



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 02 885 T2** 2006.08.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 497 353 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 02 885.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/04196**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 732 290.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/089493**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.04.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/48** (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20020866 22.04.2002 IT

(73) Patentinhaber:

Novamont S.p.A., Novara, IT

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**BASTIOLI, Catia, I-28100 Novara, IT; MILIZIA,
Tiziana, I-28100 Novara, IT**

(54) Bezeichnung: **BIOABBAUBARE GESÄTTIGTE/UNGESÄTTIGTE THERMOPLASTISCHE POLYESTER**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf biologisch abbaubare, aliphatische, thermoplastische Copolyester des gesättigten-ungesättigten Typs, die zur Herstellung verschiedener Gegenstände, zum Beispiel Filme, Folien, Netze, expandierte bzw. geschäumte Formprodukte, verwendbar sind, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Biologisch abbaubare Polyester des Disäure/Diol-Typs sind in der Literatur bekannt. Wenn sie allerdings als Kunststoffe verwendet werden, unterliegen diese Polymere verschiedenen Problemen, zum Beispiel der Schwierigkeit bei der Erreichung hoher Molekulargewichte, schlechte Zähigkeit, Alterung, hohe Dichte und geringe Kompatibilität mit anderen Polymeren. Bekannt sind insbesondere Polyester der Disäure/Diol-Typs (WO 00/55236), bei deren Herstellungsprozeß ein geringer Prozentsatz (bis zu 10%) an aliphatischen Hydroxysäuren zugesetzt wird. Die Lehre des Standes der Technik richtet sich allerdings spezifisch (Seite 4, 1. Absatz) auf die Herstellung von gesättigten aliphatischen Polyestern.

[0003] Dagegen richtet sich der Copolyester gemäß der vorliegenden Erfindung spezifischerweise auf eine Molekularstruktur, die wenigstens eine Unsättigung enthält.

[0004] Im Vergleich zu den biologisch abbaubaren Polyestern des Standes der Technik enthält der Copolyester gemäß der Erfindung als charakterisierendes Element die Gegenwart wenigstens einer Unsättigung in den Basismonomeren, die ihn zur Verwendung in anschließenden "upgrading"-Verfahren oder bei der Molekülmodifikation beispielsweise durch reaktives Mischen oder durch Einführung verschiedener funktioneller Gruppen geeignet macht. Ein anderes charakterisierendes Element des Copolyesters gemäß der Erfindung ist das Vorliegen gewisser Mengen an polyfunktionellen Molekülen als Verzweigungsmittel. Aus der Beschreibung der Erfindung wird auch klar werden, daß die Copolyester gemäß der Erfindung in zweckdienlicher Weise für die Herstellung verschiedener Typen von Gegenständen eingesetzt werden können. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen biologisch abbaubaren, thermoplastischen, aliphatischen Copolyester des gesättigten-ungesättigten Typs, der ausgehend von Dicarbonsäuren, Diolen, ungesättigten Säuren natürlichen Ursprungs und einem Verzweigungsmittel erhalten wird. Der erfindungsgemäße Copolyester umfaßt insbesondere Einheiten, die von den folgenden Monomeren abgeleitet sind:

- a) einer aliphatischen Dicarbonsäure oder Estern davon mit 2 bis 20 C-Atomen;
- b) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol mit 2 bis 20 C-Atomen;
- c) einer ungesättigten Säure natürlichen Ursprungs oder Estern davon;
- d) einem Verzweigungsmittel, ausgewählt aus Molekülen mit mindestens drei funktionellen Gruppen;

wobei das Verzweigungsmittel in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 1,5 mol%, bezogen auf die Summe der Mol der Verzweigungsmittels und der Mol der aliphatischen Disäure oder Estern davon, vorliegt.

[0005] Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß ein Copolyester, der Einheiten umfaßt, die von den obigen Monomeren abgeleitet sind, überlegene Eigenschaften zeigt, wenn die Einheiten, die von einem Molekül mit wenigstens 3 funktionellen Gruppen abgeleitet sind, im Bereich von 0,05 bis 1,5 mol%, bezogen auf die aliphatische Dicarbonsäure und das Molekül mit wenigstens drei funktionellen Gruppen, vorliegen.

[0006] Beispiele für Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und Brassylsäure.

[0007] Beispiele für Dirole umfassen 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dianhydrosorbit, Dianhydromannit, Dianhydroiditol, Cyclohexandiol, Cyclohexanmethandiol.

[0008] Beispiele für ungesättigte Säuren natürlichen Ursprungs sind Fettsäuren, unter diesen monoungesättigte Hydroxysäuren, zum Beispiel Ricinolsäure und Lesquerolsäure, und mono- oder polyungesättigte Monocarbonsäuren, zum Beispiel Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure. Die ungesättigten Säuren natürlichen Ursprungs können entweder rein sein oder mit anderen Fettsäuren, gesättigten oder ungesättigten, gemischt sein. Sie können insbesondere als Mischungen verwendet werden, die aus Verseifung oder Umesterung der pflanzlichen Öle, aus denen sie stammen, erhalten werden. Ricinolsäure beispielsweise kann in Form von Methylricinoleat in mehr oder weniger reiner Form verwendet werden, das sich aus einer Umesterungsre-

aktion von Rizinusöl mit Methanol und anschließender Entfernung von Glycerin (ein Nebenprodukt der Reaktion) und überschüssigem Methanol ableitet.

