

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 27/08, B65D 65/40, A61F 13/15	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/06571 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Februar 1998 (19.02.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04389 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1997 (13.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 32 799.1 14. August 1996 (14.08.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SENGEWALD VERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Kreisstrasse 16, D-33790 Halle (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEUMANN, Frank-Martin [DE/DE]; Apothekenstrasse 1, D-33790 Halle (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04389 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1997 (13.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 32 799.1 14. August 1996 (14.08.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SENGEWALD VERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Kreisstrasse 16, D-33790 Halle (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEUMANN, Frank-Martin [DE/DE]; Apothekenstrasse 1, D-33790 Halle (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04389 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1997 (13.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 32 799.1 14. August 1996 (14.08.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SENGEWALD VERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Kreisstrasse 16, D-33790 Halle (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEUMANN, Frank-Martin [DE/DE]; Apothekenstrasse 1, D-33790 Halle (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: EASILY COMPOSTABLE COMPOSITE, MULTILAYERED FOIL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ITS USE (54) Bezeichnung: GUT KOMPOSTIERBARE VERBUNDMEHRSCHICHTFOLIE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG DERSELBEN				
(57) Abstract Easily compostable composite, multilayered foils (1) have at least one polyvinyl alcohol barrier layer (2) both sides of which are covered with one or several foils (3) made of a biodegradable polyester and/or polyester amide glued with an adhesive and/or bonding agent (4) or applied by coextrusion or hot-coating. All materials used to produce the composite foil are biodegradable, in particular capable of rotting and being composted, the composite being even more easily compostable than the individual materials. The composite, multilayered foil can replace as barrier foil the corresponding polyolefin foils for all purposes, such as packaging or in hygienic products.				

(57) Zusammenfassung

Gut kompostierbare Verbundmehrschichtfolien (1) weisen wenigstens eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol (2) auf, auf welche beidseitig ein oder mehrere Folien (3) aus einem biologisch abbaubaren Polyester und/oder Polyesteramid mit einem Kleber und/oder Haftvermittler (4) aufkaschiert oder durch Coextrusion oder Heißbeschichtung aufgebracht sind. Alle zur Herstellung der Verbunde eingesetzten Materialien sind biologisch abbaubar, insbesondere verrott- und kompostierbar, wobei der Verbund sogar noch besser kompostierbar ist als die Einzelmaterialien. Die Verbundmehrschichtfolie kann als Barrierefolie entsprechende Polyolefinfolien bei allen Anwendungszwecken wie Verpackungen oder in Hygieneprodukten ersetzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Gut kompostierbare Verbundmehrschichtfolie, Verfahren zu deren Herstellung
sowie Verwendung derselben

Die Erfindung betrifft eine gut kompostierbare Verbundmehrschichtfolie aufweisend wenigstens eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol, auf welche beidseitig ein oder mehrere Folien mittels eines Klebers aufkaschiert oder mittels Coextrusion oder durch Heißbeschichtung aufgebracht sind, ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbundmehrschichtfolien und deren Verwendung.

Im Stand der Technik zu Verpackungszwecken, Medizinhygienezwecken oder anderen Spezialzwecken eingesetzte Verbunde sind grundsätzlich nicht biologisch abbaubar. An sich thermoplastisch verarbeitbare und biologisch abbaubare Materialien für biologisch abbaubare (kompostierbare) Folien sind bereits, zum Beispiel aus der EP-0-641 817 A2 bekannt. Dort werden Polyesteramide beispielsweise aus Adipinsäure, Butandiol und Aminocarbonsäure mit 45 Gew.-% Esteranteil offenbart, die im biologischen Abbautest einen großen Mikробewuchs von beispielsweise 102mg in 14 Tagen zeigen. Nach den in der genannten Patentanmeldung offenbarten Kriterien wird auch als gut kompostierbar eine Probe bezeichnet, die unter bestimmten Bedingungen innerhalb von maximal zwei Wochen ein Biomassewachstum auf den Polymeren von mindestens 30 mg/l ermöglicht.

Zum Stand der Technik gehören ebenfalls als Kleber für Kaschierungen von Folienmaterialien einsetzbare gemischte Polyurethanprepolymere, wie sie aus

der EP 0 150 444 B1 zugänglich sind. Diese Polyurethanprepolymere weisen endständige Isocyanatgruppen aus Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität und multifunktionellen Alkoholen auf, und eignen sich in Substanz oder in wässriger Lösung zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere zum Kaschieren von Kunststoffolien. Es ist bekannt, daß die mit solchen Polurethanprepolymeren erhältlichen Produkte (hergestellte Folienverbunde) eine hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln zeigen. Dies wird möglicherweise einem verminderten Anteil migrationsfähiger niedermolekularer Produkte in den Prepolymeren zugeschrieben.

Über die biologische Abbaubarkeit solcher Kleber ist bislang nichts bekannt.

Die Erfindung hat es sich nun zur Aufgabe gestellt, einen Polyethylen- oder allgemein einen Polyolefinfolienersatz zur Verfügung zu stellen, der eine entsprechende Barrierschicht enthält, so daß alle Anforderungen an Barrierefolien erfüllt werden und der trotzdem alle verarbeitungstechnischen Anforderungen an einen Folienverbund erfüllt und zugleich hervorragend biologisch abbaubar (kompostierbar) ist. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung solcher biologisch abbaubarer Mehrlagenfolien angegeben werden. Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung der gut verrott- und kompostierbaren Folien.

Gelöst werden diese sowie andere nicht einzeln genannte Aufgaben durch eine Verbundfolie der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen werden in den von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüchen unter Schutz gestellt, während in verfahrenstechnischer Hinsicht der Gegenstand des Anspruches 5 eine Lösung der erfindungsgemäßen Probleme präsentiert. Erfindungsgemäße Verwendungen schließlich werden in den entsprechenden Ansprüchen 9 und 10 unter Schutz gestellt.

