



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 33 255 T2** 2006.01.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 910 598 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 33 255.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI97/00416**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 928 293.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/001493**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.06.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.04.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/06** (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

962782 **08.07.1996** **FI**

(73) Patentinhaber:

Vivoxid Oy, Turku, FI

(74) Vertreter:

**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,
KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL,
PT, SE**

(72) Erfinder:

**HILJANEN-VAINIO, Pauliina, Mari, FIN-40400
Jyväskylä, FI; KYLMÄ, Matias, Janne, FIN-00530
Helsinki, FI; SEPPÄLÄ, Veli, Jukka, FIN-00320
Helsinki, FI**

(54) Bezeichnung: **BIOABBAUBARES MATERIAL MIT HOHER SCHLAGZÄHIGKEIT**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 9 zur Herstellung eines bioabbaubaren, auf einem thermoplastischen Copolyester basierenden Polyurethans, sowie elastomere Copolymere gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1, die mit diesem Verfahren hergestellt werden. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der in Anspruch 12 beschriebenen Copolymere, insbesondere als die Schlagzähigkeit verbessernder Mischungsbestandteil, in bioabbaubaren Kunststoffen.

[0002] Gemäß dem Verfahren werden zunächst Hydroxysäuremonomere zu einem Polyesterprepolymer mit einem relativ niedrigen Molekulargewicht polymerisiert oder copolymerisiert, das danach mit einem Monomer, das mit den Endgruppen des Prepolymers reagieren kann, zu einem Produkt mit einem hohen mittleren Molekulargewicht copolymerisiert wird.

[0003] Für bioabbaubare Polymere und die Produkte, die auf ihnen basieren, gibt es viele Anwendungsgebiete, zum Beispiel Einwegverpackung, Extrusionsbeschichtung von Papier und Pappe, und Verpackung aus kompostierbaren Materialien, bei denen die Kompostierbarkeit des Materials ein wichtiger Wettbewerbsvorteil ist. Jedoch schränkt der hohe Preis die Verwendung von herkömmlichen und allgemein bekannten bioabbaubaren Polymeren für Verpackungen und andere Massenanwendungen stark ein. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich von bioabbaubaren Polymeren sind biomedizinische Anwendungen, wie zum Beispiel chirurgisches Nahtmaterial sowie Schrauben und Nägel zur Knochenfixierung.

[0004] Eine äußerst leistungsfähige Gruppe von bioabbaubaren Polymeren besteht aus aliphatischen Polyestern, bei denen die Bioabbaubarkeit weitgehend auf Esterbindungen beruht, die leicht hydrolysiert werden können. Diese Polyester werden für gewöhnlich aus organischen Hydroxysäuren oder alternativ aus Dicarbonsäuren und Diolen synthetisiert. Damit sich mechanische Eigenschaften erzielen lassen, die gut genug und für Kunststoffmaterialien mit diesen aliphatischen Polyestern erforderlich sind, muss ihr mittleres Molekulargewicht ziemlich hoch sein, und das am meisten verbreitete Verfahren, um dies ausgehend von einem oder mehreren Hydroxysäuremonomeren zu erreichen, ist die Herstellung solcher Polymere durch Ringöffnungspolymerisation aus Lactonen.

[0005] Milchsäure stellt eindeutig eines der potentiellen Rohmaterialien für solche bioabbaubaren Polyester dar, die Massenkunststoffe werden könnten. Die Herstellung von Polymilchsäure, oder in anderen Worten Polylactid (PLA), durch Ringöffnungsmechanismen über die Lactid-Stufe unter Verwendung von Milchsäure als Ausgangsmaterial liefert ein Polymer mit einem ausreichend hohen Molekulargewicht, benötigt jedoch mehrere Schritte und hoch gereinigtes Rohmaterial, und die Gesamtausbeute an Polymer aus Milchsäure bleibt in jedem Fall sehr gering. Als Milchsäurehomopolymer ist das typische Produkt sehr fest, gleichzeitig jedoch auch spröde, was bedeutet, dass sein Zugdehnungswert unter 5% liegt.

[0006] Das durch Ringöffnung erzeugte PLA hat eine lineare Molekülstruktur und es treten keine langkettigen Verzweigungen auf. Die rheologischen Eigenschaften von Schmelzen linearer Polyester sind üblicherweise so, dass ihre Verwendung bei den meisten Verarbeitungsverfahren, bei denen eine Extrusionstechnik angewandt wird, wie zum Beispiel Blasformen, Folienextrusion und Extrusionsbeschichtung von Papier und Pappe, schwierig ist. Die oben genannten Verfahren, die von dem Polymermaterial bestimmte Grenzwerte verlangen, die deutlich über die Schmelzefestigkeit und -elastizität hinausgehen, sind jedoch allgemein bekannte zentrale Verarbeitungsverfahren in der Verpackungsindustrie.

[0007] Außer der Homopolymerisation von Milchsäure sind Polyveresterungen allgemein bekannt, bei denen Lactid durch Ringöffnungsmechanismen mit ϵ -Caprolacton copolymerisiert wird. Daher war es bislang möglich, kautschukelastische Copolymerprodukte zu erzeugen. Jedoch gibt es nur wenige Anwendungsmöglichkeiten in Großserien, da die Verfahren auf einem Lactid-Zwischenprodukt basieren und die Produktion von Lactid in technischem Maßstab schwierig und teuer ist.

[0008] Direkte Kondensationspolymerisation von aliphatischen Diolen und Dicarbonsäuren oder organischen Hydroxysäuren liefert üblicherweise ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von höchstens 10 000 g/mol, und häufig ist es bei technisch und wirtschaftlich vernünftiger Arbeitsweise nur möglich, Molekulargewichte im Bereich von 2 000–5 000 g/mol zu erzielen. Das Molekulargewicht eines Polymermaterials, das für eine technische Verwendung wertvoll ist, muss jedoch in den meisten Fällen mehrere zehntausend oder sogar hunderttausend g/mol-Einheiten betragen.

[0009] In der Patentliteratur finden sich ferner allgemein bekannte Verfahren, durch die aus Milchsäuremono-

meren ein thermoplastisches Polyesterurethan mit einem hohen mittleren Molekulargewicht hergestellt werden kann, das auch zur Schmelzverarbeitung geeignet ist. Die finnische Patentanmeldung Nr. 92 4699 zeigt eine Lösung, nach der das Polymerprodukt so in zwei Schritten hergestellt wird, dass Milchsäure zuerst direkt zu einem Oligomer mit niedrigem Molekulargewicht polymerisiert wird und dieses Oligomer dann mit Diisocyanat zu einem Polyesterurethan (PEU) mit einem deutlich höheren Molekulargewicht copolymerisiert wird.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine alternative, vorteilhaftere Art und Weise zur Herstellung von Polymeren, die überwiegend auf organischen Hydroxysäuren basieren, mit ausreichend hohem mittleren Molekulargewicht bereitzustellen, die im Wesentlichen zur Schmelzverarbeitung geeignet sind und daher leicht und wirtschaftlich zu den gewünschten Artikeln formbar sind. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, das Produkt bioabbaubar zu machen, was hier bedeutet, dass alle oder fast alle hydrolysierbaren Bindungen Esterbindungen sind und das Material keine funktionellen Gruppen enthält, die einen freien Stickstoff aufweisen.

[0011] Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, das oben beschriebene Herstellungsverfahren speziell zu verwenden, um mechanisch hochbeanspruchbare, aber auch duktile Polymerprodukte herzustellen. Die gewünschte Elastizität, nämlich kautschukelastische Eigenschaften der Produkte, wird durch die Erkenntnis erreicht, dass es überraschenderweise möglich war, bei der direkten Oligomerisation von Milchsäure (LA) ϵ -Caprolacton (CL) mit dieser zu einem Oligomer P(LA/CL) zu copolymerisieren.

[0012] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis, dass man zum Erreichen von Elastizität bei einem als solches bekannten zweistufigen Polymerisationsverfahren, bei dem eine Oligomerisierung kurzkettenorganischer Hydroxysäuren wie Milchsäure und eine Kettenvernetzung der funktionellen Gruppen der Oligomere durch beispielsweise Diisocyanate oder Diepoxide erfolgt, bei der Oligomerisationsstufe in die Moleküle eine flexible Hauptkette einführen kann, die ϵ -Caprolacton enthält. Das auf diese Weise hergestellte Polymer ist ein Copolyester P(LA/CL), und es wird dann zu einem Endprodukt copolymerisiert, wobei bekannte Verkettungsmittel verwendet werden. Die Funktion von CL-Struktureinheiten in dem Oligomer ist es, das Material elastischer zu machen, die Glasübergangstemperatur des Endproduktes zu verringern, und gleichzeitig als ein innerer Weichmacher zu agieren. ϵ -Caprolacton ist bekanntermaßen biologisch abbaubar, so dass das Endprodukt offensichtlich ebenfalls biologisch abbaubar ist.

[0013] Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist ein Verfahren gemäß Anspruch 8 mit einer Kondensationspolymerisation, die hauptsächlich aus zwei Stufen besteht, wobei die erste Stufe die Herstellung eines Prepolymers ist, bei der eine organische Hydroxysäure und ϵ -Caprolacton in einer zumutbaren Zeit in einen linearen Copolyester überführt werden können, der ein kontrolliertes mittleres Molekulargewicht hat und nach Bedarf endständige Hydroxy- oder Carboxylgruppen enthält, und bei der die Lactidbildung aus Milchsäure gleichzeitig auf einem niedrigen Niveau gehalten wird. Einige der wesentlichen Merkmale des Verfahrens sind: die relativen Mengen der Monomeren in der Reaktionsmischung, die Polymerisationstemperaturen, das Temperaturprofil, das Verfahren zur Entfernung des Kondensationswassers, die Arten und Verbindungen, die als Comonomere und Katalysatoren verwendet werden. In der zweiten Stufe des Verfahrens wird ein Copolymer mit einem höheren Molekulargewicht hergestellt, so dass das mittlere Molekulargewicht des Prepolymers mit endständigen Hydroxy- oder Carboxylgruppen erhöht wird, wobei ein bifunktionelles Verkettungsmittel, wie zum Beispiel eine Diisocyanat- oder Diepoxerverbindung, verwendet wird. Primäre Parameter in der zweiten Stufe sind beispielsweise die Polymerisationstemperaturen, die Temperaturprofile, das Verkettungsmittel und dessen Konzentration (gekennzeichnet, beispielsweise, als Molverhältnis von Isocyanat- und Hydroxygruppen in der Reaktionsmischung), die Katalysatoren und die technischen Lösungen bei der Polymerisation (Schmelzestand oder Lösung, Art der Umwälzung, usw.). Üblicherweise beträgt daher das Molverhältnis von Verkettungsmittel zu Prepolymer-Endgruppen in der Reaktionsmischung etwa 1:1.