[0009] Die Konzentration der ungesättigten Säure natürlichen Ursprungs ist bis zu 40 mol%, bezogen auf die Summe der Mol der ungesättigten Säure und der Mol der aliphatischen Dicarbonsäure oder Estern davon. Vorzugsweise liegt die ungesättigte Säure in einer Menge bis zu 15 mol%, bezogen auf die Summe der Mol an ungesättigter Säure und der Mol an aliphatischer Dicarbonsäure oder Estern davon, vor. Bevorzugter liegt die ungesättigte Carbonsäure in einer Menge von 0,5 bis 6%, bezogen auf die Summe der Mol an ungesättigter Säure und die Mol an aliphatischer Dicarbonsäure oder Estern davon, vor. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß, wenn eine solch bevorzugtere Menge an ungesättigter Säure vorliegt, der Copolyester gemäß der Erfindung überlegene Eigenschaften zeigt. Filme, die aus solchen Polyestern erhalten werden, weisen insbesondere ausgezeichnete optische Eigenschaften und eine hohe Wasserdampftransmissionsrate auf.

[0010] Beispiele für Moleküle mit wenigstens drei funktionellen Gruppen umfassen Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Zitronensäure, Densipolsäure, Auripolsäure, epoxidiertes Sojabohnenöl und Rizinusöl.

[0011] Die Copolyester gemäß der Erfindung haben eine Eigenviskosität (gemessen mit einem Ubbelohde-Viskosimeter für Lösungen in CHCl_3 bei einer Konzentration von 0,2 g/dl bei 25°C) innerhalb des Bereichs von 0,3 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,4 dl/g und bevorzugter zwischen 0,7 und 1,3 dl/g.

[0012] Die Schmelzflußrate (MFR) der erfindungsgemäßen Copolyester liegt, wenn diese für typische Kunststoffanwendungen (z.B. Filmbblasen bzw. Folienblasen, Injektionsspritzen, Schäumen) verwendet werden, im Bereich von 0,5 bis 150 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 70 g/10 min, bevorzugter von 3,0 bis 50 g/10 min (gemessen bei 150°C/2,16 kg gemäß ASTM D1238).

[0013] Copolyester gemäß der Erfindung haben eine Dichte, gemessen mit einer Mohr-Westphal-Skala, von weniger als 1,25 g/cm³, vorzugsweise weniger als 1,15 g/cm³.

[0014] Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Copolyester gemäß der Erfindung durch einen niedrigen Gelgehalt charakterisiert sind, was sie für verschiedene Anwendungen wie zum Beispiel Filmbblasen, geeignet macht.

[0015] Typischerweise ist die Gelfraktion von solchen Copolyestern, bestimmt mit dem in den Beispielen beschriebenen Verfahren, niedriger als 5%, vorzugsweise niedriger als 2,5% und bevorzugter niedriger als 1%.

[0016] Der erfindungsgemäße Copolyester kann außer den oben genannten Basismonomeren wenigstens eine Hydroxysäure in einer Menge innerhalb des Bereichs von 0 bis 50 mol%, vorzugsweise 0 bis 30 mol%, bezogen auf die Mol der aliphatischen Dicarbonsäure, umfassen. Beispiele für zweckdienliche Hydroxysäuren sind Glycolsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxycaprinsäure, Hydroxyvaleriansäure, 7-Hydroxyheptansäure, 8-Hydroxycaprinsäure, 9-Hydroxynonansäure und Milchsäure.

[0017] Außerdem kann der erfindungsgemäße Copolyester, während tatsächlich die biologische Abbaubarkeit aufrechterhalten wird, bis zu 50 mol% – bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und möglicherweise einer anderen Säure, die in der Kette enthalten ist – einer polyfunktionellen aromatischen Verbindung wie zum Beispiel Phthalsäuren, insbesondere Terephthalsäure, Bisphenol A und Hydrochinon umfassen.

[0018] Ferner kann der Copolyester gemäß der Erfindung in Mischungen verwendet werden, die auch durch reaktive Extrusion entweder mit Copolyestern desselben Typs oder mit anderen biologisch abbaubaren Polyestern (z.B. Polymilchsäure, Poly- ϵ -caprolacton, Polyhydroxybutyrat, Polyalkylensuccinaten) oder anderen Polymeren als Polyester erhalten werden; er kann auch in Mischungen mit Polymeren natürlichen Ursprungs, z.B. Stärke, Cellulose, Chitosanalginat oder Naturkautschuke, verwendet werden. Stärken und Cellulosen können modifiziert werden und unter diesen können zum Beispiel Stärke- oder Celluloseester mit einem Substitutionsgrad innerhalb des Bereichs von 0,2 bis 2,5, hydroxypropylierte Stärken, Stärken, die mit Fettketten modifiziert sind, genannt werden. Stärke kann entweder destrukturiert in einer Gelform oder in einer Füllstoffform eingesetzt werden.

