



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 25 619 T2 2006.11.23**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 208 149 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 25 619.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/07274**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 956 330.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/007512**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **01.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **18.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 5/14 (2006.01)**  
**C08L 67/04 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**9900510 27.07.1999 BE**

(73) Patentinhaber:

**Solvay (Société Anonyme), Brüssel/Bruxelles, BE**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**CLAEYS, Ivan, B-3191 Boortmeerbeek, BE;  
WAUTIER, Henri, B-7090 Braine-Le-Comte, BE;  
MANFREDI, Dino, B-9052 Zwijnaarde, BE**

(54) Bezeichnung: **THERMOPLASTISCHE ALIPHATISCHE POLYESTERZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU  
IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNGEN**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen von thermoplastischen aliphatischen Polyestern, auf ein Verfahren zu deren Herstellung, auf ihre Verwendung zur Herstellung von Folien, Schäumen, Fläschchen oder warmgeformten Produkten, auf die erhaltenen Folien, Schäume, Fläschchen und warmgeformten Produkte und auf die Verwendung der erhaltenen Folien.

**[0002]** Die thermoplastischen aliphatischen Polyester und im speziellen die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren weisen eine Vielzahl von wünschenswerten Eigenschaften auf, einschließlich einer guten biologischen Abbaubarkeit und einer guten Zugfestigkeit. Diese Eigenschaften machen die thermoplastischen aliphatischen Polyester und insbesondere die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren in der Polymerindustrie besonders attraktiv.

**[0003]** Für viele mögliche Anwendungen der thermoplastischen aliphatischen Polyester und insbesondere der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren ist es jedoch erforderlich, daß sich diese Polymeren durch ein Verfestigungsverhalten unter Dehnung im geschmolzenen Zustand auszeichnen. Unter diesen Anwendungen können angeführt werden die beispielsweise für Abfallsäcke verwendeten Folien, die Folien für die Landwirtschaft, Verpackungsfolien, Leichtentücher, Slipeinlagen oder Klebefolien; Schäume, Fläschchen und warmgeformte Gegenstände, darunter beispielsweise Töpfe für Jungpflanzen.

**[0004]** Leiden zeigen die thermoplastischen Polyester und insbesondere die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren nicht von sich aus dieses Verfestigungsverhalten unter Dehnung im geschmolzenen Zustand.

**[0005]** Es ist bekannt, die Wärmebeständigkeit von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren zu vergrößern, indem ihre Vernetzung durch Reaktion mit organischen Peroxiden oder durch Bestrahlung mit Gammastrahlen hervorgerufen wird. In diesen Fällen zeichnen sich aber die erhaltenen Polymeren durch einen sehr hohen Gelgehalt (Gehalt an unlöslichen Polymeren) aus, der das Auftreten von heterogenen Zonen in den daraus gebildeten Folien und überdies eine schlechte Oberflächenqualität dieser Folie zur Folge haben. Darüber hinaus wird sehr häufig ein Platzen der Blase festgestellt, die beim Folienblasen ausgebildet wird, wodurch die Ausbildung einer Folie unmöglich gemacht wird.

**[0006]** Darüber hinaus ist es auch bekannt, zu den  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren Stärke zuzusetzen, damit die erhaltenen Zusammensetzungen die Eigenschaften aufweisen, die zur Folienbildung erforderlich sind (C. Bastioli, Macromol. Symp., 135, 193–204 (1998)). Unglücklicherweise sind die in diesen Zusammensetzungen vorliegenden  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren in nachteiliger Weise durch eine zu geringe Kristallisationsgeschwindigkeit gekennzeichnet, wenn die Außentemperatur zu hoch ist, um eine ausreichende Produktionsausbeute der gebildeten Folien sicherzustellen.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung hat Zusammensetzungen von thermoplastischen aliphatischen Polyestern, insbesondere von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, zum Ziel, die die zuvor erwähnten Nachteile nicht aufweisen.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung zielt auch darauf ab, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen zu schaffen.

**[0009]** Die Erfindung hat auch die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur Herstellung von Folien, Schäumen, Fläschchen oder warmgeformten Produkten sowie die erhaltenen Folien, Schäume, Fläschchen und warmgeformten Produkte und die Verwendung der erhaltenen Folien zur Herstellung von Abfallsäcken, von Folien für die Landwirtschaft, von Verpackungsfolien, von Leichtentüchern, von Slipeinlagen und von Klebefolien zum Ziel.

**[0010]** Zu diesem Zweck betrifft die Erfindung zuallererst Zusammensetzungen von thermoplastischen aliphatischen Polyestern, die sich durch einen RMFI-Wert zwischen 1,1 und 2,5 auszeichnen.

**[0011]** Unter RMFI soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung das Verhältnis zwischen zwei bei der gleichen Temperatur bestimmten MFI-Werten verstanden werden, nämlich das Verhältnis zwischen dem  $MFI_{8/2}$ , erhalten mit einer zylindrischen Düse (Höhe 8 mm  $\pm 0,025$ , Durchmesser 2,095 mm  $\pm 0,003$ ), und dem  $MFI_{0,3/1}$ , erhalten mit einer konischen Düse, wie in [Fig. 1](#) dargestellt. Die konische Düse zeichnet sich durch einen Kegelwinkel von  $60^\circ \pm 0,5$ , einen Außendurchmesser von 9,48 mm, einen Innendurchmesser von 1,0 mm  $\pm 0,025$ , eine Gesamthöhe von 2,55 mm  $\pm 0,025$  und eine Höhe des Zylinderabschnittes von 0,3 mm  $\pm 0,025$  aus.

**[0012]** Die beiden MFI-Werte werden erhalten, indem die Polymermenge bestimmt wird, die durch eine geeichte Düse, deren Kennzahlen vorstehend angeführt sind, unter einem Gewicht von 5 kg und bei einer gleichen Temperatur hindurchtritt. Die Meßtemperatur liegt im allgemeinen um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters, insbesondere um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren. Vorzugsweise liegt die Meßtemperatur um 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters, insbesondere um 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren. Die Meßtemperatur beträgt üblicherweise 100°C für die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren. Die MFI-Werte werden in dg/min ausgedrückt.

**[0013]** Der RMFI-Wert ist ein Hinweis auf den Gehalt an Verzweigungen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Ein RMFI-Wert zwischen 1,1 und 2,5 entspricht im allgemeinen einem niedrigen, aber nicht Null betragenden Anteil an Verzweigungen.

**[0014]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich üblicherweise durch einen RMFI-Wert von größer als oder gleich 1,1 aus, vorzugsweise von größer als oder gleich 1,2, in besonders bevorzugter Weise von größer als oder gleich 1,3.

**[0015]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich üblicherweise durch einen RMFI-Wert von kleiner als oder gleich 2,5 aus, vorzugsweise kleiner als oder gleich 2, ganz besonders bevorzugt kleiner als oder gleich 1,8.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen auch einen Gelgehalt von kleiner als oder gleich 0,5%.

**[0017]** Unter Gelgehalt soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung der Gehalt an in Chloroform unlöslichen Polymeren verstanden werden, die mit einem Soxhlet-Apparat nach 8 Stunden extrahiert werden.

**[0018]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich üblicherweise durch einen Gelgehalt von kleiner als oder gleich 0,5% aus, vorzugsweise von gleich Null.

**[0019]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung haben auch ein Verfestigungsverhalten unter Dehnung im geschmolzenen Zustand, das sich durch eine exponentielle Zunahme der Dehnungsviskosität in Abhängigkeit von der Zeit auszeichnet.

**[0020]** Unter Dehnungsviskosität soll die Dehnungsviskosität verstanden werden, wie sie mit einem Rheometer bei einer Temperatur von 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters bestimmt wird, insbesondere bei einer Temperatur von 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren (die Temperatur beträgt üblicherweise 80°C für die  $\epsilon$ -Caprolactonhomopolymeren), für einen Dehnungsgradienten von  $1 \text{ s}^{-1}$ , an einem Muster, das durch Extrusion erhalten und einer Relaxation der inneren Spannungen vor den Messungen unterworfen worden ist.

**[0021]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich überdies dadurch aus, daß der der exponentiellen Vergrößerung der Dehnungsviskosität entsprechende Wendepunkt in Abhängigkeit von der Zeit im allgemeinen unter 3 Sekunden, vorzugsweise unter 2 Sekunden liegt.

**[0022]** Unter thermoplastischen aliphatischen Polyestern sollen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung die aliphatischen Polyester und Copolyester verstanden werden, in denen die Esterfunktionen durch eine Kette von wenigstens zwei, gegebenenfalls substituierten Kohlenstoffatomen getrennt sind.

**[0023]** Als Beispiele für derartige Polyester oder Copolyester können insbesondere jene angeführt werden, die von Hydroxyalkanoaten abgeleitet sind, insbesondere von 3-Hydroxybutyrat, 3-Hydroxyvalerat und 3-Hydroxypropionat, aber auch das Polybutylensuccinat und die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren.

**[0024]** Die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren werden ganz besonders bevorzugt.

**[0025]** Die thermoplastischen aliphatischen Polyester der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung sind somit vorzugsweise  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere.

**[0026]** Unter  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren sollen sowohl die Homopolymeren von  $\epsilon$ -Caprolacton als auch die Copolymeren mit einem überwiegenden Gehalt an  $\epsilon$ -Caprolacton, beispielsweise von wenigstens 50 Gew.-%, mit

anderen Monomeren verstanden werden, vorzugsweise mit anderen cyclischen Lactonen. Unter diesen cyclischen Lactonen können beispielsweise  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton, 1,4-Dioxan-2-on, 1,4-Dioxepan-2-on, 1,5-Dioxepan-2-on, Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion) und deren substituierten Derivate sowie L-Lactid, D-Lactid, DL-Lactid, angeführt werden.

**[0027]** Die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren sind vorzugsweise Homopolymere von  $\epsilon$ -Caprolacton.

**[0028]** Die Zusammensetzungen der thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, zeichnen sich im allgemeinen auch durch eine quasi lineare Relation (Fehlen eines Newton'schen Plateaus) zwischen der dynamischen Viskosität und der Frequenz aus, wenn diese in eine logarithmische graphische Darstellung gebracht werden.

**[0029]** Die dynamische Viskosität wird üblicherweise bei einer Temperatur bestimmt, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters liegt, insbesondere bei einer Temperatur, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren liegt (die Temperatur beträgt üblicherweise 80°C für die  $\epsilon$ -Caprolactonhomopolymeren), zwischen 0,1 und 100 rad/s, mit Hilfe eines Rheogoniometers bei erzwungener Deformation an einem Muster mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Stärke von 2 mm, geschnitten aus einer Preßplatte, das zwischen zwei parallelen Platten angeordnet und einer Deformation unterworfen wird.

