



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 691 33 554 T2** 2007.10.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 950 678 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **691 33 554.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 111 055.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **26.11.1991**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/16** (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 3/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

620225 **30.11.1990** **US**

736262 **23.07.1991** **US**

797512 **21.11.1991** **US**

(73) Patentinhaber:

Novamont S.p.A., Novara, IT

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

(72) Erfinder:

Buchanan, Charles Michael, Kingsport, TN 37660, US; Gardner, Robert Marshall, Gray, TN 37615, US; Wood, Matthew Davie, Kingsport, TN 37663, US; White, Alan Wayne, Kingsport, TN 37664, US; Gedon, Steven Carl c/o Eastman Chemical Com, Kingsport, Tennessee 37660, US; Barlow, Fred Dewey Jr., Kingsport, TN 37664, US; Deaton, Betty J., Rochester, NY 14650-2201, US

(54) Bezeichnung: **Aliphatisch-aromatische Copolyester**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Anmeldung ist eine Teilanmeldung von EP-A-0 559 785 (92 901 494.2).

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft statistische aliphatisch-aromatische Copolyester, die als geformte oder extrudierte Kunststoffgegenstände oder -filme verwendbar sind, außerdem können verschiedene Additive den statistischen aliphatisch-aromatischen Copolyestern zugefügt werden, um deren Eigenschaften wie die Wasserdampf-Durchgangsmengen oder die Bioabbaubarkeit zu verbessern.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Es ist gut bekannt, dass Celluloseester als kommerzielle Kunststoffe und Fasern wichtig sind. Im Allgemeinen werden Celluloseester in Kunststoffanwendungen verwendet, wo harte, aber klare Kunststoffe benötigt werden. Beispielsweise werden Celluloseester in Werkzeuggriffen, Brillengestellen, Spielzeugen, Zahnbürstengriffen und dgl. verwendet. Alle diese Anwendungen machen eine Kombination hoher Schmelz- und Glasübergangstemperaturen sowie einen hohen Modul und eine gute Zugspannungsfestigkeit erforderlich. Formulierungen auf Basis von Celluloseestern, die Kunststofffilme mit niedrigem Modul, aber guter Zugspannungsfestigkeit unter Beibehaltung hinreichender Schmelz- und Glasübergangstemperaturen (T_g) ergeben, um deren Verarbeitung in der Wärme zu ermöglichen, sind ganz allgemein unbekannt. Formulierungen auf Basis von Celluloseestern, die eine Extrusion von Fasern in der Wärme ermöglichen, sind ebenfalls im Allgemeinen unbekannt.

[0004] Wegen der hohen Schmelztemperaturen und der niedrigen Schmelzestabilität vieler Celluloseester werden Weichmacher wie Dioctyladipat oder Triphenylphosphat oft den Celluloseestern zugefügt, um die Schmelztemperaturen während der Verarbeitung des Polymer in der Schmelze zu erniedrigen. Obwohl diese technische Vorgehensweise wirkungsvoll ist, verursacht die Zugabe eines monomeren Weichmachers oft Zweitprobleme, die mit flüchtigen oder extrahierbaren Weichmachern zusammenhängen, wie ein Tröpfeln von Farbstoff während einer Schmelzextrusion oder langfristige Dimensionsstabilität (Kriechen) in einem aus Celluloseester hergestellten Gegenstand.

[0005] Das grundlegendste Erfordernis für eine Polymer-Polymer-Mischbarkeit beruht darauf, dass die freie Mischenergie negativ ist ($\Delta G < 0$). Obwohl es auf der Oberfläche erscheinen würde, dass die Polymer-Polymer-Mischbarkeit üblich und gewöhnlich wäre, gibt es in Wirklichkeit nur wenige bekannte mischbare binäre Mischungen und noch weniger bekannte mischbare ternäre Mischsysteme (G.R. Brannock; D.R. Paul, *Macromolecules* 23, 5240–5250 (1990)). Das Auffinden mischbarer binärer oder ternärer Mischungen ist sehr ungewöhnlich.

[0006] Die klassischen experimentellen Verfahrenstechniken zur Bestimmung der Mischbarkeit einer Polymermischung beinhalten die Bestimmung der optischen Klarheit eines aus der Mischung hergestellten Films, die Messung der entsprechenden mechanischen Eigenschaften sowie die Messung der Glasübergangstemperatur mit einer geeigneten Wärme-Analysentechnik wie der dynamischen mechanischen Thermoanalyse (DMTA) oder der Differenzialrasterkalometrie (DSC). Ist eine Mischung mischbar, sind die aus der Mischung hergestellten Filme im Allgemeinen klar. Desgleichen liegen die mechanischen Eigenschaften einer Mischung, wie die Zugspannungsfestigkeit oder der Tangens-Modul, oft zwischen denen der Mischungskomponenten. Ferner zeigt und ergibt eine mischbare amorphe Mischung eine einzelne T_g -Zwischenstufe zwischen derjenigen der Komponenten-Homopolymeren, während eine unmischbare oder nur teilweise mischbare Mischung mehrfache T_g 's ergibt. Im Fall einer vollkommen unmischbaren Mischung sind die T_g 's diejenigen der Homopolymeren. Für teilweise mischbare Mischungen ergeben die T_g 's Zwischenwerte, die teilweise mischbaren Phasen entsprechen, die reich an einer der Komponenten sind. Die Abweichung bei der T_g einer binären Mischung kann durch die Fox-Flory-Gleichung, $T_{g_{12}} = T_{g_1}(W_1) + T_{g_2}(W_2)$, als Modell dargestellt werden, worin $T_{g_{12}}$ die T_g der Mischung, T_{g_1} und T_{g_2} die T_g 's der Homopolymeren und W_1 und W_2 die Gewichtsprozente jeder Komponente in der Mischung sind. Da die Fox-Gleichung einer spezifischen Wechselwirkung zwischen den Mischkomponenten nicht Rechnung trägt, ist die Gordon-Taylor-Gleichung, $T_{g_{12}} = T_{g_1} + [kW_2(T_{g_2} - T_{g_{12}})/W_1]$, worin k eine Konstante ist, oft zur Analyse der Mischung bevorzugt. Für ein homogenes, gut gemischtes System ergibt das Diagramm von $T_{g_{12}}$ gegen $W_2(T_{g_2} - T_{g_{12}})/W_1$ eine Gerade, deren Anstieg gleich k ist, und der Ordinatenabschnitt ist gleich T_{g_1} . Die Konstante k wird oft als Maß für sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Mischkomponenten herangezogen. Ist k gleich 1, reduziert sich die Gordon-Taylor-Gleichung auf einen einfachen Gewichtschnitt der Komponenten- T_g 's. Mischbare Mischungen aus Celluloseestern und wei-