Überraschenderweise gelingt es durch eine Mehrlagenfolie, welche mindestens eine Polyvinylalkoholfolie als Barrierschicht sowie beidseitig der Barrirelage wenigstens eine aus biologisch abbaubaren aliphatischen Polyesteramiden und/oder biologisch abbaubaren Polyestern bestehende Folie aufweist, die mit der Polyvinylalkoholschicht durch Heißbeschichten verbunden sind oder auf diese mittels eines Klebers kaschiert sind, eine Mehrlagenfolie zur Verfügung zu stellen, welche eine hervorragende biologische Abbaubarkeit (Kompostierbarkeit) aufweist. Hierbei überrascht insbesondere, daß die Kompostierbarkeit der Mehrlagenfolie besser ist als die Kompostierbarkeit der am Aufbau der Mehrlagenfolie beteiligten Materialien für sich allein gesehen. D.h., innerhalb des Mehrschichtenverbundes der Mehrlagenfolie verrottet die am schlechtesten kompostierbare Komponente (beispielsweise die Schicht aus Polyesteramid und/oder Polyester) schneller als die vergleichbare Einzelschicht unter entsprechenden Kompostierungsbedingungen. Dieser quasi synergistische Effekt war nicht vorhersehbar und völlig überraschend.

Im Rahmen der Erfindung wird dabei unter "Kompostierbarkeit" eine Eigenschaft der einzelnen eingesetzten Materialien sowie des gesamten Verbundes also der Verbundmehrschichtfolie verstanden, wobei die Kompostierbarkeit in bestimmtem Zusammenhang zur biologischen Abbaubarkeit steht. Insbesondere bedeutet Kompostierbarkeit biologische Abbaubarkeit im Boden unter Kompostierungsbedingungen. Dabei sind biologisch abbaubare Polymere und Kunststoffe Materialien, die durch Mikroorganismen quantitativ in entweder CO_2 und H_2O oder CH_4 und H_2O umgewandelt werden, unter aeroben bzw. anaeroben Bedingungen.

Zur Untersuchung der Kompostierbarkeit existieren eine Reihe von Tests, wie Tests mit isolierten Enzymen, Folien-Kompostiertests, bei denen Folien bei 58°C in ausgereiften Kompost eingegraben und der biologische Abbau visuell

bonitiert wird oder Abbautests in Kompostversuchen oder Erdeingrabsversuche.

Im erfindungsgemäßen Sinne heißt gut kompostierbar, daß ein Material im biologischen Abbautest nach ASTM G22 > 30 mg/l Biomasse erzeugt. Dies wird in bevorzugter Ausführungsform der Erfindung sowohl von den einzelnen Schichten als auch dem Verbund insgesamt erfüllt oder übertroffen. Die Meßmethode wird im Beispielteil eingehender erläutert.

Außerdem ist es bei der Erfindung besonders bemerkenswert, daß sofern die Barriere-PVOH-Schicht mit den aliphatischen Polyesteramid und/oder Polyesterschicht(en) mittels eines Polyurethanklebers kaschiert wird, der eingesetzte Polyurethankleber ebenfalls über eine hervorragende biologische Abbaubarkeit (Kompostierbarkeit) verfügt. Dies war bislang nicht bekannt und aufgrund der vorhandenen Daten nicht zu erwarten. Damit stellt die Erfindung eine universell als Polyolefinfolienersatz für vielfältige Zwecke verwendbare Folie zur Verfügung.

Der Grundaufbau der erfindungsgemäßen Folie mit einem Kern aus Polyvinylalkohol als Barrierschicht sowie diesen Kern von beiden Seiten umgebenden Folienschichten aus biologisch abbaubarer Ware, insbesondere aus aliphatischen Polyesteramiden und/oder Polyestern ist universell einsetzbar und vielfältig abwandelbar. So ist es unter anderem möglich, auf die biologisch abbaubare Ware eine dünne Aluminiumschicht (wenige Nanometer) durch Bedampfen oder Sputtern aufzutragen, wobei diese dünne Aluminiumschicht als Aromaversiegelungsschicht wirkt. Selbst die empfindlichsten Substanzen (Vanillin) verlieren in eine entsprechende Folie eingepackt nicht ihre Aromastoffe. Darüberhinaus ist eine dünne Aluminiumschicht im Bereich von einigen Nanometern ohne weiteres umweltverträglich, da davon auszugehen ist, daß beispielsweise Aluminium zu Oxiden oder Hydroxiden umgewandelt wird,

welche auch der Kompostierbarkeit nicht entgegenstehen. Ferner ist eine Kombination mit Papierware beispielsweise in Form von Superabsorbern denkbar. In diesem Falle läßt sich die erfindungsgemäße Folie als Polyethylen- oder Polypropylenersatz in Hygienewaren beispielsweise Windeln, Damenbinden etc. einsetzen. Unter Verwendung entsprechender Superabsorber aus biologisch vollständig abbaubaren Materialien beispielsweise auf Basis von Propfcopolymeren, welche ein Rückgrat aus Stärke oder einem anderen biologisch abbaubaren Material aufweisen und auf welches Rückgrat entsprechende leicht biologisch abbaubare Seitenketten aufgepropft sind, beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid etc., lassen sich insbesondere Spezialverbunde mit hervorragender biologischer Abbaubarkeit und Verrottbarkeit schaffen. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Folien und Folienverbunde hervorragend für Verpackungen auf dem Lebensmittelsektor und auch für alle anderen Zwecke, bei denen heutzutage vornehmlich Polyethylen oder Polypropylenfolien zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Folien weisen hervorragende Verarbeitungseigenschaften aus, sind extrudierbar, gegebenenfalls coextrudierbar, und lassen sich nicht nur einzeln sondern auch im Verbund recken, so kann beispielsweise eine erfindungsgemäße Mehrlagenfolie biaxial gereckt werden.

