien für die Landwirtschaft zur Ernteverfrühung, Verpackungsfolien und Gefäße für die Anzucht von Pflanzen.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Polymere in an sich bekannter Weise zu Fäden verspinnen. Die Fäden kann man gewünschtenfalls nach üblichen Methoden verstrecken, streckzwirnen, streckspulen, streckschären, streckschlichten und strecktexturieren. Die Verstreckung zu sogenanntem Glattgarn kann dabei in ein und demselben Arbeitsgang (fully drawn yarn oder fully oriented yarn), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Streckschären, Streckschlichten und die Strecktexturierung führt man im allgemeinen in einem vom Spinnen getrennten Arbeitsgang durch. Die Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern weiterverarbeiten. Aus den Fasern sind dann Flächengebilde durch Weben, Wirken oder Stricken zugänglich.

Die oben beschriebenen Formkörper, Beschichtungsmittel und Fäden etc. können gewünschtenfalls auch Füllstoffe enthalten, die man während des Polymerisationsvorganges in irgendeiner Stufe oder nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der erfindungsgemäßen Polymere einarbeiten kann.

Bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere kann von 0 bis 80 Gew.-% Füllstoffe zusetzen. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Ruß, Stärke, Ligninpulver, Cellulosefasern, Naturfasern wie Sisal und Hanf, Eisenoxide, Tonmineralien, Erze, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe können zum Teil auch Stabilisatoren wie Tocopherol (Vitamin E), organische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydrochinone, Diarylamine, Thioether, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel wie Talkum sowie Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metallsalzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- und Zinkstearat, und Montanwachsen enthalten. Solche Stabilisatoren etc. sind in Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Farbstoffen beliebig eingefärbt werden. Die Farbstoffe können im weitesten Sinne auch als Füllstoff angesehen werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polymere betrifft die Verwendung als kompostierbare Folie oder einer kompostierbaren Beschichtung als Außenlage von Windeln. Die Außenlage der Windeln verhindert wirksam den Durchtritt von Flüssigkeiten, die im Innern der Windel vom Fluff und Superabsorbern, bevorzugt von bioabbaubaren Superabsorbern, beispielsweise auf Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert werden. Als Innenlage der Windel kann man ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwenden. Die Außenlage der beschriebenen Windeln ist biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte Windel verrottet, während mit einer Außenlage aus beispielsweise Polyethylen versehene Windeln nicht ohne vorherige Zerkleinerung oder aufwendige Abtrennung der Polyethylenfolie kompostiert werden können.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Klebstoffen in an sich bekannter Weise (siehe beispielsweise Encycl. of Polym. Sc. and Eng. Vol.1, "Adhesive Compositions", S. 547 bis 577). Analog zur Lehre der EP-A 21042 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch mit geeigneten klebrigmachenden thermoplastischen Harzen, bevorzugt Naturharzen, nach dort beschriebenen Methoden verarbeiten. Analog zur Lehre der DE-A 4,234,305 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch zu lösungsmittelfreien Klebstoffsystemen wie Hot-melt-Folien weiterverarbeiten.

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Herstellung vollständig abbaubarer Blends mit Stärkemischungen (bevorzugt mit thermoplastischer Stärke wie in der WO 90/05161 beschrieben) analog zu dem in der DE-A 42 37 535 beschriebenen Verfahren. Die erfindungsgemäßen Polymere und thermoplastischen Formmassen lassen sich nach bisherigen Beobachtungen auf Grund ihrer hydrophoben Natur, ihren mechanischen Eigenschaften, ihrer vollständigen Bioabbaubarkeit, ihrer guten Verträglichkeit mit thermoplastischer Stärke und nicht zuletzt wegen ihrer günstigen Rohstoffbasis vorteilhaft als synthetische Blendkomponente einsetzen.