[0014] Eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Beseitigung einiger der typischen Nachteile von Polymeren auf Milchsäurebasis, insbesondere der Sprödigkeit.

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht das thermoplastische, aus der Schmelze verarbeitbare hochbeanspruchbare und duktile Polyurethan auf Copolyesterbasis gemäß Anspruch 1 hauptsächlich aus Struktureinheiten, die sich von Copolyesteroligomeren ableiten, die typischerweise Milchsäure und ϵ -Caprolacton enthalten, und ferner teilweise aus Struktureinheiten, die von dem Verkettungsmittel stammen, wie Urethan- oder Epoxidstrukturen. Das mittlere Molekulargewicht M_n des erfindungsgemäß hergestellten Polymers ist typischerweise höher als 10 000 g/mol, wobei das entsprechende gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w über 20 000 g/mol liegt, und die Breite der Molekulargewichtsverteilung (das Verhältnis M_w/M_n) größer als 2 ist. Das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Polymerproduktes liegt vorteilhaft im Bereich von 10 000–200 000 g/mol, ganz besonders bevorzugt im Bereich von etwa 15 000–100 000 g/mol, wobei das entsprechende ge-

wichtsgemittelte Molekulargewicht 20 000–1 000 000 g/mol, bevorzugt etwa 30 000–600 000 g/mol, beträgt, und die Breite der Molekulargewichtsverteilung im Bereich von 2–20, bevorzugt von 3–12 liegt.

[0016] Durch die Wahl der Verfahrensparameter wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entweder ein lineares oder ein kontrolliert verzweigtes Polymer erhalten, und es wird eine unabhängige Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung im Produkt ermöglicht. Wenn Milchsäure verwendet wird, können die Eigenschaften des Endprodukts durch die Wahl der Raumform oder auch das Verhältnis der Raumformen in einer Mischung davon beeinflusst werden.

[0017] Das intermediäre Prepolymer bei der Herstellung eines elastomeren Endprodukts mit hohem Molekulargewicht enthält Struktureinheiten, die sich von organischen Hydroxysäuren, typischerweise Milchsäure, ableiten, sowie Struktureinheiten, die eine längere flexible Hauptkette in ihren Molekülen enthalten, die von ϵ -Caprolacton stammt. Zudem ist das Prepolymer entweder mit -OH oder -COOH-funktionellen Gruppen endfunktionalisiert, indem am Ende der ersten Stufe der Polymerisation entweder ein Diol oder ein Säureanhydrid zugegeben wird. Durch diese Zugabe können alle oder fast alle funktionellen Endgruppen der Prepolymerketten mit dem Verkettungsmittel reagieren. Wird ein Verkettungsmittel wie Diisocyanat verwendet, benötigt man die endständige -OH-Funktion im Prepolymer, während bei Epoxyverbindungen als Verkettungsmittel die endständige -COOH-Funktion zweckmäßig ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Prepolymers im Bereich von 500–20 000 g/mol, bevorzugt im Bereich von etwa 1 000–8 000 g/mol, und sein Lactidgehalt liegt unter 10 Gew.-% und der Gehalt an freien Hydroxysäuren liegt unter 10 Gew.-%.

[0018] Durch Copolymerisation von ϵ -Caprolacton zum Prepolymer bei seiner Herstellung und durch Umsetzung des so hergestellten erfindungsgemäßen Copolyesterprepolymers mit einem bifunktionellen Verkettungsmittel wird ein neuartiges Copolymer mit einem wesentlich höheren Molekulargewicht erhalten, zum Beispiel ein Copolyester-basiertes Polyurethan, von dem gezeigt wurde, dass es bei verschiedenen Verwendungen sehr günstige Eigenschaften aufweist, von denen die folgenden genannt werden können:

- Das Endprodukt ist ein mechanisch hochbeanspruchbares und duktileres Kunststoffmaterial oder kautschukelastisches Material, dessen typische Spannungs-Dehnungs-Kurven beispielsweise in dem Artikel von Kylmä, J. und Seppälä, J. V., *Synthesis and Characterization of a Biodegradable Thermoplastic Poly(ester-urethane) Elastomer*; *Macromolecules* Bd. 30 (1997) Nr. 10, S. 2876–2882, auf Seite 2880, oder allgemeiner in dem Fachbuch: Young, R. J. und Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, 2. Auflage, Chapman & Hall, Cambridge UK, 1992, auf Seite 394, gezeigt sind.
- Der Grad an kautschukelastischem Verhalten kann durch Veränderungen bei den Ausgangsmaterialien kontrolliert werden.
- Das fertige Polymerprodukt ist bioabbaubar, mit anderen Worten wird es in einem biologisch hydrolytischen Milieu dadurch abgebaut, dass seine Esterbindungen typischerweise durch Einwirkung von Mikroorganismen hydrolysiert werden, so dass es kompostierbar ist.
- Das Endprodukt ist ein durch aus der Schmelze verarbeitbares Material, und seine typischen mechanischen Eigenschaften eignen sich für eine Vielzahl praktischer Anwendungen. Als Anwendungsbeispiele können die folgenden genannt werden:
 - Spritzgussartikel,
 - warm- und blasgeformte Verpackungen und Flaschen,
 - Verwendung beim Extrusionsbeschichten von Papier und Pappe, sowie die Verpackungen, Behälter, Beutel und Folien, die aus dem beschichteten Papier oder der beschichteten Pappe hergestellt wurden,
 - blasgeformte Folien und Flachfolien und die Verpackungen, Beutel und Behälter, die daraus hergestellt sind,
 - geschäumte und aus Schaum hergestellte Artikel
 - Fasern und Vliesartikel, und
 - Verwendung als Überzug oder Matrix bei Produkten, die auf der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen beruhen, beispielsweise Düngemittel oder Arzneimittel.
- Die Rohmaterialkosten für das Endprodukt sind ähnlich denen für das Rohmaterial, das bei der Herstellung des Prepolymers verwendet wird, beispielsweise Milchsäure, da die Umwandlung von Monomer zu Polymer bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hoch ist, üblicherweise über 95%.

[0019] Als ein Vorteil dieser Erfindung kann zudem genannt werden, dass bei den erfindungsgemäß hergestellten Endprodukten die Molekulargewichtsverteilung, die Menge langkettiger Verzweigungen und der Verzweigungsgrad entsprechend dem gewünschten Niveau maßgeschneidert werden können, was zu einer besseren Kontrolle der rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze und so zu den gewünschten technischen Elastomer- und Kautschukeigenschaften im Produkt führt. Das dargestellte Polymerisationsverfahren ist

relativ einfach, was beispielsweise bedeutet, dass bereits existierende Produktionsprozesse für thermoplastische Polyester offensichtlich leicht benützt werden können. Mit dem erfundenen Verfahren können sowohl aliphatische als auch aromatische Copolyester hergestellt werden.

[0020] Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer ausführlichen Verfahrensbeschreibung und Anwendungsbeispielen genauer erläutert.

Herstellung von Prepolymer

[0021] Je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsmonomeren besteht das erzeugte Polyesterprepolymer typischerweise aus 80–99,9% Monomeren organischer Hydroxysäure und 20–0,1% eines Dicarbonsäuremonomers oder eines cyclischen Carbonsäureanhydrids. Falls erwünscht, kann ein carboxyterminiertes Polyesterprepolymer auch aus hydroxyterminiertem Polyesterprepolymer hergestellt werden. Diese Situation kann aktuell werden, wenn dieselbe Prepolymercharge in einer späteren Stufe des Prozesses nicht nur zur Herstellung von hochmolekularen Copolyestern sondern auch zur Herstellung von Polyesterurethanen verwendet werden soll. Bei der Herstellung von hydroxyterminiertem Polyesterprepolymer werden üblicherweise Dirole in einer relativen Konzentration von 10–0% verwendet. Alle oben genannten Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge an Polyesterprepolymer bezogen.

[0022] Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesterprepolymers verwendeten monomeren organischen Hydroxysäuren sind typischerweise α -Hydroxysäuren, β -Hydroxysäuren oder Lactone. Als Hydroxysäuren besonders bevorzugt sind hier aliphatische oder aromatische α -Hydroxysäuren, wie zum Beispiel L-Milchsäure, D-Milchsäure oder die Mischung davon (beispielsweise racemische Milchsäure, D,L-Milchsäure), Glykolsäure, L- und D-Mandelsäure, α -Hydroxyisobuttersäure, Lactid oder Mischungen davon, und sie werden so polymerisiert, dass die Konzentration von freien Hydroxysäuremonomeren und Lactonen in dem Polyesterprepolymer höchstens 10 Gew.-% beträgt. Hydroxysäuremonomere können jedoch auch multifunktionell sein, und als Beispiel hierfür kann Äpfelsäure genannt werden.

[0023] Etliche organische Hydroxysäuren sind handelsübliche Produkte und leicht erhältlich. So wird zum Beispiel monomere Milchsäure industriell durch Fermentation aus Glucose hergestellt. Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Prepolymers verwendete Milchsäure muss nicht besonders gereinigt sein, sondern kann beispielsweise reaktive Zuckerrückstände enthalten.

[0024] Gemäß der Erfindung wird die kautschukelastische Zähigkeit des Endproduktes dadurch erzielt, dass dem Hydroxysäuremonomer oder deren Mischungen bei der Herstellung von Polyesterprepolymer eine geeignete Menge, bevorzugt 1–80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2–70 Gew.-%, aliphatisches Laktone, wie ϵ -Caprolacton, zugegeben wird, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise mit den anderen vorhandenen Monomeren zu einem Oligomer, d.h. einem Copolyesterprepolymer, copolymerisiert.

[0025] Die Herstellung eines Polyesterprepolymers, für das als einfaches Beispiel die Kondensationspolymerisation von Milchsäure zu nennen wäre, kann problemlos in jeder beliebigen Vorrichtung durchgeführt werden, die für Veresterungsreaktionen geeignet ist. Bei einer vorteilhaften Ausführungsform wird diese Prepolymerisation als Massepolymerisation im geschmolzenen Zustand durchgeführt, wenn das Kondensationswasser leicht entfernt werden kann, indem der Polymerschmelze unter Rühren trockenes Inertgas zugeführt wird. Die Entfernung des Kondensationswassers kann sogar noch verbessert werden, indem man den Druck so reduziert, dass der Reaktordruck bevorzugt schrittweise verringert wird. In den nachfolgenden Beispielen wurde das Polyesterprepolymer in Labormaßstab hergestellt, wobei "Rotavapor"-Geräte verwendet wurden, bei denen das Wasser kontinuierlich entfernt wird.