Kern des erfindungsgemäßen Materials ist in jedem Falle eine Folienschicht aus Polyvinylalkohol. Solche Materialien sind dem Fachmann geläufig und beispielsweise durch Verseifung von Polyvinylacetat herstellbar. Es ist bekannt, daß solche Folien aus Polyvinylalkohol weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid etc. sind, daß sie jedoch Wasserdampf hindurchtreten lassen. Zur Charakterisierung von Polyvinylalkohol, der als Handelsprodukt in der Regel restmonomerfrei ist, können verschiedene Merkmale dienen wie

- Teil- und Vollverseifung. Das vollverseifte (voll hydrolysierte) Vinylacetat-Polymer entspricht dem Grundbaustein des PVOH. Die Teilverseifung führt zu einem Polymer aus $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ Bausteinen
- die Viskosität, gemessen an 4-%igen wäßrigen Lösungen, ausgedrückt in m Pa·s.
- das Molekulargewicht, ausgedrückt in Mw, das für hochviskose, vollverseifte Typen bei $1,7 \times 10^5$ bis $2,5 \times 10^5$ und für niedrig viskose Typen nur 1×10^4 - 6×10^4 liegt.

Ferner verfügt Polyvinylalkohol im allgemeinen über eine hervorragende biologische Abbaubarkeit, die sich für wäßrige PVOH-Lösungen im Versuch mit adaptiertem Belebteschlamm nachweisen läßt, wobei die Bewertung der PVOH-Eliminierung aus Wasser im allgemeinen über die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) erfolgt. Auch PVOH-Folien sind biologisch abbaubar, gemessen im Zahn-Wellens-Test. Beide Befunde sind mithin ein eindeutiges Indiz für eine auch hervorragende Kompostierbarkeit, wobei diese im gewissen Maße vom Verseifungsgrad des Polyvinylacetats abhängt. So hat sich eine gewisse Restkonzentration an Acetatgruppen als förderlich für die biologische Abbaubarkeit, insbesondere Kompostierbarkeit erwiesen.

Die Dicke der Kernschicht aus Polyvinylalkohol ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Mehrlagenfolienaufbaus nicht besonders kritisch. Sie läßt sich über die üblichen Werte hin variieren und liegt bevorzugt im Bereich von etwa 3-20 μm .

Besonders bevorzugt sind Dicken im Bereich zwischen 5 und 12 μm .

Im Rahmen der Erfindung ergeben sich besonders zweckmäßige Barrierschichten, wenn das PVOH eines oder mehrere der folgenden Kriterien erfüllt:

Mw zwischen 14.000 und 210.000,
 bevorzugt zwischen 14.000 und 175.000,
 besonders bevorzugt zwischen 18.000 und 175.000;

und/oder

Viskosität zwischen 3 und 60 mPa.s,
 bevorzugt zwischen 3 und 40 mPa.s,
 besonders bevorzugt zwischen 5 und 40 mPa.s;

und/oder

Verseifungsgrad zwischen 73 und 99 Mol.-%,
 bevorzugt zwischen 82 und 99 Mol.-%.

Zu erfindungsgemäß verwendbaren PVOH-Typen gehören u.a. die Mowiole® der Fa. Hoechst:

Mowiol®	15 - 79,	Mowiol®	30 - 92,
"	4 - 80,	"	3 - 98,
"	3 - 83,	"	4 - 92,
"	4 - 88,	"	6 - 98,
"	5 - 88,	"	10 - 98,
"	18 - 88,	"	20 - 98,
"	23 - 88,	"	28 - 99,
"	26 - 88,	"	66 - 100,
"	40 - 88,	" GE	4 - 86.

Polyesteramidmaterialien, die für Folien in Frage kommen, welche im Verbund mit Polyvinylalkoholfolien im Rahmen der Erfindung geeignet sind, weisen im allgemeinen relativ hohe Molekulargewichte mit Estergehalten zwischen 30 und 70 Gew.-% auf, sind leicht und reproduzierbar herstellbar und verfügen über gute mechanische Eigenschaften auch zur Herstellung von transparenten Folien sowie über eine gute biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit. Solche Materialien sind beispielsweise aus der EP 0 641 817 A2 bekannt. Die aliphatischen Polyesteramide weisen aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen auf und besitzen Schmelzpunkte von mindestens 75°C. Der Gewichtsanteil der Esterstrukturen liegt zwischen 30 und 70%, der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30%. Die zur Herstellung der Folien geeigneten Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht (MW ermittelt nach Gel Chromatographie in m-Kresol gegen Standard Polystyrol) von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise 20.00 bis 150.000.

Die Synthese solcher Polyesteramide erfolgt bevorzugt durch Mischen der Amide bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten und Polymerisation bei erhöhter Temperatur unter Eigendruck und anschließendes Abdestillieren des Reaktionswassers sowie überschüssiger Monomere im Vakuum und bei erhöhter Temperatur. Die Anordnung der Ester- bzw. Amidsegmente erfolgt durch die Synthesebedingungen rein statistisch, d.h. diese Verbindungen sind nicht als thermoplastische Elastomere sondern als Thermoplaste zu bezeichnen. Die Struktur von thermoplastischen Elastomeren wird in der Fachliteratur mit "gleichzeitigem Vorliegen weicher und elastischer Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glastemperatur (auf Tg-Wert) sowie harter und kristallisierbarer Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hohem Tg-Wert und der Neigung zur Asoziatbildung" beschrieben. Diese Segmentanordnung ist nicht gegeben. Allerdings sind auch Blockcopolymere mit Ester- und Amidstrukturen, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung haben, kompostierbar. Ihre Synthese ist jedoch bedeutend aufwendiger.

Die zur Herstellung der Copolymere verwendeten Monomere können aus folgenden Gruppen stammen:

Dialkohole wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol und andere, und/oder Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und andere auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl, Ethyl- usw.) und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton und andere und/oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw. und/oder zyklische Lactame wie Epsilon-Caprolactam oder Laurinlactam usw. und/oder omega-Aminocarbonsäure wie Aminocaprinsäure usw. und/oder Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäure wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

Ebenso können sowohl Hydroxyl- oder Säure-terminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10.000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden. Die Synthese kann sowohl nach der Polyamidmethode durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der Polyestermethode durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glycol wieder abdestilliert. Bevorzugt werden von den genannten Monomeren im Sinne der Erfindung zur Herstellung von Polyesteramiden für biologisch abbaubare Folienbestandteile Caprolactam, Diol und Dicarbonsäure in der gewünschten Stöchiometrie gemischt.

