

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG  
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
9. Juni 2016 (09.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/087372 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/42 (2006.01) C08G 63/60 (2006.01)  
C08G 63/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/078061

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. November 2015 (30.11.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
14196578.0 5. Dezember 2014 (05.12.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056  
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: MOLAWI, Kian; Meerfeldstr. 51, 68163  
Mannheim (DE). LOOS, Robert; Rehbachweg 18, 67067  
Ludwigshafen (DE). KUENKEL, Andreas; Roemerweg  
92, 67434 Neustadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

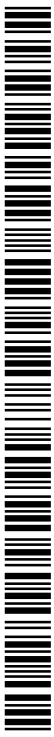
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: BIODEGRADABLE COPOLYESTERS

(54) Bezeichnung : BIOLOGISCH ABBAUBARE COPOLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a biodegradable copolyester that has a molecular weight Mn measured in accordance with GPC of 10,000 to 100,000 and that can be obtained by reacting vi) 51 to 84 wt%, with respect to the copolyester, of a branched polyester middle block based on aliphatic or aliphatic and aromatic dicarboxylic acids and aliphatic dihydroxy compounds and having a molecular weight Mn measured in accordance with <sup>1</sup>H-NMR of 5,000 to 25,000 with vii) 15.9 to 48.9 wt%, with respect to the copolyester, of a lactide in the presence of a catalyst and then reacting the polyester triblock thus obtained and having a molecular weight Mn measured in accordance with <sup>1</sup>H-NMR of 5,800 to 49,500 with viii) 0.1 to 3 wt%, with respect to the copolyester, of a diisocyanate. The invention further relates to a method for producing the biodegradable copolyesters mentioned above and to the use of the biodegradable copolyesters mentioned above.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubarer Copolyester mit einem Molekulargewicht Mn gemessen nach GPC von 10.000 bis 100.000, erhältlich durch Umsetzung von vi) 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines verzweigten Polyester-Mittelblocks auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht Mn gemessen nach <sup>1</sup>H-NMR von 5.000 bis 25.000, mit vii) 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart eines Katalysators und anschließend den so erhaltenen Polyester-Triblock mit einem Molekulargewicht Mn gemessen nach <sup>1</sup>H-NMR von 5.800 bis 49.500 mit viii) 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der obengenannten biologisch abbaubaren Copolyester.



WO 2016/087372 A1

## Biologisch abbaubare Copolyester

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubarer Copolyester mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach GPC von 10.000 bis 100.000, erhältlich durch Umsetzung von
- 10 i) 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines verzweigten Polyester-Mittelblocks auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.000 bis 25.000, mit
- 15 ii) 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart eines Katalysators und anschließend den so erhaltenen Polyester-Triblock mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.800 bis 49.500 mit
- iii) 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats.

20 Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der obengenannten biologisch abbaubaren Copolyester.

Verzweigte Blockcopolyester sind beispielsweise aus US 5,202,413 bekannt, die wie folgt hergestellt werden: Mehr als 50 Gew.-% eines Lactids werden auf einen aliphatischen Polyester oder ein aliphatischen Polyglykols mit einem niedrigen Molekulargewicht ( $M_n$  kleiner 4000) polymerisiert. Um das Molekulargewicht des so erhaltenen Blockpolymers zu erhöhen, wird gegebenenfalls mit einem polyfunktionellen Isocyanat kettenverlängert. Einen ähnlichen Aufbau weisen die in EP 697427 beschriebenen Blockcopolymere auf, die einen auf Lactid-Bausteine basierenden Anteil von 50 bis 98 Gew.-% und einen Polyester-Anteil von 2 bis 50 Gew.-% haben.

30 EP 618250 beschreibt lineare Polyester-Triblocks mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) von größer 30.000 und gleichzeitig einem sehr hohem PLA-Anteil. Bei den Beispiele 25 und 26, die von einem geringeren Lactid-Anteil ausgehen, wird praktisch kein Molekulargewichtsaufbau erzielt. Eine Kettenverlängerung der gebildeten Polyester-Triblocks wird nicht beschrieben.

35 Die vorgenannten verzweigten oder linearen Blockcopolyester werden als Folienmaterialien für den Verpackungssektor beschrieben. Gerade bei Verpackungsfolien ist die Kombination aus möglichst hoher Bruchdehnung ( $\epsilon_B$ ) und hoher Bruchspannung ( $\sigma_B$ ) ganz entscheidend. Gerade hier zeigen die aus dem Stand der Technik genannten Copolyester mit hohem PLA-Anteil keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

40 Die vorliegende Erfindung hat deshalb biologisch abbaubare Copolyester zum Gegenstand, die hinsichtlich der Bruchspannung in dünnen Folien deutlich verbessert sind.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten biologisch abbaubaren Copolyester mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach GPC von 10.000 bis 100.000 gefunden, die erhältlich sind, indem

5

i) 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines verzweigten Polyester-Mittelblocks auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.000 bis 25.000, mit

10

ii) 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart eines Katalysators und anschließend den so erhaltenen Polyester-Triblock mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.800 bis 49.500 mit

15

iii) 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats umgesetzt.

Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

Zunächst wird der weiche Polyester-Mittelblock i synthetisiert auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung, sogenannte aliphatisch-aromatischen Polyester oder auf Basis von aliphatischen Polyestern aus aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen. Gemeinsam ist diesen Polyester-Mittelblöcken, dass sie biologisch abbaubar nach DIN EN 13432 sind. Selbstverständlich sind auch Mischungen mehrerer solcher Polyester-Mittelblöcke i geeignet.

25

Bevorzugt sind Polyester-Mittelblöcke i mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.000 bis 25.000, die wie folgt aufgebaut sind:

A) einer Säurekomponente:

30

a1) 45 bis 100 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Brassilsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon

35

a2) 0 bis 55 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, einer Terephthalsäure oder einer Furan-2,5-dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivat; und

B) einer Alkoholkomponente:

40

b1) 98 bis 99,99 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, mindestens eines  $\text{C}_2$ -bis  $\text{C}_{12}$ -Alkandiolis oder Mischungen davon; und

b2) 0,01 bis 2 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines Polyols ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Polyethertriol und Glycerin.

5 Zu den geeigneten aliphatisch-aromatischen Polyestern gehören nicht kettenverlängerte Polyester wie sie beispielsweise in der WO 92/09654 beschrieben sind. Interessante jüngere Entwicklungen basieren auf nachwachsenden Rohstoffen sind beispielsweise in der WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 oder WO-A 2010/034710 beschrieben.

10 Zu den besonders bevorzugten aliphatisch-aromatischen Polyester-Mittelblöcken i zählen Polyester, die als wesentliche Komponenten:

A) eine Säurekomponente aus:

15 a1) 50 bis 80 mol-%, vorzugsweise 50 bis 60 mol-%, jeweils bezogen auf die Säurekomponente A, mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon;

20 a2) 20 bis 50 mol-%, vorzugsweise 40 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf die Säurekomponente A, mindestens einer Terephthalsäure oder deren esterbildenden Derivat; und

B) einer Alkoholkomponente aus:

25

b1) 98 bis 99,99 mol%, vorzugsweise 99,0 bis 99,9 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol oder Mischungen davon; und

30 b2) 0,01 bis 2 mol%, vorzugsweise 0,1 bis 1 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines Polyols ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Glycerin,

enthalten.

35 Als aliphatische Säuren und die entsprechenden Derivate a1 kommen im Allgemeinen solche mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

40

Beispielhaft zu nennen sind: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure,  $\alpha$ -Ketoglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azel-

ainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure (Korksäure), Diglykolsäure, Oxalessigsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Itaconsäure und Maleinsäure. Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate, einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

5

Bevorzugt werden Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure haben zudem den Vorteil, dass sie aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind.

10

Insbesondere bevorzugt sind die folgenden aliphatisch-aromatischen Polyester-Mittelblöcke: Polybutylenadipaterephthalat (PBAT), Polybutylensebacaterephthalat (PBSeT) oder Polybutylensuccinaterephthalat (PBST).

15

Als aromatische Dicarbonsäure wird in der Regel Terephthalsäure oder Furan-2,5-dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate - wie Dimethylterephthalat oder Furan-2,5-dicarbonsäuredimethylester, verwendet.

20

Im Allgemeinen werden die Diole B unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkandiolen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

25

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol und 1,3-Propandiol. 1,4-Butandiol und 1,3-Propandiol haben zudem den Vorteil, dass sie aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

30

35

In der Regel werden 0 bis 2 mol%, vorzugsweise 0,01 bis 2 mol% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1 mol%, bezogen auf die Diolkomponente B, eines Verzweigers b2 eines mindestens trifunktionellen Alkohols eingesetzt. Bevorzugt sind Polyole wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit und insbesondere Glycerin.

40

Die Polyester-Mittelblöcke i weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 5000 bis 25000, insbesondere im Bereich von 10000 bis 25000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 12000 bis 20000 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 10000

bis 75000, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und ein Mw/Mn-Verhältnis von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 auf. Die Viskositätszahl liegt zwischen 50 und 180, vorzugsweise von 80 bis 120 g/mL (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gewichtsverhältnis 50/50)).

- 5 Aliphatische Polyester-Mittelblöcke i sind aus aliphatischen Diolen und aliphatischen Dicarbonsäuren aufgebaut. Insbesondere werden hierunter Polybutylensuccinat (PBS), Polybutylenadipat (PBA), Polybutylensuccinatadipat (PBSA), Polybutylensuccinatsebacat (PBSSe), Polybutylensebacat (PBSe) verstanden.
- 10 Auch die aliphatischen Polyester-Mittelblöcke i enthalten vorzugsweise 0,01 bis 2 mol% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines Verzweigers b2 insbesondere eines Polyols ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Trimethylolpropan, Trimethylolethan, pentaerythrit, Polyethertriol und insbesondere Glycerin.
- 15 Die aliphatischen Polyester-Mittelblöcke i weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) im Bereich von 5000 bis 25000, insbesondere im Bereich von 10000 bis 25000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 12000 bis 20000 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) von 10000 bis 75000, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und ein Mw/Mn-Verhältnis von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 auf. Die Viskositätszahl liegt zwischen 50 und 180,
- 20 vorzugsweise von 80 bis 120 g/mL (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol in einem Gewichtsverhältnis 50/50).

