

(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
21. August 2008 (21.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/098889 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 67/02 (2006.01) **B29C 44/00** (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/051592

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Februar 2008 (11.02.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07102497.0 15. Februar 2007 (15.02.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETRICH, Björn**
[DE/DE]; St. Anna Gasse 5, 69117 Heidelberg (DE).
LONGO, Daniela [DE/DE]; Bonner Str. 47, 53721
Siegburg (DE). **SKUPIN, Gabriel** [DE/DE]; Schwerd-
str.46, 67346 Speyer (DE). **KRÜCKL, Florian** [DE/DE];
Thomas-Mann-Strasse 3, 68766 Hockenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: CLOSED-CELL POLYLACTIDE-BASED FOAM LAYER

(54) Bezeichnung: GESCHLOSSENZELLIGE SCHAUMLAGE AUF BASIS VON POLYMILCHSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to foam layers which are produced from a biodegradable polyester mixture, comprising i) 30 to 10% by weight, based on the total weight of components i to ii, of at least one polyester made of aliphatic and aromatic dicarboxylic acids and aliphatic diols, containing ii) 70 to 90% by weight, based on the total weight of components i to ii, of polylactide, and iii) 0.5 to 3% by weight, based on the total weight of components i to ii, of a nucleating agent, iv) 0 to 10% by weight of additives; and v) 0 to 50% by weight of inorganic or organic fillers, the foam layer consisting of closed cells to more than 70% and having a density of less than 35 g/l. The invention also relates to methods for producing said foam layers and to the use of the foam layers for producing molded articles and films and to molded parts and films that contain the foam layers according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Schaumlagen auf Basis einer biologisch abbaubaren Polyestermischung, umfassend i) 30 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, enthaltend: ii) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, Polylactid, und iii) 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Nukleierungsmittels, iv) 0 bis 10 Gew.-% Additive; und v) 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füllstoff, wobei die Schaumlage zu einem Anteil von grösser 70 % aus geschlossenen Zellen besteht und eine Dichte von kleiner 35 g/l aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der genannten Schaumlagen und die Verwendung der Schaumlagen zur Herstellung von Formteilen, Folien sowie Formteilen, Folien enthaltend die genannte Schaumlagen.

WO 2008/098889 A1

Geschlossenzellige Schaumlage auf Basis von Polymilchsäure

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Schaumlagen auf Basis einer biologisch abbaubaren Polyesteremischung, umfassend
- 10 i) 30 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, enthaltend:
- 15 a1) 40 bis 99 mol-% mindestens einer Bernstein-, Adipin-, oder Sebazinsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon
- a2) 1 bis 60 mol-% Terephthalsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und
- 20 b) 100 mol-% bezogen auf die Komponenten a1) und a2) 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol oder Mischungen davon als Diolkomponente
- c) 0 bis 1 mol-% einer Komponente ausgewählt aus
- 25 c1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,
- c2) mindestens eines Isocyanates
- 30 oder Mischungen aus c1) und c2),
- ii) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, Polylactid, und
- 35 iii) 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Nukleierungsmittels,
- iv) 0 bis 10 Gew.-% Additive; und
- 40 v) 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füllstoff,

wobei die Schaumlage zu einem Anteil von größer 70 % aus geschlossenen Zellen besteht und eine Dichte von kleiner 35 g/l aufweist.

5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der genannten Schaumlagen und die Verwendung der Schaumlagen zur Herstellung von Formteilen, Folien sowie Formteilen, Folien enthaltend die genannte Schaumlagen.

10 JP 2004-067894 beschreibt Polyestermischungen auf Basis von Polylactid und biologisch abbaubaren, aliphatisch/aromatischen Polyestern. Obgleich die Autoren erwähnen, dass sich die Polyestermischungen schäumen lassen, werden keine Schaumlagen hergestellt. Auch wird über die chemische und physikalische Eigenschaften der Schäume nichts ausgeführt.

15 JP 2005-179537 offenbart Polyestermischungen mit hohem Polylactid-Gehalt und aliphatisch/aromatischen Polyestern auf Basis von Polyethylenterephthalat, die sich nur langsam biologisch abbauen lassen. Die Schäume weisen eine Dichte von 40 bis 200 g/l auf. Schaumlagen werden nicht beschrieben.