teren Polymeren sind im Allgemeinen unbekannt. Die bemerkenswertesten Ausnahmen schließen die Arbeiten, offenbart von Koleske et al. (US 3,781,381 (1973)), Bogan und Combs (US 3,668,157 (1972)), Waniczek et al. (US 4,506,045 (1985)) und von Wingler et al. (US 4,533,397 (1985)), ein. Koleske et al. berichten, dass Mischungen, gebildet durch Lösungsgießen von Polycaprolacton- und Celluloseester-Mischungen, mischbar sind. Eine spätere Arbeit von Hubbell und Cooper (J. Appl. Polym. Sci. 1977, 21, 3035) belegte, dass Celluloseacetatbutyrat/Polycaprolacton-Mischungen tatsächlich unmischbar sind. Bogan und Combs berichteten, dass Blockcopolymeren von Polyether-Polyestern mischbare Mischungen mit einigen Celluloseestern bilden. Kritisch bei der Erfindung von Bogan und Combs war die Verwendung eines elastomeren Blockcopolymer; sie berichten, dass die entsprechenden homopolymeren Elastomere inkompatibel mit Celluloseestern waren. Waniczek et al. offenbarten, dass Polyester-carbonat- und Polyethercarbonat-Copolymere mischbare Mischungen mit vielen Celluloseestern bilden und sich als thermoplastische Harze eignen. Wingler et al. berichten, dass Kontaktlinsen aus Mischungen aus (A) 97 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Celluloseester und (B) 3 bis 30 Gew.-% aliphatischer Polymerverbindungen mit Ester-Resten, Carbonat-Resten oder mit sowohl Ester- als auch Carbonat-Resten in der gleichen Polymerkette herstellbar sind. Die Erfindung von Wingler et al. ist auf aliphatische Polymerverbindungen beschränkt; es gibt keine Bezüge auf statistische Copolymere, die aus aliphatischen Disäuren, aromatischen Disäuren und geeigneten Diolen oder Polyolen bestehen. Die Erfindung von Wingler ist ferner beschränkt auf Cellulose-Mischester mit Gew.-% Hydroxyl von 1,2 bis 1,95% ($DS_{OH} = 0,11$ bis $0,19$, worin "DS" oder "DS/AGU" die Zahl von Substituenten pro Anhydroglucose-Einheit betreffen, worin das Maximum von DS/AGU 3 beträgt). Die Erfindung von Wingler et al. ist auch auf binäre mischbare Mischungen und durch den Zusammensetzungsbereich der Mischungen (3 bis 30% aliphatische Polymerverbindungen) beschränkt. Kein Bezug ist auf Mischungen genommen, die eine unmischbare Komponente enthalten, worin sich die unmischbare Komponente für eine Verbesserung von Eigenschaften wie der Wasserdampf-Durchgangsmengen oder der Bioabbaubarkeit eignen würde. Unmischbare Mischungen aus Celluloseestern und aromatischen Polyestern sind auch von Pollock et al. (US 4,770,931 (1988)) offenbart, die sich für Anwendungen wie Papierersatzstoffe eignen.

[0007] Entsorgbare Güter zum einmaligen Gebrauch sind üblich. Beispiele solcher entsorgbarer Artikel schließen Sachen wie Kinderwindeln, Inkontinenz-Kurzwaren, Sanitätärtücher, Tampons, Bettlaken, Bettpfannen, Bandagen, Nahrungsmitteltüten, landwirtschaftliche Kompostfolien und dgl. ein. Beispiele weiterer entsorgbarer Güter schließen Rasierklingengriffe, Zahnbürstengriffe, entsorgbare Spritzen, Fischereitücher, Fischnetze, Verpackungen, Becher, Klammerschellen und dgl. ein. Für entsorgbare Gegenstände und Güter ist eine Unbedenklichkeit bezüglich der Umwelt wünschenswert.

[0008] Entsorgbare Artikel sind in typischer Weise durch entsorgbare Windeln dargestellt. Eine entsorgbare Windel weist in typischer Weise eine dünne, flexible Polyethylenfilmabdeckung, einen absorbierenden Füllstoff als Mittelschicht und eine poröse Innenauflage aus in typischer Weise Vlies-Polypropylen auf. Der Windelaufbau macht auch Laschen oder Bänder zur Befestigung der Windel (in typischer Weise aus Polypropylen) sowie verschiedene Elastomere und Klebstoffe erforderlich. Obwohl der absorbierende Füllstoff gewöhnlich bioabbaubar ist oder leicht in wässriger Umgebung dispergiert wird, werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt weder die Außen- oder die Innenauflage noch die weiteren Teile wie die Laschen oder Klebstoffe durch mikrobielle Einwirkung abgebaut. Infolgedessen häufen sich entsorgbare absorbierende Materialien wie Windeln in Landauffüllungen an und entwickeln enormen Druck auf Abfallsysteme. Weitere entsorgbare Artikel wie Kunststofftüten oder Kunststoffkompostfolien leiden an ähnlichen Problemen.

[0009] Zahlreiche Studien haben belegt, dass Cellulose oder Cellulosederivate mit niedrigem Substitutionsgrad, d.h. von weniger als 1, bioabbaubar sind. Cellulose wird in der Umwelt sowohl durch anaerobe als auch aerobe Mikroorganismen abgebaut. Typische Endprodukte dieses mikrobiellen Abbaus schließen Zell-Biomasse, Methan (nur anaerob), Kohlendioxid, Wasser und weitere Fermentationsprodukte ein. Die endgültigen Endprodukte hängen vom Typ der Umweltumgebung sowie vom Typ der mikrobiellen Population ab, die vorhanden ist. Allerdings ist berichtet worden, dass Celluloseester mit einem DS größer als ca. 1 vollständig resistent gegen einen Angriff durch Mikroorganismen sind. Beispielsweise berichteten Stutzenberger und Kahler (J. Appl. Bacteriology 66, 225 (1986)), dass Celluloseacetat extrem recalcitrant gegen einen Angriff durch *Thermomonospora curvata* ist.

[0010] Polyhydroxyalkanoate (PHA), wie Polyhydroxybutyrat (PHB), Polycaprolacton (PCL) oder Copolymere von Polyhydroxybutyrat und Polyhydroxyvalerat (PHBV), sind seit mindestens 20 Jahren bekannt. Mit der Ausnahme von Polycaprolacton, werden sie im Allgemeinen biologisch hergestellt, und es ist berichtet worden, dass sie bioabbaubar sind (M. Kunioka et al., Appl. Microbiol. Biotechnol. 30, 569 (1989)).