[0019] Wie oben erwähnt wurde, hat der erfindungsgemäße Copolyester im Vergleich zu den biologisch abbaubaren Polyestern des Standes der Technik das besonders vorteilhafte Merkmal, daß er wenigstens eine Unsättigung in den Kettenmonomeren enthält; dies macht ihn für ein anschließendes Upgrading oder für irgendwelche anderen Molekülmodifikationsprozesse, zum Beispiel durch reaktives Mischen oder Einführung

verschiedener funktioneller Gruppen, geeignet. Ein anderes Merkmal der erfindungsgemäßen Copolyester ist das Vorliegen von wenigstens einem trifunktionellen Molekül, das fähig ist, einen bestimmten Verzweigungsgrad zu erzeugen. Der Copolyester ist, möglicherweise vor Zugabe geeigneter Photoinitiatoren (z.B. Benzoin, Campherchinon, Weinsäure und Derivate davon), besonders geeignet, durch UV-Strahlung und Strahlung des sichtbaren Spektrums Vernetzungsprozesse durchzumachen.

[0020] Die gesättigten/ungesättigten Copolyester gemäß der Erfindung haben zum Beispiel durch geeignete Kontrolle des relevanten Molekulargewichts Viskositätswerte, die sie zur Verwendung in vielen praktischen Anwendungen geeignet machen, zum Beispiel in Filmen, spritzgegossenen Produkten, Extrusionsbeschichtung, Fasern, Schäumen bzw. Schaumstoffen, thermogeformten Produkten.

[0021] Die Copolymere gemäß der Erfindung sind insbesondere für die Produktion von:

- Filmen, entweder mono- oder bidirektionalen, und Mehrschichtfilmen mit anderen polymeren Materialien;
- Filmen zur landwirtschaftlichen Verwendung, zum Beispiel Mulchfilme;
- Beutel und Behälter zur Sammlung organischen Abfalls;
- Ein- oder Mehrschicht-Lebensmittelverpackung, zum Beispiel Behälter für Milch, Joghurt, Fleisch, Getränke;
- Beschichtungen, erhalten mit der Extrusionsbeschichtungstechnik;
- Mehrschichtlaminaten mit Schichten aus Papier, Kunststoffen, Aluminium, metallisierten Filmen;
- expandierten bzw. geschäumten oder expandierbaren oder schäumbaren Perlen für die Produktion von Gegenständen, erhalten durch Synthesisation;
- expandierten bzw. geschäumten und halbexpandierten bzw. halbgeschäumten Produkten, einschließlich expandierter bzw. geschäumter Blöcke, die aus vorgeschäumten bzw. vorexpandierten Partikeln erhalten werden;
- expandierten bzw. geschäumten und thermogeformten Folien und Behältern, die daraus erhalten werden, zur Lebensmittelverpackung;
- Behälter im allgemeinen für Obst und Gemüse;
- Verbundstoffe mit gelatinierter, destruktuierter und/oder komplexierter Stärke, natürlicher Stärke, Mehlen, anderen natürlichen, pflanzlichen oder anorganischen Füllstoffen, zur Verwendung als Füllstoff;
- Fasern, Geweben und Vliesstoffen für die Gebiete Körperpflege und Hygiene;
- ölviskosierende Mittel zur industriellen Verwendung geeignet.

[0022] Der biologisch abbaubare Copolyester gemäß der Erfindung kann nach den bekannten Verfahren für die Synthese von Polyestern hergestellt werden.

[0023] Der Polyester kann insbesondere vorteilhafterweise durch eine Polykondensationsreaktion erhalten werden, wobei ein erster Veresterungs- oder Umesterungsschritt bei Temperaturen, die zwischen 180°C und 230°C liegen, bis zur Destillation von wenigstens 85%, vorzugsweise wenigstens 90% der Nebenprodukte (Wasser oder einwertiger Alkohol) durchgeführt wird, worauf ein zweiter Deglycolierungsschritt folgt, der vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 250°C unter strengem Vakuum durchgeführt wird, d.h. bei einem Druck unter 1330,0 Pa (10 mmHg), vorzugsweise unter 667,0 Pa (5 mmHg).

[0024] Vorteilhafterweise kann das Polymerisationsverfahren des Copolyesters in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel metallorganische Zinn-Verbindungen, zum Beispiel die Derivate von Zinnsäure, Titan-Verbindungen, zum Beispiel Orthobutyltitanat, Aluminium-Verbindungen, zum Beispiel Triisopropylaluminium, Antimon- und Zink-Verbindungen.

[0025] In dem Herstellungsverfahren des Polyesters gemäß der Erfindung wird das Diol vorteilhafterweise in einer Menge, die zwischen 1 und 1,5 mol pro mol Disäure oder Ester davon liegt, in das Reaktionssystem eingeführt.

[0026] Unter den bekannten Verfahren der Polyestersynthese können auch Verfahren genannt werden, in denen das Polymer durch Fermentationssynthese oder gentechnologische Verfahren erhalten wird.

[0027] Nachfolgend werden einige Beispiele des Copolyesters gemäß der Erfindung lediglich beispielhaft und nicht-erschöpfend angeführt.