Der Polyester-Mittelblock i kann zu analytischen Zwecken zwischenisoliert werden. Er weist in der Regel ein Molekulargewicht Mn ermittelt nach der <sup>1</sup>H-NMR-Methode von 5000 bis 25000,

25 vorzugsweise 10000 bis 25.000 und insbesondere bevorzugt von 12.000 bis 20.000 auf. Die Methode zur Molekulargewichtsbestimmung (Mn) mittels <sup>1</sup>H-NMR ist im Kapitel Anwendungstechnische Messungen detailliert beschrieben.

Für die weitere Umsetzung mit Lactid ist es von Vorteil, wenn der Polyester-Mittelblock i einen hohen Gehalt von Hydroxyl-Endgruppen aufweist. Insbesondere bevorzugt beträgt der Gehalt an Hydroxyl-Endgruppen (Bestimmung der Hydroxyl- und der Säurezahl; Endgruppengehalt = Hydroxylzahl : (Hydroxylzahl + Säurezahl)) mehr als 85%, vorzugsweise mehr als 90% und insbesondere bevorzugt mehr als 95%.

35 Zu dem Polyester-Mittelblock i wird dann vorzugsweise der Katalysator, beispielsweise gelöst in einem Lösungsmittel gegeben. Bevorzugt wird als Katalysator Zinndioctanat eingesetzt.

Anschließend wird zu der obengenannten Mischung Lactid gegeben. In der Regel wird das Lactid in einer Konzentration von 15,9 bis 48,9 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolyesters iii, eingesetzt. Dies entspricht einem Verhältnis von Gewichtsanteilen Lactid zu Mittelblock i von 0,19 bis 0,96 vorzugsweise 0,25 bis 0,67. In

40

der Regel wird L-Lactid in größer als 80% vorzugsweise größer als 90%, bezogen auf die gesamte Lactidmenge eingesetzt.

5 Das Triblockpolymer ii weist in der Regel ein Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1H$ -NMR von 5.800 bis 49.500, vorzugsweise 12000 bis 49.500 und insbesondere bevorzugt von 18000 bis 40.000 auf.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolyestern lassen sich vorzugsweise wie folgt in einem Kontiverfahren herstellen:

10

i-1) eine Mischung aus den aliphatischen Dyhydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren, gegebenenfalls ohne Zugabe eines Katalysators, zu einer Paste vermischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, gegebenenfalls ohne

15

Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden, in eine ersten Stufe diese Mischung zusammen mit gegebenenfalls der Gesamtmenge oder einer Teilmenge des Katalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird;

20

i-2) in einer zweiten Stufe kontinuierlich das gemäß i-1) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 20 bis 70  $cm^3/g$  vorkondensiert wird;

i-3) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus i-2) erhältliche Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 30 bis 180  $cm^3/g$  polykondensiert wird, wobei die Mittelblöcke ein Verhältnis von Hydroxyzahl zu (Hydroxyzahl + Säurezahl) von mehr als 85%, vorzugsweise mehr als 90% und insbesondere bevorzugt mehr als 95% aufweisen.

25

und

ii) anschließend kontinuierlich 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, des aus i-3) erhältlichen Polyester-Mittelblocks mit 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart von Zinndioctanat umgesetzt wird und

30

iii) in einer fünften Stufe kontinuierlich der aus ii) erhältliche Polyester-Triblock in einer Polyadditionsreaktion mit 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 100 bis 320  $cm^3/g$  umgesetzt wird.

Als weitere Komponenten können beispielsweise bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolyesters iii, eines anorganischen oder organischen Füllstoffs eingesetzt werden. Unter anorganischen Füllstoffen werden beispielsweise Calciumcarbonat, Talk Graphit, Gips, Leitruf, Eisenoxid, Calciumchlorid, Kaolin, Siliziumdioxid (Quarz), Natriumcarbonat, Titandioxid, Silikat, Wollastonit, Glimmer, Montmorillonit und Mineralfasern. Die Mineralien können auch als Nanofüllstoffe eingesetzt werden.