[0011] Von Polyestern, hergestellt aus aliphatischen Disäuren oder aus dem entsprechenden Carbonsäu-

reester niedriger Alkohole und aus Diolen, ist berichtet worden, dass sie bioabbaubar sind. Beispielsweise stellten Fields und Rodriguez ("Proceedings of the Third International Biodegradation Symposium", J.M. Sharpley und A.M. Kaplan, Herausgeber, Applied Science, Barking, England, 1976, S. 775) Polyester aus mit C₄-C₁₂-Diolen gekuppelten C₂-C₁₂-Disäuren her und fanden heraus, dass viele bioabbaubar waren.

[0012] Aliphatische Polyester sind auf nur sehr wenigen Einsatzgebieten hauptsächlich wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte bzw. Glasübergangstemperaturen (im Allgemeinen von weniger als 65°C bzw. -30°C) angewandt worden. Bei Raumtemperatur ist die physikalische Form vieler der aliphatischen Polyester eine dicke, viskose Flüssigkeit. Daher ist zu erwarten, dass aliphatische Polyester generell nicht anwendbar sind.

[0013] Andererseits haben sich aromatische Polyester, wie Poly(ethylterephthalat), Poly(cyclohexandimethanterephthalat) und Poly(ethylterephthalat-co-isophthalat), als äußerst nützliche Materialien erwiesen. Aromatische Polyester sind allerdings im Allgemeinen sehr resistent gegen einen Bioabbau (J.E. Potts in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Suppl. Vol, Wiley-Interscience, New York, 1984, S. 626-668). Blockcopolyester mit sowohl aliphatischen als auch aromatischen Strukturen sind hergestellt worden und haben sich als bioabbaubar erwiesen. Beispiele aliphatisch-aromatischer Block-Copolyesterether schließen die Arbeiten von Reed und Gilding (Polymer 22, 499 (1981)) mit Poly(ethylterephthalat)/Poly(ethylenoxid) ein, worin diese Blockcopolymeren untersucht wurden und sich als bioabbaubar erwiesen. Tokiwa und Suzuki haben Block-Copolyester wie diejenigen aus Poly(caprolacton) und Poly(butylterephthalat) untersucht und herausgefunden, dass sie durch eine Lipase abgebaut werden (J. Appl. Polym. Sci. 26, 441-448 (1981)). Wahrscheinlich hängt der Bioabbau von den aliphatischen Blöcken der Copolyester ab; die Blöcke aus aromatischem Polyester sind immer noch resistent gegen einen Bioabbau. Statistische aliphatisch-aromatische Copolyester sind diesbezüglich noch nicht untersucht worden.

[0014] Während statistische Copolyester mit niedrigen Gehaltsmengen aliphatischer Disäuren bekannt sind (z.B. Droscher und Horlbeck, Angew. Makromol. Chemie 128, 203-213 (1984)), sind entsprechende Copolyester mit hohen Gehaltsmengen (> 30%) aliphatischer Dicarboxylkomponenten im Allgemeinen unbekannt. Copolyester mit soviel wie 40% aliphatischen Dicarbonsäure-Komponenten sind in Klebstoffanwendungen offenbart worden; allerdings enthalten diese Copolyester-Klebstoffe mindestens 2 Dialkohol-Komponenten, um die gewünschten Klebstoffeigenschaften zu erzielen (A. Cox, M.F. Meyer, US 4,966,959 (1990)).

[0015] Es gibt viele Literaturstellen bezüglich der Herstellung von Filmen aus Polymeren wie aus Polyhydroxybutyrat (PHB). Die Herstellung von Filmen aus PHB beinhaltet im Allgemeinen ein Lösungsmittel-Gießverfahren, hauptsächlich weil PHB-Polymere dazu neigen, über einen längeren Zeitraum nach einem Temperaturabfall unterhalb des Schmelzpunkts des PHB zäh oder klebrig zu bleiben. Zur Überwindung dieses Problems lehren Martini et al. (US 4,826,493 und 4,880,592) die Vorgehensweise einer Co-Extrusion von PHB mit einem Thermoplast, der nicht-klebrig ist. Solche Thermoplaste verbleiben als Permanentschicht auf dem PHB-Film oder können ein zur Opferung vorgesehener Film sein, der nach der Extrusion wieder entfernt wird.

[0016] Von PHB ist auch berichtet worden, dass es sich zur Herstellung entsorgbarer Artikel eignet. Potts (US 4,372,311 und 4,503,098) haben offenbart, dass wasserlösliche Polymere wie Poly(ethylenoxid) mit bioabbaubaren wasserlöslichen Polymeren wie mit PHB überzogen werden können. In diesen Erfindungen wird die PHB-Schicht, die sich von der wasserlöslichen Schicht unterscheidet, zusammen mit der wasserlöslichen Schicht abgebaut, und das Ganze wird dann in wässriger Umgebung dispergiert.

[0017] Es hat auch noch weitere Berichte zur Herstellung bioabbaubarer Sperrfilme zur Verwendung in entsorgbaren Artikeln gegeben. Comerford et al. (US 3,952,347) haben offenbart, dass fein verteilte bioabbaubare Materialien wie Cellulose, Stärke, Kohlenhydrate und Naturgummi in der Matrix eines nicht-bioabbaubaren Films dispergiert werden und Materialien bilden, die resistent gegen eine Löslichkeit in Wasser sind. Wielicki (US 3,602,225) lehrt die Verwendung von Barrierefilmen aus plastifizierten regenerierten Cellulosefilmen. Comerford (US 3,683,917) lehrt die Verwendung eines mit einem wasserabstoßenden Material überzogenen Cellulosematerials.

[0018] GB-A-1 515 727 betrifft Copolyester zur Verwendung als Klebstoffe, worin herausgestellt wird, dass sich bei Verwendung von Ethylenglykol oder 1,4-Butandiol als die Diolkomponente die Copolyester auf Basis von Tere- und Isophthalsäure nicht zur Verwendung als thermoplastische Klebstoffe oder Überzugszusammensetzungen eignen.

[0019] US-A-4,436,895 offenbart Behälter, die aus einem Polyesterharz geformt sind, das das Reaktionsprodukt eines Diols, von Terephthalsäure und einer zweiten Disäure, ausgewählt aus Imino-, Oxy-, Thiodiessig-

säure und aus Mischungen davon, umfasst. Bezüglich der Diol-Komponente sind bevorzugte Ester aus Ethylenglykol abgeleitet.

[0020] US 2 623 033 offenbart Copolyester, die die Eigenschaft einer hohen Elastizität besitzen. Bezüglich der Diol-Komponente sind Ethylen- und Hexamethylenglykol offenbart.