Beispiele

[0028] In den Beispielen:

- wird die Eigenviskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C in Chloroform bei einer Konzentration von 0,2 g/dl gemessen. Das Verfahren entspricht ASTM D2857-89.
- wurde die MFR bei 2,16 kg und 150°C gemäß ASTM D1238-89 gemessen;
- wird die Gelfraktion gemessen, indem eine Polyesterprobe (X1) in Chloroform gegeben wird (um so eine Lösung einer Konzentration nahe 0,02 g/cm³ herzustellen), es wird für 8 Stunden bis zum Rückfluß von Chloroform erhitzt, das Gemisch wird unter Vakuum auf einem Sieb filtriert und das Gewicht des Materials, das auf dem Filtergitter bleibt, wird gewogen (X2). Die Gelfraktion wurde als das Verhältnis des so erhaltenen Materials bezüglich des Gewichts der Probe $(X2/X1) \times 100$ bestimmt.

[0029] Die Säurezahl wurde nach dem folgenden Verfahren gemessen. Etwa 1 bis 3 g Polymer wurden in 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin unter Erhitzen bis zum Rückfluß aufgelöst. Dann wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, 5 ml Wasser und 50 ml THF wurden zugesetzt und es wurde eine Titration mit einer Standard-KOH-Lösung durchgeführt. Die Bestimmung wurde ohne Testsubstanz wiederholt (Blindprobe). Die Säurezahl wurde dann aus der folgenden Gleichung erhalten:

$$AN = T \times 56,1 \times (V_1 - V_2)/m$$

worin:

- T = Titer der Standard-KOH-Lösung
- m = Gewicht der Testsubstanz in mg
- V₁ = ml Standardlösung, die mit Testsubstanz verwendet wurden
- V₂ = ml Standardlösung, die ohne Testsubstanz verwendet wurden

Beispiel 1

- 4320 g Sebacinsäure (21,4 mol),
 - 2120 g 1,4-Butandiol (23,6 mol),
 - 1000 g Methylricinoleat (3,2 mol, > 98% Reinheit), entspricht 13 mol%, bezogen auf den Gehalt an Sebacinsäure und Methylricinoleat,
 - 18 g Glycerin (0,20 mol; 0,9 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin)
 - 10 g Monobutylzinnsäure (entspricht $4,8 \cdot 10^{-2}$ mol)
- wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung zu einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom wurde die Temperatur allmählich bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser und Methanol).

[0030] Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und an das System wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) angelegt. Die Reaktion wurde für 300 min durchgeführt, 5,4 g eines Polymers mit einer Eigenviskosität von 1,21 dl/g, einer MFR von 3,2 g/10 min, einer Dichte von 1,08 g/cm³ wurde erhalten. Die Gelfraktion war 0,3%.

[0031] Das so erhaltene Produkt wurde danach mit einer Ghioldi-Maschine zum Filmblasen (L/D = 30; Schneckendurchmesser = 40 mm; thermisches Profil: 120 – 135 – 145 × 2 – 145 × 4; 45 Upm und Durchsatz = 20 kg/h) geformt; die Zugeigenschaften (ASTM D882-88), die Reißfestigkeit (ASTM D1922-89) wurden 15 Tage nach dem Filmblasen an dem Film mit 25–30 µm gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel A

- 4320 g Sebacinsäure (21,4 mol),
 - 2120 g (1,4-Butandiol (23,6 mol),
 - 1000 g Methylricinoleat (3,2 mol, > 98% Reinheit), entsprechend 13 mol%, bezogen auf den Gehalt an Sebacinsäure und Methylricinoleat,
 - 40 g Glycerin (0,43 mol; 2 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin),
 - 10 g Monobutylzinnsäure (entspricht $4,8 \cdot 10^{-2}$ mol)
- wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung zu einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde allmählich unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom bis zu 210°C erhöht, Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser und Me-

thanol).

[0032] Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und es wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) an das System angelegt. Nach 150 min war das Produkt vernetzt.

[0033] Die Gelfraktion war 25%. Der Polyester war mit einer Filmbblasmaschine nicht verarbeitbar.

Vergleichsbeispiel B

- 4320 g Sebacinsäure (21,4 mol),
 - 2120 g 1,4-Butandiol (27,2 mol),
 - 15,7 g Glycerin (0,17 mol,; 0,8 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin),
 - 10 g Monobutylzinnsäure (entspricht $4,8 \cdot 10^{-2}$ mol)
- wurden in den Stahlreaktor von Beispiel 1 gegeben.

[0034] Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom allmählich auf bis 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (750 Wasser). Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und an das System wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) angelegt. Die Reaktion wurde für 300 min durchgeführt, es wurden 5,0 kg eines Polymers erhalten, das eine Eigenviskosität von 1,17 dl/g, eine MFR von 2,6 g/10 min, eine Dichte von 1,12 g/cm³ hat.