Die einsetzbaren Polyesteramide können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z.B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin,

tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Zitronensäure sein. Die Verzweiger erhöhen die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyesteramide soweit, daß Extrusionsblasformen dieser Polymere möglich wird. Der biologische Abbau dieser Materialien wird dadurch nicht behindert.

Im Rahmen der Erfindung einsetzbare aliphatische Polyesteramide haben Esteranteile zwischen 35 und 80 Gew.-%, enthaltend aliphatische Dialkohole mit einer Kettenlänge von C₂ bis C₁₂, bevorzugt C₂ bis C₅, aliphatische Dicarbonsäuren oder deren Estern mit einer Kettenlänge von C₂ bis C₁₂, bevorzugt C₂ bis C₆, omega-Aminocarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C₁ bis C₁₂, bevorzugt C₄ bis C₆, bzw. zyklische Lactame mit einer Ringgröße von C₅ bis C₁₂, bevorzugt C₅ bis C₁₁, bzw. ein 1 : 1 Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin mit einer Kettenlänge von C₄ bis C₁₂, bevorzugt C₄ bis C₆, mit gegebenenfalls 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% an Verzweiger. Sie haben einen Schmelzpunkt von mehr als 75°C und ein Molekulargewicht MW > 30.000.

Die für die Folienherstellung geeigneten aliphatischen Polyesteramide können als Zusatzstoffe von 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füller bzw. Verstärkungsstoffe, mineralische Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. Verzögerer, Flieshilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel sowie modifizierte bzw. nichtmodifizierte Kautschuke enthalten. Bevorzugt ist bei den genannten Zusatz- und Hilfsstoffen darauf zu achten, daß die Kompostierbarkeit der Polyesteramide im wesentlichen nicht nachteilig beeinträchtigt wird.

Neben diesen Polyesteramiden sind als biologisch abbaubare Ware insbesondere Polyester vor allem biologisch abbaubare Copolyester sowie deren Blends mit Stärke geeignet. Das Grundgerüst der biologisch abbaubaren

Polyester bilden Copolyester aus altbekannten aliphatischen Diolen, aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren. Alle verwendeten Monomere sind biologisch abbaubar und ökotoxikologisch unbedenklich. Wichtig ist der statistische Einbau der aromatischen Dicarbonsäureeinheiten, da bei Vorhandensein von längeren aromatischen Blöcken keine vollständige Abbaubarkeit mehr erreicht wird.

Von entscheidender Bedeutung für die praktische Anwendung sind die zusätzlichen Modifikationen an diesem Grundgerüst. Dadurch wurden neue Copolyester erhalten. Es können zum Beispiel durch Einbau von hydrophilen Komponenten, verzweigend wirkenden Monomeren und/oder von Verbindungen, die zu einer Kettenverlängerung und damit Erhöhung des Molekulargewichts führen, gezielt biologisch abbaubare Copolyester für Folienanwendungen erhalten werden, die elastisch sind und eine hohe Reißfestigkeit und -dehnung aufweisen.

Auch Blends aus Copolyester und Stärke sind geeignet. Aus nativer Weizen-, Mais oder Kartoffelstärke und einem Weichmacher wie Glycerin wird in einem Extruder zunächst thermoplastische Stärke hergestellt und dann "on line" mit dem Copolyester zu einem Blend verarbeitet. Wichtige Parameter sind ein vollständiger Aufschluß der nativen Stärke im Extruder (das heißt Zerstörung der kristallinen Überstrukturen im Stärkekorn, aber kein Molekulargewichtsabbau) und die Einstellung der gewünschten Blendmorphologie. Der Copolyester liegt dabei als kontinuierliche Phase vor, in welche die thermoplastische Stärke fein dispers eingelagert ist. Durch diese gezielte Hydrophobierung der Stärke wird die für viele Anwendungsbereiche notwendige Wasserresistenz des Stärkeblends erreicht. Daraus hergestellte Folien zeigen gute mechanische Eigenschaften wie hohe Reißfestigkeit und -

-dehnung, sind antistatisch, durchlässig für Sauerstoff und Wasserdampf, bedruckbar, siegelfähig und zeichnen sich durch einen ausgesprochen angenehmen weichen Griff aus.

Die Folienschichten aus biologisch abbaubarer Ware wie beispielsweise Polyesteramiden oder Polyestern der hierin oben genannten Art liegen bei einer erfindungsgemäßen Mehrlagenfolie in Form eines Verbundes mit einer Polyvinylalkoholfolie vor. Sie können mit dieser kaschiert sein, beispielsweise unter Verwendung eines Klebers. Als Kleber ist im Rahmen der Erfindung ein Polyurethanprepolymere mit Isocyanat End-Gruppen auf Basis von Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität einsetzbar. Solche Verbindungen mit Isocyanatgruppen sind seit langem bekannt und können mit geeigneten Härtern - meist multifunktionellen Alkoholen - in einfacher Weise zu Hochpolymeren umgesetzt werden. So ist deren Verwendung als Dichtungsmasse, als Lack oder Klebstoff bekannt. Als Kleber insbesondere geeignet sind im Rahmen der Erfindung Polyurethanprepolymere mit endständigen Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität und multifunktionellen Alkoholen, die dadurch erhältlich sind, daß man in einem ersten Reaktionsschritt 2,4-Tolylendiisocyanat mit multifunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH:NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des 2,4-Toluylen-diisocyanat aus Reaktionsschritt eins reaktiveres Diisocyanat equimolar oder im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt, wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens nach dem der im Rahmen der Erfindung einsetzbare Kleber erhältlich ist, kann eine Vielzahl von multifunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Geeignet sind in dieser Stufe aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen pro Moleküle. Wenngleich primäre wie

auch sekundäre Alkohole eingesetzt werden können, sind die sekundären bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer multifunktionaler Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglycol, Propylenglycol, von den isomeren Butandionen oder Hexandionen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktionaler Alkohole wie Glycerin, Trimethyloläthan und/oder Trimethylpropan oder höher funktionelle Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 bis 10.000 vorzugsweise 1.000 bis 5.000 und insbesondere Polypropylenglycol.