20 In WO 99/065977 werden Schaumfolien basierend auf biologisch abbaubaren, aliphatisch/aromatischen Polyestern und Celluloseacetat mittels Kohlendioxid-Direktbegasung hergestellt. Die Folien weisen eine hohe Dichte von größer 200 bis 600 g/l auf.

25 Die aus dem Stand der Technik bekannten Polyestermischungen sind nur bedingt zur Herstellung von Schaumlagen geeignet. Insbesondere ließen sich bisher keine Schaumlagen geringer Dichte insbesondere kleiner 40 g/l herstellen. Auch wäre es wünschenswert Schaumlagen mit hohem Anteil (größer 70 %) an geschlossenen Zellen bereitzustellen, da diese ein besseres Wärmeisolierverhalten als offenzellige Schäume aufweisen. Schließlich ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung Schaumlagen aus biologisch abbaubaren Polymeren - vorzugsweise aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln, die sich ohne Treibmittel wie Kohlenwasserstoff oder fluoridierte Kohlenwasserstoffe herstellen lassen. Die Verwendung von inerten Treibmitteln, wie Stickstoff und insbesondere Kohlendioxid hat neben ökologischen Aspekten den Vorteil, dass die so hergestellten Schaumlagen für den Nahrungsmittelsektor zugelassen sind.

30

35

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Schaumlagen aus biologisch abbaubaren Materialien zur Verfügung zu stellen, die die obengenannten Nachteile nicht aufweisen.

40

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Polyestermischungen, umfassend

- i) 30 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung;
- 5 ii) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, Polylactid (PLA);
- iii) 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Nukleierungsmittels;
- 10 iv) 0 – 10 % Additive wie Gleit- und Antiblockmittel, Wachse, Antistatika, Antifog-Mittel, Stabilisatoren oder Farbstoffe;
- iii) 0 - 50 % anorganische oder organische Füllstoffe wie Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen, z.B.: Stärke, Cellulose, Cerealien, Polyhydroxyalkanoate oder Polycaprolacton oder aliphatische Polyester,
- 15

sich mit Treibmitteln wie Kohlendioxid oder Stickstoff zu Schaumlagen mit niedriger Dichte und hohem Anteil an geschlossenen Zellen verarbeiten lassen. Ermöglicht werden die geringen Dichten zum einen durch die spezielle Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Polyestermischungen sowie der homogenen Vermischung in einem Doppelschneckenextruder.

20

Zu den geeigneten teilaromatischen Polyestern gehören lineare nicht kettenverlängerte Polyester (WO 92/09654). Bevorzugt werden kettenverlängerte und/oder verzweigte teilaromatische Polyester. Letztere sind aus den eingangs genannten Schriften, WO 96/15173 bis 15176, 21689 bis 21692, 25446, 25448 oder WO 98/12242, bekannt, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird. Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Polyester kommen ebenso in Betracht. Insbesondere sind unter teilaromatischen Polyestern Produkte wie Ecoflex® (BASF Aktiengesellschaft), Eastar® Bio und Origo-Bi® (Novamont) zu verstehen.

25

30

Die genannten teilaromatischen Polyester und die erfindungsgemäßen Polyestermischungen sind in der Regel biologisch abbaubar.

35

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Merkmal "biologisch abbaubar" für einen Stoff oder ein Stoffgemisch dann erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch in mindestens einem der drei in DIN V 54900-2 (Vornorm, Stand September 1998) definierten Verfahren einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 60% aufweist.

40

Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400 beschrieben.

5 Die Herstellung der teilaromatischen Polyester ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Die bevorzugten teilaromatischen Polyester sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 1000 bis 100000, insbesondere im Bereich von 9000 bis 75000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 10000 bis 50000 g/mol und einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 170, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.

Als Komponenten ii der biologisch abbaubaren Polyestermischungen ist Polylactid mit dem folgenden Eigenschaftsprofil bevorzugt:

- 15 • einer Schmelzvolumenrate (MVR bei 190°C und 2.16 kg nach ISO 1133 von 0.5 – vorzugsweise 2 - bis 9 ml/10 Minuten
- einem Schmelzpunkt unter 175°C;
- einem Glaspunkt (T_g) größer 55°C
- einem Wassergehalt von kleiner 1000 ppm
- einem Monomeren-Restgehalt (L-Lactid) von kleiner 0.3%.
- 20 • einem Molekulargewicht von größer 80 000 Dalton.