[0035] Das so erhaltene Produkt wurde danach mit einer Ghioldi-Maschine zum Filmbblasen (L/D = 30; Schneckendurchmesser = 40 mm; Wärmeprofil: 120 – 135 – 145 × 2 – 145 × 4; 45 Upm und Durchsatz = 20 kg/h) zu einem Film geformt; Zugeigenschaften (ASTM D882-88), Reißfestigkeit (ASTM D1922-89) wurden 15 Tage nach dem Filmbblasen bzw. Folienblasen an dem Film mit 25–30 µm gemessen. Die Resultate sind in Tabelle I angegeben.

[0036] Was das Vergleichsbeispiel B angeht, so ist der Copolyester gemäß Beispiel 1 weniger steif und hat eine verbesserte Reißfestigkeit in Querrichtung wie auch das beste Gleichgewicht (die Bruchfestigkeit in Längs- und Querrichtung sind für das Polymer von Beispiel 1 in der Tat vergleichbar).

Tabelle I

Beispiel	1	Vgl.-bsp. B
Viskosität (dl/g)	1,21	1,17
MFR	3,2	2,6
Dichte (g/cm ³)	1,08	1,12
Zugdehnungseigenschaften - in Maschinenrichtung		
Fließspannung (MPa)	10,5	27
Bruchspannung (Mpa)	23	37,5
Dehnung beim Strecken (%)	5	7,5
Reißdehnung (%)	290	325
Elastizitätsmodul (Mpa)	340	800
Bruchenergie (MJ/m ³)	49	94
Zugdehnungseigenschaften - in Querrichtung		
Fließspannung (MPa)	10	23
Bruchspannung (Mpa)	14	18,5
Dehnung beim Strecken (%)	4	3,6
Reißdehnung (%)	595	80
Elastizitätsmodul (MPa)	475	1055
Bruchenergie (MJ/m ³)	55	12
Reißfestigkeit (Elmendorf)		
Längsrichtung (N/mm)	3	3
Querrichtung (N/mm)	49	10

Vergleichsbeispiel C

- 4320 g Sebacinsäure (21,4 mol),
- 2120 g 1,4-Butandiol (27,2 mol),
- 10 g Monobutylzinnsäure (entspricht $4,8 \cdot 10^{-2}$ mol)
- wurden in den Stahlreaktor von Beispiel 1 gegeben.

[0037] Die Temperatur wurde allmählich unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an leichten Nebenprodukten destilliert war (750 ml Wasser und Methanol). Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und der Systemdruck wurde auf 80,0 Pa (0,6 mmHg) eingestellt. Die Reaktion wurde für 30 min durchgeführt, 5,0 g eines Polymers wurden erhalten; dieses hat eine Eigenviskosität von 1,27 dl/g, eine MFR = 3,0 g/10 min, eine Dichte von 1,12 g/cm³.

[0038] Das so erhaltene Produkt wurde danach mit einer Ghioldi-Maschine zum Filmblasen (L/D = 30; Schneckendurchmesser = 40 mm; Wärmeprofil: 120 – 135 – 145 × 2 – 145 × 4; 45 Upm und Durchsatz = 20 kg/h) zu einem Film geformt; an dem Film mit 25 bis 30 µm wurden die Bruchdehnung (ASTM D882-88) und die Reißfestigkeit (ASTM D1922-89) gemessen.

[0039] Das Polymer, das ohne die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs produziert worden war (Vergleichsbeispiele B und C) zeigt sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit eines Verzweigungsmittels (Glycerin) Kristallisationsphänomene, die bewirken, daß die daraus erhaltenen Filme brüchig werden, was eine Reduktion bei der Reißfestigkeit in beiden Richtungen und der Dehnung in Querrichtung beim Filmblasen mit sich

zieht. Dies wird in den Resultaten in Tabelle II klar sichtbar, welche die Werte des durchschnittlichen Zerfalls errechnet als Mittelwert für die Abnahme der mechanischen Eigenschaften in Quer- und Längsrichtung.

Tabelle II

		Beispiel 3		Vgl.-bsp. B		Vgl.-bsp. C	
		Zeit 0	Nach 6 Monaten s	Zeit 0	Nach 6 Monaten s	Zeit 0	Nach 6 Monaten s
Elmen- dorf N/MM	längs	3	3	4	2	8	2
	quer	49	57	15	8	32	13
	mittlere Ab- nahme %	+8		-48		-67	
Bruch- dehnung	längs	290	290	320	320	320	570
	quer	595	400	200	40	40	100
	mittlere Ab- nahme %	-16		-40		-39	

Beispiel 2

– 202 g Sebacinsäure (1 mol),
 – 100 g 1,4-Butandiol (1,1 mol),
 – 46,8 g Methylricinoleat (0,13 mol; Reinheit = 85 Gew.-%) (erhalten durch basenkatalysierte Umesterungsreaktion von Rizinusöl und anschließende Entfernung von Glycerin – ein Nebenprodukt der Reaktion – und überschüssigem Methanol), entspricht 13 mol%, bezogen auf den Gehalt an Sebacinsäure und Methylricinoleat,
 – 1,2 g Glycerin ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol; 1,3 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin)
 wurden in einen konischen 1,5 l-Reaktor aus Pirex-Glas gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung zu einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom allmählich bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis 88% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war. Dann wurden 0,25 g Aluminiumisopropoxid zugesetzt. Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und das System wurde unter einem Druck von 66,7 Pa (0,5 mmHg) gesetzt. Die Reaktion wurde für 360 min inganggehalten. 250 g eines Polymeren wurden erhalten, das eine Eigenviskosität von 1,2 dl/g, eine MFR von 5 g/10 min und eine Dichte von 1,08 hat. Die Gelfraktion war 0,4%.