Somit können je nach gewünschtem Molekulargewicht Anlagerungsprodukte von wenigen mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol oder aber von mehr als 100 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol an niedermolekulare multifunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von zum Beispiel Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar. In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran. Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von multifunktionalen niedermolekularen Alkoholen wie Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z.B. in der DE 2 559 759 beschrieben.

Weiterhin sind im Rahmen der Erfindung verwendbar zur Herstellung des einsetzbaren Klebers Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 10.000. Nach einer ersten Ausführungsform könne Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 bis

50 Mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktive Derivate zu Polyesterpolyolen kondensiert werden.

Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellitsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

Um Umsetzungsprodukte von 2,4-Toluylendiisocyanat mit multifunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel oder Reaktivverdünner eingesetzt werden können, ist es wichtig ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzuhalten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl von Isocyanatgruppen zwischen 4 und 0,55 eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

In der zweiten Stufe werden zur Herstellung des Klebers in den OH- und NCO-funktionellen Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner symmetrische, dicyclische Diisocyanate mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht. Die Menge der dicyclischen Diisocyanate, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, beträgt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%. Für die Reaktion der zweiten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen:NCO-Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen geteilt

durch Isocyanatgruppen, bevorzugt 0,5 bis 1,0, insbesondere 0,6 bis 0,8, bezogen auf restliche OH-Gruppen.

Bei der Auswahl der dicyclischen Diisocyanate ist es wichtig, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen gegenüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der endständigen Isocyanatgruppen des Reaktivverdünners. Somit sind in erster Linie die Diaryldiisocyanate geeignet. Bevorzugt sind 4, 4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder substituierte 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate.

Die bevorzugt bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C erhältlichen Produkte weisen einen substantiell verminderten Anteil an freiem, monomeren Toluylendiisocyanat aber auch an freien, monomeren dicyclischen Diisocyanaten auf. So tritt bei großflächiger Anwendung der Prepolymeren bei erhöhten Temperaturen also etwa 80 bis 100°C keine Belästigung durch flüchtiges Toluylendiisocyanat auf. Ein weiterer Vorteil der Verfahrensprodukte ist ihre relativ geringe Viskosität, die sie z.B. für lösungsmittelfreie Klebstoffanwendungen geeignet macht.

Von solchen Prepolymeren bekannt war, daß sie sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere zum Kaschieren von Kunststofffolien eignen, wobei übliche Härter, etwa multifunktionelle höhermolekulare Alkohole zugesetzt werden können (2 Komponentensysteme) oder daß Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt mit solcherlei erhältlichen Produkten direkt verklebt werden können, wobei Folienverbunde mit hoher Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln erhalten werden können. Es muß angesichts der ansonsten nicht befriedigenden biologischen Abbaubarkeit von Polyurethanprepolymer-Klebern umsomehr überraschen, daß die Polyurethanprepolymerkleber eines erfindungsgemäßen mehrlagigen Folienverbundes eine ebenso gute und hervorragende biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit aufweisen, wie

dies bei der biologisch abbaubaren Ware bestehend aus Polyesteramiden und/oder Polyestern sowie der Barrierschicht aus Polyvinylalkohol der Fall ist.

In einer besonderen Ausführungsform kennzeichnet sich die kompostierbare Verbundmehrschichtfolie dadurch, daß die Folien aus Polyester und/oder Polyesteramid zusammen mit der Barrierschicht unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden coextrudiert sind. Obwohl die Haftung zwischen Barrierschicht und darauf aufgetragenen Polyester- und/oder Polyesteramid-Schichten für viele Anwendungszwecke ausreichend sein kann, kann diese durch einen Haftvermittler deutlich gesteigert werden. Zu den einsetzbaren Haftvermittlern gehören u.a. solche auf Basis von Polyetherepoxiden.

Ebenso wie die potentielle Verbindbarkeit erfindungsgemäßer Folienaufbauten zu Spezialverbunden mit etwa Papier, Superabsorbermaterialien oder Metallschichten, weisen die erfindungsgemäßen Mehrlagenfolien an sich ein hervorragendes Anwendbarkeitsspektrum bei gleichzeitig hervorragender biologischer Abbaubarkeit auf.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von vollständig biologisch abbaubaren und kompostierbaren Mehrlagenfolien der eingangs genannten Art.

Beim Verfahren zur Herstellung von gut kompostierbaren Verbundmehrschichtfolien wird erfindungsgemäß eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol bereitgestellt auf welche beidseitig eine oder mehrere Folienschichten oder -lagen aus einem biologisch abbaubaren Polyester und/oder Polyesteramid aufgebracht werden.

In zweckmäßiger Abwandlung dieses Verfahrens werden die Folien aus einem biologisch abbaubaren Polyester und/oder Polyesteramid mit einem Kleber auf Basis eines Polyurethanprepolymers aufkaschiert. Hierdurch gelingt die Kombination einer sehr einfachen Herstellung mit einem Produkt, welches alle an eine handelsübliche Polyolefinfolie gestellten Anforderungen ebenso befriedigen kann wie es darüberhinaus eine gute biologische Abbaubarkeit, insbesondere Verrottbarkeit und Kompostierbarkeit, aufweist.

In abgewandelter besonders zweckmäßiger Modifikation des Verfahrens der Erfindung werden die Folien aus Polyester und/oder Polyesteramid mit der Barrierschicht unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden coextrudiert.

Hierbei wird der Haftvermittler nur in sehr geringen Mengen eingesetzt und darüberhinaus sind auch Polyetherepoxid-Verbindungen biologisch abbaubar, verrott- und kompostierbar, so daß entweder der geringe Anteil Polyetherepoxid ökologisch im wesentlichen unbedenklich bzw. problemlos kompostierbar ist.

Schließlich ist weiterhin die einfache Heißverschweißung von Folien und Barrierschicht möglich, sofern der Anwendungszweck keine besondere Haftung zwischen den einzelnen Lagen der erfindungsgemäßen Verbundfolie erforderlich macht.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der hierin oben genannten Folien zu Verpackungszwecken, vorzugsweise in der Lebensmittelindustrie oder Waschmittelindustrie, Medizinhygienezwecken sowie in Spezialverbunden.