Weitere Anwendungsgebiete betreffen beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in landwirtschaftlichem Mulch, Verpackungsmaterial für Saatgut und Nährstoffe, Substrat in Klebefolien, Babyhöschen, Taschen, Bettücher, Flaschen, Kartons, Staubbeutel, Etiketten, Kissenbezüge, Schutzkleidung, Hygieneartikel, Taschentücher, Spielzeug und Wischer.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Schäumen, wobei man im allgemeinen nach an sich bekannten Methoden vorgeht (siehe EP-A 372,846; Handbook of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, München, 1991, S. 375 bis 408). Üblicherweise wird dabei das erfindungsgemäße Polymere bzw. Formmasse zunächst aufgeschmolzen, gewünschtenfalls unter Zugabe von bis zu 5 Gew.-% Verbindung D, bevorzugt Pyromellitsäuredianhydrid und Trimellitsäureanhydrid, dann mit einem Treibmittel versetzt und die so erhaltene Mischung durch Extrusion vermindertem Druck ausgesetzt, wobei die Schäumung entsteht.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber bekannten bioabbaubaren Polymere liegen in einer günstigen Rohstoffbasis mit gut verfügbaren Ausgangsstoffen wie Adipinsäure, Terephthalsäure und gängigen Diolen, in interessanten mechanischen Eigenschaften durch Kombination von "harten" (durch die aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure) und "weichen" (durch die aliphatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure) Segmenten in der Polymerkette und der Variation der Anwendungen durch einfache Modifizierungen, in einem guten Abbauverhalten durch Mikroorganismen, besonders im Kompost und im Boden, und in einer gewissen Resistenz gegenüber Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei Raumtemperatur, was für viele Anwendungsbereiche besonders vorteilhaft ist. Durch den statistischen Einbau der aromatischen Dicarbonsäuren der Komponenten (b1) in verschiedenen Polymeren wird der biologische Angriff ermöglicht und damit die gewünschte biologische Abbaubarkeit erreicht.

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Polymere ist, daß durch maßgeschneiderte Rezepturen sowohl biologisches Abbauverhalten und mechanische Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden können.

Des weiteren können je nach Herstellverfahren vorteilhaft Polymere mit überwiegend statistisch verteilten Monomerbausteinen, Polymere mit überwiegend Blockstrukturen sowie Polymere mit überwiegend Blendstruktur oder Blends erhalten werden.

Beispiele

Abkürzungen

TTB: Titantetrabutylat
DMT: Dimethylterephthalat

Herstellung eines Polyetheresteramides $Q1_a$

Vorprodukt 1

4,672 kg 1,4-Butandiol, 7000 kg Adipinsäure und 50 g Zinn-dioctoat wurden unter Inertgas (Stickstoff) auf 230 bis 240°C aufgeheizt. Nachdem die Hauptmenge des bei der Umsetzung gebildeten Wassers abdestilliert war, wurden 10 g TTB zugesetzt. Wenn die Säurezahl SZ unter 1 war, wurde unter reduziertem Druck der Überschuß an Butandiol abdestilliert bis eine OH-Zahl von ca. 56 erreicht war.

Vorprodukt 2

58,5 g DMT wurden mit 36,5 g Ethanolamin unter Stickstoffatmosphäre bei langsamem Rühren auf 180°C erhitzt. Nach 30 min wurden unter Stickstoffatmosphäre noch 360 g des Vorproduktes 1, 175 g DMT, 0,65 g Pyromellitsäuredianhydrid, 300 g 1,4-Butandiol, 63,5 g Diethylenglykol und 1 g TTB zugesetzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol und Wasser abdestilliert. Innerhalb von 3 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und nach 2 h wurden 0,4 g 50%ige wäßrige phosphorige Säure zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 240°C noch 45 min unter 2 mbar gehalten, wobei das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestillierte. Es wurde ein elastisches, leicht bräunlich gefärbtes Produkt erhalten.

OH-Zahl: 16 mg KOH/g
SZ-Zahl: unter 1 mg KOH/g
prim.Amin: unter 0,1 g/100 g

Aus DSC-Messungen wurden für das Vorprodukt 2 zwei Schmelzpunkte bei 63°C und 82°C sowie eine Glasübergangstemperatur von -36°C ermittelt.

$Q1_a$

200 g des Vorproduktes 2 wurden auf 170°C abgekühlt und 4,2 g 1,4-Butandioldivinylether in 4 Portionen innerhalb von 45 min zugegeben, was zu einer deutlichen Erhöhung der Schmelzviskosität führte. Dies läßt auf den Molekulargewichtsaufbau schließen.

OH-Zahl: 4 mg KOH/g
SZ-Zahl: unter 1 mg KOH/g

Herstellung eines biologisch abbaubaren Polymeren $T1_a$

384 g 1,4-Butandiol, 6,1 g Ethanolamin, 316 g DMT und 1 g TTB wurden unter Stickstoffatmosphäre bei langsamem Rühren bis auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Nach Zugabe vom 101,6 g Adipinsäure und 278 g eines Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 600 g/mol wurde unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 h unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und das bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser abdestilliert. Dann wurden 62,5 g eines nicht extrahierten, monomerenhaltigen Polyamids mit einer Viskositätszahl von 68 und ca. 10,5 Gew.-% Restextrakt (z.B. Ultramid®B15 der Firma BASF) unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Nach 2 h wurden 0,4 g 50%ige wäßrige phosphorige Säure zugegeben, der Druck stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 230°C noch 45 min unter 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser und das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestillierte.