Bevorzugte Komponente ii ist beispielsweise NatureWorks® 4020 oder 4042D (Polylactid der Fa. NatureWorks).

25 Als Komponente iii ist ein Nukleierungsmittel wie Talkum, Kreide, Ruß, Graphit, Calcium- oder Zinkstearat, Poly-D-Milchsäure, N,N'-ethylen-bis-12-hydroxystearamid, Polyglykolsäure zu verstehen. Insbesondere sind Talkum und Kreide bevorzugt. Als besonders vorteilhaft für eine hohe Zellzahl des Schaums hat sich der Einsatz von Talkum oder Kreide mit einer Korngröße von kleiner 6 µm bewährt. Der Zusatz von Nukleierungsmitteln wirkt sich bei der Herstellung der Schaumlagen positiv aus. Das fein dispergierte Nukleierungsmittel stellt eine Oberfläche zur Zellbildung dar, wodurch eine

30 homogene Zellstruktur erreicht und die Schaumdichte beeinflusst werden kann.

Unter den Additiven iv) sind beispielsweise

- 35 • Gleit- und Antiblockmittel,
- Wachse,
- Antistatika,
- weitere Kompatibilizer wie Silane, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Isocyanate, Disäurechloride,
- 40 • Antifog-Mittel,
- UV-Stabilisatoren oder
- Farbstoffe

zu verstehen.

Diese Hilfsstoffe werden insbesondere in einer Konzentration von 0.1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise von 0.1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i) und ii) eingesetzt.

Weiterhin werden als Komponente iv) bevorzugt Epoxidgruppen-haltige oder auch unsubstituierte natürliche Öle, Fettsäureester oder Fettsäureamide wie Erucamid oder Merginat® ESBO eingesetzt.

Als organische Füllstoffe v) haben sich insbesondere Polymere von nachwachsenden Rohstoffen wie beispielsweise Stärke, Stärkederivate, Cerealien, Cellulosederivate, Polycaprolacton und Polyhydroxyalkanoate, und hier insbesondere Stärke, Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxybutyratcovaleriat (PHBV).Biocycle® (Polyhydroxybutyrat der Fa. PHB Ind.); Enmat® (Polyhydroxybutyratcovaleriat der Fa. Tianan) erwiesen.

Als anorganische Füllstoffe haben sich die bereits als Nukleierungsmittel erwähnten Talkum, Kreide, Ruß und Graphit erwiesen. Als Füllstoff können sie jedoch in höheren Konzentrationen zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen enthalten von 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-% Komponente i und von 70 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 75 bis 85 Gew.-% Komponente ii, wobei sich die Gewichtsprozentage jeweils auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii beziehen und zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Komponente iii) wird in 0,5 bis 3 Gew.-% und bevorzugt in 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i) bis ii), eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyestermischungen aus den einzelnen Komponenten kann nach bekannten Verfahren erfolgen (EP 792 309 und US 5,883,199).

Beispielsweise können alle Komponenten i, ii und iii in einem Verfahrensschritt in dem Fachmann bekannten Mischvorrichtungen, beispielsweise Knetern oder Extrudern bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise von 120°C bis 250°C, gemischt und zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart eines Radikalstarters durchgeführt.

Zur Herstellung der Extrusionsschäume werden die Komponenten in einem Doppelschneckenextruder bei 160 bis 220°C vermischt. Bei diesen Temperaturen wird ein

homogener Blend erhalten. Vorzugsweise bildet PLA (Komponente ii) eine kontinuierliche oder kokontinuierliche Phase aus.

5 Raster- und Transmissionselektroskopieaufnahmen zeigen, dass bei Verwendung eines Doppelschneckenextruders die diskontinuierliche Phase bestehend aus Komponente i Domänen mit einem Durchmesser kleiner 150 nm bildet. Hierdurch werden Zellwände mit Durchmessern kleiner 200 nm erreicht, in denen immer noch die diskontinuierliche Phase in der Matrix dispergiert sein kann. Hierdurch wird ein Aufreißen der Zellen während des Expansionsvorgangs vermieden. Dies wiederum führt zu hohen
10 Anteilen an geschlossenen Zellen größer 70 %, insbesondere größer 80 % und besonders bevorzugt größer 90 %. Die niedrigen Zellwanddicken kleiner 200 nm führen außerdem zu Dichten kleiner 50 g/l und vorzugsweise kleiner 30 g/l.