[0026] Die Polymerisation von Polyesterprepolymer ist, wie allgemein bekannt, katalytisch durchzuführen, und gemäß einer spezifischen und bevorzugten Ausführungsform mit für Polyveresterungen üblichen Katalysatoren. Beispiele für diese umfassen Alkyl- und Alkoxyverbindungen von Zinn und Titan, Zinn (II) oder, als ein Beispiel, Zinnoctoat.

[0027] Die Zunahmegeschwindigkeit des mittleren Molekulargewichts bei Polyveresterungen hängt, wie allgemein bekannt, von der Reaktionstemperatur ab. Wenn die Polymerisationstemperatur über 210°C steigt, beginnt die Spaltung der Polymerketten die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zu limitieren. Die Bildungsgeschwindigkeit unerwünschter Nebenprodukte wie Lactid aus Milchsäure steigt auf ein signifikantes Niveau, wenn die Reaktionstemperatur 220°C übersteigt. Vor allem aus diesen Gründen ist es günstig, die Reaktionstemperatur bei der Herstellung von Polyesterprepolymer allmählich so zu erhöhen, dass die Temperatur

im Bereich von 140–200°C mit einer Geschwindigkeit von 50°C/h und im Temperaturbereich von 200–300°C mit einer Geschwindigkeit von 0–30°C/h erhöht wird.

[0028] Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung beginnt die Polyveresterung bei der Herstellung von Polyesterprepolymer bei einer Temperatur von etwa 160°C, und dann wird die Temperatur allmählich bis auf eine Temperatur von 210°C erhöht. Ähnlich wird der Reaktordruck im Bereich von 230–30 mbar allmählich verringert, und das Spaltwasser, das während der Polykondensation kondensiert, wird mit Hilfe eines trockenen Stickstoffstroms kontinuierlich entfernt. Mit dem oben beschriebenen Standardverfahren kann ein Polyesterprepolymer mit einem Molekulargewicht-Zahlenmittel von typischerweise im Bereich von 2 000–8 000 g/mol, beispielsweise 6000 g/mol, und einer Breite der Molekulargewichtsverteilung, d.h. einer Polydispersität, von etwa 1,7 hergestellt werden.

[0029] Am Ende der Polyveresterungen kann die niedermolekulare Polymerfraktion, falls gewünscht, aus der Reaktionsmischung entfernt werden, indem der Druck weiter verringert wird, so dass diese Fraktion auf die gleiche Art und Weise wie Kondensationswasser aus dem Reaktor abdestilliert wird.

Funktionalisierung und Verkettung der Kettenenden der Polyesterprepolymere

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren erfolgt die Funktionalisierung der Enden der oligomeren Polyesterprepolymere so, dass die Endfunktionalitäten an den Enden der Polymerketten entsprechend den verwendeten Verkettungsreaktionen umgewandelt werden, in den meisten Fällen entweder überwiegend in Hydroxygruppen oder überwiegend in Carboxylgruppen. Diese Art der Endfunktionalisierung ist eine an sich bekannte Methode und ist in Veröffentlichungen beschrieben, wie beispielsweise von Härkönen et al. (Härkönen, M.; Hiltunen, K.; Malin, M.; Seppälä, J. V.; Properties and polymerization of biodegradable thermoplastic poly(ester-urethane), J. M. S.-Pure Appl. Chem. A32(4), S. 857–862 (1995), Referenz (1)). Das allgemein bekannte Ziel der Endfunktionalisierung ist hierbei, das Oligomer so reaktiv wie möglich zu machen, wobei das Ziel der Molekulargewichtserhöhung durch Verwendung von Verkettungsmitteln berücksichtigt wird.

[0031] Durch die Wahl geeigneter Parameter bei der Polyveresterung und der Endfunktionalisierung kann das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Polyesterprepolymers auf einen Bereich von 500–20 000 g/mol eingestellt werden, bevorzugt ist eine Einstellung auf einen Bereich von 1 000–8 000 g/mol. Üblicherweise liegt das Molekulargewicht-Zahlenmittel des durch Kondensationspolymerisation hergestellten Polyesteroligomers im Bereich von 2 000–5 000 g/mol.

[0032] Die Methode zur Verkettung des Polyesterprepolymers ist in der Literatur beschrieben, zum Beispiel in Druckschrift (1), wo die Hydroxygruppe die Funktionalität im Prepolymer und Diisocyanat das Verkettungsmittel ist. Wenn Carbonsäuren zur Endfunktionalisierung im Prepolymer verwendet werden, ist eine Diepoxyverbindung ein geeignetes Verkettungsmittel.

[0033] Aus einem in geeigneter Weise terminierten erfindungsgemäßen Prepolymer und unter Verwendung eines Verkettungsmittels ist es möglich, mit ziemlich kurzen Reaktionszeiten bioabbaubare Polyester Copolymere mit ziemlich hohem Molekulargewicht herzustellen. Die Verkettung der Prepolymerketten, die auch als Copolymerisation bezeichnet werden kann, kann auf bekannte Weise und mit üblichen Geräten durchgeführt werden; bevorzugt kann sie durch Massepolymerisation in geschmolzenem Zustand durchgeführt werden.

[0034] Bei der Reaktion zwischen dem Polyesterprepolymer und dem Verkettungsmittel, d.h. bei der Copolymerisation, liegt das Molverhältnis von funktionellen Gruppen des Verkettungsmittels zu Endgruppen des Polyesterprepolymers typischerweise im Bereich von 0,5–1,5, bevorzugt im Bereich von 0,7–1,2 und ganz besonders bevorzugt bei etwa 1. Das Molverhältnis von funktionellen Gruppen des Verkettungsmittels und Endgruppen des Polyesterprepolymers kann jedoch mehr als 1 betragen und liegt bevorzugt im Bereich von 1,2–1,5, wenn der Copolymerisation ein vernetztes Endprodukt gewünscht wird. Ein vernetztes Endprodukt lässt sich auch erreichen, wenn man die Copolymerisation lang genug durchführt, bei ausreichend hoher Temperatur copolymerisiert und definierte Katalysatoren verwendet.

[0035] Die Copolymerisation von Polyesterprepolymer und Verkettungsmittel wird erfindungsgemäß bei einer Temperatur von etwa 110–220°C, bevorzugt etwa 130–200°C durchgeführt, und die Umsetzung wird so lange fortgeführt, bis das Copolymerprodukt im Wesentlichen frei von funktionellen Gruppen des Verkettungsmittels ist. Es ist vorteilhaft, die Copolymerisation so lange fortzuführen, bis das Copolymerprodukt eine Molekulargewichtsverteilung von wenigstens 2 aufweist, ausgedrückt als Verhältnis von gewichtsgemitteltem Molekulargewicht zu Molekulargewicht-Zahlenmittel.

[0036] Die Copolymerisation kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden. Im Labormaßstab kann die Umsetzung als Massepolymerisation im geschmolzenen Zustand unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden, beispielsweise mit einem 300 ml Glasreaktor. Als Rührer kann man eine Einrichtung verwenden, die für viskose Massen geeignet ist, beispielsweise einen geeigneten Flügelmischer. Die Reaktionstemperatur wird bevorzugt auf einen Bereich von 150–180°C eingestellt. Der Reaktionsverlauf kann verfolgt werden, indem man in bestimmten Zeitabständen, zum Beispiel in Abständen von 10 Minuten, Proben aus dem Reaktor entnimmt. Die Reaktionszeiten liegen üblicherweise im Bereich von 1 min bis etwa 100 h, bevorzugt kann die Copolymerisation innerhalb eines Zeitraums durchgeführt werden, der im Bereich von etwa 0,5 bis 50 h liegt.

Eigenschaften des Endprodukts

[0037] Das Molekulargewicht-Zahlenmittel des erfindungsgemäßen verketteten Copolymers liegt im Bereich von 10 000–200 000 g/mol, typischerweise beträgt es etwa 20 000–90 000 g/mol. Die Molekulargewichtsverteilung der aus Milchsäure oder Glykolsäure als Rohmaterial hergestellten Polyester Copolymere ist üblicherweise breit (wenigstens mehr als 2, wenn das Verhältnis von gewichtsgemitteltem Molekulargewicht und Molekulargewicht-Zahlenmittel als Maßstab verwendet wird). Wenn die oben genannten Monomere bei der Herstellung von Polyesterprepolymer jedoch mit anderen organischen Hydroxysäuren copolymerisiert werden, zum Beispiel mit Mandelsäure, α -Hydroxyisobuttersäure oder Äpfelsäure, können auch enge Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.

[0038] Langkettige Verzweigungen im und breite Molekulargewichtsverteilung des Polymerendprodukt(s) und insbesondere die Zunahme des langkettigen Anteils im Polymer erhöhen für gewöhnlich die Elastizität und die Festigkeit der Schmelze. Diese Entwicklung dieser Eigenschaften ist insbesondere bei Verarbeitungsverfahren vorteilhaft, bei denen eine Schmelzextrusionstechnik angewandt wird, beispielsweise bei der Beschichtung von Papier- und Pappe und beim Folienblasen.

[0039] Die Gesamtkonzentration an freien Hydroxysäuremonomeren und Lactid liegt erfindungsgemäß höchstens bei 3 Gew.-%, üblicherweise unter 1 Gew.-%.

[0040] Das Polymerendprodukt ist gut aus der Schmelze verarbeitbar, und seine Schmelzviskosität liegt im Bereich von 10–5 000 Pa·s, üblicherweise im Bereich von 50–2 000 Pa·s, gemessen mit einem Kapillarrheometer bei einer Temperatur von 200°C und einer Schergeschwindigkeit von 200 1/s.

[0041] Eine wichtige Voraussetzung für Bioabbaubarkeit ist, dass die Polymere durch Hydrolyse abgebaut werden. Die Theorie, dass insbesondere Polyester aus Milchsäure primär durch Hydrolyse abgebaut werden, natürlich vorausgesetzt, dass ein wässriges Milieu vorliegt, ist unter Fachleuten gemeinhin akzeptiert. Hydrolyse ist für den biologischen Abbau die erste erforderliche Stufe, nach der die Mikroben, wie allgemein bekannt, die Hydrolyse-Abbauprodukte mit niedrigerem Molekulargewicht viel leichter abbauen können.