**[0030]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich überdies üblicherweise durch einen  $\tan \delta$ -Wert bei einer Temperatur, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters liegt, insbesondere bei einer Temperatur, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren liegt (die Temperatur beträgt im allgemeinen 80°C für die  $\epsilon$ -Caprolactonhomopolymeren), und bei 0,1 rad/s von kleiner als oder gleich 5, vorzugsweise kleiner als oder gleich 2,5 aus.

**[0031]** Unter  $\tan \delta$  soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung das Verhältnis zwischen dem Verlustmodul  $G''$  und dem Elastizitätsmodul  $G'$  verstanden werden, die bei einer gleichen Temperatur, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur des thermoplastischen aliphatischen Polyesters liegt, insbesondere bei einer gleichen Temperatur, die um 20 bis 40°C über der Schmelztemperatur der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren liegt (die Temperatur beträgt im allgemeinen 80°C für die  $\epsilon$ -Caprolactonhomopolymeren), mit Hilfe eines Rheogoniometers bei erzwungener Deformation an einem Muster bestimmt werden, das zwischen zwei parallelen Platten angeordnet und einer Deformation unterworfen wird, wobei das Muster einen Durchmesser von 25 mm und eine Stärke von 2 mm aufweist und aus einer Preßplatte geschnitten ist.

**[0032]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeichnen sich überdies üblicherweise durch eine raschere Kristallisation als die entsprechenden Zusammensetzungen aus, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind.

**[0033]** So weisen die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung üblicherweise eine Kristallisationstemperatur auf, die um wenigstens 1°C höher liegt als diejenige von entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, wobei die Kristallisationstemperatur durch Thermodifferentialanalyse im ersten Abkühlungsdurchgang nach dem Auslöschten des thermischen Gedächtnisses bei einer Abtastgeschwindigkeit von 10°K/min bestimmt wird.

**[0034]** Unter entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, sollen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung die Zusammensetzungen verstanden werden, die in allen Punkten den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechen, die sich aber durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 auszeichnen. Ein derartiger RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 entspricht im allgemeinen einem Verzweigungsgrad von Null.

**[0035]** In alternativer Weise kann die Kristallisationskinetik durch Bestimmen der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit für eine gegebene Deformationsfrequenz und thermische Behandlung nachgewiesen werden. Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zeigen dabei eine solche Kristallisationsgeschwindigkeit, daß das Verhältnis zwischen dieser Kristallisationsgeschwindigkeit und der Kristallisationsgeschwindigkeit von entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, bestimmt bei der gleichen Temperatur, größer als 1 ist.

**[0036]** Unter Kristallisationsgeschwindigkeit soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung jene Geschwindigkeit verstanden werden, bei der die Kristalle in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wachsen.

**[0037]** Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann mittels eines Rheogoniometers bei erzwungener Deformation bestimmt werden. Die Messungen der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit, für eine gegebene Deformationsfrequenz, werden an einem Muster vorgenommen, das einer bestimmten thermischen Behandlung derart unterworfen wird, daß die Entwicklung dieser rheologischen Eigenschaften während des gesamten Kristallisationsvorganges verfolgt wird. Die festgestellte Steigung der Kurve, wenn die dynamische Viskosität während der Kristallisation zunimmt, ist ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit.

**[0038]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen vorzugsweise eine solche Kristallisationsgeschwindigkeit auf, daß das Verhältnis zwischen dieser Kristallisationsgeschwindigkeit und der Kristallisationsgeschwindigkeit von entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, bestimmt bei der gleichen Temperatur, größer als 1,25 ist, in besonders bevorzugter Weise größer als 1,5.

**[0039]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen auch eine solche Kristallisationsinduktionszeit auf, daß das Verhältnis zwischen dieser Induktionszeit und der Induktionszeit von entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, bestimmt bei der gleichen Temperatur, kleiner als 1 ist.

**[0040]** Unter der Kristallisationsinduktionszeit soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung jene Zeit verstanden werden, die erforderlich ist, daß in den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung eine Nukleierung erfolgt.

**[0041]** Die Kristallisationsinduktionszeit entspricht jener Zeit, während der die dynamische Viskosität konstant bleibt, bevor sie bei den Bestimmungen der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit, wie vorstehend erläutert, deutlich ansteigt.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen vorzugsweise eine solche Kristallisationsinduktionszeit auf, daß das Verhältnis zwischen dieser Induktionszeit und der Induktionszeit von entsprechenden Zusammensetzungen, die durch einen RMFI-Wert zwischen 0,85 und 1,05 gekennzeichnet sind, bestimmt bei der gleichen Temperatur, kleiner als 0,85 ist, in besonders bevorzugter Weise kleiner als 0,7 ist.

**[0043]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung umfassen vorzugsweise einen thermoplastischen aliphatischen Polyester, im speziellen ein  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, dessen zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, größer als oder gleich 10.000 g/Mol ist.

**[0044]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht des thermoplastischen aliphatischen Polyesters, insbesondere des  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, liegt vorzugsweise über oder bei 10.000, in besonders bevorzugter Weise über oder bei 25.000, in ganz besonders bevorzugter Weise über oder bei 40.000 g/Mol.

**[0045]** Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere ein  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, dessen zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, kleiner als oder gleich 200.000 g/Mol ist.

**[0046]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht des thermoplastischen aliphatischen Polyesters, insbesondere des  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, liegt vorzugsweise unter oder bei 200.000, in besonders bevorzugter Weise unter oder bei 175.000, in ganz besonders bevorzugter Weise unter oder bei 150.000 g/Mol.

**[0047]** Unter dem durch Gelpermeationschromatographie bestimmten zahlenmittleren Molekulargewicht soll das zahlenmittlere Molekulargewicht verstanden werden, das durch Gelpermeationschromatographie mit einer Kolonne vom Typ Polymer Laboratories Mix-C und mit einem Refraktometer vom Typ Waters Differential Refractometer R401 bestimmt wird. Die Konzentration der Probe beträgt 20 mg/ml und der Durchsatz liegt bei 1 ml/min. Die verwendeten Standards sind Polystyrolstandards. Im speziellen Fall von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren ist das eingesetzte Lösungsmittel das Chloroform, und der verwendete Umwandlungsfaktor beträgt 0,6.

**[0048]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung besteht im allgemeinen aus einem einzigen Polymer.

**[0049]** Der thermoplastische aliphatische Polyester der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann auch aus einem Gemisch von wenigstens zwei thermoplastischen aliphatischen Polyestern resultieren. Im speziellen kann das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ebenfalls aus einem Ge-

misch von wenigstens zwei  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren resultieren.

**[0050]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, kann aus einem Gemisch von wenigstens zwei thermoplastischen aliphatischen Polyestern, insbesondere von wenigstens zwei  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren mit unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten resultieren, aber derart, daß der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch ein zahlenmittleres Molekulargewicht charakterisiert ist, wie vorstehend definiert.

**[0051]** Vorzugsweise resultiert der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus einem Gemisch von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polymeren, an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere an einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit geringem Molekulargewicht, und aus 99,9 bis 0,1 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht.

**[0052]** In besonders bevorzugter Weise resultiert der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, aus einem Gemisch von 0,1 bis 80 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, und aus 99,9 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht.

**[0053]** In ganz besonders bevorzugter Weise resultiert der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus einem Gemisch von 0,1 bis 70 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere dem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, und aus 99,9 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht.

**[0054]** In wahrhaft bevorzugter Weise resultiert der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, aus einem Gemisch von 10 bis 60 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, und aus 90 bis 40 Gew.-% der Gesamtmenge der Polymeren an einem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht.

**[0055]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von größer als oder gleich 10.000 g/Mol und kleiner als oder gleich 60.000 g/Mol, und der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, mit hohem Molekulargewicht hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von größer als 60.000 g/Mol und kleiner als oder gleich 200.000 g/Mol.

**[0056]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von kleiner als oder gleich 60.000 g/Mol.

**[0057]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von größer als oder gleich 10.000, vorzugsweise größer als oder gleich 25.000, in ganz besonders bevorzugter Weise von größer als oder gleich 40.000 g/Mol.

**[0058]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht, hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von über 60.000 g/Mol.

**[0059]** Der thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer mit hohem Molekulargewicht, hat üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, von kleiner als oder gleich 200.000, vorzugsweise kleiner als oder gleich 175.000, in ganz be-

sonders bevorzugter Weise kleiner als oder gleich 150.000 g/Mol.

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich eine gewisse Menge an anderen biologisch abbaubaren Polymeren umfassen, wie beispielsweise Polymilchsäure, natürliche Stärke oder thermoplastische Stärke und modifizierte oder nicht-modifizierte Cellulose.

**[0061]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich ein oder mehrere übliche Additive für thermoplastische aliphatische Polyester umfassen, insbesondere für  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, wie z.B. Stabilisatoren, Antioxidationsadditive, antistatische Mittel, organische oder mineralische Färbemittel, Antiblockingmittel, Nukleierungsmittel und Füllstoffe usw..

**[0062]** Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich wenigstens ein Füllstoffmaterial.

**[0063]** Es kann jedes übliches Füllstoffmaterial für thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere für  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, verwendet werden. Unter diesen können beispielsweise neutrale oder basische Kohlenstoffruße, Metalloxide (insbesondere Eisenoxid), Kieselsäure, Kaolin, Glimmer, Talk, Zeolithe, Glasfasern, Naturfasern (Leinen, Holz, Sisal), biologisch abbaubare Füllstoffmaterialien (recyciertes Papier, native Stärke) und Calciumcarbonat angeführt werden. Die Füllstoffmaterialien können auch oberflächlich behandelt sein, um ihre Verteilung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu erleichtern.

**[0064]** Ein besonders bevorzugtes Füllstoffmaterial ist Calciumcarbonat.

**[0065]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen üblicherweise bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, in besonders bevorzugter Weise bis zu 50 Gew.-%, in ganz besonders bevorzugter Weise bis zu 40 Gew.-% an wenigstens einem Füllstoffmaterial.

**[0066]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch wenigstens ein Stabilisatormittel umfassen.

**[0067]** Sämtliche Stabilisatormittel für thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere für  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, können eingesetzt werden. Besonders bevorzugte stabilisierende Mittel sind die Verbindungen, die eine sterisch gehinderte Phenolgruppe enthalten, die phosphorierten Verbindungen und deren Gemische. Beispielsweise handelt es sich um solche Verbindungen wie 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Pentaerythrityl-tetrakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionat), Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder das Gemisch von Pentaerythrityl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionat) mit Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, vorzugsweise in gleichen Mengen. Ein gut geeignetes Stabilisierungsmittel ist das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol.