Gemäß einer erfindungsgemäßen Verwendung ist die kompostierbare Verbundmehrschichtfolie, wie sie hierin beschrieben, ist als Ersatz für

Polyolefinfolien zu Verpackungszwecken in der Lebensmittelindustrie bestens geeignet. Hierbei ist deren Lebensmittelunbedenklichkeit hervorzuheben, deren positive Eigenschaften wie hohe Transparenz und Reißfestigkeit, welche durch eine biaxiale Reckung verstärkt werden kann. Daneben eignet sich die erfindungsgemäße kompostierbare Verbundmehrschichtfolie hervorragend zur Anwendung in Medizinhygienebereichen, wobei insbesondere Anwendungen als Einlage in Windeln oder Damenbinden in Frage kommen. Hierdurch, insbesondere durch den Ersatz von Polyolefinfolien, gelingt die Schaffung eines schneller vollständig verrottbaren Produktes, als es bei den bisher am Markt befindlichen Hygieneartikeln der Fall ist.

Nachfolgende Beispiele dienen zur eingehenden Erläuterung des Gegenstands der Erfindung. Zunächst werden verschiedene Ausführungsformen erfindungsgemäßer kompostierbarer Verbundfolien unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher beschrieben.

In den Figuren zeigen:

Figur 1 einen schematischen Querschnitt durch eine erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen kompostierbaren Verbundmehrschichtfolie, wobei zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die an sich eng aneinanderliegenden einzelnen Lagen mit einem Abstand dargestellt sind; und

Figur 2 einen schematischen Querschnitt durch eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen kompostierbaren Verbundmehrschichtfolie, wobei auch hier zur Vereinfachung der Darstellung und zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die in der fertigen Folie fest miteinander verbundenen einzelnen Lagen und Schichten mit Abstand zueinander dargestellt sind.

In Figur 1 bezeichnet 1 eine erfindungsgemäße kompostierbare Verbundmehrschichtfolie. Diese weist als Kernschicht oder mittlere Lage eine

Folienschicht 2 aus Polyvinylalkoholmaterial auf. Die Polyvinylalkoholfolie wirkt im gezeigten Aufbau als Barrierschicht. Sowohl auf der Vorder- als auch der Rückseite der Polyvinylalkoholfolie 2 sind Schichten 3 aus biologisch abbaubarer Ware angeordnet. Im vorliegenden Beispiel sind die Schichten 3 und die Schichten 2 durch Heißversiegelung miteinander verbunden.

Eine Abwandlung von dieser ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform stellt Figur 2 dar. Auch hierin bezeichnet das Bezugszeichen 1 eine erfindungsgemäße kompostierbare Mehrschichtverbundfolie, die jedoch neben der Barrirelage 2 und den Folienlagen 3 aus biologisch abbaubarer Ware noch zwei Schichten 4 aufweist. Die Schichten 4 bezeichnen Klebmaterialien auf Polyurethanprepolymerbasis, welche zum Kaschieren der Folien 3 auf die Barrierefolie 2 dienen.

Die in den beiden Figuren 1 und 2 gezeigten Ausführungsformen verdeutlichen jeweils einen symmetrischen Aufbau. Im Rahmen der Erfindung sind jedoch Abwandlungen dieses Aufbaus möglich. So gehört zur Erfindung ebenso ein asymmetrischer Aufbau, bei dem beispielsweise nur eine Schicht 3 auf eine Barrierschicht 2 kaschiert ist. Schließlich können je nach Bedarf auch weitere Schichten 3 oder 2 auf die Ausführungsform der Figuren 1 oder 2 durch Verkleben kaschiert oder durch Heißbeschichtung aufgebracht werden. Ebenso ist es denkbar mehr als eine Barrierschicht aus einem PVOH vorzusehen.

Schließlich ist auch die Bedampfung der Schichten 3 mit Metallen wie beispielsweise Aluminium möglich.

Testmethode

Die erfindungsgemäße Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit einer Folie wird wie folgt definiert:

Die zu testenden Polymere und Folien werden in einem Flüssigmedium nach ASTM G22 (Zusammensetzung Tabelle 1) mit einer Mischung von Mikroorganismen aus Gartenkompost unter Schwenken (220 upm) und Luftzutritt bei 37°C inkubiert. Hierzu wird ca. 1 g des Polymeren in mehreren cm²-großen Stücken in 250ml Nährsalzlösung in 11 Erlenmeyerkolben mit 2ml einer Suspension von 10 g Gartenkompost mit 100ml Nährsalzlösung beimpft. Aus der Kompostsuspension werden vorher grobe Teile über ein Feinsieb abgetrennt. Der Trockensubstanz (TS)-Gehalt der Animpfmenge beträgt dann ca. 50 mg. Als Kontrolle zur Messung des abiotischen Gewichtsverlustes der Polymerprobe wird ein Ansatz mit HgCl₂ (500 mg/l) versetzt. Weitere Kontrollansätze enthalten Cellulose (4 g/l Typ DP 500, Firma Wolff, Walsrode) zur Überprüfung des Wachstums mit einem natürlichen Substrat bzw. werden ohne Zusatz einer C-Quelle zur Bestimmung des Hintergrundwachstums und der TS-Abnahme des Inokulums angesetzt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Nährlösung nach ASTM G 22

KH ₂ PO ₄	0,7g
K ₂ HPO ₄	0,7g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,7g
NH ₄ NO ₃	1,0g
NaCl	0,005g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,002g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,002g
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,001g
H ₂ Odest	1.000g

Zur Bestimmung des TS-Gehaltes der wasserlöslichen Anteile (Polymere bzw. Polymerreste, Biomasse und Inokulum) wird der gesamte Inhalt eines Kolbens abzentrifugiert, einmal in 0,05m Phosphatpuffer gewaschen und der unlösliche Rest bei 80°C mindestens 48 Stunden getrocknet. In Parallelkolben wird die Biomasse und das reine Inokulum bestimmt. Durch Subtraktion dieser Meßgrößen kann der Anteil der Polymerreste errechnet werden.