15 In die Schmelze wird 1-25 Gew.-%, bevorzugt 1-15 Gew.-% Treibmittel eingetragen. Es werden physikalische Treibmittel eingesetzt um eine niedrige Schaumdichte zu gewährleisten. Beispiele geeigneter Treibmittel sind lineare Alkane mit bevorzugt 4-6 Kohlenstoffatomen, Stickstoff, Kohlendioxid, Ethanol, Dimethylether, Diethylether, Methylethylether sowie Kombinationen hiervon. Besonders bevorzugt sind Butan, Pentan, Stickstoff, und Kohlendioxid, insbesondere Kohlendioxid. Die Schmelze wird anschließend in einem zweiten Doppelschneckenextruder abgekühlt. Alternativ hierzu kann die
20 Abkühlung in einem hinteren Segment des Einschneckenaufschmelzextruders durchgeführt werden. Bei den gewählten Temperaturen ist darauf zu achten, dass der Druck im Extruder ausreichend hoch ist um ein potenzielles frühzeitiges Aufschäumen im Extruder zu unterbinden. Wird eine Lochdüse verwendet erhält man Schaumstränge,
25 die eine glatte, glänzende Oberfläche besitzen.

Alternativ hierzu kann eine ringförmige Düsengeometrie verwendet werden um schlauchförmige Schaumlagen zu erhalten. Die extrudierten schlauchförmigen Schaumlagen werden gekühlt, zum Beispiel mit Luft, mit einem Messer aufgeschnitten
30 und die hierbei entstehenden glatten Schaumlagen auf einer Walze aufgerollt. Hierbei ist darauf zu achten, dass mit einer konstanten Geschwindigkeit abgerollt wird. Durch die Abwickelgeschwindigkeit kann die Schaumdichte beeinflusst werden. Außerdem ist bei der Extrusion und Aufwicklung darauf zu achten, dass die Schaumfolien eine homogenen Dickenverteilung aufweisen, da dies für den nachfolgenden Thermoformprozess von entscheidender Bedeutung ist.
35

Die extrudierten Schaumlagen können einer Thermoformapparatur durch kurzzeitiges und gleichmäßiges Erhitzen zum Beispiel mit einer Infrarot-Heizquelle auf 80-120°C, besonders bevorzugt 90-100°C erwärmt werden und per Vakuum, gegebenenfalls unter
40 zusätzlicher Verwendung von Druckluft in einem Werkzeug zu einer definierten Form einer Schaumschale thermogeformt und anschließend zum Beispiel mit Luft abgekühlt werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der biologisch abbaubaren Polyestermischungen mit verringerter Öl- und Wasseraufnahme betrifft die Verwendung zur Herstellung von Schaumlagen, zur Darstellung von geschäumten Verpackungen, wie thermogeformte Lebensmittelverpackungen.

Beispiele:

Anwendungstechnische Messungen:

10

Das Molekulargewicht M_n der teilaromatischen Polyester wurde wie folgt bestimmt:

15 mg der teilaromatischen Polyester wurden in 10 ml Hexafluoroisopropanol (HFIP) gelöst. Jeweils 125 μ l dieser Lösung wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Elution wurde HFIP + 0,05 Gew.-% Trifluoroessigsäure-Ka-Salz verwendet. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,5 ml/min. Dabei wurde folgende Säulenkombination verwendet (alle Säulen hergestellt von Fa. Showa Denko Ltd., Japan): Shodex® HFIP-800P (Durchmesser 8 mm, Länge 5 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm), Shodex® HFIP-803 (Durchmesser 8 mm, Länge 30 cm). Die teilaromatischen Polyester wurden mittels eines RI-Detektors (Differential-Refraktometrie) detektiert. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten Polymethylmethacrylat-Standards mit Molekulargewichten von $M_n = 505$ bis $M_n = 2.740.000$. Außerhalb dieses Intervalls liegende Elutionsbereiche wurden durch Extrapolation bestimmt.