40

Nanofüllstoffen sind insbesondere feinteilige Schichtsilikate, bevorzugt Tonmineralien, besonders bevorzugt Montmorillonit enthaltend Tonmineralien, deren Oberfläche mit einem oder meh-

ren quarternären Ammoniumsalzen und/oder Phosphoniumsalzen und/oder Sulfoniumsalzen modifiziert sind. Als Tonmineralien bevorzugt sind natürliche Montmorillonite und Bentonite

Besonders bevorzugte anorganische Füllstoffe sind Calciumcarbonat und Talk. Unter anderem hat sich das Calciumcarbonat der Fa. Omya als geeignet erwiesen. Das Calciumcarbonat weist in der Regel eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 10 Mikrometern bevorzugt 1 - 5, besonders bevorzugt 1 - 2,5 Mikrometern auf. Unter anderem hat sich der Talk der Fa. Mondo Minerals als geeignet erwiesen. Der Talk weist in der Regel eine mittlere Teilchengröße von 0,5 - 10, bevorzugt 1 - 8, besonders bevorzugt 1 - 3 Mikrometern auf.

Weiterhin können den Copolyestern iii organische Füllstoffe wie Stärke oder Amylose zugesetzt werden. Stärke und Amylose können nativ, d.h. nicht thermoplastifiziert oder mit Weichmachern wie beispielsweise Glycerin oder Sorbit thermoplastifiziert sein (EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Copolyester iii weitere dem Fachmann bekannte, Additive enthalten. Beispielsweise die in der Kunststofftechnik üblichen Zusatzstoffe wie Stabilisatoren; Nukleierungsmittel; Gleit- und Trennmittel wie Stearate (insbesondere Calciumstearat); Weichmacher (Plastifizierer) wie beispielsweise Zitronensäureester (insbesondere Acetyltributylcitrat), Glycerinsäureester wie Triacetylglycerin oder Ethylenglykolderivate, Tenside wie Polysorbate, Palmitate oder Laurate; Wachse wie beispielsweise Erucasäureamid, Stearinsäureamid oder Behenamid, Bienenwachs oder Bienenwachsester; Antistatikum, UV-Absorbers; UV-Stabilisators; Antifog-Mittel oder Farbstoffe. Die Additive werden in Konzentrationen von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die erfindungsgemäßen Polyester eingesetzt. Weichmacher können in 0,1 bis 10 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Polyestern enthalten sein.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Merkmal "biologisch abbaubar" für einen Stoff oder ein Stoffgemisch dann erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch entsprechend DIN EN 13432 einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 90% aufweist.

Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, dass die Polyester-(mischungen) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der Abbau kann enzymatisch, hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit lässt sich beispielsweise dadurch quantifizieren, dass Polyester mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN EN 13432 (Bezug nehmend auf ISO 14855) CO<sub>2</sub>-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (nach Abzug der CO<sub>2</sub>-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO<sub>2</sub>-Freisetzung

der Probe (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polyester(mischungen) zeigen in der Regel schon nach wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen wie Pilzbewuchs, Riss- und Lochbildung.

5

Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400-4 beschrieben. Die in der Anmeldung angeführten Desintegrationstests beruhen auf der Norm ISO 16929 (2013).

10 Die eingangs genannten biologisch abbaubaren Copolyestern iii sind zur Herstellung von Netzen und Gewebe, Schlauchfolien, Chill-Roll-Folien mit und ohne einer Orientierung in einem weiteren Verfahrensschritt, mit und ohne Metallisierung oder SiO<sub>x</sub>-Beschichtung geeignet.

15 Insbesondere eignen sich die eingangs definierten Copolyestern iii für Schlauchfolien und Stretchfolien. Mögliche Anwendungen sind hier Bodenfaltbeutel, Seitennahtbeutel, Tragetaschen mit Griffloch, Schrumpfetiketten oder Hemdchentragetaschen, Inliner, Schwergutsäcke, Gefrierbeutel, Kompostierbeutel, Landwirtschaftsfolien (Mulchfilme), Folienbeutel zur Verpackung von Nahrungsmitteln, abziehbare Verschlussfolie – transparent oder undurchsichtig – schweißbare Verschlussfolie – transparent oder undurchsichtig -, Wursthülle, Salatfolie, 20 Frischhaltefolie (Stretchfolie) für Obst und Gemüse, Fleisch und Fisch, Stretchfolie zum Einschlagen von Paletten, Folie für Netze, Verpackungsfolien für Snacks, Schoko- und Müsliriegel, peelbare Deckelfolien für Molkereiverpackungen (Joghurt, Sahne etc.), Obst und Gemüse, halbharte Verpackungen für geräucherte Wurst und Käse.

25 Die Copolyestern iii weisen nach der Extrusion zu ein- oder mehrlagigen Schlauch-, Cast- oder Pressfolien eine hohe Reißfestigkeit (gemäß EN ISO 6383-2:2004) auf. Die Weiterreißfestigkeit ist eine sehr wichtige Produkteigenschaft vor allem im Bereich dünner (Schlauch-)folien für z.B. Biomüllbeutel oder dünnwandige Tragetaschen (z.B. Hemdchentragetaschen, Obstbeutel). Daneben ist sie von besonderer Bedeutung bei Mulchfolien im Agrarbereich.