**[0068]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach einem beliebigen Verfahren erhalten werden. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn sie mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

**[0069]** Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen von thermoplastischen aliphatischen Polyestern, wonach man, in geschmolzener Masse in einem Extruder, einen thermoplastischen aliphatischen Polyester mit einem Radikalbildner in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf den thermoplastischen aliphatischen Polyester, zur Reaktion bringt.

**[0070]** Die thermoplastischen aliphatischen Polyester sind oben definiert und sind vorzugsweise  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere.

**[0071]** Der Radikalbildner wird im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen in einer ausreichenden Menge eingesetzt, um die Reaktion zwischen dem Radikalbildner und dem thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere dem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, zu ermöglichen. Im übrigen ist es wünschenswert, daß die Menge die erforderliche Menge nicht überschreitet, weil jeglicher Überschuß an Radikalbildner eine Vernetzung der vorliegenden Polymeren nach sich ziehen könnte.

**[0072]** Die Menge an Radikalbildner liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf den thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere bezogen auf das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer.

**[0073]** Üblicherweise beträgt die Menge wenigstens gleich 0,01, vorzugsweise wenigstens gleich 0,025, in besonders bevorzugter Weise wenigstens 0,05 Gew.-%, bezogen auf den thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere bezogen auf das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer. Im allgemeinen beläuft sich die Menge auf höchstens 0,2, vorzugsweise auf höchstens 0,15, in ganz besonders bevorzugter Weise auf höchstens 0,125 Gew.-%, bezogen auf den thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere bezogen auf das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer.

**[0074]** Als Radikalbildner wird vorzugsweise ein organisches Peroxid verwendet, und im spezielleren ein Alkylperoxid. Unter diesen können das tert.-Butylcumylperoxid, das 1,3-Di(2-tert.-butylperoxyisopropyl)benzol, das 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, das Di(tert.-butyl)peroxid und das 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-3-hexin angeführt werden. Das 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan (DHBP) wird ganz besonders bevorzugt.

**[0075]** Der Radikalbildner kann in völlig beliebiger Weise eingebracht werden, soferne er kontinuierlich im Lauf der Zeit eingeführt wird und in dem im Schmelzzustand vorliegenden Material gut dispergiert wird. Beispielsweise kann somit der Radikalbildner durch Versprühen eingeführt werden, beispielsweise mit Hilfe einer Einspritzdüse vom Spray-Typ oder mit einem Zerstäuber.

**[0076]** Vorzugsweise wird der Radikalbildner im Gemisch mit Kohlendioxid in den Extruder eingeführt, mit Hilfe eines ihn enthaltenden thermoplastischen aliphatischen Polyesters oder mit Hilfe eines ihn enthaltenden Füllstoffmaterials.

**[0077]** Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Radikalbildner im Gemisch mit Kohlendioxid in den Extruder eingeführt. Zu diesem Zweck kann jede Vorrichtung verwendet werden, die das Mischen des Radikalbildners mit dem Kohlendioxid und das Einführen dieses Gemisches in den Extruder gestattet. Je nach den Temperatur- und Druckbedingungen kann das Kohlendioxid in flüssigem, gasförmigem oder überkritischem Zustand vorliegen.

**[0078]** Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Radikalbildner mit Hilfe eines thermoplastischen aliphatischen Polyesters, vorzugsweise eines  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, das den Radikalbildner enthält, in den Extruder eingebracht.

**[0079]** Gemäß einer ersten Variante wird der Radikalbildner, vorzugsweise DHBP, in Form eines Gemisches eines thermoplastischen aliphatischen Polyesters, vorzugsweise eines  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, in festem Zustand mit dem Radikalbildner, vorzugsweise DHBP, gleichfalls in festem Zustand, in den Extruder eingeführt. In ganz besonders bevorzugter Weise liegt das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer in Form eines Pulvers vor, dessen Teilchen eine Größe von kleiner als oder gleich 100  $\mu\text{m}$  aufweisen. In ganz besonders bevorzugter Weise liegt das DHBP in Form eines mit DHBP imprägnierten Talkpulvers vor.

**[0080]** Gemäß einer zweiten Variante wird der Radikalbildner, vorzugsweise DHBP, mit Hilfe eines thermoplastischen aliphatischen Polyesters, vorzugsweise eines  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, das zuvor mit dem Radikalbildner, vorzugsweise DHBP, im Zuge einer Vorbehandlung imprägniert worden ist, in den Extruder eingebracht.

**[0081]** Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Radikalbildner mit Hilfe eines Füllstoffmaterials, das den Radikalbildner enthält, in den Extruder eingebracht. In ganz besonders bevorzugter Weise wird DHBP in Form eines Gemisches von Calciumcarbonat in festem Zustand mit DHBP in festem Zustand eingeführt, beispielsweise in Form eines mit DHBP imprägnierten Talkpulvers.

**[0082]** Unter Reaktion in geschmolzener Masse soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung jegliche Reaktion bei weitgehender Abwesenheit von Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel und bei einer Temperatur verstanden werden, die wenigstens der Schmelztemperatur der thermoplastischen aliphatischen Polyester gleich ist, insbesondere der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren.

**[0083]** Unter Extruder soll jegliche kontinuierlich arbeitende Vorrichtung verstanden werden, die wenigstens eine Speisezone und an ihrem Ende eine Ausgangszone umfaßt, der eine Kompressionszone vorgeschaltet ist, wobei diese letztgenannte Zone die geschmolzene Masse durch die Ausgangszone preßt. An die Ausgangszone kann sich überdies eine Granuliertvorrichtung oder eine Anlage anschließen, die dem extrudierten Material eine profilierte Form erteilt, wie eine Folie oder einen Fläschenvorformling. In vorteilhafter Weise wird von bekannten Extrudern Gebrauch gemacht, die auf dem Arbeiten von zwei Schnecken beruhen, gleich-

gültig, ob diese gleichsinnig oder gegenläufig rotieren.

**[0084]** In bequemer Weise ist der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Extruder derart eingerichtet, daß er aufeinanderfolgend eine Speisezone, eine Schmelzzone für das Material, eine Homogenisierungszone, eine Reaktionszone, gegebenenfalls eine Zone zum Einführen von Additiven, gegebenenfalls eine Entgasungszone und eine Ausgangszone umfaßt, der eine Verdichtungszone vorangeht. Jeder dieser Zonen kommt eine spezifische Aufgabe zu, und sie befindet sich auf einer genau definierten Temperatur.

**[0085]** Die Speisezone hat die Aufgabe, die Versorgung mit dem oder mit den Polymeren sicherzustellen. Üblicherweise befindet sie sich auf einer Temperatur von weniger als oder gleich 20°C.

**[0086]** Die Schmelzzone für das Material hat die Aufgabe, das Überführen des Materials in die Schmelze sicherzustellen.

**[0087]** Die Homogenisierungszone hat die Aufgabe, das geschmolzene Material zu homogenisieren.

**[0088]** Die Reaktionszone hat die Aufgabe, die Umsetzung sicherzustellen.

**[0089]** Die Temperatur in der Schmelzzone und in der Homogenisierungszone für das Material liegt üblicherweise über oder bei der Schmelztemperatur des Polymers und unter oder bei jener Temperatur, bei der die Halbwertszeit des Radikalbildners zehnmal größer ist als die Verweilzeit des Materials in der Zone.

**[0090]** Die Temperatur in der Reaktionszone liegt üblicherweise über oder bei jener Temperatur, bei der die Halbwertszeit des Radikalbildners unter oder gleich der Verweilzeit des Materials in dieser Zone ist.

**[0091]** Die Zone der Additivzugabe hat die Aufgabe, das Einbringen von Additiven sicherzustellen, sofern diese zugesetzt werden. Die Temperatur dieser Zone ist üblicherweise die gleiche wie jene der Reaktionszone oder ist geringfügig höher.

**[0092]** Die Entgasungszone hat die Aufgabe, flüchtige Zersetzungsprodukte des Radikalbildners beseitigen zu können. Die Temperatur dieser Zone ist üblicherweise die gleiche wie jene der Reaktionszone oder liegt geringfügig darunter.

**[0093]** Die Komprimierungszone hat die Aufgabe, das Material zu verdichten, um es durch die Ausgangszone zu pressen. Die Temperatur in der Verdichtungszone hängt üblicherweise von der Viskosität des auszubringenden Materials ab.

**[0094]** Die Ausgangszone hat die Aufgabe, das Ausbringen des Materials sicherzustellen. Die Temperatur in der Ausgangszone hängt üblicherweise von der Viskosität des auszubringenden Materials ab.

**[0095]** Wenn der Radikalbildner im Gemisch mit Kohlendioxid in den Extruder eingebracht wird, wird er vorzugsweise in die Schmelzzone des Extruders für das Material eingeführt.

**[0096]** Wenn der Radikalbildner mit Hilfe eines thermoplastischen aliphatischen Polyesters, insbesondere eines  $\epsilon$ -Caprolactonpolymers, in den Extruder eingebracht wird, wird er vorzugsweise in die Speisezone des Extruders eingeführt.

**[0097]** Wenn der Radikalbildner mit Hilfe eines Füllstoffmaterials, das den Radikalbildner enthält, in den Extruder eingeführt wird, wird er bevorzugt in die Speisezone des Extruders eingebracht.

**[0098]** Im Laufe des Verfahrens können an einem beliebigen Ort ein oder mehrere übliche Additive für thermoplastische aliphatische Polyester, insbesondere für  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, eingearbeitet werden, wie jene Additive, die zuvor beschrieben worden sind.

**[0099]** In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird wenigstens ein Füllstoffmaterial im Laufe des Verfahrens zugesetzt.

**[0100]** Die bevorzugten Füllstoffmaterialien sind jene, die oben beschrieben worden sind. Ein ganz besonderes Füllstoffmaterial ist Calciumcarbonat.

**[0101]** In erfindungsgemäßen Verfahren werden üblicherweise bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, in besonders bevorzugter Weise bis zu 50 Gew.-%, in ganz besonders bevorzugter Weise bis zu 40 Gew.-% wenigstens eines Füllstoffmaterials zugesetzt.

**[0102]** Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch beispielsweise wenigstens ein Stabilisator zugesetzt werden.

**[0103]** Die bevorzugten Stabilisatoren sind jene, die oben beschrieben worden sind. Ein gut geeigneter Stabilisator ist das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol.

**[0104]** Wenn ein Stabilisator zugesetzt wird, erfolgt dies vorzugsweise gleichzeitig mit dem Füllstoffmaterial. Diese werden daher bevorzugt in die Zone der Einbringung von Additiven eingeführt.

**[0105]** Die Erfindung betrifft weiterhin Zusammensetzungen von thermoplastischen aliphatischen Polyestern, insbesondere  $\epsilon$ -Caprolactonpolymere, die aus dem Verfahren gemäß der Erfindung erhalten werden.

**[0106]** Die Erfindung betrifft in gleicher Weise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Folien, Schäumen, Fläschchen oder warmgeformten Produkten.