Beispiel 3

– 5000 g Sebacinsäure (24,8 mol),
 – 2450 g 1,4-Butandiol (23,6 mol),
 – 460 g Ricinolsäure (Reinheit 84 Gew.-%) – 1,3 mol, entspricht 5 mol%, bezogen auf den Gehalt an Sebacinsäure und Ricinolsäure,
 – 12,3 g Glycerin – 0,13 mol, entspricht 0,5 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin,
 – 6,6 g Monobutylzinnsäure
 wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung mit einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom allmählich bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser).

[0040] Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und an das System wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) angelegt. Die Reaktion wurde für 210 min durchgeführt. Es wurde ein Polymer erhalten, das eine Ei-

genviskosität von 1,18 dl/g, eine MFR von 3,6 g/10 min, eine Dichte von 1,10 g/cm³, eine Säurezahl von 1,6 mg/KOH/g hatte.

[0041] Das so erhaltene Produkt wurde danach mit einer Formac-Maschine, L/D = 25 Schneckendurchmesser = 20 mm; Wärmeprofil: 60-110-120-130-135°C; 35 Upm und Durchsatz = 2,1 kg/h, filmgeblasen.

[0042] Die Wasserdampftransmissionsrate wurde an dem 27–33 µm-Film gemessen (ASTM E 9690), wobei ein Wert von

$$890 \frac{\text{g} \times 30 \text{ } \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{ h}}$$

erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel D

– 5000 g Sebacinsäure (24,8 mol),
 – 2450 g 1,4-Butandiol (23,6 mol),
 – 12,3 g Glycerin – 0,13 mol, entspricht 0,5 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin,
 – 6,6 g Monobutylzinnsäure,
 wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung mit einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter Stickstoffstrom allmählich bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser). Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und ein Druck von 200,0 Pa (1,5 mmHg) wurde an das System angelegt. Die Reaktion wurde für 240 min durchgeführt.

[0043] Es wurde ein Polymer erhalten, das eine Eigenviskosität von 1,2 dl/g, eine MFR von 3,1 g/10 min, eine Dichte von 1,12 g/cm³, eine Säurezahl von 1,5 mg KOH/g hat.

[0044] Das so erhaltene Produkt wurde danach mit einer Formac-Maschine (L/D = 25; Schneckendurchmesser = 20 mm; Wärmeprofil: 60-110-120-130-135°C; 35 Upm und Durchsatz = 2,1 kg/h) zu einem Film geblasen.

[0045] Die Wasserdampftransmissionsrate wurde an dem 27–33 µm-Film gemessen (ASTM E96-90), wobei ein Wert von

$$670 \frac{\text{g} \times 30 \text{ } \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times 24 \text{ h}}$$

erhalten wurde.

Beispiel 4

– 4000 g Sebacinsäure (19,8 mol),
 – 1960 g 1,4-Butandiol (21,8 mol),
 – 93,4 g Rizinusöl (Gehalt der Ricinoleinheit 88 Gew.-%) – entspricht 0,26 mol Ricinolsäure (entspricht 1,3 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Ricinolsäure) und 0,1 mol Glycerin (entspricht 0,5 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin),
 – 6,0 g Monobutylzinnsäure
 – wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung mit einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter einem Stickstoffstrom allmählich auf 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser).

[0046] Dann wurde die Temperatur auf 240°C erhöht und an das System wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) angelegt. Die Reaktion wurde für 120 min fortgesetzt. Es wurde Polymer erhalten, das eine Eigenviskosität von 1,25 dl/g, eine MFR = 1,6 g/10 min, eine Dichte von 1,12 g/cm³ hat.

Beispiel 5

– 4000 g Sebacinsäure (24,8 mol),
 – 1960 g 1,4-Butandiol (23,6 mol),
 – 809 g Methylricinoleat (Reinheit 88%) – 2,3 mol, entspricht 10 mol%, bezogen auf den Gehalt an Sebacinsäure und Methylricinoleat,
 – 10,1 g Glycerin – 0,11 mol, entspricht 0,5%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und Glycerin,
 – 6,0 g Monobutylzinnsäure
 wurden in einen 25 l-Stahlreaktor gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffstromeinlaß, einem Kühler und einer Verbindung mit einer Vakuumpumpe ausgestattet war. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren und unter einem Stickstoffstrom allmählich bis zu 210°C erhöht. Die Reaktion wurde durchgeführt, bis 85% der theoretischen Menge an flüchtigen Nebenprodukten destilliert war (Wasser und Methanol).