30

Anwendungstechnische Messungen:

Die Bestimmung der Viskositätszahlen erfolgte nach DIN 53728 Teil 3, 3. Januar 1985, Kapillarviskosimetrie. Zum Einsatz kam ein Mikro-Ubbelohde Viskosimeter, Typ M-II. Als Lösungsmittel wurde das Gemisch: Phenol/o-Dichlorbenzol im Gewichtsverhältnis 50/50 verwendet. 35

Die Zugeigenschaften der Polymere wurden gemäß ISO 527-2 an Probekörpern nach ISO 527-S/5A bestimmt. Die Probekörper wurden aus einer Pressfolie mit einer Dicke von etwa 130 µm ausgestanzt.

40

Bestimmung der Säurezahl: ca. 1,0 g Probe wurden exakt eingewogen (m) und in 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 5 ml deionisiertem Wasser und 50 ml Tetrahydro-

furan wurde mit ethanolischer Kaliumhydroxid Maßlösung potentiographisch gegen Wendepunkt titriert (VP) [Potentiograph, ausgerüstet mit einem Dosimaten mit Wechselbürette (z.B. 10 ml) und einer kombinierten Glas-Ag/AgCl-Elektrode, z.B. Titroprozessor Typ 726 mit Dosimat 685 (Firma Metrohm)]. Unter den gleichen Bedingungen, nur ohne Prüfgegenstand, wurde der Blindwert titriert (VB).

Berechnung: Säurezahl in mg KOH/g =  $[(VP - VB) \cdot c_{KOH} \cdot t_{KOH} \cdot 56,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] : m$

Bestimmung der Hydroxylzahl: ca. 1,0 g Probe wurden exakt eingewogen (m) und in 10 ml Toluol gelöst. 9,8 ml Acetylierungsreagenz [Acetylierungsreagenz:

810 ml Pyridin + 100 ml Essigsäureanhydrid + 9 ml Essigsäure wurden zugegeben und die Mischung 1 h bei 95 °C gerührt. Nach Zugabe von 5 ml deionisiertem Wasser wurde die Probe unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 50 ml Tetrahydrofuran versetzt und mit 0,5 molarer ethanolischer Kaliumhydroxid Maßlösung potentiographisch gegen Wendepunkt titriert (VP) [Potentiograph, ausgerüstet mit einem Dosimaten mit Wechselbürette (z.B. 10 ml) und einer kombinierten Glas-Ag/AgCl-Elektrode, z.B. Titroprozessor Typ 726 mit Dosimat 685 (Firma Metrohm)]. Unter den gleichen Bedingungen, nur ohne Prüfgegenstand, wurde der Wirkwert titriert (VW).

Berechnung: Hydroxylzahl in mg KOH/g =  $[(VW - VP) \cdot c_{KOH} \cdot t_{KOH} \cdot 56,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] : m$

Das Molekulargewichte  $M_n$  der Polyester-Mittelblöcke i wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (Lösungsmittel: 1,1,2,2-Tetrachloroethane- $D_2$ ). Hierzu wurde die Summe der Integrale zwischen 4.0 und 4.5 (CH<sub>2</sub>-OOCR) zur Summen der Integrale zwischen 3.58 und 3.78 (terminale Polyester-CH<sub>2</sub>-Gruppen) ins Verhältnis gesetzt.

Berechnung:  $M_n$  in g/mol =  $\text{Integral}_{4.0-4.5} : \text{Integral}_{3.58-3.78} \cdot (\text{durchschnittliche Masse einer Wiederholungseinheit des Polyesters}) \cdot \text{Hydroxylzahl} : (\text{Hydroxylzahl} + \text{Säurezahl})$

Das Molekulargewichte  $M_n$  der Triblöcke ii wurde ebenfalls mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (Lösungsmittel: 1,1,2,2-Tetrachloroethane- $D_2$ ). Hierzu wurde die Summe der Integrale zwischen 4.0 und 4.5 (CH<sub>2</sub>-OOCR) zum PLA-Integral zwischen 5.1 und 5.3 - unter Berücksichtigung des zuvor ermittelten  $M_n$  des Mittelblocks x - ins Verhältnis gesetzt.

Das Molekulargewichte  $M_n$  der Multiblöcke iii und der Polydispersitätsindex (PDI) der Polyester wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1 bestimmt; Elutionsmittel Hexafluoroisopropanol (HFIP) + 0,05 Gew.-% Trifluor-oessigsäure-Ka-Salz; Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten Polymethylmethacrylat-Standards.

Kompostierung zur qualitativen Beurteilung der Desintegration von Pressfolien (ca. 280 µm Dicke): Der angewendete Test beruht auf der Norm ISO 16929 (2013, quantitative Bestimmung der Desintegration über die Massenbilanz), wobei nur eine qualitativ visuelle Abschätzung der Desintegration stattfand.