**[0107]** Die Erfindung betrifft gleichermaßen die Folien, die aus den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung erhalten werden. Vorzugsweise werden die erhaltenen Folien durch Blasextrusion produziert.

**[0108]** Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erhaltenen Folien zur Herstellung von Abfallsäcken, von Folien für die Landwirtschaft, von Verpackungsfolien, von Lechentüchern, Slipeinlagen und von Klebefolien.

**[0109]** Die Erfindung betrifft auch die aus den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung erhaltenen Schäume.

**[0110]** Die Erfindung betrifft auch die aus den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung erhaltenen Fläschchen.

**[0111]** Die Erfindung betrifft auch die aus den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung erhaltenen warmgeformten Produkte.

**[0112]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der thermoplastischen aliphatischen Polyester, insbesondere der  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, zeichnen sich somit in vorteilhafter Weise durch ein derartiges rheologisches Verhalten (Dehnungviskosität,  $\tan \delta$ , dynamische Viskosität) aus, das durch einen Anstieg der Deformationsbeständigkeit beim Blasen gekennzeichnet ist, woraus ein äußerst stabiler Blasprozeß und die Bildung von äußerst stabilen Blasen mit homogener Stärke resultieren.

**[0113]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich überdies durch einen sehr niedrigen Gelgehalt (Gehalt an unlöslichen Polymeren) von praktisch Null aus, was zu Folien führt, die keine oder nur sehr wenige heterogene Zonen aufweisen und daher eine sehr gute Oberflächenqualität und eine den in Aussicht genommenen Anwendungen entsprechende Durchsichtigkeit zeigen.

**[0114]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich überdies durch eine größere Kristallisationsgeschwindigkeit als dem bekannten Stand der Technik entsprechende Zusammensetzungen aus. Dank dieser Eigenschaft ist die Produktionsausbeute der erhaltenen Folien gegenüber einer Abkühlung und gegenüber der Umgebungstemperatur weniger empfindlich.

**[0115]** Die aus den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung erhaltenen Folien, Schäume, Fläschchen oder warmgeformten Produkte sind überdies biologisch abbaubar. Schließlich zeichnen sich die erhaltenen Folien auch durch eine sehr gute Bedruckbarkeit aus.

**[0116]** Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch deren Umfang zu beschränken.

Poly- $\epsilon$ -caprolactone

**[0117]** Die verwendeten Poly- $\epsilon$ -caprolactone sind die im Handel erhältlichen Poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>650 und CAPA<sup>®</sup>680, die von SOLVAY INTEROX vertrieben werden. Sie zeichnen sich durch folgende Parameter aus:

- zahlenmittleres Molekulargewicht von 44.000 g/Mol für die Poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>650 und von 70.000 g/Mol für das Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA<sup>®</sup>680. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird durch Gelpermeationschromatographie unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel mit einer Kolonne vom Typ Polymer Laboratories Mix-C und einem Refraktometer vom Typ Waters Differential Refractometer R401 bestimmt. Die Konzentration der Probe beträgt 20 mg/ml, der Durchsatz 1 ml/min. Die eingesetzten Standards sind Polystyrolstandards, der verwendete Umwandlungsfaktor beträgt 0,6.
- eine Schmelztemperatur von 58 bis 60°C für die Poly- $\epsilon$ -caprolactone CAPA<sup>®</sup>650 und für das Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA<sup>®</sup>680. Die Schmelztemperatur wird durch Thermodifferentialanalyse im zweiten Durchgang und mit einer Abtastgeschwindigkeit von 10°K/min bestimmt.

**[0118]** Das von der Firma SOLVAY INTEROX vertriebene Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA<sup>®</sup>65100 wurde ebenfalls verwendet. Dieses Poly- $\epsilon$ -caprolacton ist chemisch mit dem Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA<sup>®</sup>650 identisch, wird aber in Form eines Pulvers geliefert, dessen Teilchen eine Größe von kleiner als oder gleich 100  $\mu$ m aufweisen.

## Radikalbildner

**[0119]** Der verwendete Radikalbildner ist das 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan (DHBP), vertrieben unter der Marke LUPERSOL<sup>®</sup>101 von PEROXID CHEMIE, oder das an Talk absorbierte 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan (DHBP), erhältlich unter der Bezeichnung DHBP-45-IC von PEROXID CHEMIE.

## Füllstoff

**[0120]** Der Füllstoff, sofern eingesetzt, ist das Calciumcarbonat, vertrieben von OMYA Bénélux unter der Marke OMYA BLH<sup>™</sup>.

## Stabilisator

**[0121]** Sofern verwendet, ist der Stabilisator das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, vertrieben von der Firma CIBA unter der Marke IRGANOX<sup>®</sup>1330.

## Extruder

**[0122]** Ein erster verwendeter Extruder ist der co-rotierende Doppelschneckenextruder WERNER & PFLEIDERER ZSK 40. Der Schneckendurchmesser beträgt 40 mm, ihre Länge liegt bei 1.360 mm. Die Rotationsgeschwindigkeit der Schnecken beläuft sich auf 200 UpM (Umdrehungen pro Minute).

**[0123]** Der Extruder ist derart ausgestattet, daß er aufeinanderfolgend eine Speisezone, eine Schmelzzone für das Material, eine Homogenisierungszone, eine Reaktionszone, gegebenenfalls eine Zone zum Einbringen von Additiven und eine Ausgangszone umfaßt, der eine Komprimierungszone vorangeht. Jede dieser Zonen befindet sich auf einer genau festgelegten Temperatur.

**[0124]** Die Speisezone für die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren befindet sich auf einer Temperatur von unter oder gleich 20°C.

**[0125]** Die Schmelzzone für das Material befindet sich auf einer Temperatur von 130°C. Das DHBP wird im Gemisch mit Kohlendioxid mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Zugabevorrichtung in diese Zone eingebracht.

**[0126]** Die Homogenisierungszone befindet sich auf einer Temperatur von 130°C.

**[0127]** Die Reaktionszone befindet sich auf einer Temperatur von 180°C.

**[0128]** Die Zone für die Zuführung von Additiven (Füllstoff und Stabilisator), sofern diese zugesetzt werden, befindet sich auf einer Temperatur von 180°C.

- [0129] Die Komprimierungszone befindet sich auf einer Temperatur von 180°C.
- [0130] Die Ausgangszone befindet sich auf einer Temperatur von 180°C.
- [0131] Ein zweiter verwendeter Extruder ist der co-rotierende Doppelschneckenextruder WERNER & PFLEIDERER ZSK®58. Der Schneckendurchmesser beträgt 58 mm, ihre Länge liegt bei 2.160 mm. Die Rotationsgeschwindigkeit der Schnecken beträgt 200 UpM (Umdrehungen pro Minute).
- [0132] Der Extruder ist derart ausgestattet, daß er aufeinanderfolgend eine Speisezone, eine Schmelzzone für das Material, eine Homogenisierungszone, eine Reaktionszone, gegebenenfalls eine Zone zum Einbringen von Additiven und eine Komprimierungs-Ausgangszone umfaßt, der eine Entgasungszone vorangeht. Jede dieser Zonen befindet sich auf einer genau festgelegten Temperatur.
- [0133] Die Speisezone für die  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren befindet sich auf einer Temperatur von unter oder gleich 20°C. Das DHBP wird in der Form eines Gemisches mit einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer in diese Zone eingeführt.
- [0134] Die Schmelzzone für das Material befindet sich auf einer Temperatur von 120°C.
- [0135] Die Homogenisierungszone befindet sich auf einer Temperatur von 120°C.
- [0136] Die Reaktionszone befindet sich auf einer Temperatur von 180°C.
- [0137] Die Entgasungszone befindet sich auf einer Temperatur von 160°C.
- [0138] Die Verdichtungs-Auslaßzone befindet sich auf einer Temperatur von 120°C.

Vorrichtung zum Einführen von DHBP LUPERSOL®101 im Gemisch mit Kohlendioxid

- [0139] Die Vorrichtung zum Einführen von organischem Peroxid im Gemisch mit Kohlendioxid ist schematisch in [Fig. 2](#) dargestellt.
- [0140] Das im Behälter **6** vorliegende DHBP LUPERSOL®101 wird mit einer Pumpe **1** der Mischkammer **2** zugeführt. Das im Behälter **4** enthaltene flüssige Kohlendioxid wird im Cryothermostat **3** auf -10°C abgekühlt, bevor es über eine Pumpe **1'** in die Mischkammer **2** eingespeist wird. Das in der Mischkammer erhaltene Gemisch aus DHBP und flüssigem Kohlendioxid wird anschließend der Einspritzdüse **7** zugeführt, deren Druck mit einem Druckgeber **5** festgestellt wird.
- [0141] Der Behälter für flüssiges Kohlendioxid **4** ist eine unter dem Druck von Kohlendioxid stehende Gasflasche.
- [0142] Die Pumpen **1** und **1'** sind Pumpen vom Typ GILSON 305 oder 306. Der Kopf der für das Kohlendioxid vorgesehenen Pumpe **1'** ist mit einem Thermostatkit 5/10/25SG von GILSON ausgerüstet, der den Kopf auf -10°C abkühlen läßt. Die Kühlflüssigkeit ist Isopropanol, das in einem Cryothermostat vom Typ JUBALO F30 abgekühlt wird.
- [0143] Der gleiche Cryothermostat wird zum Abkühlen des flüssigen Kohlendioxids verwendet (Cryothermostat **3**).
- [0144] Die Mischkammer **2** ist ein Analysenmischer, der mit einer Schnecke vom Typ GILSON 811C ausgestattet ist.
- [0145] Die Einspritzdüse **7** ist eine Düse, die ein Arbeiten unter Hochdruck ermöglicht (über 74 bar).
- [0146] Ein Druckgeber **5** vom Typ GILSON 806 ist zwischen der Pumpe **1'** und der Mischkammer **2** angeordnet, um den Druck in der Einspritzdüse festzustellen (zwischen 90 und 120 bar).
- [0147] Die Düse der Einbringvorrichtung ist senkrecht zum Extrudermantel angeordnet und mündet tangential zum Gewindegang der Extrusionsschnecke. Die Düse ist genau senkrecht zur Schmelzzone des Extruders angeordnet. Das Kohlendioxid liegt in der Höhe der Einspritzdüse im allgemeinen im überkritischen Zustand vor.

Ausbildung des Gemisches von DHBP-45-IC mit Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®65100

**[0148]** Das 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan DHBP-45-IC wurde in einem langsam laufenden Mischer mit Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®65100 vermischt, im Verhältnis von 30 g DHBP-45-IC je kg Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®65100.