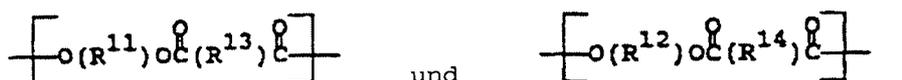
[0021] US-A-4 401 805 offenbart Zusammensetzungen, die einen Copolyester umfassen, der aus einer Säure- und einer Glykol-Komponente abgeleitet ist, wovon mindestens 60 mol% Ethylenglykol sind. Weitere aliphatische und aromatische Dirole können verwendet werden, um die Polyester herzustellen, solange ca. 60 mol% Ethylenglykol sind.

[0022] Daher besteht im Markt Bedarf für Thermoplaste, die in Formungs-, Faser- und Filmanwendungen nutzbar sind. Für diese Anwendungen ist es erwünscht, dass die thermoplastische Mischung bei niedriger Schmelztemperatur verarbeitbar ist und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist. Diese Thermoplaste sollten keine flüchtigen oder extrahierbaren Weichmacher enthalten. Außerdem besteht Bedarf im Markt für ein bioabbaubares Material zur Verwendung in entsorgbaren Artikeln wie in Windeln, Rasierern und dgl.. Beispielsweise sollte, nicht wie Filme, die aus Polymeren wie PHB hergestellt sind, das Material sowohl für ein Lösungsmittel-Gießverfahren als auch für eine Schmelzextrusion geeignet sein. Zum Extrudieren dieses Materials in der Schmelze sollte eine Co-Extrusion mit weiteren Thermoplasten nicht erforderlich sein. Die Sperr-eigenschaften dieses neuen bioabbaubaren Materials sollten so ausgeprägt sein, dass ein Überziehen mit einem wasserlöslichen Polymer nicht erforderlich ist. Das neue Material sollte sich vollständig in der Umwelt dispergieren lassen und keinen Überzug mit einem wasserlöslichen Polymer benötigen. Die mechanischen Eigenschaften des Materials sollten so beschaffen sein, dass Filme mit niedrigem Modul, aber mit hoher Zugspannungsfestigkeit herstellbar sind.

Zusammenfassung der Erfindung

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft bioabbaubare Filme und bioabbaubare Formgegenstände, die statistische aliphatisch-aromatische Copolyester umfassen, die im Folgenden detaillierter und in den Ansprüchen definiert sind.

[0024] Die aliphatisch-aromatischen Copolyester (hierin bezeichnet als AAPE), die in der folgenden Erfindung verwendet werden, ohne dass eine Abmischung mit einer signifikanten Menge einer weiteren Komponente erforderlich ist, sind im Wesentlichen lineare, statistische, semikristalline Copolymere und umfassen Wiederholungseinheiten aus:



worin gilt: R¹¹ und R¹² sind beide C₄-Alkylen und stellen 100% der Diol-Komponenten dar; R¹³ ist aus einer einer oder mehreren Gruppen ausgewählt, bestehend aus C₂₋₈-Alkylen, worin die mol% von R¹³ ca. 95 bis 35% betragen; R¹⁴ ist aus der Gruppe aus C₆₋₁₀-Aryl ausgewählt, worin die mol% von R¹⁴ ca. 5 bis 65% betragen. Bevorzugtere AAPE's sind diejenigen, worin R¹³ aus einer oder mehreren Gruppen ausgewählt ist, bestehend aus C₂₋₆-Alkylen, worin die mol% von R¹³ ca. 95 bis 40% betragen, und worin R¹⁴ 1,4-disubstituiertes C₆-Aryl ist, worin die mol% von R¹⁴ ca. 5 bis 60% betragen. Die am meisten bevorzugten Zusammensetzungen für diese AAPE's sind diejenigen, die aus den folgenden Diolen und Disäuren (oder Polyesterbildenden Derivaten davon) in den folgenden mol% hergestellt sind:

- (1) Glutarsäure (30 bis 65%); Diglycolsäure (0 bis 10%); Terephthalsäure (25 bis 60%); 1,4-Butandiol (100 mol%);
- (2) Bernsteinsäure (30 bis 85%); Diglycolsäure (0 bis 10%); Terephthalsäure (5 bis 60%); 1,4-Butandiol (100 mol%);
- (3) Adipinsäure (30 bis 65%); Diglycolsäure (0 bis 10%); Terephthalsäure (25 bis 60%); 1,4-Butandiol (100 mol%).

[0025] Spezifische Beispiele bevorzugter AAPE's für die Anwendungen, in denen weitere Zumischungen nicht erforderlich sind, schließen Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat-co-diglycolat) [50/45/5], Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat) [50/50], Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat) [60/40], Poly(tetramethylenglutarat-co-terephthalat) [40/60], Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat) [85/15], Poly(ethylen-succinat-co-terephthalat) [70/30], Poly(tetramethylenadipat-co-terephthalat) [85/15] und Poly(tetramethylen-succinat-co-terephthalat) [70/30] ein.

[0026] Natürlich eignen sich viele der AAPE's, für die keine weiteren Zumischungen benötigt werden, auch in Filmanwendungen. Obwohl diese AAPE's keinen so hohen Schmelzpunkt wie Poly(ethylen-terephthalat) aufweisen, weisen die AAPE's höhere Schmelzpunkte als die im Allgemeinen bei aliphatischen Polyestern beobachteten auf und sind deshalb in vielen Anwendungen, insbesondere in denjenigen, die eine Bioabbaubarkeit benötigen, geeignet. Bernsteinsäure-basierte AAPE's zeigen und ergeben eine besonders gute Nutzbarkeit in diesen Anwendungen wegen ihrer relativ hohen Schmelzpunkte. Diese Copolyester haben sich als abbaubar erwiesen, sogar obwohl sie semikristallin sind und wesentliche Mengen an aromatischen Gruppen enthalten. Ferner hat sich Diglycolsäure als nützliches Comonomer für diese AAPE's erwiesen, weil sie beim anfänglichen Aufbrechen der Filme behilflich ist.

[0027] Die AAPE's sind auch von besonderem Nutzen in geformten Teilen, extrudierten Gegenständen, Fasern, Vliesstoffen und in geschäumten Gegenständen, die dadurch vorteilhaft sind, dass sie bioabbaubar sind. Filme und Fasern aus diesen Copolyestern sind orientierbar. Die Orientation in vielen diesen Copolymeren (besonders in denjenigen, die 1,4-Butandiol enthalten) geht einher mit verbesserten physikalischen Eigenschaften und der Veränderung von opak nach klar. Die AAPE-Filme können uniaxial oder biaxial und in einem Film-Blasverfahren orientiert werden.