OH: 19 mg KOH/g
SZ: unter 1 mg KOH/g

Aus DSC-Messungen wurden zwei Schmelzpunkte bei 124 und 216°C und eine Glasübergangstemperatur bei -44°C ermittelt.

200 g dieses Produktes wurden auf 170°C abgekühlt und 4,95 g 1,4-Butandioldivinylether in 4 Portionen innerhalb von 45 min zugegeben. Der Molekulargewichtsaufbau konnte anhand der deutlichen Erhöhung der Schmelzviskosität festgestellt werden.

OH-Zahl: 6 mg KOH/g
SZ-Zahl: unter 1 mg KOH/g

Enzym-Test mit Rhizopus arrizus: $_{\Delta}$DOC: 82 mg/l / $_{\Delta}$DOC (PCL): 2455.

Meßmethoden

Enzym-Test

Die Polymere wurden in einer Mühle mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt und fein gemahlen (je größer die Oberfläche des Mahlguts, desto schneller der enzymatische Abbau). Zur eigentlichen Durchführung des Enzym-Tests wurden 30 mg fein gemahlenes Polymerpulver und 2 ml einer 20 mmol wäßrigen K_2HPO_4/ KH_2PO_4-Pufferlösung (PH-Wert: 7,0) in ein Eppendorfreagenzgefäß (2 ml) gegeben und 3 h bei 37°C auf einem Schwenker equilibriert Anschließend wurden 100 units Lipase aus entweder Rhizopus arrhizus, Rhizopus delemar oder Pseudomonas pl. zugesetzt und 16 h bei 37°C unter Rühren (250 rpm) auf dem Schwenker inkubiert. Danach wurde die Reaktionsmischung durch eine Millipore®-Membran (0,45 µm) filtriert und der DOC (dissolved organic carbon) des Filtrats gemessen. Analog dazu wurden je eine DOC-Messung nur mit Puffer und Enzym (als Enzymkontrolle) und eine nur mit Puffer und Probe (als Blindwert) durchgeführt.

Die ermittelten ΔDOC(Dissolved Organic Carbon)-Werte (DOC(Probe + Enzym)-DOC(Enzymkontrolle)-DOC(Blindwert)) können als Maß für die enzymatische Abbaubarkeit der Proben angesehen werden. Sie sind jeweils im Vergleich zu einer Messung mit Pulver von Polycaprolacton® Tone P 787 (Union Carbide) dargestellt. Bei der Bewertung ist darauf zu achten, daß es sich nicht um absolut quantifizierbare Daten handelt. Auf den Zusammenhang zwischen Oberfläche des Mahlguts und Schnelligkeit des enzymatischen Abbaus wurde weiter oben bereits hingewiesen. Des weiteren können auch die Enzymaktivitäten schwanken.

Die Bestimmungen der Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) und Säure-Zahl (SZ) erfolgten nach folgenden Methoden:

(a) Bestimmung der scheinbaren Hydroxyl-Zahl
Zu ca. 1 bis 2 g exakt einqewogener Prüfsubßtanz wurden 10 ml Toluol und 9,8 ml Acetylierungsreagenz (s.u.) gegeben und 1 h bei 95°C unter Rühren erhitzt. Danach wurden 5 ml dest. Wasser zugeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml Tetrahydrofuran (THF) zugesetzt und mit ethanolischer KOH-Maßlösung gegen Wendepunkt potentiographisch titriert.

Der Versuch wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blindprobe).

Die scheinbare OH-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel ermittelt:

scheinb. OH-Zahl c·t·56,1·(V2-V1)/m (in mg KOH/g)
wobei c = Stoffmengenkonzentration der ethanol. KOH-Maßlösung in mol/l,
t = Titer der ethanol. KOH-Maßlösung
m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz
V1 = Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml
V2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prüfsubstanz in ml

bedeuten.

Verwendete Reagenzien:
ethanol. KOH-Maßlösung, c = 0,5 mol/l, Titer 0,9933 (Merck, Art.Nr. 1.09114)
Essigsäureanhydrid p.A. (Merck, Art.Nr. 42)
Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.-Nr 33638)
Essigsäure p.A. (Merck, Art.Nr. 1.00063)
Acetylierungsreagenz: 810 ml Pyridin, 100 ml Essigsäureanhydrid und 9 ml Essigsäure
Wasser, deionisiert
THF und Toluol

(b) Bestimmung der Säurezahl (SZ)
Ca. 1 bis 1,5 g Prüfsubstanz wurden exakt eingewogen und mit 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin versetzt und anschließend auf 95°C erhitzt. Nach dem Lösen wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 5 ml Wasser und 50 ml THF zugegeben und mit 0,1 N ethanol. KOHMaßlösung titriert.