## Charakterisierung der erhaltenen Zusammensetzungen

**[0149]** Die erhaltenen Zusammensetzungen werden gekennzeichnet durch:

- Bestimmung des MFI für die Bestimmung des RMFI,
- Bestimmung des Gelgehaltes,
- Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichtes,
- Bestimmung der Kristallisationstemperatur,
- Messung der dynamischen Rheometrie (ARES) für die Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Induktionszeit einerseits und für die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften (dynamische Viskosität,  $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz andererseits,
- Messung der Dehnungsrheometrie (RME) für die Bestimmung der Dehnungsviskosität.

## Bestimmung des RMFI

**[0150]** Der RMFI-Wert wird durch Berechnen des Verhältnisses zwischen dem  $MFI_{8/2}$ , erhalten mit einer zylindrischen Düse (Höhe 8 mm  $\pm 0,025$ , Durchmesser 2,095 mm  $\pm 0,003$ ), und dem  $MFI_{0,3/1}$ , erhalten mit einer konischen Düse, wie in [Fig. 1](#) dargestellt, erhalten. Die konische Düse zeichnet sich durch einen Kegelwinkel von  $60^\circ \pm 0,5$ , einen Außendurchmesser von 9,48 mm, einen Innendurchmesser von 1,0 mm  $\pm 0,025$ , eine Gesamthöhe von 2,55 mm  $\pm 0,025$  und eine Höhe des zylindrischen Abschnittes von 0,3 mm  $\pm 0,025$  aus. Die beiden MFI-Werte werden durch Messen der Menge an Polymer erhalten, das durch eine kalibrierte Düse, deren Eigenschaften zuvor angegeben sind, bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  und unter der Einwirkung einer Masse von 5 kg bei der gleichen Temperatur hindurchtritt. Die MFI-Werte werden in dg/min ausgedrückt.

## Bestimmung des Gelgehaltes

**[0151]** Der Gelgehalt ist der Gehalt an in Chloroform unlöslichen Polymeren, die mit einer Soxhlet-Vorrichtung nach 8 Stunden extrahiert worden sind.

## Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichtes

**[0152]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel und einer Kolonne vom Typ Polymer Laboratories Mix-C und eines Refraktometers vom Typ Waters Differential Refractometer R401. Die Probenkonzentration beträgt 20 mg/ml, der Durchsatz liegt bei 1 ml/min. Die verwendeten Standards sind Polystyrolstandards, der angewendete Umwandlungsfaktor beträgt 0,6.

## Bestimmung der Kristallisationstemperatur

**[0153]** Die Kristallisationstemperatur der Zusammensetzungen wird durch Thermodifferentialanalyse beim ersten Abkühlungsdurchgang bestimmt, nach dem Auslösen des thermischen Gedächtnisses der Zusammensetzungen und mit einer Abtastgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{K}/\text{min}$ .

**[0154]** Dazu wird die Probe, nachdem sie 5 Minuten lang auf  $-50^\circ\text{C}$  gehalten worden war, mit einer konstanten Abtastgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{K}/\text{min}$  auf eine Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  gebracht. Nach einem Halten während 5 Minuten auf  $120^\circ\text{C}$  wird die Probe mit einer Abtastgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{K}/\text{min}$  einem Abkühlen unterworfen, und bei diesem Abkühlungsvorgang wird die Kristallisationstemperatur gemessen.

## Messung der dynamischen Rheometrie

**[0155]** Die dynamischen Rheometriemessungen werden mit einem Rheogoniometer mit erzwungener Deformation ausgeführt, das von der Firma RHEOMETRICS unter der Bezeichnung ADVANCED RHEOLOGICAL EXPANSION SYSTEM (ARES) vertrieben wird. Die Messungen erfolgen an einer Probe, die zwischen zwei parallelen Platten angeordnet und einer periodischen Deformation unterzogen wird, hervorgerufen durch die Bewegung einer Platte gegenüber der anderen, wobei die Probe einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke

von 2 mm aufweist und aus einer gepreßten Platte herausgeschnitten ist.

**[0156]** Zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Induktionszeit wird die Probe einer derart bestimmten Wärmebehandlung unterworfen, daß der Entwicklung der dynamischen Viskosität bei einer festgelegten Deformationsfrequenz in Abhängigkeit von der Zeit während des gesamten Kristallisationsvorganges gefolgt wird. Die Wärmebehandlung besteht in einem Erhitzen der Probe bis auf 150°C mit einer Geschwindigkeit von 24°C/min, in einem Halten auf 150°C während 10 Minuten, in einem Abkühlen der Probe bis auf 47°C mit einer Geschwindigkeit von 24°C/min und anschließend auf 45°C mit einer Geschwindigkeit von 2°C/min. Die Entwicklung der dynamischen Viskosität bei 45°C in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Frequenz von 1 rad/s wird graphisch festgehalten.

**[0157]** Der beobachtete Anstieg der Kurve, wenn die dynamische Viskosität während der Kristallisation zunimmt, ist ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit.

**[0158]** Die Induktionszeit für die Kristallisation entspricht jener Zeit, während der die dynamische Viskosität konstant bleibt, bevor sie deutlich im Zuge der Nukleierung in den  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren ansteigt, wobei die Zeit 0 dem Erreichen der Temperatur von 45°C entspricht.

**[0159]** Für die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften (dynamische Viskosität,  $\tan \delta$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz wird die Probe einer Deformation bei einer konstanten Temperatur von 80°C unterworfen. Das Ergebnis der Messung (ARES-Diagramm) wird durch die bei 80°C erfolgende Änderung der dynamischen Viskosität, ausgedrückt in Pa·s, oder der Module  $G''$  (Verlustmodul) und  $G'$  (Elastizitätsmodul), ausgedrückt in Pa, in Abhängigkeit von der in rad/s ausgedrückten Frequenz ausgedrückt. Der  $\tan \delta$  ist das Verhältnis zwischen den Modulen  $G''$  und  $G'$ .

#### Messung der Dehnungsrheometrie

**[0160]** Die Messungen der Dehnungsrheometrie werden mit einem von der Firma RHEOMETRICS unter der Bezeichnung RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS) vertriebenen Rheometer ausgeführt. Die Probe (52 × 7 × 1,5 mm) wird durch Extrusion erhalten und wird einem Relaxationsvorgang der inneren Spannungen vor den Messungen unterworfen.

**[0161]** Das Meßergebnis (RME-Diagramm) wird durch die bei 80°C erfolgende Änderung der Dehnungviskosität im geschmolzenen Zustand (ausgedrückt in kPa·s) in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ausgedrückt.

#### Folien

**[0162]** Ausgehend von mit Hilfe eines Extruders vom Typ DOLCI 20 erhaltenen Zusammensetzungen, soweit dies möglich war, wurden Folien durch Blasextrusion hergestellt. Dieser Einschneckenextruder wird dazu verwendet, das Material in den geschmolzenen Zustand zu bringen (75–150°C), bevor es durch eine Ringdüse von 30 mm Durchmesser und 0,75 mm Spaltbreite (Kern mit 28,5 mm) gepreßt wird, welche Ringdüse senkrecht zur Extruderachse angeordnet ist, damit das Produkt vertikal nach oben austritt. Der Materialdurchsatz wird durch Ändern der Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke geregelt. Der röhrenförmige Vorformling wird durch Innenluftdruck aufgeblasen und äußerlich durch einen Strom von gleichmäßig um die Blase herum verteilter Luft abgekühlt, welche Blase sich einige Zentimeter über der Düse gebildet hat. Die Luft kann abgekühlt werden, befindet sich aber vorteilhaft aus Umgebungstemperatur. Der Aufblähgrad (definiert als Verhältnis des Folienumfangs zum Düsenumfang) wird durch Einstellen des Drucks der Innenluft geregelt. Die Blase wird anschließend durch zwei Führungen progressiv abgeflacht, dann zwischen zwei Walzen gequetscht, von denen wenigstens eine einen Kautschuküberzug aufweist und wenigstens eine angetrieben ist. Der schlauchförmige Vorformling wird somit durch die beiden Quetschwalzen auch in axialer Richtung gestreckt. Der Streckgrad (definiert als Verhältnis der Geschwindigkeit der Folie beim Aufwickeln zur Geschwindigkeit der Folie an der Düse) wird dadurch eingestellt, daß die Geschwindigkeit der Quetschwalzen variiert wird. Die Endstärke der Folie ist eine Funktion des Düsenpaltes, des Aufblasverhältnisses und des Streckgrades.

#### Charakterisierung der erhaltenen Folien

**[0163]** An den erhaltenen Folien wurden Zugfestigkeitsmessungen, Schlagzähigkeitsmessungen und Reißfestigkeitsmessungen vorgenommen.

## Zugfestigkeitsmessung

**[0164]** Die Zugfestigkeitsmessungen erfolgten gemäß der Norm ISO 527-3 (1993) an  $50 \times 15 \text{ mm}^2$  großen Probestücken bei  $23^\circ\text{C}$  und 50% relativer Feuchtigkeit und mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min (Zugfestigkeitsprüfmaschine INSTRON).

**[0165]** Es werden die nominelle Spannung (Verhältnis der Zugkraft zum Ausgangsquerschnitt) und die Dehnung (Verhältnis der Länge nach dem Ziehen zur Ausgangslänge, d.s. 50 mm) in Extrusionsrichtung oder senkrecht zur Extrusionsrichtung bestimmt.

**[0166]** Die nominelle Spannung wird in MPa ausgedrückt, die Dehnung in %.

## Bestimmung der Schlagfestigkeit

**[0167]** Die Bestimmung der Schlagfestigkeit erfolgt gemäß der Norm ISO 7765-1 (1998) (Methode A). Das solcherart bestimmte Gewicht wird auf die Dicke des Musters bezogen, um das Ergebnis in  $\text{g}/\mu\text{m}$  auszudrücken.

## Bestimmung der Weiterreißfestigkeit

**[0168]** Die Weiterreißfestigkeit wird nach der in der Norm ASTM-D1922 beschriebenen "Elmendorf"-Technik an Proben mit konstantem Radius bei  $23^\circ\text{C}$  und 50% relativer Feuchtigkeit mit einem Pendel von 1,6 kgf bestimmt. Für den Fall, daß die Folien einen geringen Reißwiderstand aufweisen, werden mehrere Muster übereinandergelegt, wie dies die Norm vorschreibt. Zur Vermeidung eines Zusammenschweißens bei dem Schlag wurden die einzelnen Lagen durch ein sehr dünnes Zwischenblatt getrennt, für das sichergestellt wurde, daß es die Messung nicht stört.

**[0169]** Die Weiterreißfestigkeit wird in Extrusionsrichtung oder senkrecht dazu bestimmt.

**[0170]** Die Weiterreißfestigkeit wird in N ausgedrückt.

## Beispiel 1

**[0171]** Das Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®680 wird in die Speisezone eines Extruders WERNER & PFLEIDERER ZSK®40 mit einem Durchsatz von 30 kg/h eingebracht und wird durch die verschiedenen Zonen des Extruders geführt.