Vorstufen - Herstellung des Mittelblocks i (MB)

MB1: Polybutylenterephthalat-co-adipat (PBAT)

(Molverhältnis Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53)

5 456,31 g Dimethylterephthalat, 585,78 g 1,4-Butandiol, 1,05 g Glycerin und 0,6 g Tetrabutylor-  
thotitanat (TBOT) wurden in einem 2 L Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit  
Stickstoff gespült. Methanol wurde bis zu einer Innentemperatur von 190 °C abdestilliert. An-  
schließend wurden 387,27 g Adipinsäure hinzugegeben und Wasser bis zu einer Innentempera-  
10 (TBOT) zugegeben und Vakuum angelegt (2 mbar). Schließlich wurde bis zu einer Innentempe-  
ratur von 240 °C hochgeheizt und nach Erreichen der gewünschten Viskosität auf Raumtempe-  
ratur abgekühlt.

15 VZ = 94 mL/g; Mn = 15300 g/mol; PDI = 2.5, Endgruppenverhältnis von Hydroxylzahl zu (Hyd-  
roxylzahl + Säurezahl) = 91 %

MB2: Polybutylenterephthalat-co-adipat (PBAT)

20 (Molverhältnis Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53)

Analog zu MB1, doppelte Ansatzgröße in einem 5L Reaktor.

25 VZ = 101 mL/g; Mn = 16000 g/mol; PDI = 2.8, Endgruppenverhältnis von Hydroxylzahl zu (Hyd-  
roxylzahl + Säurezahl) = 96%

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1:

30

Eine Mischung aus 68 Gew.-% ecoflex® F1300 (Polybutylenterephthalat-co-adipat der Fa.  
BASF SE) und 32% Ingeo® 4043 D (Polymichsäure der Fa. NatureWorks) wurden auf einem  
Extruder des Typs Coperion MC 40 compoundingiert. Die Temperaturen am Austritt wurden auf  
250°C eingestellt. Anschließend wurde das Extrudat unter Wasser granuliert.

35

Vergleichsbeispiel 2 – (PLA)-(Polybutylenterephthalat-co-adipat)-(PLA)

140,0 g Polybutylenterephthalat-co-adipat (MB1; Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53) wur-  
den in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült.  
40 Es wurde auf 185 °C Innentemperatur hochgeheizt und 35,0 g L-Lactid und 0,51 mL Zinn(II)-  
bis(2-ethylhexanoat) (10%ige Lösung in Toluol) zugesetzt. Nach 50 min und nach 60 min wur-

den jeweils 0,9 mL Hexamethylendiisocyanat zugesetzt und nach weiteren 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

VZ = 153 mL/g; Mn = 25900 g/mol; PDI = 4.8

5

Beispiel 3 – (PLA)-(Polybutylenterephthalat-co-adipat)-(PLA)

150,0 g Polybutylenterephthalat-co-adipat (MB1; Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53) wurden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült.

10 Es wurde auf 185 °C Innentemperatur hochgeheizt und 75,0 g L-Lactid und 1,09 mL Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat) (10%ige Lösung in Toluol) zugesetzt. Nach 60 min und nach 75 min wurden jeweils 0,96 mL Hexamethylendiisocyanat zugesetzt und nach weiteren 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 VZ = 185 mL/g; Mn = 34900 g/mol; PDI = 4.3

Beispiel 4 – (PLA)-(Polybutylenterephthalat-co-adipat)-(PLA)

82,5 g Polybutylenterephthalat-co-adipat (MB1; Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53) wurden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült.

20 Es wurde auf 185 °C Innentemperatur hochgeheizt und 55,0 g L-Lactid und 0,78 mL Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat) (10%ige Lösung in Toluol) zugesetzt. Nach 55 min wurden 0,53 mL Hexamethylendiisocyanat zugesetzt und nach weiteren 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

25 VZ = 160 mL/g; Mn = 33300 g/mol; PDI = 3.5

Beispiel 5 – (PLA)-(Polybutylenterephthalat-co-adipat)-(PLA)

65,0 g Polybutylenterephthalat-co-adipat (MB1; Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53) wurden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült.

30 Es wurde auf 185 °C Innentemperatur hochgeheizt und 65,0 g L-Lactid und 0,92 mL Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat) (10%ige Lösung in Toluol) zugesetzt. Nach 55 min wurden 0,41 mL Hexamethylendiisocyanat zugesetzt und nach weiteren 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

35 VZ = 122 mL/g; Mn = 26800 g/mol; PDI = 2.9

Beispiel 6 – (PLA)-(Polybutylenterephthalat-co-adipat)-(PLA)

300,0 g Polybutylenterephthalat-co-adipat (MB2; Terephthalsäure : Adipinsäure = 47 : 53) wurden in einem 1 L Vierhalskolben vorgelegt und die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült. Es

40 wurde auf 185 °C Innentemperatur hochgeheizt und 150,0 g L-Lactid und 2,18 mL Zinn(II)-bis(2-ethylhexanoat) (10%ige Lösung in Toluol) zugesetzt. Nach 55 min und nach 68 min wur-

den jeweils 1,71 mL Hexamethylendiisocyanat zugesetzt und nach weiteren 7 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