[0028] Die AAPE's eignen sich für Verpackungsanwendungen, in denen dünne Filme erwünscht sind. Viele der AAPE's eignen sich besonders als dünne Barrierefilme, in denen sie die Funktion als eine Sperre aufweisen und/oder bioabbaubar sein müssen. Beispielsweise eignen sich diese AAPE's als schützende Sperrfilme und können in entsorgbaren absorbierenden Artikeln wie in Kinderwindeln, Inkontinenz-Kurzwaren, Sanitärtüchern, Tampons, Bettlaken, Bettpfannenauflagen und in Bandagen verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass die Filme der Erfindung einen Tangens-Modul von $2,5 \times 10^5$ bis $0,01 \times 10^5$ psi, eine Zugspannungsfestigkeit von mindestens ca. $0,5 \times 10^3$ psi, eine Durchschnittsreißkraft von mindestens ca. 7,0 g/mil und eine Bruchdehnung von mindestens ca. 5% aufweisen. Ebenso bevorzugt ist es, dass die genannten Filme eine Dicke von 0,1 bis 20 mil sowie eine Wasserdampf-Durchlässigkeitmenge von weniger als ca. 500 g mil/m² – 24 h aufweisen.

[0029] Die AAPE's können auch in weiteren Teilen entsorgbarer Windeln verwendet werden. Zusätzlich zu ihrer Verwendung als Schutzbarrierefilme können diese Mischungen und/oder AAPE's als Laschen, Bänder und weitere Teile verwendet werden, die zum Aufbau und zur Herstellung einer Windel benötigt werden.

[0030] Es ist herausgefunden worden, dass aus den AAPE's hergestellte Filme wünschenswerte Feuchtigkeitsbarriereigenschaften aufweisen. Bei den Mischungen können die spezifischen Eigenschaftswerte durch Modifikation der Mischungszusammensetzung modifiziert werden.

[0031] Die Wasserdampf-Durchlässigkeiten können ebenso durch die Menge an aromatischem Dicarbonsäuremonomer gesteuert werden, das in der aliphatisch-aromatischen Copolyesterkomponente vorhanden ist.

[0032] Die AAPE's eignen sich als geformte Kunststoffteile oder als feste, geschäumte Kunststoffgegenstände. Beispiele entsprechender Teile schließen Brillengestelle, Zahnbürstengriffe, Spielzeug, Automobilteile, Werkzeuggriffe, Kamerateile, Rasiererenteile, Füllfederhalter und -teile, entsorgbare Spritzen und Flaschen ein. Die Kunststoffteile der vorliegenden Erfindung und insbesondere diejenigen, die mit einem geschäumten Verfahren hergestellt sind, welches dem Kunststoffteil eine erhöhte Oberflächenfläche verleiht, eignen sich insbesondere in Anwendungen, bei denen es erwünscht ist, dass die Kunststoffteile bezüglich der Umwelt unbedenklich sind. Spritzgussformstäbe aus den AAEPE's weisen ganz typisch einen Biegemodul von $5,0 \times 10^5$ bis $0,1 \times 10^5$ psi, eine Biegestärke von 13×10^3 bis $0,1 \times 10^3$ psi und einen Kerb-Izod-Wert (23°C) von 1,0 bis 25 ft-lb/in auf. Es ist bevorzugt, dass die Formstäbe einen Biegemodul von $3,8 \times 10^5$ bis $1,5 \times 10^5$ psi, eine Biegestärke von $11,4 \times 10^3$ bis 4×10^3 psi und einen Kerb-Izod-wert (23°C) von 2 bis 15 ft-lb/in aufweisen.

[0033] Die Filme und Kunststoffgegenstände der Erfindung, die aus den Mischungen hergestellt sind, weisen eine Schmelztemperatur von 120 bis 280°C auf. Die bevorzugte Schmelztemperatur beträgt 150 bis 190°C. Auch weisen die Filme und Kunststoffgegenstände eine Glasübergangstemperatur (T_g) gemäß Messung mit Differenzialrasterkalometrie (DSC) oder mit dynamischer mechanischer Thermoanalyse (DMTA) von ca. 25 bis ca. 200°C auf. Der bevorzugte Bereich für die Glasübergangstemperaturen beträgt 50 bis 100°C. Die Filme sind bevorzugt auch nicht-klebrig.

[0034] Die bevorzugten AAPE's und die daraus hergestellten Produkte weisen Schmelzpunkte von 75 bis 160°C auf. Der bevorzugtere Bereich beträgt 80 bis 140°C.

[0035] Die aus den AAPE's hergestellten Filme sind für Anwendungen geeignet, in denen schützende Barrierefilme erwünscht ist. Beispielsweise können sie in absorbierenden Artikeln wie in Kinderwindeln, Inkontinenz-Kurzwaren (Erwachsenenwindeln), Sanitärtüchern, Tampons, Bettlaken, Bettpfannen und in Bandagen verwendet werden. Die bioabbaubaren Filme der Erfindung sind aus Umweltgründen besonders nützlich in entsorgbaren Artikeln. Die Filme der Erfindung können auch verwendet werden, um nicht-absorbierende Artikel wie Verpackungsmaterialien (z.B. Schaumfolien zur Verpackung), Nahrungsmitteltüten, Abfallbeutel, landwirtschaftliche Kompostfolien, Filmunterlagen für Bänder und Fotografiefilme sowie feste Kunststoffartikel wie Spritzen und Kameragehäuse herzustellen.

[0036] Bioabbaubare Materialien, wie die bevorzugten Barrierefilme der vorliegenden Erfindung, sind Materialien, die Komponenten umfassen, bei denen durch mikrobiell katalysierten Abbau die Filmstärke durch Abbau der Polymergröße zu Monomeren oder kurzen Ketten herabgesetzt wird, die dann von den Mikroben assimiliert werden. In aerober Umgebung werden diese Monomeren oder kurzen Ketten letztlich zu CO₂, H₂O und zu neuer Zell-Biomasse oxidiert. In anaerober Umgebung werden die Monomeren oder kurzen Ketten letztlich zu CO₂, H₂, Acetat, Methan und zu Zell-Biomasse oxidiert. Ein erfolgreicher Bioabbau macht es erforderlich, dass ein direkter körperlicher Kontakt zwischen dem bioabbaubaren Material und der aktiven mikrobiellen Population oder den durch die aktive mikrobielle Population erzeugten Enzymen hergestellt wird. Eine aktive mikrobielle Population zum Abbau der Filme und Mischungen der Erfindung ist im Allgemeinen aus jeder städtischen oder industriellen Abwasserbehandlungsanlage erhältlich und verfügbar, in welcher die einfließenden Ströme (Abwasserströme) einen hohen Gehalt an Cellulosematerialien aufweisen. Außerdem macht es ein erfolgreicher Bioabbau erforderlich, dass bestimmte minimale physikalische und chemische Bedingungen wie geeigneter pH, Temperatur, Sauerstoffkonzentration, entsprechende Nährstoffe und Feuchtigkeitsgehalt erfüllt sind. Es ist herausgefunden worden, dass bestimmte Celluloseester in herkömmlichen Abwasserbehandlungsanlagen und in einem in vitro-Anreicherungssystem bioabbaubar sind und sich daher ganz besonders zur Herstellung von Mischungen für Sperrfilme in entsorgbaren Artikeln eignen. Es ist ebenfalls herausgefunden worden, dass viele der Mischungen und AABE's in einer Kompostierumgebung abgebaut werden und sich daher zur Herstellung von Materialien eignen, die als bezüglich der Umwelt unbedenkliche Materialien ihre Verwendungen finden.