**[0172]** In der Schmelzzone des Extruders wurde das DHBP LUPERSOL®101 im Gemisch mit Kohlendioxid auf das Poly- $\epsilon$ -caprolacton mit Hilfe der zuvor beschriebenen Einbringvorrichtung aufgesprüht. Das DHBP LUPERSOL®101 wurde im Ausmaß von 1 g je kg Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®680 und mit einer Menge von 570  $\mu\text{l}$  DHBP in 5 ml Kohlendioxid pro Minute eingeführt.

**[0173]** Die RMFI-Werte, der Gelgehalt, das zahlenmittlere Molekulargewicht, die Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und der  $\tan \delta$ , die an der erhaltenen Zusammensetzung bestimmt wurden, sind in der Tabelle I aufgeführt.

**[0174]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in  $\text{kPa}\cdot\text{s}$ ) bei  $80^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in  $\text{s}^{-1}$ ) von 1 ist in [Fig. 3](#) dargestellt (Symbol o).

**[0175]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in  $\text{rad/s}$ ) bei  $80^\circ\text{C}$  ist in [Fig. 4](#) dargestellt (Symbol o).

**[0176]** Ausgehend von der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 wurden zwei Folien (Nr. 1.1, 1.2) in der oben beschriebenen Weise und unter den nachfolgend angeführten Bedingungen hergestellt.

Folie Nr.	Durchsatz, kg/h	Geschwindigkeit, m/min	Dicke, $\mu\text{m}$	Streckgrad	Aufblasgrad
1,1	2,3	1,7	48	3	4,4
1,2	2,3	3,5	19	6,3	4,4

**[0177]** Die beiden Folien zeichnen sich durch eine Schlagfestigkeit von 1,2 bzw. 2,3 g/ $\mu\text{m}$  aus. Die Folie 1.1 ist durch eine Weiterreißfestigkeit von 0,3 N in der Extrusionsrichtung und von 0,65 N in der Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung gekennzeichnet.

#### Beispiel 2 (zum Vergleich)

**[0178]** Das Beispiel 1 wurde in Abwesenheit von DHPB wiederholt.

**[0179]** Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und  $\tan \delta$ , bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

**[0180]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in  $\text{s}^{-1}$ ) von 1 ist in [Fig. 3](#) dargestellt (Symbol  $\diamond$ ).

**[0181]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 4](#) dargestellt (Symbol  $\diamond$ ).

**[0182]** Es ist nicht möglich, eine Folie durch Extrusionsblasen der Zusammensetzung gemäß Beispiel 2 zu erhalten.

#### Beispiel 3

**[0183]** Das Beispiel 1 wurde wiederholt, indem das Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®680 durch ein Gemisch aus 40 Gew.-% Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®680 und 60 Gew.-% Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA®650 ersetzt wurde. Das zahlenmittlere Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, beträgt 55.000 g/Mol.

**[0184]** Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und  $\tan \delta$ , bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

**[0185]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in  $\text{s}^{-1}$ ) von 1 ist in [Fig. 5](#) dargestellt (Symbol  $\square$ ).

**[0186]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 6](#) dargestellt (Symbol  $\square$ ).

**[0187]** Aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 3 wurde in der vorstehend beschriebenen Weise und unter den folgenden Bedingungen eine Folie hergestellt.

Folie Nr.	Durchsatz, kg/h	Geschwindigkeit, m/min	Dicke, $\mu\text{m}$	Streck-grad	Aufblas-grad
3,1	2,1	1,3	59	2,5	4,5

**[0188]** Die an dieser Folie vorgenommenen Zugmessungen führen zu den folgenden Ergebnissen: Die nominelle Spannung in Extrusionsrichtung beträgt 46 MPa, die Dehnung in der Extrusionsrichtung beträgt 1.000%, die nominelle Spannung in der Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung beträgt 48 MPa und die Dehnung in der Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung beträgt 950%.

**[0189]** Die Folie zeichnet sich durch eine Schlagfestigkeit von 0,9 g/ $\mu\text{m}$  aus.

**[0190]** Die Folie zeichnet sich auch durch eine Weiterreißfestigkeit von 0,7 N in der Extrusionsrichtung und von 0,95 N in der Richtung senkrecht zur Extrusionsrichtung aus.

#### Beispiel 4 (zum Vergleich)

**[0191]** Das Beispiel 3 wurde in Abwesenheit DHBP wiederholt.

**[0192]** Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und  $\tan \delta$ , bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

**[0193]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ist in [Fig. 5](#) dargestellt (Symbol +).

**[0194]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 6](#) dargestellt (Symbol +).

**[0195]** Es war nicht möglich, aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 4 durch Extrusionsblasen eine Folie herzustellen.

**[0196]** Das Verhältnis zwischen der Kristallisationsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Beispiel 3) und der Kristallisationsgeschwindigkeit der entsprechenden Zusammensetzung (Vergleichsbeispiel 4) beträgt 3,45.

**[0197]** Das Verhältnis zwischen der Induktionszeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Beispiel 3) und der Induktionszeit der korrespondierenden Zusammensetzung (Vergleichsbeispiel 4) beläuft sich auf 0,65.

#### Beispiel 5

**[0198]** Das Beispiel 3 wurde wiederholt, unter Zugabe von 30 Gew.-%, bezogen auf die Endzusammensetzung, an Calciumcarbonat OMYA BLH™ und von 3,5 g Stabilisator IRGANOX®1330 je kg Poly-ε-caprolacton.

**[0199]** Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur (T<sub>c</sub>) und tan δ, bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

**[0200]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ist in [Fig. 7](#) dargestellt (Symbol Δ).

**[0201]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 8](#) dargestellt (Symbol Δ).

**[0202]** Ausgehend von der Zusammensetzung gemäß Beispiel 5 wurde in der oben beschriebenen Weise unter den nachfolgenden Bedingungen eine Folie (Nr. 5.1) hergestellt.

Folie Nr.	Durchsatz, kg/h	Geschwindigkeit, m/min	Dicke, μm	Streckgrad	Aufblasgrad
5,1	3	1,4	50	2,4	4,6

**[0203]** Die Folie Nr. 5.1. zeichnet sich durch eine Schlagfestigkeit von unter 0,8 g/μm aus.

#### Beispiel 6 (zum Vergleich)

**[0204]** Das Beispiel 5 wurde in Abwesenheit von DHBP wiederholt.

**[0205]** Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur (T<sub>c</sub>) und tan δ, bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

**[0206]** Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ist in [Fig. 7](#) dargestellt (Symbol ⊠).

**[0207]** Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 8](#) dargestellt (Symbol ⊠).

**[0208]** Es war nicht möglich, aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 6 durch Extrusionsblasen eine Folie herzustellen.

#### Beispiel 7

**[0209]** Ein Gemisch aus 40 Gew.-% Poly-ε-caprolacton CAPA®680 und 60 Gew.-% Poly-ε-caprolacton CA-

PA<sup>®</sup>650 wurde in die Speisezone eines Extruders WERNER & PFLEIDERER ZSK<sup>®</sup>58 eingebracht und durch die verschiedenen Zonen des Extruders geführt.

[0210] In die Speisezone des Extruders wurde auch DHBP in Form eines Gemisches von DHBP-45-IC mit Poly- $\epsilon$ -caprolacton CAPA<sup>®</sup>65100, wie vorstehend beschrieben, eingebracht. Der Gesamtdurchsatz der Poly- $\epsilon$ -caprolactone beträgt 150 kg/h, die DHBP-Menge beläuft sich auf 1 g/kg des Gemisches der Poly- $\epsilon$ -caprolactone.

[0211] Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und  $\tan \delta$ , bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

[0212] Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ist in [Fig. 9](#) dargestellt (Symbol ⑤).

[0213] Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 10](#) dargestellt (Symbol ⑤).

[0214] Ausgehend von der Zusammensetzung gemäß Beispiel 7 wurde in der oben beschriebenen Weise und unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für die Folie aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 3 angewendet wurden, eine Folie hergestellt.

[0215] Die erhaltene Folie zeichnet sich durch eine homogene Dicke und durch ähnliche Eigenschaften aus wie jene, die aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 3 erhalten wurde.

#### Beispiel 8 (zum Vergleich)

[0216] Das Beispiel 7 wurde in Abwesenheit von DHBP wiederholt.

[0217] Die Werte für RMFI, Gelgehalt, zahlenmittleres Molekulargewicht, Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) und  $\tan \delta$ , bestimmt an der erhaltenen Zusammensetzung, sind in Tabelle I angeführt.

[0218] Die Änderung der Dehnungviskosität (ausgedrückt in kPa·s) bei 80°C in Abhängigkeit von der Zeit (ausgedrückt in s) für einen Dehnungsgradienten (ausgedrückt in s<sup>-1</sup>) von 1 ist in [Fig. 9](#) dargestellt (Symbol ⑩).

[0219] Die Änderung der dynamischen Viskosität (ausgedrückt in Pa·s) in Abhängigkeit von der Frequenz (ausgedrückt in rad/s) bei 80°C ist in [Fig. 10](#) dargestellt (Symbol ⑩).

[0220] Es war nicht möglich, aus der Zusammensetzung gemäß Beispiel 8 durch Extrusionsblasen eine Folie herzustellen.

Tabelle I

Beispiel	RMFI	Gelgehalt (%)	zahlenmittleres Molekulargewicht (g/Mol)	$T_c$ (°C)	$\tan \delta$
1	1,31	0	80.000	35	1,15
2 (Vergleich)	096	0	70.000	32	8,18
3	1,61	0	64.000	36	1,64
4 (Vergleich)	0,90	0	55.000	32	27,2
5	1,31	0	64.000	36	1,62
6 (Vergleich)	0,98	0	55.000	35	37,9
7	1,7	0	59.000	34	1,47
8 (Vergleich)	0,90	0	55.000	32	27,2

**[0221]** Aus der Analyse der Ergebnisse von Tabelle I ist ersichtlich, daß sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch eine Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) auszeichnen, die um wenigstens  $1^\circ\text{C}$  höher liegt als die für die korrespondierenden Zusammensetzungen festgestellten Temperaturen. Darüber hinaus stellt man fest, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen viel größer ist als diejenige der korrespondierenden Zusammensetzungen.

**[0222]** Überdies zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch einen Wert von  $\tan \delta$  aus, der deutlich kleiner ist als die für die korrespondierenden Zusammensetzungen gemessenen Werte.

**[0223]** Aus einer Überprüfung der [Fig. 3](#), [Fig. 5](#), [Fig. 7](#) und [Fig. 9](#) geht überdies hervor, daß sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen überdies durch eine exponentielle Zunahme der Dehnungsviskosität in Abhängigkeit von der Zeit auszeichnen, kennzeichnend für ein strukturelles Härten unter Spannung, im Gegensatz zu den korrespondierenden Zusammensetzungen.