Die Bestimmung wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blindprobe)

Die Säure-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel ermittelt:

SZ = c·t·56,1·(V1-V2)/m (in mg KOH/g)
wobei c = Stoffmengenkonzentration der ethanol. KOH-Maßlösung in mol/l,
t = Titer der ethanol. KOH-Maßlösung
m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz
V1 = Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml
V2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prüfsubstanz in ml
bedeuten.

Verwendete Reagenzien:

ethanol. KOH-Maßlösung, c = 0,1 mol/l, Titer = 0,9913 (Merck, Art.Nr. 9115)
Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.Nr. 33638)
Wasser, deionisiert
THF und Toluol

(c) Bestimmung der OH-Zahl

Die OH-Zahl ergibt sich aus der Summe der scheinbaren OH-Zahl und der SZ:

OH-Zahl = scheinb. OH-Zahl + SZ

Die Viskositätszahl (VZ) wurde in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer bei einer Temperatur von 25°C gemessen.

Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC-Gerät 912+Thermal Analyzer 990 der Fa. DuPont durchgeführt. Die Temperatur- und Enthalpiekalibrierung erfolgte in üblicher Weise. Die Probeneinwaage betrug typischerweise 13 mg. Heiz- und Kühlraten betrugen 20 K/min. Die Proben wurden unter folgenden Bedingungen vermessen: 1. Aufheizender Lauf an Proben im Anlieferungszustand, 2. Schnelles Abkühlen aus der Schmelze, 3. Aufheizender Lauf an aus der Schmelze abgekühlten Proben (Proben aus 2). Die jeweils zweiten DSC-Läufe dienten dazu, nach Einprägen einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte, einen Vergleich zwischen den verschiedenen Proben zu ermöglichen.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Polyetheresteramide Q1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetheresteramid P1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

(b21) von 15 bis 99,3 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2-C_6-Alkandiolen und C_5-C_{10}-Cycloalkandiolen,

(b22) von 0,2 bis 85 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I

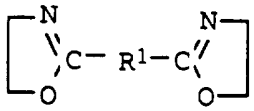
$$HO-[(CH_2)_n-O]_m-H \qquad I$$

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

(b23) von 0,5 bis 80 mol-% eines Amino-C_2-C_{12}-alkanols oder eines Amino-C_5-C_{10}-cycloalkanols, und

(b24) von 0 bis 50 mol-% eines Diamino-C_1-C_8-Alkans,

(b25) von 0 bis 50 mol-% eines 2,2'-Bisoxazolins der allgemeinen Formel II



II

wobei R^1 eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_q$-Alkylengruppe, mit q = 2, 3 oder 4, oder eine Phenylengruppe bedeutet, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Divinylethers C1 und

(a3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

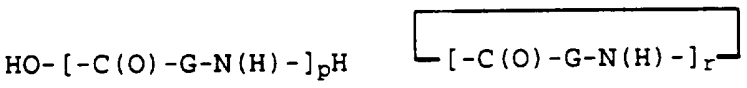
2. Biologisch abbaubare Polymere T1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresteramids Q2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelz-

punkt im Bereich von 50 bis 255°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus

(c1) Polyetheresteramid P1,

(c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Aminocarbonsäure B1

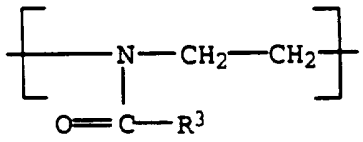
wobei die Aminocarbonsäure B1 ausgewählt ist, aus der Gruppe, bestehend aus den natürlichen Aminosäuren, Polyamiden mit einem Molekulargewicht von höchstens 18000 g/mol, erhältlich durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit 4 bis 6 C-Atomen und einem Diamin mit 4 bis 10 C-Atomen und Verbindungen, die definiert sind durch die Formeln IIIa und IIIb



IIIa IIIb

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, $-(CH_2)_n-$, wobei n 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,

sowie Polyoxazoline mit der wiederkehrenden Einheit IV



IV

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

und

(c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D,

mit (d1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyetheresteramid Q2, Divinylether C1 sowie

mit (d2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetheresteramid Q2 über Polyetheresteramid P1, Verbindung D.