25

Die Schmelztemperaturen der teilaromatischen Polyester wurden durch DSC Messungen mit einem Gerät Exstet DSC 6200R der Fa. Seiko bestimmt:

10 bis 15 mg der jeweiligen Proben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 20°C/min von -70°C auf 200°C aufgeheizt. Als Schmelztemperaturen der Proben wurden die Peaktemperaturen des dabei beobachteten Schmelzpeaks angegeben. Als Referenz wurde jeweils ein leerer Probentiegel verwendet.

Die Homogenität der Mischungen der Komponenten i, ii, und iii sowie der zum Vergleich hergestellten Mischungen wurde bestimmt, indem diese Mischungen bei 190°C jeweils zu Folien mit einer Dicke von 30 μ m gepresst wurden. Der Anteil nicht dispergiert vorliegender Komponente ii in diesen Folien wurde durch Augenscheinnahme beurteilt.

Aus den biologisch abbaubaren Polyestermischungen wurden durch Extrusion und Verwendung einer ringförmigen Düse jeweils Schaumlagen mit einer Dicke von 2 bis 3 mm hergestellt.

Die Dichte wurde bestimmt, in dem die Schaumprobe gewogen und das Verdrängungsvolumen in Wasser bestimmt wurde.

- 5 Zur Bestimmung des Anteils geschlossener Zellen wurde ein Querschnitt des Schaumstrangs bzw. der Schaumlage mittels Elektronenmikroskopie analysiert. In einem rechteckigen Ausschnitt wurde der Anteil derjenigen Zellen bestimmt, der eine geschlossene Zellwandstruktur enthält.
- 10 Die Zellwandstärke und die Morphologie wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt.

Einsatzstoffe:

- 15 Komponente i:

- i-1: Zur Herstellung des Polyesters i-1 wurden 87,3 kg Dimethylterephthalat, 80,3 kg Adipinsäure, 117 kg 1,4-Butandiol und 0,2 kg Glycerin zusammen mit 0,028 kg Tetrabutylorthotitanat (TBOT) gemischt, wobei das Molverhältnis zwischen Alkoholkomponenten und Säurekomponente 1,30 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6h lang umgesetzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 240°C erhöht und die überschüssige Dihydroxyverbindung unter Vakuum über einen Zeitraum von 3h abdestilliert. Anschließend wurden bei 240°C 0,9 kg Hexamethyldiisocyanat innerhalb 1 h langsam zudosiert.

Der so erhaltene Polyester i-1 wies eine Schmelztemperatur von 119°C und ein Molekulargewicht (M_n) von 23000 g/mol auf (entspricht Ecoflex® FBX 7011, hergestellt von BASF Aktiengesellschaft).

- 30 Komponente ii:

ii-1: aliphatischer Polyester, Polylactid Natureworks® 4042D der Fa. NatureWorks.

- 35 Komponente iii:

Talkum, Kreide

Es wurde jeweils eine Lochdüse verwendet um Schaumstränge zu erhalten.

Beispiele 1 bis 4

Beispiel	Komponente i	Komponente ii	Komponente iii	Additiv	Treibmittel
Bsp-1	19 Gew.-% (Ecoflex® FBX 7011)	80 Gew.-% PLA 4042D	0 Gew.-% Jon- cryl 4368	1 Gew.-% CaCO ₃	10 Gew.-% CO ₂
Bsp-2	19 Gew.-% (Ecoflex® FBX 7011)	80 Gew.-% PLA 4042D	0 Gew.-% Jon- cryl 4368	1 Gew.-% Talkum	10 Gew.-% CO ₂
Bsp-3	19 Gew.-% (Ecoflex® FBX 7011)	80 Gew.-% PLA 4042D	0 Gew.-% Jon- cryl 4368	1 Gew.-% Talkum	4 Gew.-% n-Butan

Beispiel	Dichte g/l	Anteil ge- schlossener Zellen	Aussehen
Bsp-1	27	> 80	Glatte glänzende Oberfläche, gute Haptik
Bsp-2	34	> 90	Glatte glänzende Oberfläche, gute Haptik
Bsp-3	28	> 95	Rauhe matte Ober- fläche

5

Die Schäume aus den Beispielen 1 bis 3 zeigen allesamt eine äußerst niedrige Dichte und einen hohen Gehalt an geschlossenen Zellen. Damit weisen die erfindungsgemäßen Schaumlagen ein hervorragendes Rückstellverhalten und eine sehr gute Wärmedämmung auf.