Zur Messung der Biomasse wird ebenfalls der gesamte Inhalt eines Kolbens aufgearbeitet. Hierzu wird eine Modifizierung der Adenosintriphosphat (ATP)-Bestimmung der Firma Lumac-3M verwendet: Zehn Minuten nach der Zugabe des Reaktivreagenzes (Lumac) werden 2,5 ml einer 33 %-igen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung zugegeben. Dies führt zu einer vollständigen ATP-Freisetzung aus der gesamten Biomasse innerhalb von 30 Sekunden. Nach dieser Zeit kann der ATP-Gehalt nach der üblichen Luciferin/Luciferase-Reaktion nach Angaben von Lumac bestimmt werden. Zur Korrelation des ATP-Gehaltes mit der Trockensubstanz wird eine 24-h Kultur von *Kl. planticola* mitgemessen, deren ATP/TS-Verhältnis vorher bestimmt wird.

Als gut kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn werden alle Proben bezeichnet, die unter den oben genannten Bedingungen innerhalb von maximal 2 Wochen an Biomassewachstum auf dem Polymeren von mindestens 30 mg/l ermöglichen.

Nicht kompostierbar im erfindungsgemäßen Sinn sind Proben, die unter den oben genannten Bedingungen innerhalb von maximal 2 Wochen ein Biomassewachstum von höchstens 15 mg/l ermöglichen.

Die Einzelmaterialien einer erfindungsgemäßen Mehrlagenfolie im Einzeltest weisen für sich jeweils eine gute Kompostierbarkeit nach den genannten Kriterien auf. Ferner läßt sich ersehen, daß im Verbund die Kompostierbarkeit

der Einzelmaterialien für sich gesehen besser ist, als bei Einzeluntersuchung. Daher weisen die erfindungsgemäßen Mehrlagenfolien eine quasi synergistische biologische Kompostierbarkeit auf.

Vergleichsbeispiel 1: Polyesteramid aus Adipinsäure, Butandiol und Aminocaprinsäure mit 45 Gew.-% Esteranteil 146 g(1 mol) Adipinsäure, 90 g (1 mol) 1,4-Butandiol und 131g (0,1 mol) 6-Aminocaprinsäure werden zusammengegeben und innerhalb von 30 Minuten auf 120°C hochgeheizt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird auf 220°C hochgeheizt und Vakuum angelegt. Zum Schluß wird mit Ölpumpenvakuum 4 h bei 220°C auspolymert. Man erhält ein hellgelbes Produkt das sich granulieren läßt. Der Schmelzpunkt laut DSC beträgt 125°C. Die relative Viskosität (1 g-%-ig in m-Kresol bei 25°C) beträgt 2,2. Im biologischen Abbautest zeigt das Material einen Mikробewuchs von 102mg in 14 Tagen.

Patentansprüche

1. Gut kompostierbare Verbundmehrschichtfolie aufweisend wenigstens eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol, auf welche beidseitig ein oder mehrere Folien mittels eines Klebers und/oder Haftvermittlers aufkaschiert oder durch Coextrusion oder Heißbeschichtung aufgebracht sind, dadurch gekennzeichnet, daß die ein oder mehreren Folien aus einem biologisch abbaubaren Polyester und/oder Polyesteramid bestehen.
2. Kompostierbare Verbundmehrschichtfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ein oder mehreren Folien > 30 mg/l Biomasse, bestimmt im biologischen Abbautest nach ASTM G 22, erzeugen.
3. Kompostierbare Verbundmehrschichtfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien aus Polyester und/oder Polyesteramid auf die Barrierschicht mit einem Kleber auf Basis von Polyurethanprepolymer aufkaschiert sind.
4. Kompostierbare Verbundmehrschichtfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien aus Polyester und/oder Polyesteramid zusammen mit der Barrierschicht unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden coextrudiert sind.
5. Verfahren zur Herstellung von gut kompostierbaren Verbundmehrschichtfolien der Ansprüche 1 - 4, bei dem wenigstens eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol bereitgestellt wird, auf welche

beidseitig ein oder mehrere Folien aus einem biologisch abbaubaren Polyester und/oder Polyesteramid aufgebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien mit einem Kleber auf Basis eines Polyurethanprepolymers aufkaschiert werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien aus Polyester und/oder Polyesteramid zusammen mit der Barrierschicht unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden coextrudiert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien thermisch mit der Barrierschicht verschweißt werden.
9. Verwendung einer gut kompostierbaren Verbundmehrschichtfolie gemäß den Ansprüchen 1 - 4 als Ersatz für Polyolefinfolien zu Verpackungszwecken in der Waschmittelindustrie.
10. Verwendung einer gut kompostierbaren Verbundmehrschichtfolie gemäß den Ansprüchen 1 - 4 als Ersatz für Polyolefinfolien zu Medizinhygienezwecken, insbesondere als Einlage in Windeln oder Damenbinden.