3. Biologisch abbaubare Polymere T2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresteramids Q1 mit

(e1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetheresteramid Q1, Aminocarbonsäure B1 sowie mit

(e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von Polyetheresteramid Q1 über Polyetheresteramid P1, Verbindung D.

4. Biologisch abbaubare Polymere T3 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 8000 bis 80000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255°C, erhältlich durch Umsetzung von

(f1) Polyetheresteramid P2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol) (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 255°C,

erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(g1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

(g2) Mischung (b2),

wobei man das Molverhältnis von (g1) zu (g2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

(g3) von 0,01 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Komponente (g1), Aminocarbonsäure B1, und

(g4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (g1), Verbindung D,

oder

(f2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramid P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetheresteramid P1, Aminocarbonsäure B1,

oder

(f3) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramiden P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

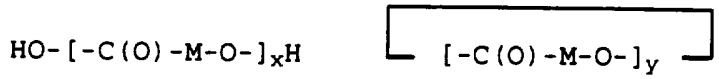
mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetheresteramide, Divinylether C1 sowie

mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetheresteramide (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D.

5. Biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen T4, erhältlich durch Mischen in an sich bekannter Weise von

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure H1 der allgemeinen Formel Va oder Vb



Va Vb

in der x eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und y eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und M für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(CH_2)_z-$, wobei z eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-C(R^2)H-$ und $-C(R^2)HCH_2$, wobei R^2 für Methyl oder Ethyl steht.

6. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetheresteramide Q1 gemäß Anspruch 1 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus

(a1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetheresteramid P1,

(a2) von 0,1 bis 5 Gew.-% Divinylether C1 und

(a3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D

zur Reaktion bringt.

7. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T1 gemäß Anspruch 2 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetheresteramid Q2 mit

(d1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyetheresteramid Q2, Divinylether C1 sowie mit

(d2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1 sowie Polyetheresteramid Q2, Verbindung D zur Reaktion bringt.

8. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T2 gemäß Anspruch 3 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetheresteramid Q1 mit

(e1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetheresteramid Q1, Aminocarbonsäure B1 sowie mit

(e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1) aus der Herstellung von P1 sowie des Polyetheresteramids Q1, Verbindung D,

zur Reaktion bringt.

9. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T3 gemäß Anspruch 4 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man

(f1) Polyetheresteramid P2, oder

(f2) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramid P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetheresteramid P1, Aminocarbonsäure B1, oder

(f3) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetheresteramiden P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetheresteramide, Divinylether C1 sowie

mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (b1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetheresteramide (f1) bis (f3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt.

10. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 gemäß Anspruch 5 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man

99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetheresteramid Q1 mit
0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure H1 mischt.

11. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von kompostierbaren Formkörpern.

12. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von Klebstoffen.

13. Kompostierbare Formkörper, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 11.

14. Klebstoffe, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 12.

15. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Blends, enthaltend im wesentlichen die erfindungsgemäßen Polymere und Stärke.

16. Biologisch abbaubare Blends, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 15.

17. Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Blends gemäß Anspruch 15 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke mit den erfindungsgemäßen Polymeren mischt.

18. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 5 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 6 bis 10 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Schäumen.

19. Biologisch abbaubare Schäume, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 96/00064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0281461	07-09-88	FR-A-	2611727	09-09-88
		CA-A-	1311079	01-12-92
		DE-A-	3880352	27-05-93
		DE-T-	3880352	30-09-93
		ES-T-	2054838	16-08-94
		JP-A-	63227626	21-09-88
		US-A-	4839441	13-06-89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 96/00064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/44 C08G69/48 C08G69/40 A61L15/26 A61L15/62
C09J177/12

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)
IPC 6 C08G A61L C09J

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 281 461 (ATOCHEM ELF SA) 7 September 1988 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003 no. 142 (C-065) ,24 November 1979 & JP,A,54 120727 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 19 September 1979, see abstract -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 April 1996	24.06.96
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 Leroy, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00064

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G69/44 C08G69/48 C08G69/40 A61L15/26 A61L15/62 C09J177/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G A61L C09J

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 281 461 (ATOCHEM ELF SA) 7.September 1988 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003 no. 142 (C-065) ,24.November 1979 & JP,A,54 120727 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 19.September 1979, siehe Zusammenfassung -----	

☐ 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

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15.April 1996	24.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00064

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0281461	07-09-88	FR-A-	2611727	09-09-88
		CA-A-	1311079	01-12-92
		DE-A-	3880352	27-05-93
		DE-T-	3880352	30-09-93
		ES-T-	2054838	16-08-94
		JP-A-	63227626	21-09-88
		US-A-	4839441	13-06-89