[0037] Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung noch detaillierter.

[0038] Zugspannungsfestigkeit, Bruchdehnung und Tangens-Modul der Filme werden mit der ASTM-Methode D882 gemessen; die Reißkraft wird mit der ASTM-Methode D1938 gemessen; die Sauerstoff- bzw. Wasserdampf-Durchlässigkeitsmengen werden mit den ASTM-Methoden D3985 bzw. F372 gemessen. Die Zugspannungsfestigkeit und Bruchdehnung für geformte Stücke werden mit der ASTM-Methode D638, die Biegefestigkeit und der Modul mit der ASTM-Methode D790, die Izod-Kerbschlagzähigkeit mit der ASTM-Methode D256 und die Wärmeablenktemperatur mit der ASTM-Methode D648 gemessen. Inhärente Viskositäten werden bei einer Temperatur von 25°C für eine 0,5 g Probe in 100 mL 60/40-Lösung von Phenol/Tetrachlorethan (gewichtsbezogen) gemessen. Dynamisch mechanische Thermoanalyse (DMTA)-Spektren wurden mit einem Polymer-Labor Mk II bei 4°C/min und 1 Hz aufgenommen und gesammelt.

[0039] Die hierin verwendeten Abkürzungen sind die folgenden: "IV" ist die inhärente Viskosität; "g" ist Gramm; "psi" ist Pounds per square inch, "cc" ist Kubikzentimeter; "m" ist Meter; "rpm" ist Umdrehungen pro Minute; "DSPr" ist der Substitutionsgrad pro Anhydroglucose-Einheit für Propionyl; "DSAc" ist der Substitutionsgrad pro Anhydroglucose-Einheit für Acetyl; "DSBu" ist der Substitutionsgrad pro Anhydroglucose-Einheit für Butyryl; "BOD" ist der biochemische Sauerstoffbedarf; "vol." oder "v" ist Volumen; "wt." ist Gewicht; "mm" ist Millimeter; "NaOAc" ist Natriumacetat; "nm" ist nicht gemessen; "CE" ist Celluloseester; "PE" ist Polyester; "DOA" ist Dioctyladipat; "HDT" ist Wärmeablenktemperatur; "WVTR" ist Wasserdampf-Durchlässigkeitsmenge; "mil" ist 0,001 inch (0,0025 mm). Bezüglich der Klarheit der Filme bedeuten "+" einen transparenten Film, charakteristisch für eine mischbare Mischung, "+" einen leicht trüben Film, charakteristisch für einen teilweise mischbaren Film, und "-" einen opaken Film, charakteristisch für einen unmischbaren Film; "AAPE" ist aliphatisch-aromatischer Copolyester und betrifft, wie hierin verwendet, die Copolyester, in denen eine Abmischung nicht erforderlich ist. Bezüglich der Bezeichnung der Polyester sind repräsentative Beispiele: "PTS(T) [85/15]" ist Poly(tetramethylsuccinat-co-terephthalat), worin die mol% von Succinat zu Terephthalat 85/15 betragen; "PTG(T) [85/15]" ist Poly(tetramethylglutarat-co-terephthalat), worin die mol% von Glutarat zu Terephthalat 85/15 betragen; "PTG(T)(D) [60/35/5]" ist Poly(tetramethylglutarat-co-terephthalat-co-diglycolat), worin die mol% von Glutarat zu Terephthalat zu Diglycolat 60/35/5 betragen.

Beispiel 1

Tabelle I

Inhärente Viskosität, Wasserdampf-Durchlässigkeitsmengen, mechanische Eigenschaften und Reißfestigkeit der aus aliphatisch-aromatischen Copolyestern hergestellten Filme

Nr.	Polyester	Bruch- dehnung (%)	Tangens- Modul (10 ⁵ psi)	Zugspan- nungs- festig- keit (10 ³ psi)	Reiß- festig- keit (g/mil)	IV	WVTR (g/100 in ² -24 h
160	PHG(T) [50/50] (Vergleich)	357	0,09	0,73	26	0,72	65
161	PTG(T) [60/40]	908	0,05	1,95	214	1,15	137
162	PTG(T) [40/60]	642	0,23	3,07	115	0,94	52
163	PTS(T) [70/30]	722	0,41	4,48	59	nm	nm
164	PTS(T) [85/15]	732	0,28	3,99	42	1,03	42
165	PTG(T) [55/45]	738	0,08	3,54	142	1,11	nm
166	PTG/(T)(D) [50/45/5]	927	0,05	5,22	126	1,23	nm

[0040] Diese Beispiele verdeutlichen, dass aus aliphatisch-aromatischen Copolyestern hergestellte Filme eine sehr hohe Dehnung, hohe Zugspannungsfestigkeiten, niedrige WVTR-Werte und niedrige Moduli aufweisen und sich daher für Filmanwendungen eignen.

Beispiel 2 – Physikalische Eigenschaften von AAPE-Formstäben

Tabelle II

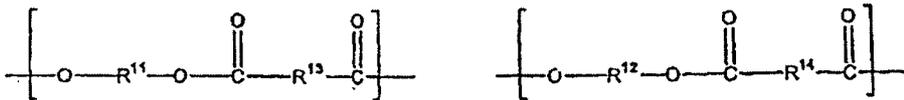
Physikalische Eigenschaften von AAPE

Eigenschaft (Einheiten)	PTS (T) [85/15]	PTS (T) [70/30]	PTG (T) [50/50]
Zugspannungs- festigkeit (10^3 psi)	2,89	1,79	1,51
Dehnung bei Bruch (%)	482	384	437
Biegemodul (10^5 psi)	0,57	0,20	0,13
Izod-Kerbschlag- zähigkeit 23°C (ft-lb/in)	6,0 (NB)	6,5 (NB)	3,2 (NB)
Izod-Kerbschlag- zähigkeit -40°C (ft-lb/in)	0,44 (CB)	0,86 (CB)	8,23 (NB)

[0041] Dieses Beispiel belegt, dass die AAPE's eine sehr hohe Dehnung bei Bruch, einen niedrigen Biegemodul und ausgezeichnete Izod-Kerbschlagzähigkeitswerte aufweisen.