VZ = 126 mL/g; Mn = 44100 g/mol; PDI = 7.2

5

Tabelle 1: Mechanische Daten (Zugversuch nach ISO 527 an Pressfolien der in der Tabelle angegebenen Dicke)

Beispiel	PBAT-Anteil	PLA-Anteil	Dicke	E-Modul	$\varepsilon_y$	$\sigma_y$	$\varepsilon_M$	$\sigma_M$	$\varepsilon_B$	$\sigma_B$	$a_B$
	%	%	$\mu\text{m}$	MPa	%	MPa	%	MPa	%	MPa	J/cm <sup>3</sup>
V1 Compound	68	32	136	221	---	---	378	28	386	26	45
V2	85	15	119	70	32	8	589	33	592	32	49
B3	71	29	134	95	32	10	489	42	489	41	50,5
B4	64	36	81	263	18	18	503	39	505	39	66
B5	53	47	106	612	7	27	388	42	390	41	61

10  $\varepsilon_y$  Die Dehnung bei der Streckspannung (Streckdehnung)

$\sigma_y$  Streckspannung

$\varepsilon_M$  Die Dehnung bei der Zugfestigkeit

$\sigma_M$  Zugfestigkeit

$\varepsilon_B$  Bruchdehnung

15  $\sigma_B$  Bruchspannung

$a_B$  Brucharbeit

Die erfindungsgemäßen Copolyester B3 bis B5 zeigten ein optimiertes Bruchdehnungs/Bruchspannungsverhalten im Vergleich zu einer Mischung der beiden Einzelkomponenten (V1) und zu Folien aus Copolyestern mit einem zu niedrigen PLA-Anteil (15%, V2). V2 wies zudem ein sehr niedriges E-Modul auf und ein schlechtes Bruchspannungsverhalten. Copolyester mit einem PLA-Anteil von größer 49 % wiesen bereits vor Zugabe des Diisocyanats eine hohe Viskosität auf, sodass es zu Problemen bei der Durchmischung kam. Weiterhin zeigten aus derartigen Copolyestern hergestellten Folien kein annehmbares Dehnungsverhalten mehr.

25

Tabelle 2: Ergebnis des Desintegrationstests

Beispiel	PBAT-Anteil	PLA-Anteil	Dicke	Abbau nach 12 Wochen
	%	%	$\mu\text{m}$	analog Norm 16929
V1 Compound	68	32	280	nicht vollständig
B6	68	32	280	vollständig

## Patentansprüche

- 5 1. Biologisch abbaubarer Copolyester mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach GPC von 10.000 bis 100.000, erhältlich durch Umsetzung von:
- 10 iv) 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines verzweigten Polyester-Mittelblocks auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.000 bis 25.000, mit
- 15 v) 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart eines Katalysators und anschließend den so erhaltenen Polyester-Triblock mit einem Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.800 bis 49.500 mit
- iii) 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats.
2. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 1, wobei der Polyester-Mittelblock i ein
- 20 Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 5.000 bis 25.000 aufweist und aufgebaut ist aus:
- A) einer Säurekomponente:
- 25 a1) 45 bis 100 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Brassilsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon
- 30 a2) 0 bis 55 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, einer Terephthalsäure oder einer Furan-2,5-Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate; und
- B) einer Alkoholkomponente:
- 35 b1) 98 bis 99,99 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines  $\text{C}_2$ -bis  $\text{C}_{12}$ -Alkandiols oder Mischungen davon; und
- b2) 0,01 bis 2 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines Polyols ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Polyethertriol und Glycerin.

3. Biologisch abbaubare Polyester Mischung nach Anspruch 2, wobei der Polyester-Mittelblock i ein Molekulargewicht  $M_n$  gemessen nach  $^1\text{H-NMR}$  von 10.000 bis 25.000 aufweist und aufgebaut ist aus:

5

A) einer Säurekomponente:

10

a1) 50 bis 80 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bernsteinsäure, Adipinsäure, und Sebazinsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon

a2) 20 bis 50 mol%, bezogen auf die Säurekomponente A, einer Terephthalsäure oder deren esterbildendem Derivat; und

15

B) einer Alkoholkomponente:

b1) 98 bis 99,99 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol oder Mischungen davon; und

20

b2) 0,01 bis 2 mol%, bezogen auf die Alkoholkomponente B, eines Polyols ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Glycerin.

4. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Lactid ii) zu größer 90% der eingesetzten Lactidmenge aus L-Lactid besteht.

25

5. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Diisocyanat iii) Hexamethylendiisocyanat eingesetzt wird.