[0047] Die Temperatur wurde dann auf 240°C erhöht und es wurde ein Druck von 80,0 Pa (0,6 mmHg) an das System angelegt. Die Reaktion wurde für 150 min durchgeführt. Es wurde ein Polymer erhalten, das eine Eigenviskosität von 1,17 dl/g, eine MFR von 4,9 g/10 min, eine Dichte von 1,09 g/cm³ hat.

[0048] Die in den Beispielen 3 bis 5 und dem Vergleichsbeispiel D erhaltenen Produkte wurden danach mit einer Formac-Maschine (L/D = 25; Schneckendurchmesser = 20 mm; Wärmeprofil: 60-110-120-130-135°C; 35 Upm und Durchsatz = 2,1 kg/h) zu einem Film geblasen.

[0049] Trübung und Lichtdurchlässigkeit an der Auslaßöffnung (Ts) (ASTM D1003) wurden an dem 27–33 µm-Film 15 Tage nach dem Filmblasen gemessen. Die Resultate sind in Tabelle III und in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zusammengefaßt.

[0050] Produkte, die 0,5 bis 6% Ricinoleateinheiten enthalten, zeigen bessere optische Eigenschaften als ein Produkt, das ohne Ricinoleat-Einheiten oder mit Mengen an Ricinoleat-Einheiten, die den Oberbereich übersteigen, erhalten wird.

Tabelle III

	Vgl.-bsp. D	Bsp. 4	Bsp. 3	Bsp. 5
Ricinoleat %	0	1,3 %	5 %	10 %
Dicke µm	29	27	27	33
Trübung %	22	12	10	34
Ts %	68	78	78	62

Patentansprüche

1. Thermoplastischer, biologisch abbaubarer, aliphatischer Copolyester des gesättigten-ungesättigten Typs, der von den folgenden Monomeren abgeleitete Einheiten umfaßt:

- einer aliphatischen Dicarbonsäure oder Estern davon mit 2–20 C-Atomen;
- einem Diol, entweder aliphatisch oder cycloaliphatisch, mit 2–20 C-Atomen;
- einer ungesättigten Säure natürlichen Ursprungs oder Estern davon,
- einem Verzweigungsmittel, das aus Molekülen mit wenigstens drei funktionellen Gruppen ausgewählt ist, wobei das Verzweigungsmittel in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 1,5 mol%, bezogen auf die Summe der Mole des Verzweigungsmittels und der Mole der aliphatischen Dicarbonsäure oder Ester vorliegt.

2. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs in einer Menge von bis zu 40 mol%, bezogen auf die Summe der Mol an ungesättigter Säure und der Mol der aliphatischen Dicarbonsäure oder Ester davon, vorliegt.

3. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs in einer Menge von bis zu 15 mol%, bezogen auf die Summe der Mol der ungesättigten Säure und der Mol der aliphatischen Dicarbonsäure oder Ester davon, vorliegt.

4. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs in einer Menge von 0,5 bis 6 mol%, bezogen auf die Summe der Mol der ungesättigten Säure und der Mol der aliphatischen Dicarbonsäure oder Ester davon, vorliegt.

5. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Eigenviskosität innerhalb des Bereichs von 0,3 bis 1,5 dl/g.

6. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch eine Schmelzflußrate im Bereich von 0,5 bis 150 g/10 min.

7. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Dichte von niedriger als 1,25 g/cm³.

8. Biologisch abbaubare Copolyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Gelfraktion von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2,5%, bevorzugter weniger als 1%.

9. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und Brassylsäure ausgewählt ist.

10. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische oder cycloaliphatische Diol aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dianhydrosorbit, Dianhydromannit, Dianhydroditol, Cyclohexandiol, Cyclohexanmethandiol ausgewählt ist.

11. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs eine monoungesättigte Hydroxysäure oder eine mono- oder polyungesättigte Monocarbonsäure ist.

12. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigte Säure natürlichen Ursprungs aus der Gruppe bestehend aus Ricinolsäure, Lesquerolsäure, Ölsäure, Eruca-säure, Linolsäure, Linolensäure ausgewählt ist.

13. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure eine gesättigte Säure mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen ist.

14. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er außerdem wenigstens eine Hydroxysäure in einer Menge bis zu 30 mol%, bezogen auf die Mol der aliphatischen Dicarbonsäure oder Ester davon, umfaßt.

15. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxysäure aus der Gruppe bestehend aus Glycolsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxycaprinsäure, Hydroxyvaleriansäure, 7-Hydroxyeptansäure, 8-Hydroxycaprinsäure, 9-Hydroxynonansäure, Milchsäure ausgewählt ist.

16. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 50 mol%, bezogen auf den Gehalt an Dicarbonsäure und einer beliebigen anderen Säure, die in der Kette vorhanden ist, einer polyfunktionellen aromatischen Verbindung, umfaßt.

17. Biologisch abbaubarer Copolyester nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionelle aromatische Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäuren, insbesondere Terephthalsäure, Bisphenol A, Hydrochinon ausgewählt ist.

18. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verzweigungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, Pentaerythritol, Trimethylolpropan, Zitronensäure, Densipolsäure, Auripolsäure, epoxidiertem Sojabohnenöl und Rizinusöl ausgewählt ist.