Fig. 1

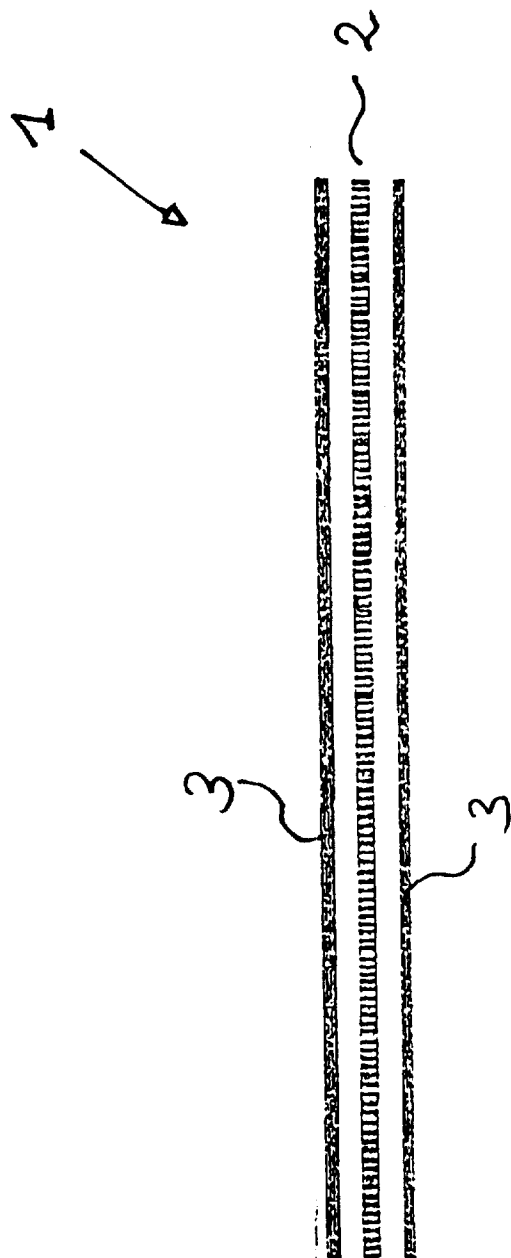
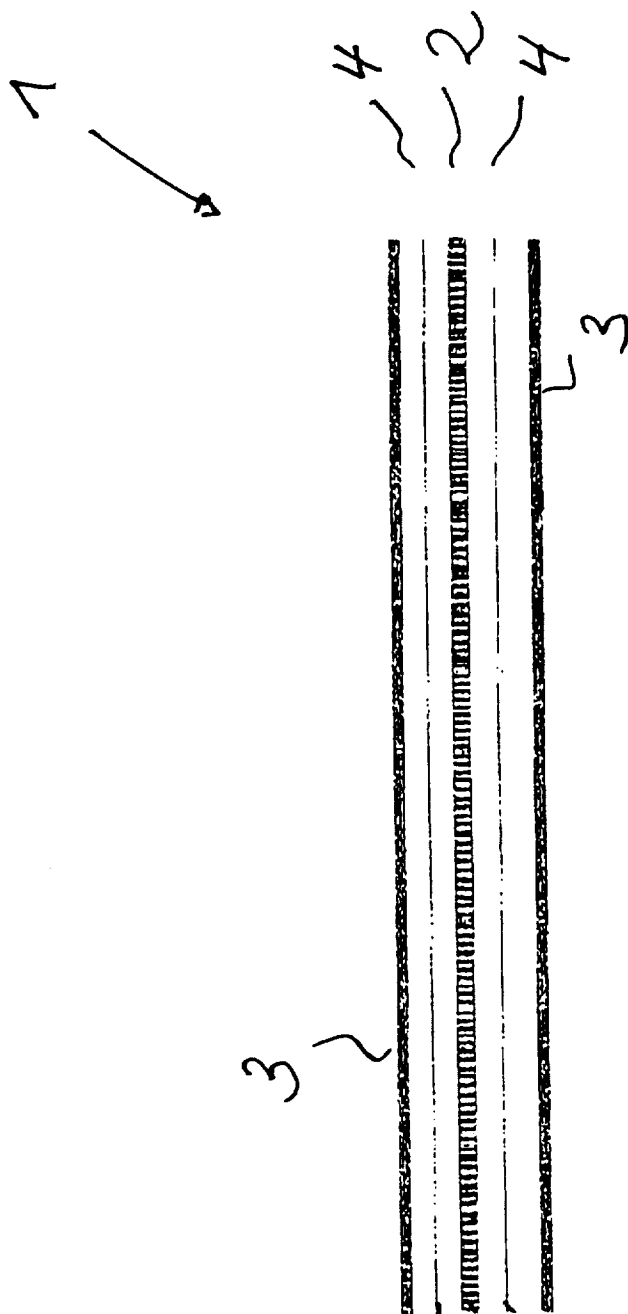


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 97/04389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B32B27/08 B65D65/40 A61F13/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 603 876 A (BUCK CHEM TECH WERKE) 29 June 1994 see claims 1,5,6 ---	1,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 93-148834 XP002049011 & JP 05 084 874 A (KURARAY CO LTD) , 6 April 1993 see abstract ---	1-3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 002, 29 February 1996 & JP 07 285192 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 31 October 1995, see abstract --- -/--	1,5

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 1998

Date of mailing of the international search report

28/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jonge, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No
PCT/EP 97/04389

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 451 (C-1241), 23 August 1994 & JP 06 142343 A (AISERO KAGAKU KK), 24 May 1994, see abstract -----	1,5
A	WO 92 15454 A (CLOPAY CORP) 17 September 1992 see claims; figures -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte: onal Application No

PCT/EP 97/04389

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0603876 A	29-06-94	DE 4244000 A	30-06-94
		CZ 9302870 A	12-04-95
		PL 301609 A	27-06-94
		SK 146393 A	07-09-94
WO 9215454 A	17-09-92	US 5196247 A	23-03-93
		AU 1640392 A	06-10-92
		IE 68602 B	26-06-96
		MX 9200864 A	01-09-92
		US 5336457 A	09-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04389

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B32B27/08 B65D65/40 A61F13/15

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 603 876 A (BUCK CHEM TECH WERKE) 29. Juni 1994 siehe Ansprüche 1,5,6 ---	1,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 93-148834 XP002049011 & JP 05 084 874 A (KURARAY CO LTD), 6. April 1993 siehe Zusammenfassung ---	1-3,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 002, 29. Februar 1996 & JP 07 285192 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 31. Oktober 1995, siehe Zusammenfassung ---	1,5
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jonge, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04389

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 451 (C-1241), 23.August 1994 & JP 06 142343 A (AISERO KAGAKU KK), 24.Mai 1994, siehe Zusammenfassung ---	1,5
A	WO 92 15454 A (CLOPAY CORP) 17.September 1992 siehe Ansprüche; Abbildungen -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04389

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0603876 A	29-06-94	DE 4244000 A	30-06-94
		CZ 9302870 A	12-04-95
		PL 301609 A	27-06-94
		SK 146393 A	07-09-94

WO 9215454 A	17-09-92	US 5196247 A	23-03-93
		AU 1640392 A	06-10-92
		IE 68602 B	26-06-96
		MX 9200864 A	01-09-92
		US 5336457 A	09-08-94