Patentansprüche

1. Bioabbaubarer Film aus einem aliphatisch-aromatischen Copolyester, der ein im Wesentlichen lineares, semikristallines, statistisches Copolymer ist, umfassend Wiederholungseinheiten von:



worin gilt: R^{11} und R^{12} sind gleich und stellen C_4 -Alkylen dar, worin R^{11} und R^{12} 100% der Diol-Komponenten sind; R^{13} ist aus einer oder mehreren der Gruppen ausgewählt, bestehend aus C_{2-8} -Alkylen, worin die mol% von R^{13} 35 bis 95% der Dicarboxyl-Komponente betragen; und R^{14} ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus C_{6-10} -Aryl, worin die mol% von R^{14} 5 bis 65% der Dicarboxyl-Komponente betragen.

2. Film gemäß Anspruch 1, worin der Copolyester aus den folgenden Diolen und Disäuren oder aus Polyester-bildenden Derivaten davon hergestellt ist:

- (a) 30 bis 65 mol% Glutarsäure, 0 bis 10 mol% Diglycolsäure; 25 bis 60 mol% Terephthalsäure und 100 mol% 1,4-Butandiol;
- (b) 30 bis 85 mol% Bernsteinsäure, 0 bis 10 mol% Diglycolsäure, 5 bis 60 mol% Terephthalsäure und 100 mol% 1,4-Butandiol; oder
- (c) 30 bis 65 mol% Adipinsäure, 0 bis 10 mol% Diglycolsäure, 25 bis 60 mol% Terephthalsäure und 100 mol% 1,4-Butandiol.

3. Film gemäß Anspruch 2, worin der aliphatisch-aromatische Copolyester Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat) ist, wobei die mol% der Comonomeren jeweils im Verhältnis von ca. 85:15 vorliegen.

4. Film gemäß Anspruch 2, worin der aliphatisch-aromatische Copolyester Poly(tetramethylensuccinat-co-terephthalat) ist, wobei die mol% der Comonomeren jeweils im Verhältnis von ca. 70:30 vorliegen.

5. Film gemäß Anspruch 2, worin der aliphatisch-aromatische Copolyester Poly(tetramethylenadipat-co-terephthalat) ist, worin die mol% der Comonomeren jeweils im Verhältnis von ca. 85:15 vorliegen.

6. Film gemäß Anspruch 1, worin R¹³ aus einer oder mehreren der Gruppen ausgewählt ist, bestehend aus C₂₋₆-Alkylen, worin die mol% von R¹³ 40 bis 95% der Dicarboxyl-Komponente betragen; und worin R¹⁴ ein 1,4-disubstituiertes C₆-Aryl ist, worin die mol% von R¹⁴ 5 bis 60% der Dicarboxyl-Komponente betragen.

7. Film gemäß Anspruch 1, worin R¹³ aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder aus einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet ist.

8. Film gemäß Anspruch 1, worin R¹⁴ aus 1,4-Terephthalsäure oder einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet ist.

9. Film gemäß Anspruch 1, worin R¹³ aus Bernsteinsäure, Glutarsäure oder aus Adipinsäure und R¹⁴ aus 1,4-Terephthalsäure oder einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet sind.

10. Film gemäß Anspruch 9, worin R¹¹ und R¹² gleich sind und C₄-Alkylen darstellen, R¹³ aus Glutarsäure, Adipinsäure oder aus einem Ester-bildenden Derivat davon und R¹⁴ aus 1,4-Terephthalsäure oder einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet sind.

11. Film gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Glasübergangstemperatur von 50 bis 100°C.

12. Film gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, welcher uniaxial oder biaxial orientiert ist.

13. Film gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 mit einem Tangens-Modul von 1723,7 MPa (2,5 × 10⁵ psi) bis 6,895 MPa (0,1 × 10⁵ psi), einer Zugspannungsfestigkeit von mindestens 3441,4 kPa (0,5 × 10³ psi), einer Durchschnittsreißkraft von mindestens 275,8 g/mm (7 g/mil) und mit einer Bruchdehnung von mindestens 5%.

14. Film gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 mit einer Dicke von 0,00254 bis 0,508 mm (0,1 bis 20 mil) und mit einer Wasserdampf-Durchlässigkeitsmenge von weniger als 12,7 g mm/m² – 24 h (500 g/mil/m² – 24 h).

15. Bioabbaubarer Formartikel, umfassend einen aliphatisch-aromatischen Copolyester, der ein im Wesentlichen lineares, semikristallines, statistisches Copolymer ist, umfassend die Wiederholungseinheiten von:



worin gilt: R¹¹ und R¹² sind gleich und stellen C₄-Alkylen dar, worin R¹¹ und R¹² 100% der Diol-Komponenten sind; R¹³ ist aus einer oder mehreren der Gruppen ausgewählt, bestehend aus C₂₋₈-Alkylen, worin die mol% von R¹³ 35 bis 95% der Dicarboxyl-Komponente betragen; und R¹⁴ ist aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus C₆₋₁₀-Aryl, worin die mol% von R¹⁴ 5 bis 65% der Dicarboxyl-Komponente betragen.

16. Formartikel gemäß Anspruch 15, worin R¹³ aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder aus einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet ist.

17. Formartikel gemäß Anspruch 15 oder 16, worin R¹⁴ aus 1,4-Terephthalsäure oder einem Ester-bildenden Derivat davon abgeleitet ist.

18. Formartikel gemäß Anspruch 15, umfassend einen Copolyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

19. Bioabbaubarer Film gemäß Anspruch 1, umfassend eine Mischung aus:

(A) 50 bis 99% eines aliphatisch-aromatischen Copolyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einer inhärenten Viskosität von mindestens 0,4 Deziliter/g gemäß Messung bei einer Temperatur von 25°C für eine 0,5 g Probe in 100 mL 60/40-gewichtsbezogener Lösung von Phenol/Tetrachlorethan und

(B) 1 bis 50% bioabbaubaren Additiven,

worin die genannten Prozentsätze auf das Gewicht der Komponente (A) plus Komponente (B) bezogen sind.

20. Bioabbaubarer Film gemäß Anspruch 19, worin die Komponente (B) Stärke ist.

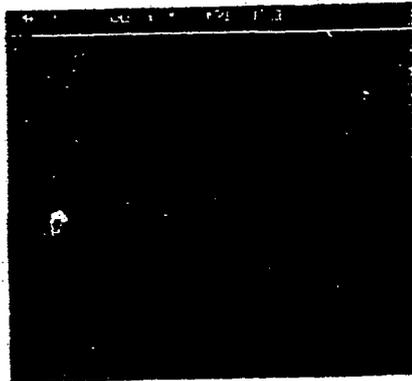
21. Bioabbaubarer Formartikel gemäß Anspruch 15, umfassend eine Mischung aus:

(A) 50 bis 99% eines aliphatisch-aromatischen Copolyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einer inhärenten Viskosität von mindestens 0,4 Deziliter/g gemäß Messung bei einer Temperatur von 25°C für eine 0,5 g Probe in 100 mL 60/40-gewichtsbezogener Lösung von Phenol/Tetrachlorethan und
(B) 1 bis 50% bioabbaubaren Additiven,
worin die genannten Prozentsätze auf das Gewicht der Komponente (A) plus Komponente (B) bezogen sind.