[0042] Wie später aus den Versuchsergebnissen ersichtlich (Beispiel 7), ist das erfindungsgemäße Polyurethan auf Copolyesterbasis hydrolytisch abbaubar.

[0043] Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethane auf Copolyesterbasis wurden bestimmt, und die Ergebnisse sind in Beispiel 6 näher beschrieben. Allgemein lässt sich zusammenfassen, dass die Werte für Zugfestigkeiten und Modul (zum Beispiel Young'scher Modul) sehr gut sind. Es ist leicht zu sehen, dass sich Steifheit oder Elastizität und Sprödigkeit oder Weichheit des Materials durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und der Zusammensetzung der Ausgangsmischung, insbesondere durch Änderung der relativen Mengen an flexiblen Struktureinheiten im Copolyesterprepolymer, steuern lassen.

Verwendung von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln in den bioabbaubaren Polyester Copolymeren und deren Verwendung in Mischungen

[0044] Diese Polymere, und auch die erfindungsgemäßen Polyurethane auf Copolyesterbasis, können auf übliche Weise mit Füllstoffen oder Verstärkungsmitteln gefüllt und verstärkt werden, um Wärmebeständigkeit und/oder mechanische Eigenschaften der Materialien zu verbessern oder um die Kosten zu senken. Zweckmäßig werden hierfür solche bekannten Füllmittel wie zum Beispiel Kreide, Talk, Stärke, Cellulose, und deren Derivate, oder beliebige andere entsprechende Materialien ausgewählt. Als Verstärkungsmittel in bioabbaubaren Kunststoffen können zum Beispiel Cellulosefasern oder Hanf dienen, um nur ein paar der vielen geeigneten zu nennen.

[0045] Das erfindungsgemäße kautschukelastische Polyestercopolymer kann als ein Mischungsbestandteil zur Erhöhung der Duktilität und Schlagzähigkeit bei anderen Polymeren verwendet werden, insbesondere bei bioabbaubaren Polymeren und Kunststoffen wie Polylactid oder bei einem spröden Polyesterurethan, wie es in Referenz (1) beschrieben wird. Eine solche Verwendung des erfindungsgemäßen Copolyester-basierten Polyurethans ist in den nachfolgenden Beispielen 8 und 9 genauer beschrieben.

Endverwendungen der bioabbaubaren Polyesterpolymere

[0046] Dank der Molekülstruktur mit langkettigen Verzweigungen sind mehrere der erfindungsgemäßen neuen Polyesterpolymere besonders gut zur Extrusionsbeschichtung von Papier und Pappe geeignet, für die heute aus methodischen und technischen Gründen hauptsächlich langkettiges verzweigtes Polyethylen mit niedriger Dichte verwendet wird. Letzteres ist als solches nicht bioabbaubar, wie allgemein bekannt ist.

[0047] Die neuen erfindungsgemäßen Polymere haben ansonsten auch ein breites Anwendungsspektrum. Aufgrund der guten Eigenschaften bei der Schmelzverarbeitung können sie wirtschaftlich verwendet werden, um beispielsweise Spritzgussteile und warmgeformte und blasgeformte Verpackungen, Behälter, Beutel, Flaschen und so weiter herzustellen. Diese Polymere können als Beschichtungen bei Behältern, Beuteln und Folien verwendet werden, die aus Papier oder Pappe hergestellt sind. Sie können in Blas- oder Gießfolien überführt werden, die zu Verpackungen, Beuteln oder Behältern gemacht werden können. Sie können auch zur Herstellung Fasern und Faservliesen und Vliesprodukten aus Fasern und Faservlies verwendet werden, und sie können für expandierte Kunststoffprodukte, Schaumkunststoffe und Schäume verwendet werden, die zum Beispiel als Lückenfüllmittel bei Verpackung verwendet werden können, verwendet werden. Ferner eignen sie sich für Überzüge und Matrices bei Applikationen mit kontrollierter Freisetzung von Pestiziden, Düngemitteln und Arzneimitteln.

[0048] Die speziellen Eigenschaften der neuen erfindungsgemäßen Polyesterpolymere können bei den oben genannten und anderen ähnlichen Anwendungen genutzt werden. Besonders vorteilhaft ist, dass die Bioabbaubarkeit mit guten mechanischen Eigenschaften kombiniert ist.

[0049] Die folgenden Beispiele und die beiliegenden Figuren veranschaulichen die vorliegende Erfindung genauer.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung eines hydroxyterminierten Polyesterprepolymers

[0050] 450 g L-Milchsäure, 15,0 g ϵ -Caprolacton (entsprechend 2 Mol-% ϵ -Caprolacton in der Monomermischung), 9,4 g 1,4-Butandiol und 0,24 g Zinnoctoat wurden in einen 2-Liter-"Rotavapor"-Rotationsverdampfer eingebracht, der als Reaktor verwendet wurde. Es wurde ein trockener Stickstoffstrom in den Reaktor geblasen und der absolute Reaktordruck wurde auf 230 mbar verringert. Das Reaktionsgefäß war teilweise in ein Ölbad getaucht, dessen Temperatur auf 160°C eingestellt war. Die Temperatur des Ölbad wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 20°C/h erhöht, und die Reaktionsmischung wurde gerührt, wobei die Rührgeschwindigkeit im Reaktionsgefäß auf 100 l/min gestellt wurde. Die Temperatur des Ölbad wurde mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit von 5°C/h weiter auf 210°C erhöht, und diese Temperatur wurde beibehalten, bis die Polymerisation beendet war. Der absolute Druck im Reaktionsgefäß wurde schrittweise in Abständen von einer Stunde verringert; die fortlaufenden Messdaten für den Druck in mbar waren wie folgt: 230 (Beginn) – 180 – 130 – 100 – 80 – 60 – 50 – 40 – 30. Der Druck wurde auf dem zuletzt genannten Wert gehalten, bis die Polymerisation beendet war. Das Einblasen von Stickstoff wurde während der gesamten Polymerisation fortgeführt und das abgespaltete Wasser wurde sofort nach Kondensation aufgefangen. Die Gesamtpolymerisationsdauer betrug 16 h.

[0051] Die Molmasse des hergestellten Polymers wurde mit einem GPC-Gerät (GPC = Gelpermeationschromatographie) analysiert, wobei mit Polystyrolstandards verglichen wurde, und für das Molekulargewicht-Zahlenmittel und die Polydispersität wurden die Werte 7 900 g/mol bzw. 1,5 erhalten. Eine thermische Analyse mittels DSC (DSC = Differential-Scanning-Calorimetrie) zeigte, dass die Glasübergangstemperatur des hergestellten Polymers 33°C betrug, und es konnte keine Kristallschmelzpeak gefunden werden, so dass die Probe als vollkommen amorph betrachtet werden kann.

Beispiel 2

Herstellung eines hydroxyterminierten Polyesterprepolymers

[0052] Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass in den Reaktor zu Beginn 450 g L-Milchsäure, 184,6 g ϵ -Caprolacton (entsprechend 20 Mol-% in der Monomermischung), 11,5 g 1,4-Butandiol und 0,32 g Zinnoctoat eingebracht wurden und die Gesamtpolymerisationsdauer 22 h betrug.

[0053] Das Molekulargewicht-Zahlenmittel des hergestellten Polymers, bestimmt mit GPC gegen Polystyrolstandards, betrug 7 900 g/mol und die Polydispersität betrug 1,5. Die Glasübergangstemperatur, bestimmt mittels DSC-Analyse, betrug -3°C , und es konnte kein Kristallschmelzpeak gefunden werden.

Beispiel 3

Herstellung eines hydroxyterminierten Polyesterprepolymers

[0054] Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass in den Reaktor zu Beginn 180 g L-Milchsäure, 672 g ϵ -Caprolacton (entsprechend 70 Mol-% in der Monomermischung), 12,0 g 1,4-Butandiol und 0,43 g Zinnoctoat eingebracht wurden und die Reaktionstemperatur 200°C und die Gesamtpolymerisationsdauer 22 h betrug.

[0055] Das Molekulargewicht-Zahlenmittel des hergestellten Polymers, bestimmt mit GPC gegen Polystyrolstandards, betrug 5 900 g/mol und die Polydispersität betrug 2,1. Die Glasübergangstemperatur, bestimmt mittels DSC-Analyse, betrug -55°C und die Kristallschmelztemperatur war 27°C .

[0056] Die Herstellung von Polyesterprepolymeren und die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst, in der Beispiel 1 mit "LACL 5", Beispiel 2 mit "LACL 6" und Beispiel 3 mit "LACL 4" bezeichnet ist.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Polyesterurethan aus einem Copolymer aus ϵ -Caprolacton (CL) und L-Milchsäure (L-LA), enthaltend 2 Mol-% ϵ -Caprolacton. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in Tabelle 2 mit "LACL 51" bezeichnet, in der die Herstellungsbedingungen und die Produkteigenschaften dieser Polyesterurethane zusammengefasst sind.

[0057] Ein 300 ml-Glasreaktor, der mit einem Flügelmischer ausgestattet war, wurde als Polymerisationsreaktor verwendet. 40 g Polyesterprepolymer, das gemäß Beispiel 1 hergestellt worden war, wurden in den Reaktor eingewogen. Nach 15 min Spülen mit Argon wurde der Reaktor in ein Ölbad gesenkt, dessen Temperatur auf 150°C eingestellt war. Sobald das Prepolymer geschmolzen war (das Schmelzen dauerte etwa 20 min), wurde der Rührer eingeschaltet, und nach 15 Minuten wurden 2,5 ml Hexamethylen-diisocyanat zugegeben (entsprechend einem Molverhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxygruppen von 1:1 in der Reaktionsmischung). Die Temperatur des Ölbad wurde auf 180°C erhöht und die Polymerisation wurde fortgeführt, bis die das Rührermoment zu steigen begann, wenigstens jedoch so lange, dass das Polymerprodukt keine freien Isocyanatgruppen mehr enthielt (dies wurde analytisch durch FTIR-Spektrometrie (FTIR = Fourier Transform Infrared) bestätigt). Die Gesamtpolymerisationsdauer in Beispiel 4 betrug 65 h.

[0058] Als Endprodukt wurde ein Polyurethan auf Copolyesterbasis erhalten, bei dem das Molekulargewicht-Zahlenmittel, bestimmt mittels GPC, 69 000 g/mol, das gewichtsgemittelte Molekulargewicht 307 000 g/mol und die Polydispersität 4,5 betrug. Die Glasübergangstemperatur (T_g) des amorphen Polymers, bestimmt mittels DSC, betrug 45°C .