**[0224]** Der Wendepunkt, der der exponentiellen Zunahme der Dehnungsviskosität in Abhängigkeit von der Zeit entspricht, liegt übrigens unter 3 Sekunden, im Gegensatz zu den korrespondierenden Zusammensetzungen.

**[0225]** Aus der Überprüfung der [Fig. 4](#), [Fig. 6](#), [Fig. 8](#) und [Fig. 10](#) (Graphen im logarithmischen Maßstab) ist ersichtlich, daß sich die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung überdies durch eine nahezu lineare Beziehung zwischen der dynamischen Viskosität und der Frequenz auszeichnen. Die korrespondierenden Zusammensetzungen dagegen zeichnen sich durch eine Entwicklung der dynamischen Viskosität gegenüber abnehmenden Frequenzen unter der Form eines Newton'schen Plateaus aus.

**[0226]** Aus der Überprüfung der Ergebnisse bezüglich der erhaltenen Folien ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Ausbildung von Folien ermöglichen. Diese Folien sind zugfest, schlagfest und reißfest. Im Gegensatz dazu ermöglichen die korrespondierenden Zusammensetzungen nicht eine Ausbildung von Folien durch Extrusionsblasen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen von Polymeren des  $\epsilon$ -Caprolactons, wonach man, in geschmolzener Masse in einem Extruder, wenigstens ein Polymer von  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem Radikalbildner in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer, zur Reaktion bringt, gegebenenfalls wenigstens ein Füllstoffmaterial zusetzt, wobei der Radikalbildner im Gemisch mit Kohlendioxid oder im Gemisch mit einem  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer in den Extruder eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das  $\epsilon$ -Caprolactonpolymer unter den  $\epsilon$ -Caprolactonhomopolymeren und den  $\epsilon$ -Caprolactoncopolymeren ausgewählt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Folien auf der Basis von Zusammensetzungen von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, umfassend ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Folien durch Blasextrusion hergestellt werden.

5. Verfahren zur Herstellung von Schäumen auf der Basis von Zusammensetzungen von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, umfassend ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

6. Verfahren zur Herstellung von Fläschchen auf der Basis von Zusammensetzungen von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, umfassend ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

7. Verfahren zur Herstellung von warmgeformten Produkten auf der Basis von Zusammensetzungen von  $\epsilon$ -Caprolactonpolymeren, umfassend ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

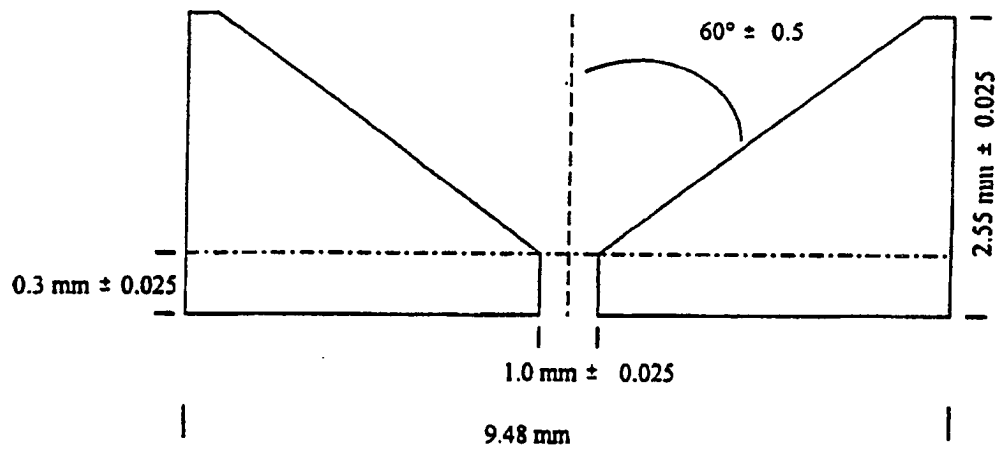
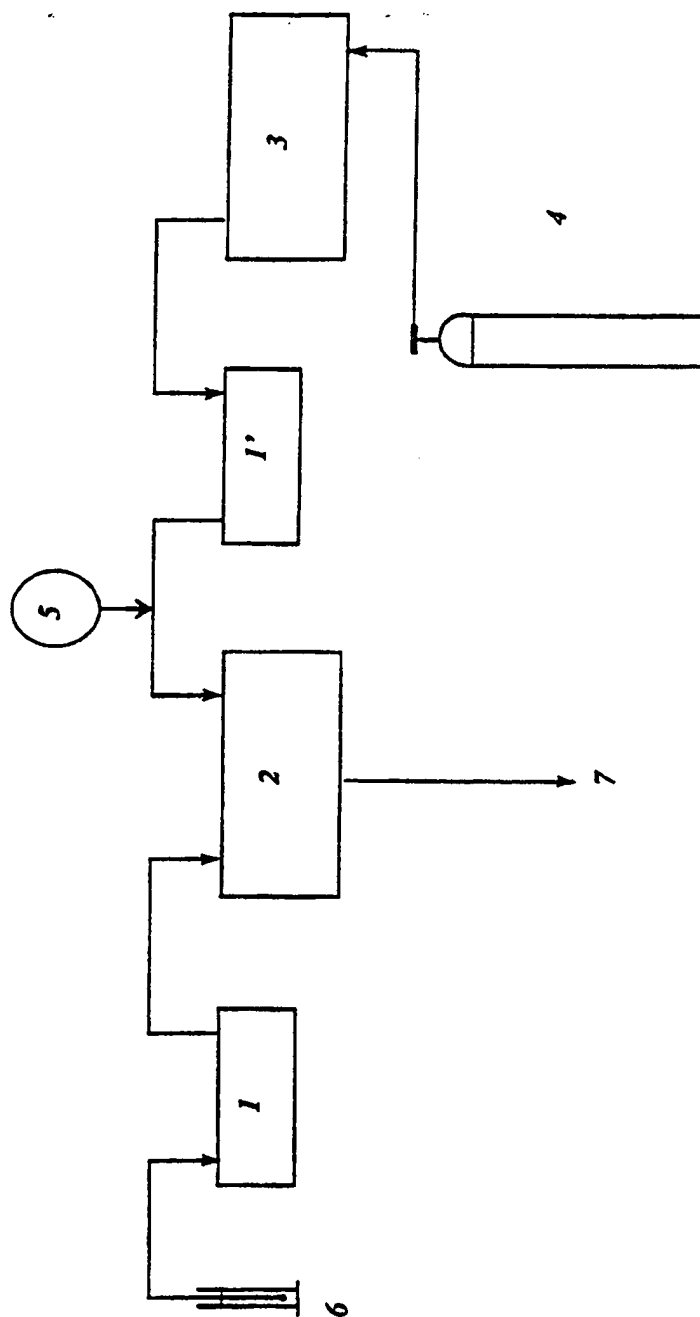