Patentansprüche

1. Schaumlage auf Basis einer biologisch abbaubaren Polyestermischung, umfassend
- 5
- i) 30 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen, enthaltend:
- 10
- a1) 40 bis 99 mol-% mindestens einer Bernstein-, Adipin-, oder Sebazinsäure oder deren esterbildende Derivate oder Mischungen davon
- 15
- a2) 1 bis 60 mol-% Terephthalsäure oder deren esterbildendem Derivat oder Mischungen davon und
- b) 100 mol-% bezogen auf die Komponenten a1) und a2) 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol oder Mischungen davon als Diolkomponente
- 20
- c) 0 bis 1 mol-% einer Komponente ausgewählt aus
- c1) mindestens einer Verbindung mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen,
- 25
- c2) mindestens eines Isocyanates
- oder Mischungen aus c1) und c2),
- 30
- ii) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, Polylactid, und
- iii) 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Nukleierungsmittels,
- 35
- iv) 0 bis 10 Gew.-% Additive; und
- v) 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füllstoff.
- 40
- wobei die Schaumlage zu einem Anteil von größer 70 % aus geschlossenen Zellen besteht und eine Dichte von kleiner 35 g/l aufweist.

2. Schaumlage nach Anspruch 1, wobei die Zellwandstärke kleiner 250 nm ist.
3. Schaumlage nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei Komponente ii ein Polylactid
5 mit einer Schmelzvolumenrate (MVR bei 190°C und 2.16 kg nach ISO 1133) von 2 bis 9 ml/10 Minuten ist.
4. Schaumlage nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Nukleierungsmittel (Komponente iii) Talkum oder Kreide mit einem mittleren Teilchendurchmesser von
10 kleiner 6 µm ist.
5. Schaumlage nach Anspruch 1, wobei Komponente ii eine kontinuierliche oder kokontinuierliche Phase ausbildet.
6. Schaumlage nach den Ansprüchen 1 bis 5 mit einer Schichtdicke von 0,5 bis 100
15 cm.
7. Schaumlage nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Füllstoff v) 5 bis 50 Gewichts-% bezogen auf die Komponenten i) und ii) eines nachwachsenden Polymers enthalten.
20
8. Verfahren zur Herstellung einer Schaumlage gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass
25
 - a) eine biologisch abbaubaren Polyestermischung, umfassend
 - i) 30 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, mindestens eines Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindung ,
30
 - ii) 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, Polylactid,
 - 35
 - iii) 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten i bis ii, eines Nukleierungsmittels,
 - iv) 0 bis 10 Gew.-% Additive; und
 - 40
 - v) 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füllstoff

im Doppelschneckenextruder bei 160 bis 220°C gemischt wird;

- 5
- b) 1 bis 25 Gew.-% eines physikalischen Treibmittels unter Druck eingegast wird und
- c) abgekühlt und zur Schaumlage ausextrudiert und gegebenenfalls in einer Thermoformapparatur thermogeformt wird.
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei als Treibmittel Kohlendioxid eingesetzt wird.
10. Verwendung der Schaumlagen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Wärme und Schalldämmung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/051592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L67/02 C08L67/04 B29C44/00		
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) C08L B29C		
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) 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	DATABASE WPI Week 200553 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-515060 XP002484473 & JP 2005 179537 A (FU S Q F) 7 July 2005 (2005-07-07) cited in the application abstract	1-10
Y	DATABASE WPI Week 200433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-350782 XP002484518 & JP 2004 067894 A (UNITIKA LTD) 4 March 2004 (2004-03-04) cited in the application abstract	1-10
☐ 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 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 Juni 2008		Date of mailing of the international search report 26/06/2008
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 Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/051592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005179537	A	07-07-2005	NONE
JP 2004067894	A	04-03-2004	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/051592

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L67/02 C08L67/04 B29C44/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L B29C		
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	DATABASE WPI Week 200553 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-515060 XP002484473 & JP 2005 179537 A (FU S Q F) 7. Juli 2005 (2005-07-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-10
Y	DATABASE WPI Week 200433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-350782 XP002484518 & JP 2004 067894 A (UNITIKA LTD) 4. März 2004 (2004-03-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-10
☐ 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 17. Juni 2008		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/06/2008
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 Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/051592

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2005179537 A	07-07-2005	KEINE	
JP 2004067894 A	04-03-2004	KEINE	