Beispiel 5

Herstellung von Polyesterurethan aus einem Copolymer aus L-Milchsäure und ϵ -Caprolacton, enthaltend 20 mol-% ϵ -Caprolacton. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in Tabelle 2 mit "LACL 63" bezeichnet.

[0059] Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt, jedoch wurde als Polyesterprepolymer ein Polymer verwendet, das gemäß Beispiel 2 hergestellt worden war, die hinzugefügte Menge 1,6-Hexamethylen-diisocyanat 2,3 ml betrug, und die Gesamtpolymerisationsdauer 70 min betrug.

[0060] Als Endprodukt wurde ein kautschukelastisches Polyesterurethan erhalten, bei dem das Molekulargewicht-Zahlenmittel, bestimmt mittels GPC, 73 800 g/mol, das gewichtsgemittelte Molekulargewicht 387 000 g/mol und die Polydispersität 5,2 betrug. Die Glasübergangstemperatur (T_g) des amorphen Polymers, bestimmt mittels DSC, betrug 9°C.

[0061] Die Herstellungsbedingungen und die Eigenschaften der fertigen Polyurethanprodukte auf Copolyesterbasis sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 6

Mechanische Eigenschaften der Polyurethane auf Copolyesterbasis

[0062] Die mechanischen Eigenschaften der Copolymer-basierten Polyesterurethane, die gemäß den vorhergehenden Beispielen hergestellt wurden, sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 7

Tauglichkeit der Polyurethane auf Copolyesterbasis zum Abbau durch Hydrolyse

[0063] Das Polymer gemäß Beispiel 5 wurde in einem Reagensglas bei einer Temperatur von 37°C durch Wasser, in dem der pH-Wert auf 7,4 gepuffert war, hydrolysiert. Bereits nach einer Woche wurden klare Zeichen eines hydrolytischen Abbaus sichtbar.

Beispiel 8

Herstellung eines elastomeren Polyurethans auf Copolyesterbasis aus einem Copolymer aus ϵ -Caprolacton und L-Milchsäure, das 50 Mol-% des ersteren enthält (d.h. der in Tabelle 2 mit LACL 11–17 bezeichneten Copolymeren), und Verwendung des hergestellten Polymerisationsprodukts als Mittel zur Verbesserung von Beanspruchbarkeit und Schlagzähigkeit in Mischungen auf Basis des in Referenz (1) beschriebenen bioabbaubaren Polyesterurethans (mit PEUa bezeichnet), das von Natur aus spröde ist und in seinen Molekülen langkettige Verzweigungen aufweist.

[0064] Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt, außer dass ein Prepolymer, das 50 Mol-% ϵ -Caprolacton enthielt, als Ausgangsmaterial für die zweite Stufe verwendet wurde, und als Endprodukt wurde ein kautschukelastisches Polyurethan auf Copolyesterbasis mit der Bezeichnung P(LA50/CL50)U erhalten. Die Eigenschaften dieses Endproduktes sind in Tabelle 2 gezeigt.

[0065] Zu einem auf Polyesterurethan auf Basis von Milchsäure mit einer verzweigten Molekülstruktur, das durch Polykondensieren von L-Milchsäure mit 2 Mol-% 1,4-Butandiol und unter Verwendung von Diisocyanat zum Verketteten des hydroxyterminierten Prepolymers hergestellt worden war, wurden 5, 10, 15 und 20 Gew.-% des elastischen Polyurethans P(LA50/CL50)U auf Copolyesterbasis durch Vermischen in der Schmelze in einem Haake Rheomix 600-Mischer (Temperatur 180°C, Mischdauer 5 min bei einer Geschwindigkeit von 75 l/min) gegeben, und als Vergleich ein durch Ringöffnungspolymerisation hergestelltes Copolymer aus L-Lactid und ϵ -Caprolacton P(L-LA50/CL50). Die Ergebnisse der Thermoanalyse (DSC; DMTA = Dynamic Mechanical Thermal Analysis) und die mechanischen Eigenschaften dieser Mischungen sind in Tabelle 9 gezeigt.

[0066] Die Ergebnisse zeigen, dass P(LA50/CL50)U mit PEUa kompatibel war und daher ein sehr geeigneter Weichmacher ist. Die DMTA-Ergebnisse zeigen nur eine Glasübergangstemperatur (T_g), und in Mikroskopaufnahmen, die mittels SEM (SEM = Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskopie) aufgenommen wurden, sind keine einzelnen Partikel der kautschukelastischen Komponente zu sehen. Daher ist es gut möglich, dass das gemischte P(LA50/CL50)U mit dem Matrix-PEUa reagiert hatte. Wenn der Gewichtsanteil der modifizierenden Komponente steigt, sinken die Werte von Modul und Zugfestigkeit für die Mischung. Die Werte für die Charpy-Schlagzähigkeit steigen überraschend bis zu einer Menge von 20 Gew.-% der zugegebenen Komponente nicht signifikant, wo es nicht möglich war, die Charpy-Schlagzähigkeit unter den gegebenen Bedingungen zu messen. Die Werte für den Young'schen Modul und die Zugfestigkeit sind jedoch bis dahin auf einen Bruchteil der Werte für die ungemischte Matrix zurückgegangen.

Beispiel 9

Herstellung eines elastomeren Polyurethans auf Copolyesterbasis aus einem Copolymer aus ϵ -Caprolacton und L-Milchsäure, das 60 Mol-% des ersteren enthält (d.h. die in Tabelle 2 mit LACL 41–43 bezeichneten Copolymere), und Verwendung des hergestellten Polymerisationsprodukts als Mittel zur Verbesserung von Beanspruchbarkeit und Schlagzähigkeit in Mischungen auf Basis des in Referenz 1 beschriebenen linearen bioabbaubaren Polyesterurethans (mit PEUb bezeichnet), bei dem die Linearität der Polymerkette durch Kontrolle des Molverhältnisses von reaktiven Gruppen des Diisocyanatvermittlungsmittels zu Endgruppen der Ketten des Polyesterprepolymers erreicht wurde.

[0067] Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt, außer dass ein Prepolymer verwendet wurde, das 60 Mol-% ϵ -Caprolacton enthielt, und als Endprodukt wurde ein kautschukelastisches Polyurethan auf Copolyesterbasis mit der Bezeichnung P(LA40/CL60)U erhalten, dessen Eigenschaften in etwa den in Tabelle 2 für LACL 41–43 gezeigten Werten entsprechen.

[0068] Zu einem linearen Polyesterurethan auf Milchsäurebasis, PEUb, hergestellt durch Polykondensieren von L-Milchsäure mit 2 Mol-% 1,4-Butandiol und unter Verwendung von Diisocyanat zur Verkettung des hydroxyterminierten Prepolymers in einem derart geeignet gewählten Molverhältnis, dass eine lineare Molekularstruktur gebildet wird, wurden ohne irgendwelche Kompatibilisierungsmittelkomponenten 10, 15 und 20 Gew.-% an elastischem Polyurethan auf Copolyesterbasis P(LA40/CL60)U durch Vermischen in der Schmelze in einem Haake Rheomix 600-Mischer (Temperatur 180°C, Mischdauer 5 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 75 l/min) zugegeben, und als Vergleich durch Ringöffnungspolymerisation hergestellte Copolymere aus L-Lactid und ϵ -Caprolacton mit der Bezeichnung P(L-LA40/CL60), P(L-LA60/CL40) und P(L-LA80/CL20). Die mittleren Molekulargewichte, ermittelt durch GPC bei Raumtemperatur, die Thermoanalyseergebnisse (DSC, DMTA) und bestimmte mechanische Eigenschaften dieser Mischungen sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Ergebnisse für lineare Polyesterurethane, die mit einem im Handel erhältlichen, nicht bioabbaubaren Kautschuk (Typ SEBS = Ethylen/Butylen/Styrol-Blockcopolymer, Markenname Kraton 1652 der Shell Corp., in Mengen von 5, 10, 15 und 20 Gew.-%) schlagmodifiziert war, sind zum Vergleich gezeigt.

[0069] Die Ergebnisse zeigen, dass Mischen mit dem kautschukelastischen Polyurethan auf Copolyesterbasis P(LA40/CL60) die Charpy-Schlagzähigkeit des linearen bioabbaubaren Polyesterurethans PEUb signifikant verbesserte, und überraschenderweise mehr verbesserte als Mischen mit dem durch Ringöffnungspolymerisation hergestellten Copolymer aus L-Lactid und ϵ -Caprolacton, das dasselbe Comonomerverhältnis hatte ([Fig. 1](#)), und ganz deutlich mehr als die Verbesserung der Schlagzähigkeit der Matrix, die durch die Verarbeitungsweise zustande kommt. Die Thermoanalyse durch DMTA zeigt zwei unabhängige Verlustmodulpeaks, die die Tg-Werte für die PEUb + P(LA40/CL60)U-Mischungen angeben ([Fig. 2](#)), und der Tg-Wert der PEUb-Phase ist leicht in Richtung des Tg-Wertes der kautschukelastischen P(LA40/CL60)-Phase verschoben, was eine teilweise Mischbarkeit der Mischungskomponenten anzeigt. Bei Rastermikroskopaufnahmen ([Fig. 3a](#)) sind Teilchen des kautschukelastischen Copolyester-basierten Polyurethans zu sehen (Teilchengröße etwa 0,5–3,0 μm), die nicht so sphärisch sind wie die Teilchen des Copolyesters P(L-LA/CL), der dasselbe Comonomerverhältnis in derselben Matrix aufweist ([Fig. 3b](#)). Dies beweist, dass sich die innere Morphologie der Copolyester-basierten Polyurethanpartikel und/oder deren Wechselwirkung mit der Matrix überraschenderweise von denen der Copolyesterteilchen in derselben Matrix unterscheiden. Außerdem verbesserte das Mischen mit kautschukelastischem Polyurethan auf Copolyesterbasis im Vergleich mit der Matrix deutlich die Zugfestigkeit ([Fig. 4](#)), und der Young'sche Modul der Mischung nahm nur im selben Maße ab wie beim Mischen mit einem P(L-LA/CL)-Copolymer, das dasselbe Comonomerverhältnis aufweist. Die Verbesserung der Schlagzähigkeit, die durch Mischen mit einem kautschukelastischen Polyurethan auf Copolyesterbasis P(LA40/CL60)U erzielt wurde, war ganz deutlich größer als die beste Verbesserung, die durch Mischen mit einem im Handel erhältlichen Kautschuk vom SEBS-Typ ohne Kompatibilisierungsmittel (d.h. mit 5 Gew.-% der Mischungskomponente; Tabelle 5) erzielt wurde. Außerdem schwächt das Mischen mit SEBS offensichtlich die Bioabbaubarkeit der Mischung.