30

6. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von biologisch abbaubaren Copolyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei

i-1) eine Mischung aus den aliphatischen Dyhydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren, gegebenenfalls ohne Zugabe eines Katalysa-

- tors, zu einer Paste vermischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, gegebenenfalls ohne Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden, in eine ersten Stufe diese Mischung zusammen mit gegebenenfalls der Gesamtmenge oder einer Teilmenge des Katalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird;
- 5
- i-2) in einer zweiten Stufe kontinuierlich das gemäß i-1) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 20 bis 70  $\text{cm}^3/\text{g}$  vorkondensiert wird;
- 10
- i-3) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus i-2) erhältliche Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 50 bis 180  $\text{cm}^3/\text{g}$  polykondensiert wird, wobei die Mittelblöcke ein Verhältnis von Hydroxylzahl zu (Hydroxylzahl + Säurezahl) von mehr als 85% aufweisen und
- 15
- ii) anschließend kontinuierlich 51 bis 84 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, des aus i-3) erhältlichen Polyester-Mittelblocks mit 15,9 bis 48,9 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Lactids in Gegenwart von Zinndioctanat umgesetzt wird und
- 20
- iii) in einer fünften Stufe kontinuierlich der aus ii) erhältliche Polyester-Triblock in einer Polyadditionsreaktion mit 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Copolyester, eines Diisocyanats bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 100 bis 320  $\text{cm}^3/\text{g}$  umgesetzt wird.
7. Verwendung der von biologisch abbaubaren Copolyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Verpackungsfolien.
- 25
8. Verwendung der von biologisch abbaubaren Copolyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Tüten, Müllbeuteln und Mulchfolien.
- .
- 30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/078061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G18/42 C08G63/08 C08G63/60  
ADD.  
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)  
C08G

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 practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/041130 A1 (XU NING [CN] ET AL) 14 February 2013 (2013-02-14) example 9; table 1 -----	1-8
Y	US 5 403 897 A (EBATO HIROSHI [JP] ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) example 26 -----	1-8
A	US 5 202 413 A (SPINU MARIA [US]) 13 April 1993 (1993-04-13) cited in the application example 3 -----	1-8
A	US 5 605 981 A (IMAMURA SHOJI [JP] ET AL) 25 February 1997 (1997-02-25) example 17 -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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 <b>19 January 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>25/01/2016</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Bezard, Stéphane</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/078061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2013041130	A1	14-02-2013	JP 5530490 B2	25-06-2014
			JP 2013047339 A	07-03-2013
			KR 20130018206 A	20-02-2013
			US 2013041130 A1	14-02-2013
-----				
US 5403897	A	04-04-1995	DE 69424336 D1	15-06-2000
			DE 69424336 T2	24-08-2000
			EP 0618250 A1	05-10-1994
			JP 3307748 B2	24-07-2002
			JP H07173266 A	11-07-1995
			US 5403897 A	04-04-1995
-----				
US 5202413	A	13-04-1993	AU 3669893 A	14-09-1994
			DE 69322099 D1	17-12-1998
			DE 69322099 T2	12-05-1999
			EP 0684961 A1	06-12-1995
			FI 953852 A	15-08-1995
			JP 2984374 B2	29-11-1999
			JP H08506849 A	23-07-1996
			US 5202413 A	13-04-1993
			WO 9419384 A1	01-09-1994
-----				
US 5605981	A	25-02-1997	DE 69513458 D1	30-12-1999
			DE 69513458 T2	11-05-2000
			EP 0697427 A2	21-02-1996
			US 5605981 A	25-02-1997
			US 5616657 A	01-04-1997
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/078061

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/42 C08G63/08 C08G63/60  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2013/041130 A1 (XU NING [CN] ET AL) 14. Februar 2013 (2013-02-14) Beispiel 9; Tabelle 1	1-8
Y	US 5 403 897 A (EBATO HIROSHI [JP] ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) Beispiel 26	1-8
A	US 5 202 413 A (SPINU MARIA [US]) 13. April 1993 (1993-04-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3	1-8
A	US 5 605 981 A (IMAMURA SHOJI [JP] ET AL) 25. Februar 1997 (1997-02-25) Beispiel 17	1-8

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Januar 2016	25/01/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bezard, Stéphane
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/078061

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2013041130 A1	14-02-2013	JP 5530490 B2	25-06-2014
		JP 2013047339 A	07-03-2013
		KR 20130018206 A	20-02-2013
		US 2013041130 A1	14-02-2013
-----			
US 5403897 A	04-04-1995	DE 69424336 D1	15-06-2000
		DE 69424336 T2	24-08-2000
		EP 0618250 A1	05-10-1994
		JP 3307748 B2	24-07-2002
		JP H07173266 A	11-07-1995
		US 5403897 A	04-04-1995
-----			
US 5202413 A	13-04-1993	AU 3669893 A	14-09-1994
		DE 69322099 D1	17-12-1998
		DE 69322099 T2	12-05-1999
		EP 0684961 A1	06-12-1995
		FI 953852 A	15-08-1995
		JP 2984374 B2	29-11-1999
		JP H08506849 A	23-07-1996
		US 5202413 A	13-04-1993
		WO 9419384 A1	01-09-1994
-----			
US 5605981 A	25-02-1997	DE 69513458 D1	30-12-1999
		DE 69513458 T2	11-05-2000
		EP 0697427 A2	21-02-1996
		US 5605981 A	25-02-1997
		US 5616657 A	01-04-1997
-----			