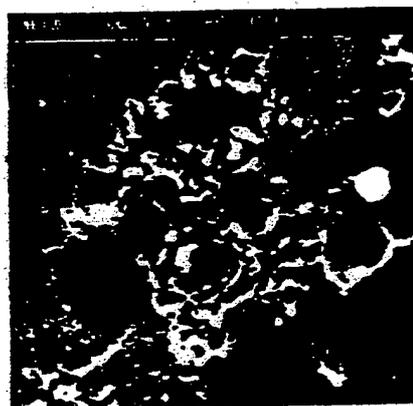
22. Bioabbaubarer Formartikel gemäß Anspruch 21, worin die Komponente (B) Stärke ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

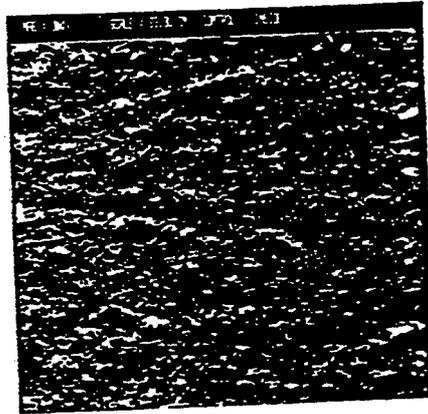
Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1A



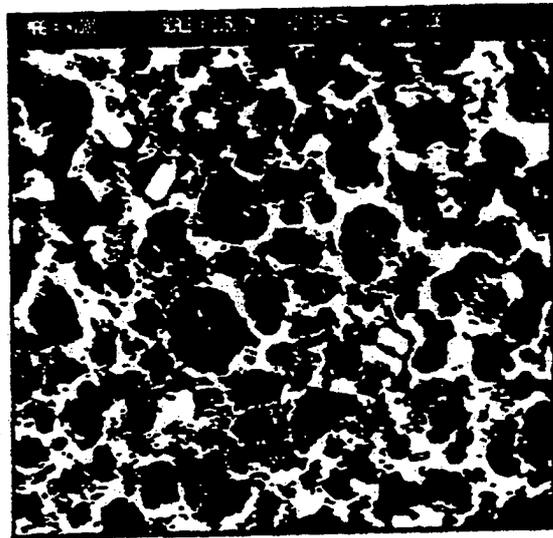
FIGUR 1B



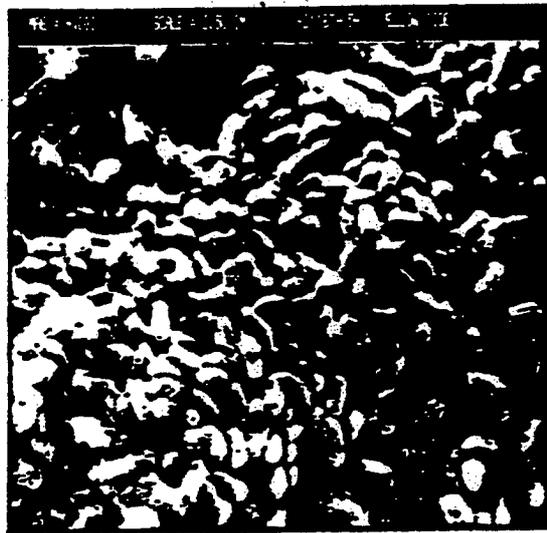
FIGUR 2A



FIGUR 2B



FIGUR 3



FIGUR 4

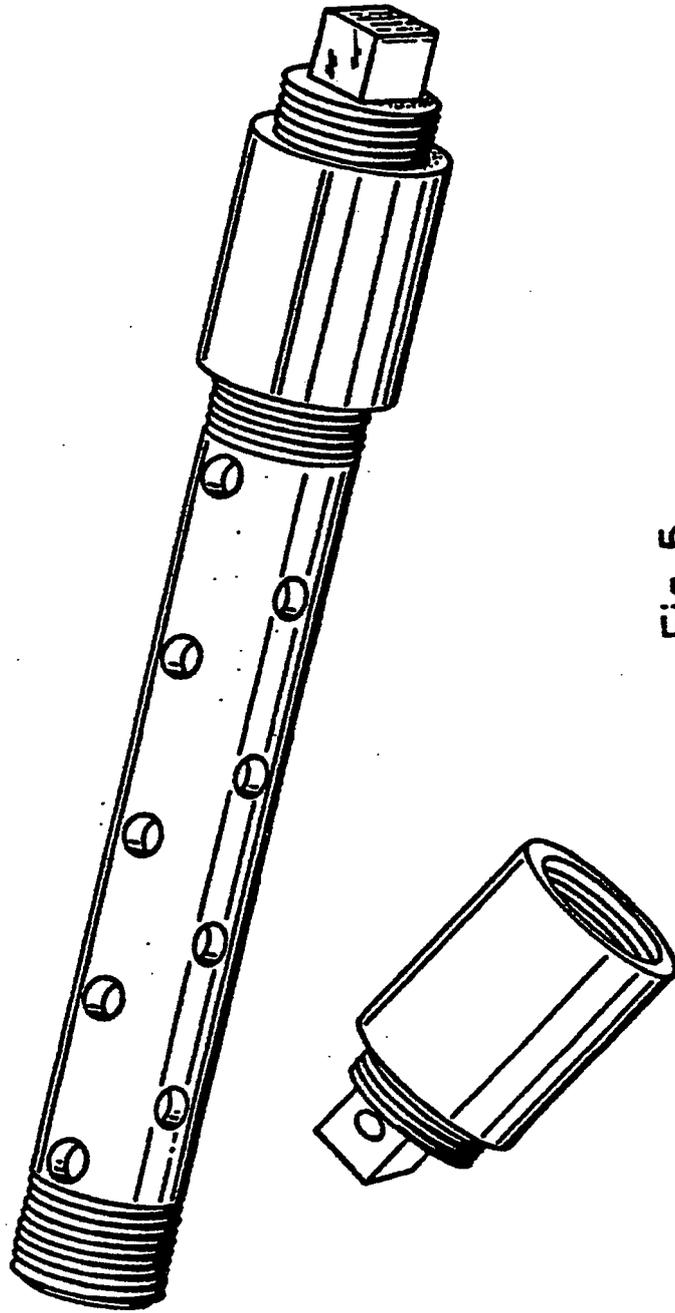


Fig. 5