Tabelle 1

Monomer- zusammen- setzung ^{a)}	L-LA	ϵ -CL	^{13}C NMR Zusammensetzung im Copolymer bedingungen ^{b)}	ϵ -CL	Zeit (h)	Temp. (°C)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	D	T_B (°C)	DSC T_m (°C)	Säurezahl	Aussehen
LACL5	0,98	0,02	0,977	0,023	16	210	7900	11600	1,48	33	-	2	fest
LACL8	0,965	0,035	0,952	0,048	24	210	7800	11400	1,45	28	-		fest
LACL7	0,95	0,05	0,936	0,064	24	210	7800	11700	1,49	26	-	1	fest
LACL3	0,9	0,1	0,87	0,13	16	200	5800	9600	1,66	13	-	5	fest
LACL6	0,8	0,2	0,74	0,26	22	210	7900	12200	1,54	-3	-	3	pastös
LACL2	0,7	0,3	0,63	0,37	16	200	4800	9500	1,99	-20	-	6	pastös
LACL1	0,5	0,5	0,41	0,59	16	200	5900	11600	1,95	-37	-	3	pastös
LACL4	0,3	0,7	0,15	0,85	16	200	5900	12600	2,14	-55	27	6	wachsartig

a) 2 Mol % 1,4-Butandiol

b) 0,05 Gew.% Sn(II)-Octoat

Tabelle 2

L-LA	Monomer-zusammensetzung		Diisocyanat		Polymerisationsbedingungen		Löslichkeit des Endprodukts		GPC		DSC	Erscheinung	Anmerkungen
	ϵ -CL		(ml)		Zeit (min)	Temp. (°C)	Trichlormethan (+/-)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	D			
LACL51	0,98	0,02	2,5		65	180	+	69 200	307 000	4,45	45	fest	
LACL52			2,7		60	180	-	35 900	67 500	1,88	44	fest	GPC _{max. 20min.}
LACL81	0,95	0,05	2,5		85	180	+	76 000	449 000	5,92	40	fest	
LACL82			2,7		75	180	+	63 000	289 000	4,58	37	fest	
LACL71	0,95	0,05	2,5		70	180	+	60 100	270 000	4,49	35	fest	
LACL72			2,7		65	180	+	52 400	179 000	3,41	33	fest	
LACL31	0,9	0,1	2,7		90	180	-	57 500	230 000	3,99	27	flexibel	GPC _{max. 19min.}
LACL32			2,5		125	180	+	77 000	257 000	3,33	28	flexibel	
LACL61	0,8	0,2	2,5		80	180	-	80 600	435 000	5,41	8	kautsch.-el.	GPC _{max. 19min.}
LACL62			2,3		65	207 _{max.}	-	82 900	306 000	3,69	8	kautsch.-el.	GPC _{max. 19min.}
LACL63			2,3		80	180	+	73 800	387 000	5,24	9	kautsch.-el.	
LACL21	0,7	0,3	2,7		90	180	-	80 600	227 000	2,82	-7	kautsch.-el.	GPC _{max. 20min.}
LACL22			2,3		130	180	+	35 000	65 000	1,86	nd	pastös	GPC _{max. 20min.}
LACL23			2,5		100	180	+	50 900	121 000	2,38	nd	pastös	GPC _{max. 20min.}
LACL24			2,9		80	180	-	96 900	508 000	5,24	-5	kautsch.-el.	GPC _{max. 20min.}
LACL11	0,5	0,5	2,9		60	180	-	-	-	-	-27	kautsch.-el.	
LACL12			2,7		100	180	-	104 000	453 000	4,36	-26	kautsch.-el.	GPC _{max. 20min.}
LACL13			2,3		90	180	-	88 700	273 000	3,08	-26	kautsch.-el.	GPC _{max. 10min.}
LACL14			2,5		65	180	-	99 100	385 000	3,88	-23	kautsch.-el.	GPC _{max. 20min.}
LACL16			2,1		80	180	+	91 000	228 000	2,50	-24	kautsch.-el.	
LACL17			2,3		120	180	+	23 700	39 800	1,68	nd	pastös	cat, GPC _{max. 10min.}
LACL41	0,3	0,7	2,5		75	180	+	82 900	415 000	5,01	-	weich	GPC _{max. 20min.}
LACL42			2,7		45	180	+	54 000	265 000	4,91	16	weich	GPC _{max. 20min.}
LACL43			2,9		75	180	-	55 400	267 000	4,82	-	weich	GPC _{max. 20min.}

Tabelle 3

Probe	Bedingungen und Verfahren	Zugmodul (MPa)	Maximale Spannung (MPa)	Reißspannung (MPa)	Maximale Dehnung (%)	Dehnung bei Streckgrenze (%)
Polyesterurethan-Copolymere						
(98/2)						
LACL51	luftgekühlt, 1	2095±4	42,7±0,8	-	4,7±1,7	-
LACL52	luftgekühlt, 1	2000±23	40,7±0,8	-	3,6±0,5	-
(96,5/3,5)						
LACL81	luftgekühlt, 1	1724±127	36,1±0,9	-	6,9±4,6	-
LACL82	luftgekühlt, 1	1115±111	18,3±1,2	9,6±0,2	437±20	31,5±5,4
(95/5)						
LACL71	luftgekühlt, 1	1297±125	22,5±2,7	12,3±0,9	414±16	49±22
(90/10)						
LACL32	luftgekühlt, 2	79±23	8,6±0,4	1,9±0,1	441±38	35±10
(80/20)						
LACL61	luftgekühlt, 2	1,6±0,1	1,0±0,1	0,50±0,04	774±8,4	69±11
LACL63	luftgekühlt, 2	1,7±0,6	0,36±0,01	0,33±0,01	>1100	55±16
(70/30)						
LACL21	luftgekühlt, 2	1,5±0,4	0,15±0,01	0,12±0,02	>1100	35±15
LACL24	luftgekühlt, 2	1,5±0,2	1,60±0,04	0,52±0,03	898±45	84±12
(50/50)						
LACL16	luftgekühlt, 2	1,6±0,3	0,14±0,01	0,12±0,01	733±67	33±2
(30/70)						
LACL41	luftgekühlt, 2	5,3±1,4	0,09±0,01	0,06±0,01	>1200	16±6
Homopolymere						
PEU	luftgekühlt	1927±60	46,8±1,8	-	3,7±0,3	-
PLLA	trocken	1720±50	46,5±1,3	-	2,9±0,2	-
	luftgekühlt	1620±70	44,5±3,6	-	3,0±0,4	-
PDLLA	trocken	1930±80	34,5±1,4	-	2,0±0,0	-
	luftgekühlt	1540±70	33,0±1,8	-	2,5±0,1	-
PCL	trocken	250±10	15,0±0,3	15,0±0,3	>100	20±1
	luftgekühlt	260±3	15,5±140	16,0±0,02	>100	20±2
Verfahren: 1) 5mm/min, 2) 50 mm/min						
-keine Streckgrenze						

Tabelle 4

Probe	T _g (DSC) (°C)	T _g (DMTA) (°C)	Charpy-Schlagzähigkeit (kJ/m ²)	Modul (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)
(Gew.-%/Gew.-%)	(°C)	(°C)	(kJ/m ²)	(MPa)	(MPa)	(%)
PEUa ¹	50	44	6,7±0,5	2570±80	37±3	2,4
PEUa ²	52	48	9,2±0,6	2700±50	48±1	4,2
PEUa95/P(L-LA50/CL50)5	49	49	9,7±1,0	2330±150	41±2	3,3
PEUa90/P(L-LA50/CL50)10	52	47	15,0±3,4	2090±150	34±2	3,6
PEUa85/P(L-LA50/CL50)15	48	(-12) ³⁾ 45	26,0±5,1	1800±80	28±1	23,4
PEUa80/P(L-LA50/CL50)20	49	(-8) ³⁾ 41	38,0±1,4/einige ⁴⁾	1530±80	25±2	29,6
PEUa95/[P(LA50/CL50)U]5	47	44	6,5±1,6	2000±290	36±5	3,3
PEUa90/[P(LA50/CL50)U]10	43	41	9,2±1,5	1890±150	34±4	4,2
PEUa85/[P(LA50/CL50)U]15	39	33	8,9±1,9	1730±30	30±2	8,5
PEUa80/[P(LA50/CL50)U]20	34	28	- ⁴⁾	610±200	12±3	>100

1) anfangs

2) zum Vergleich in einem Charginmischer verarbeitet

3) der T_g-Wert in Klammern gibt den kleinen Peak im Verlustmodul an, der durch die disperse Phase induziert wurde

4) nicht gebrochen

Tabelle 5

Probe (Gew.-%/Gew.-%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	D	T _g (DMTA) (°C)	Charpy- Schlag- zähigkeit (kJ/m ²)	Modul (MPa)	Zug- festigkeit (MPa)	Bruch- dehnung (%)
PEUb ¹⁾	54000	91000	1,7	44	4,1±0,5	2560±90	33±4	1,7
PEUb ²⁾	46000	77000	1,7	44	7,2±0,2	2290±150	24±3	1,4
PEUb90/P(L-LA40/CL60)10	52000	106000	2,0	(-36) ³⁾ 45	23,0±4,6	1970±30	28±1	2,6
PEUb85/P(L-LA40/CL60)15	50000	115000	2,3	(-34) ³⁾ 45	26,2±8,2	1830±130	31±2	3,4
PEUb80/P(L-LA40/CL60)20	63000	132000	2,1	(-33) ³⁾ 44	28,2±2,0	1600±50	25±1	3,5
PEUb90/P(L-LA60/CL40)10	47000	98000	2,1	43	11,7±2,0	1830±150	29±3	2,9
PEUb85/P(L-LA60/CL40)15	48000	105000	2,2	42	20,9±7,8	1870±60	30±2	3,0
PEUb80/P(L-LA60/CL40)20	57000	124000	2,2	41	34,0±4,3	1670±160	29±3	3,1
PEUb90/P(L-LA80/CL20)10	44000	95000	2,2	42	7,7±1,3	2020±80	30±6	2,2
PEUb85/P(L-LA80/CL20)15	53000	112000	2,1	41	10,2±1,9	2050±20	40±4	3,4
PEUb80/P(L-LA80/CL20)20	61000	138000	2,3	39	9,3±0,8	1710±140	30±4	2,8
PEUb90/[P(LA40/CL60)U]10	45000	76000	1,7	(-31) ³⁾ 42	12,6±5,0	1890±30	28±1	2,0
PEUb85/[P(LA40/CL60)U]15	56000	126000	2,2	(-31) ³⁾ 39	33,1±3,5	1730±40	34±1	3,4
PEUb80/[P(LA40/CL60)U]20	59000	114000	1,9	(-31) ³⁾ 39	43,4±5,7	1540±30	31±1	3,8
PEUb95/SEBS5	44000	73000	1,6	(-56) ³⁾ 45	10,2±4,6	2180±30	30±3	1,9
PEUb90/SEBS10	33000	68000	2,1	(-56) ³⁾ 45	6,9±1,6	1730±60	25±2	2,2
PEUb85/SEBS15	44000	74000	1,7	(-55) ³⁾ 44	4,8±0,8	1490±90	21±1	2,3
PEUb80/SEBS20	43000	74000	1,7	(-55) ³⁾ 45	7,3±1,0	1280±50	18±1	2,3