FIG. 1

FIG. 2



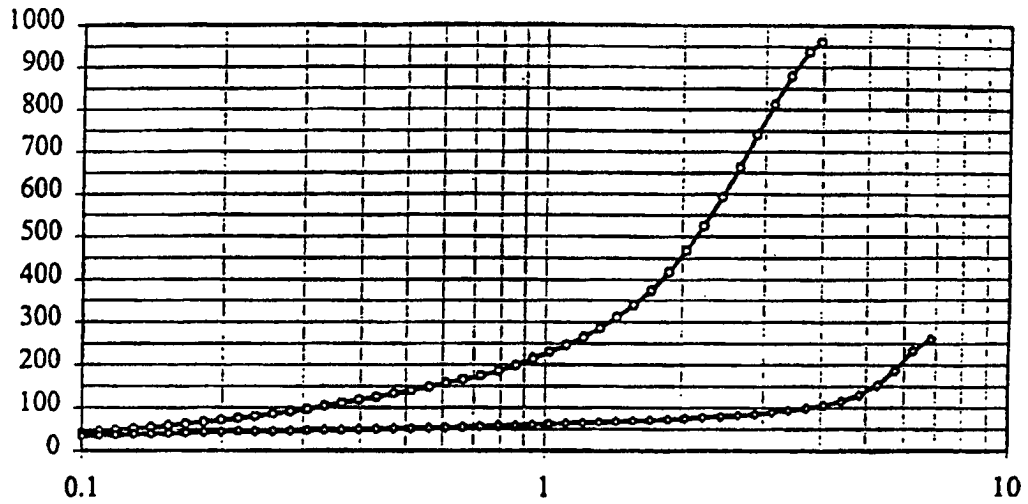


FIG. 3

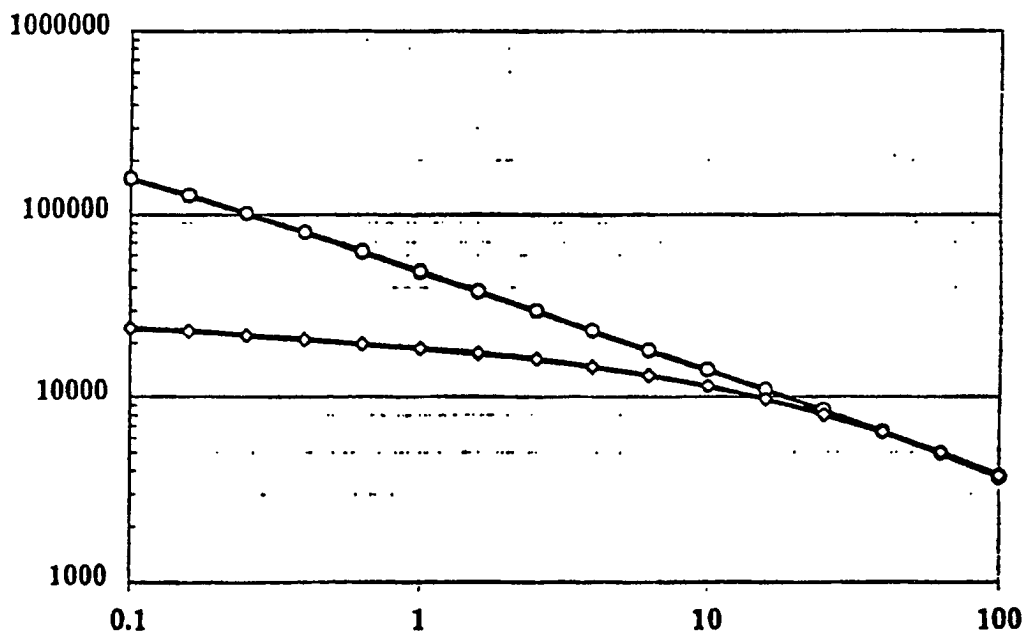
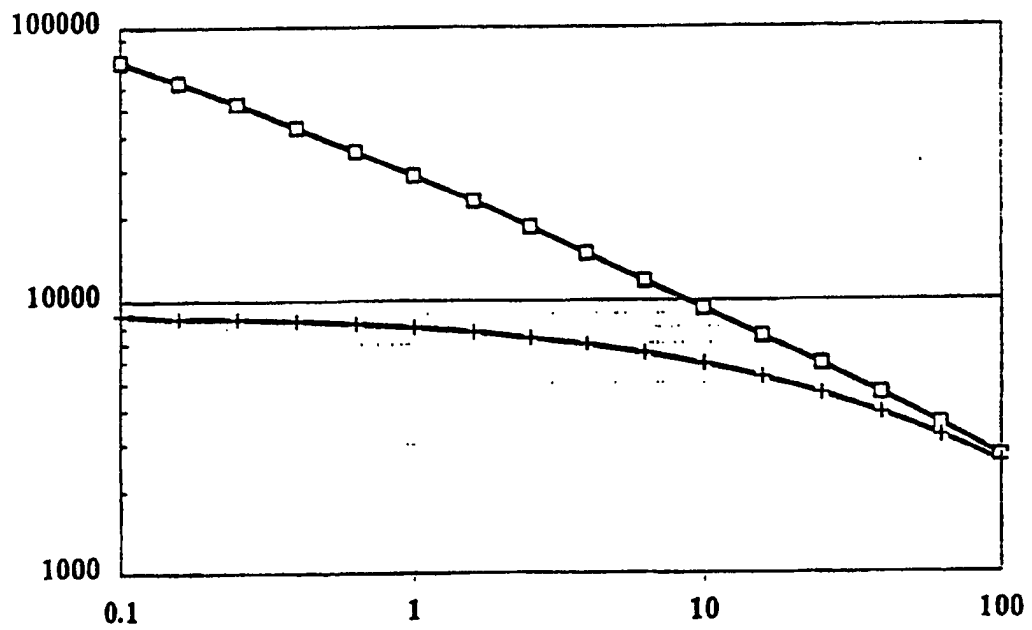
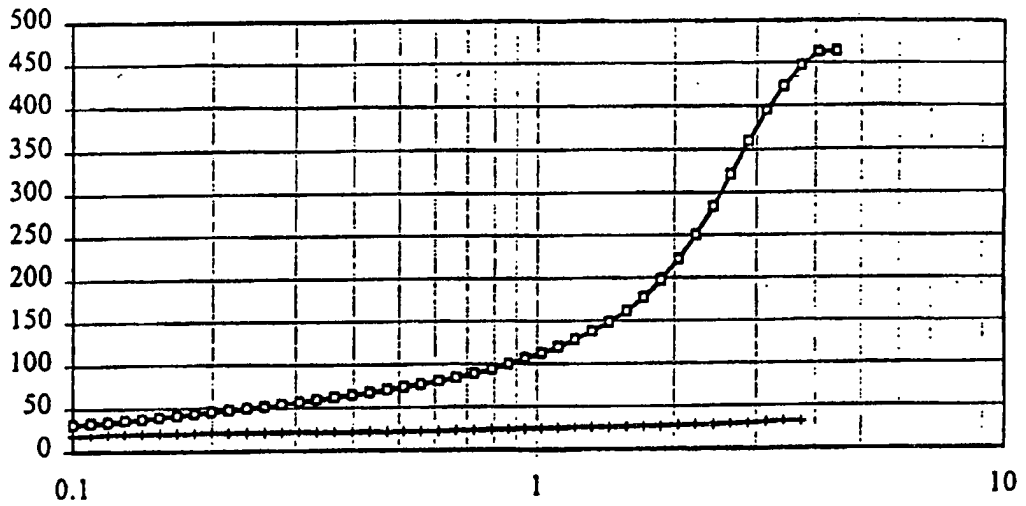


FIG. 4



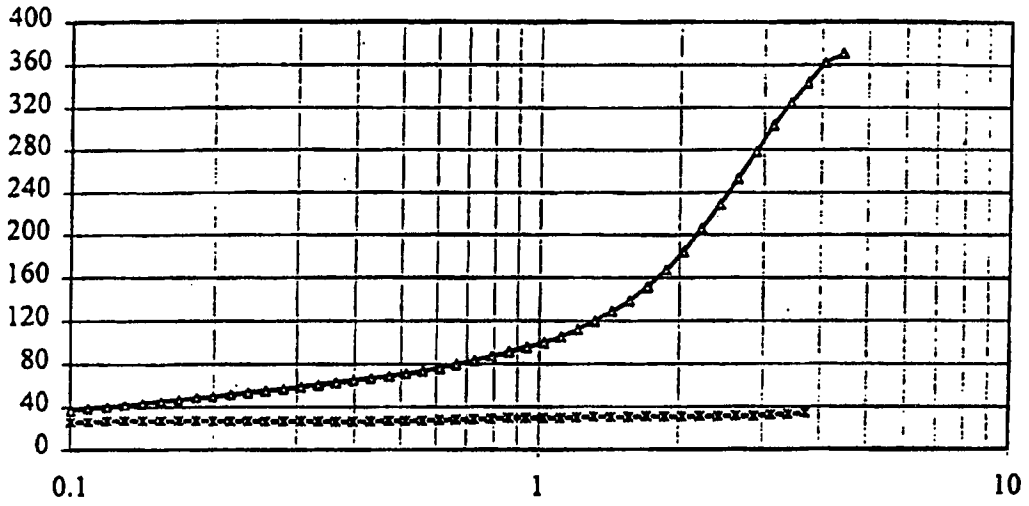


FIG. 7

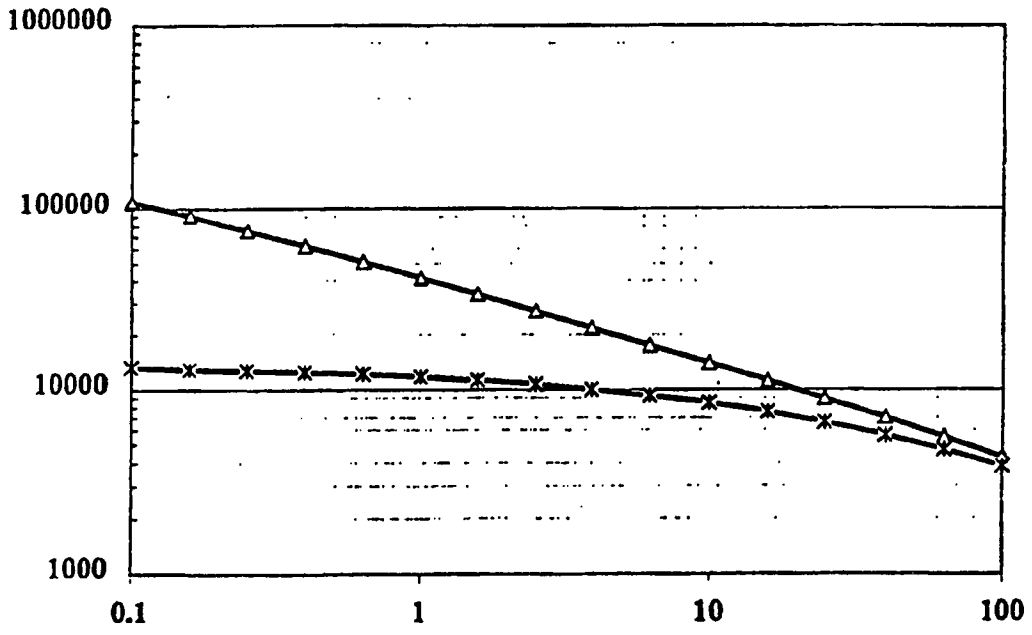


FIG. 8

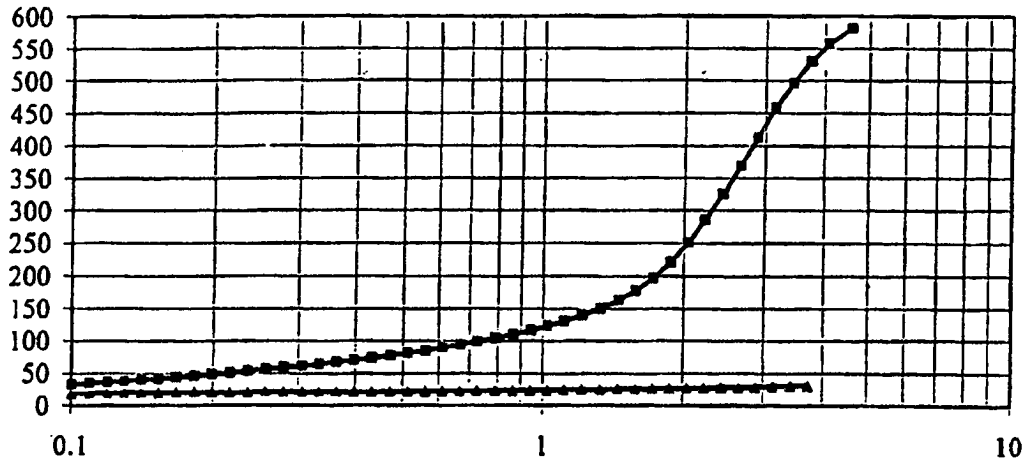


FIG. 9

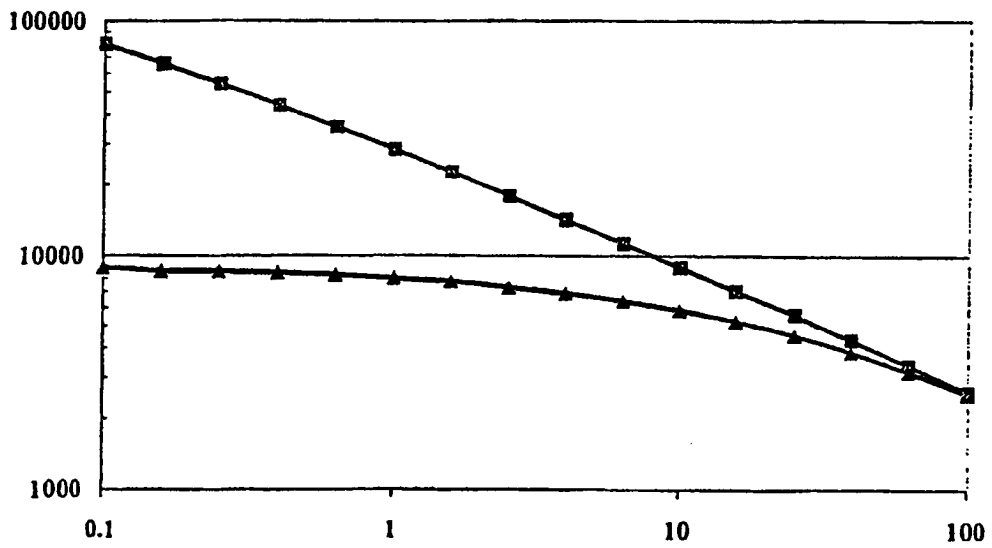


FIG. 10