1) anfangs

2) zum Vergleich in einem Chargenmischer verarbeitet

3) der T_g-Wert in Klammern gibt den kleinen Peak im Verlustmodul an, der durch die disperse Phase induziert wurde

4) nicht gebrochen

Patentansprüche

1. Bioabbaubares elastisches Copolymer, das zum größten Teil aus Struktureinheiten besteht, die sich von organischen Hydroxysäuren ableiten, **dadurch gekennzeichnet**, dass das oligomere Prepolymer zur Herstellung dieses Copolymers hauptsächlich gebildet wird durch Polykondensation von

- einer organischen Hydroxysäure, die eine geradkettige Kohlenwasserstoffkette mit nicht mehr als vier Kohlenstoffatomen in ihren Molekülen enthält,
- ε-Caprolacton, und
- einer Dicarbonsäure oder einem Diol, und die Prepolymere mittels eines Verkettungsmittels, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diepoxyverbindungen und Diisocyanaten, miteinander verknüpft werden und das Molverhältnis von der organischen Hydroxysäure und dem ε-Caprolacton im Bereich von 80/20 bis 40/60 liegt.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oligomere Prepolymer vorzugsweise 1 bis 80, besonders bevorzugt 5 bis 60 Mol-prozent ε-Caprolacton enthält, bezogen auf den Gesamtmonomer-

gehalt des Prepolymers.

3. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das fertige Polymerisationsprodukt ein hochbeanspruchbarer Kunststoff oder ein widerstandsfähiges Kautschukmaterial ist.

4. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekülstruktur des fertigen Polymerisationsprodukts vollständig aus linearen Molekülen besteht oder teilweise aus verzweigten Molekülen besteht oder teilweise vernetzt ist.

5. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn das fertige Polymerisationsprodukt teilweise vernetzt ist, die Vernetzung teilweise oder ganz durch Schmelzverarbeitung erfolgen kann.

6. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reißdehnung der Copolymere üblicherweise zwischen 3 und 500% liegt und die Zugfestigkeit der Copolymere 5 bis 50 Mpa beträgt.

7. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer bioabbaubar und hydrolysierbar ist.

8. Verfahren zur schrittweisen Herstellung bioabbaubarer elastischer Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung erfolgt, indem die Monomere zuerst durch direkte Polyveresterung zu einem telecheligen Prepolymer polymerisiert werden, das Prepolymer anschließend in an sich bekannter Weise so endfunktionalisiert wird, dass die endständigen Gruppen des endfunktionalisierten telecheligen Prepolymers entweder Hydroxygruppen oder Carboxylgruppen sind, und dann das Verkettungsmittel, wiederum in an sich bekannter Weise, aus der Gruppe bestehend aus Diisocyanaten oder Diepoxyverbindungen ausgewählt wird und die erhaltenen Prepolymere anders als durch Esterbindungen unter Erhalt eines Copolymers verkettet werden.

9. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 für Anwendungen, bei denen widerstandsfähige, hochbeanspruchbare und/oder elastische bioabbaubare Materialien erforderlich sind, wie in der Chirurgie und bei anderen medizinischen und therapeutischen Anwendungen, in Hygieneprodukten wie Binden und Wegwerfwindeln, bei der retardierten Freisetzung von Arzneimitteln und anderen Wirkstoffen, bei der Beschichtung von Papier oder Pappe, bei der Herstellung von Verpackungsfolien und anderen Anwendungen in der Verpackungsindustrie, bei der Produktion von warmgeformten und blasgeformten Behältern, Beuteln und Flaschen, bei der Herstellung von Fasern und Faservliesen und als Bestandteil in verschiedenen Beschichtungen, Bindemitteln und Heißklebern und als Weichmacher und/oder Schlagzähigkeitsverbesserer in bioabbaubaren Kunststoffen.

10. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 als Schlagzähigkeitsverbesserer, dadurch gekennzeichnet, dass der prozentuale Gewichtsanteil des Schlagzähigkeitsverbesserers vorzugsweise 2 bis 30, ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

11. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 als Schlagzähigkeitsverbesserer für eine bioabbaubare Kunststoffmischung, wobei die Mischung im geschmolzenen Zustand bei erhöhter Temperatur in einer geeigneten Mischapparatur wie einem Doppelschneckenextruder hergestellt wird.

12. Verwendung eines Copolymers nach Anspruch 1 als Schlagzähigkeitsverbesserer für eine bioabbaubare Kunststoffmischung, wobei die Charpy-Schlagzähigkeit der Mischung 3- bis 5-mal größer ist als die eines gleichen Materials ohne den Schlagzähigkeitsverbesserer und die Zugfestigkeit und die Reißdehnung der Mischung größer sind als die eines gleichen Materials ohne den Schlagzähigkeitsverbesserer.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

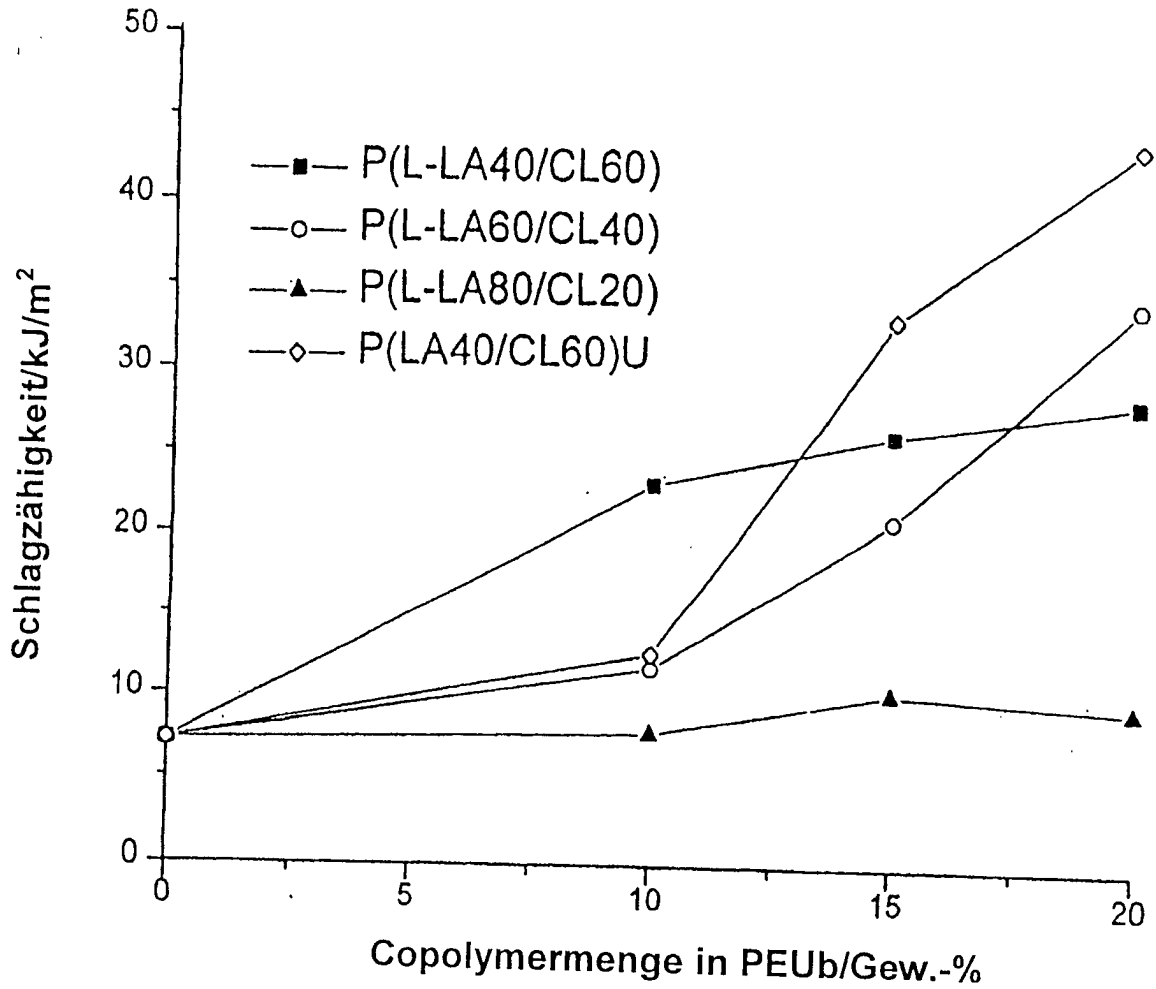


Fig. 1

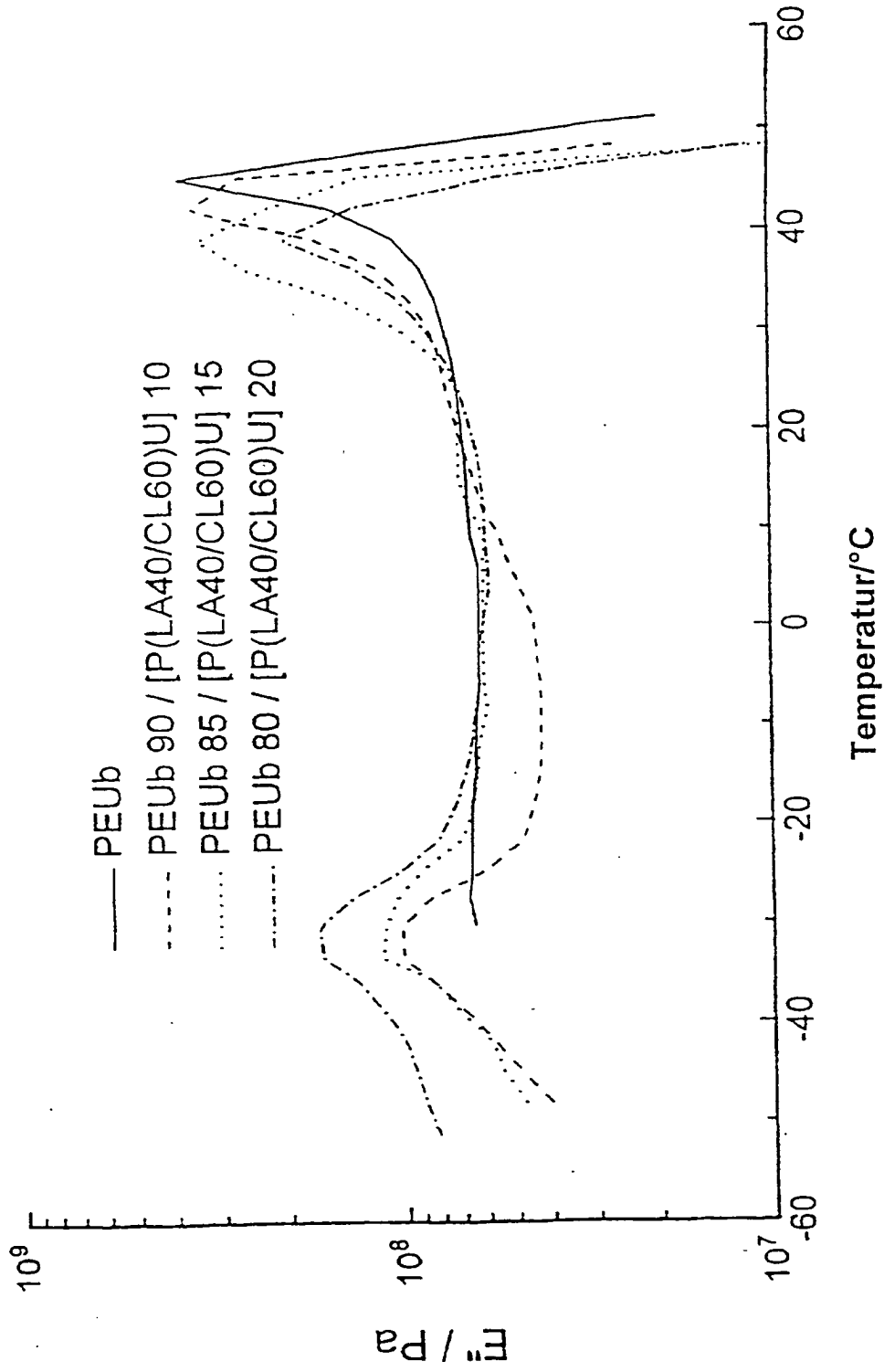


Fig. 2

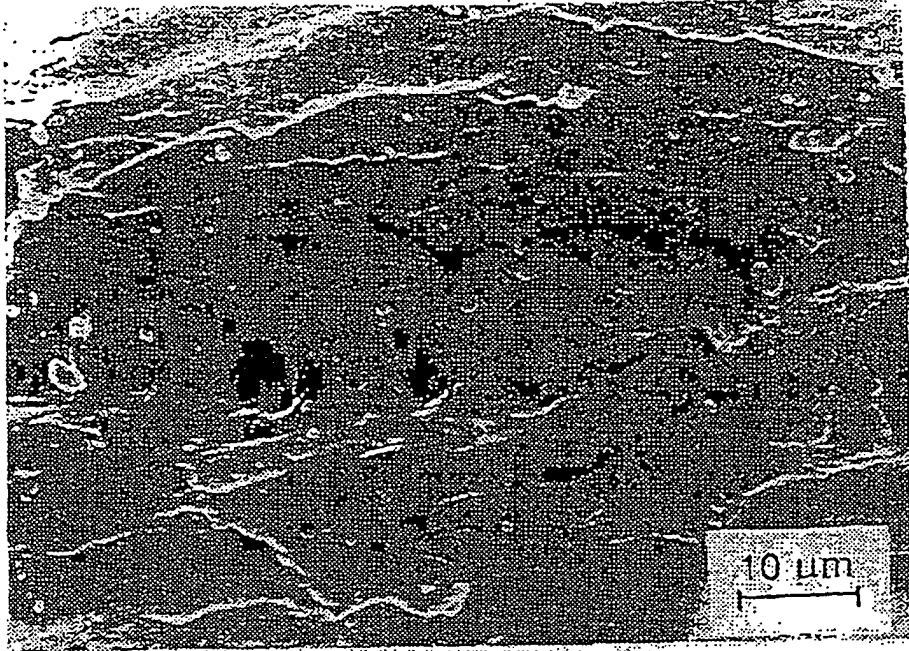


Fig. 3a: PEUb 85 / [P(LA40/CL60)U] 15

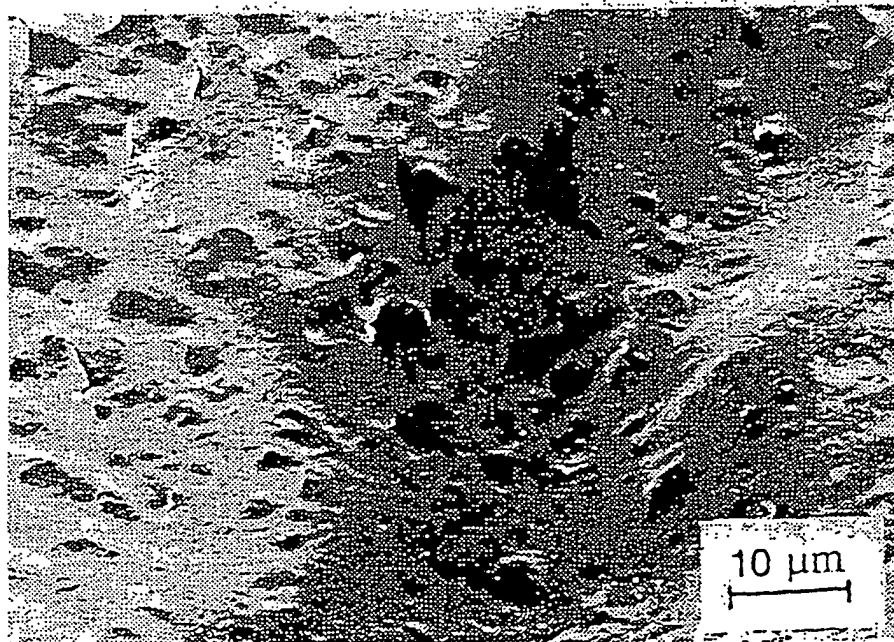


Fig. 3b: PEUb 85 / P(L-LA40/CL60) 15

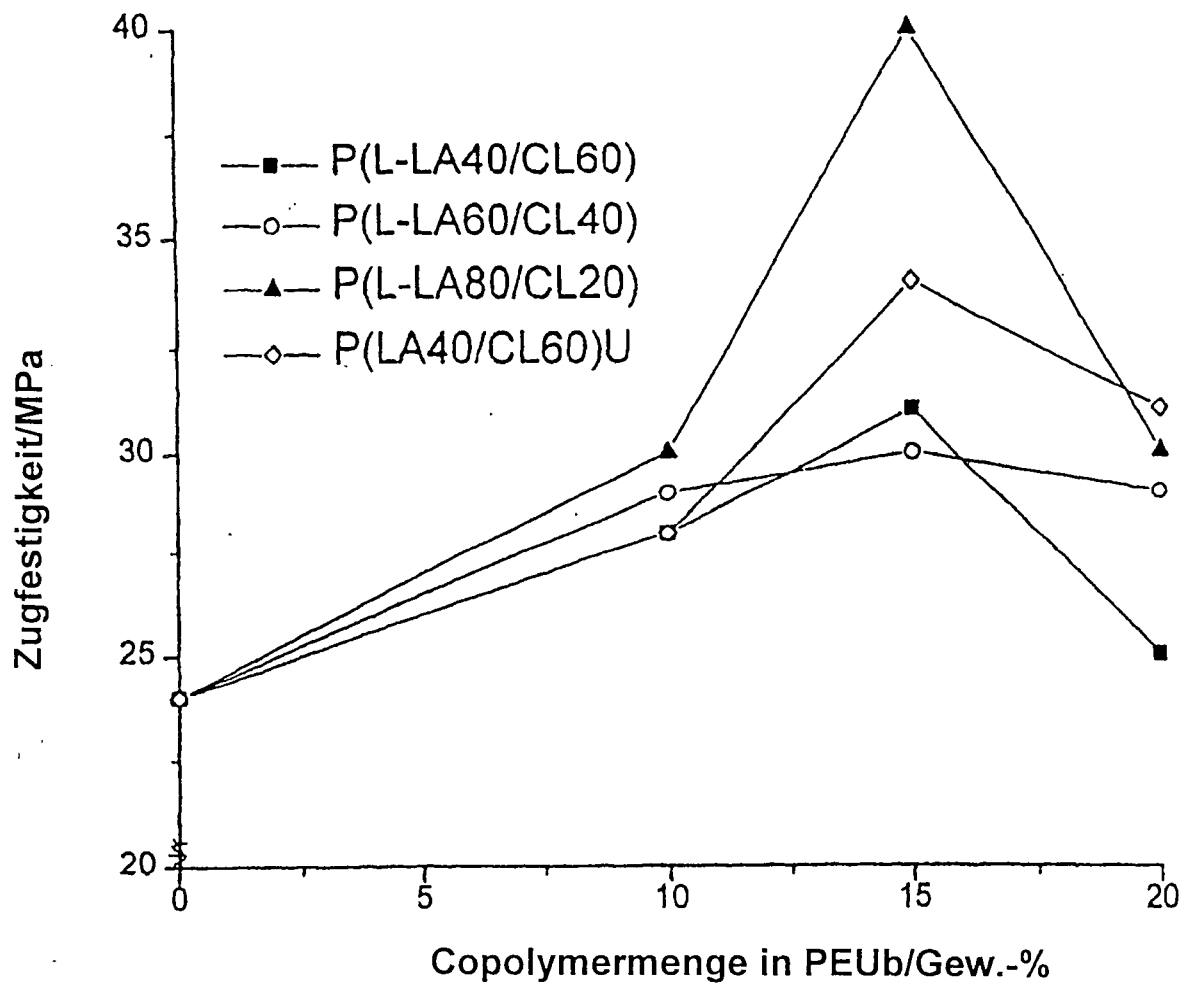


Fig. 4