19. Biologisch abbaubare Copolyestermischung, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Copolyester nach

Anspruch 1 mit Copolyestern desselben Typs, anderen biologisch abbaubaren Polyestern, anderen Polymeren als Polyestern, Polymeren natürlichen Ursprungs umfaßt.

20. Biologisch abbaubare Copolyestermischung nach Anspruch 19, wobei das Polymer natürlichen Ursprungs aus der Gruppe bestehend aus Stärke, Cellulose, Chitosan, Alginaten oder natürlichen Kautschuken ausgewählt ist.

21. Biologisch abbaubare Copolyestermischung nach Anspruch 20, wobei Stärken und Cellulosen modifiziert sind oder Stärke in destruktuierter, gelatinierter Form oder Füllstoffform ist.

22. Biologisch abbaubarer Copolyester nach einem der Ansprüche 1 bis 17 der durch reaktives Mischen upgraded ist, durch die Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen modifiziert ist oder Vernetzungsprozessen mittels UV-Strahlung und Strahlung aus dem sichtbaren Spektrum unterworfen wurde.

23. Verfahren zur Herstellung eines biologisch abbaubaren Copolyesters des gesättigten-ungesättigten Typs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen ersten Veresterungs- oder Umesterungsschritt und einen zweiten Vakuum-Deglycolisierungsschritt in Gegenwart eines Katalysators umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei der Katalysator eine metallorganische Verbindung ist.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei der Veresterungs- oder Umesterungsschritt bei Umgebungsdruck und bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 230°C bis zur Destillation von wenigstens 85% der Nebenprodukte durchgeführt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei der Deglycolierungsschritt in einem dynamischen Vakuum und bei Temperaturen innerhalb des Bereichs von 220 bis 250°C durchgeführt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei die verwendete Menge an Diol innerhalb des Bereichs von 1 bis 1,5 mol pro Mol Dicarbonsäure oder Ester davon liegt.

28. Verwendung eines biologisch abbaubaren Copolyesters oder einer biologisch abbaubaren Copolyestermischung nach den Ansprüchen 1 bis 22 für die Herstellung von:

- Filmen, entweder mono- oder bidirektionalen, und Mehrschichtfilmen mit anderen polymeren Materialien;
- Filmen zur landwirtschaftlichen Verwendung, zum Beispiel Mulchfilmen;
- Beuteln und Behältern zur Sammlung organischer Abfälle;
- Ein- oder Mehrschicht-Lebensmittelverpackung, zum Beispiel Behälter für Milch, Joghurt, Fleisch, Getränke;
- Beschichtungen, erhalten mit der Extrusionsbeschichtungstechnik;
- Mehrschichtlaminaten mit Schichten aus Papier, Kunststoffen, Aluminium, metallisierten Filmen;
- expandierten oder geschäumten oder expandierbaren oder schäumbaren Perlen zur Herstellung von Gegenständen, erhalten durch Synthesisation;
- von expandierten bzw. geschäumten und halbexpandierten bzw. halbgeschäumten Produkten, einschließlich geschäumter bzw. expandierter Blöcke, die aus vorexpanierten bzw. vorgeschäumten Partikeln erhalten wurden;
- expandierten bzw. geschäumten und thermogeformten Folien und Behältern, die daraus erhalten wurden, zur Lebensmittelverpackung;
- Behältern im allgemeinen für Früchte und Gemüse;
- Verbundstoffen mit gelatinierter, destruktuierter und/oder komplexierter Stärke, natürlicher Stärke, Mehlen, anderen natürlichen, pflanzlichen oder anorganischen Füllstoffen zur Verwendung als Füllstoff;
- Fasern, Geweben und Vliesstoffen für die Gebiete Körperpflege und Hygiene;
- ölviskosierende Mittel zur industriellen Verwendung.

29. Geformte Gegenstände, die aus dem biologisch abbaubaren Copolyester oder der biologisch abbaubaren Copolyestermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 erhältlich sind.

30. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände aus Filmen, entweder mono- oder bidirektionalen, Mehrschichtfilmen mit anderen polymeren Materialien, Mulchfilmen, ausgewählt sind.

31. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände aus Beuteln und Behältern zur Sammlung organischen Abfalls ausgewählt sind.

32. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände Ein- oder Mehrschicht-Lebensmittelbehälter sind, die aus Milchbehältern, Joghurtbehältern, Fleischbehältern, Getränkebehältern, Obstbehältern, Gemüsebehältern ausgewählt sind.

33. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände Beschichtungen sind, die durch Extrusionsbeschichtungstechnik erhalten werden.

34. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände Mehrschichtlamine sind, die eine Schicht aus einem Material umfassen, das aus Papier, Kunststoffen, Aluminium, metallisierten Filmen ausgewählt ist.

35. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände aus expandierten bzw. geschäumten Produkten, halbexpandierten bzw. halbgeschäumten Produkten, expandierten Blöcken bzw. geschäumten Blöcken aus vorexpanierten bzw. vorgeschäumten Partikeln, expandierten bzw. geschäumten Folien, thermogeformten Folien und Behältern zur Lebensmittelverpackung, die daraus erhalten wurden, ausgewählt sind.

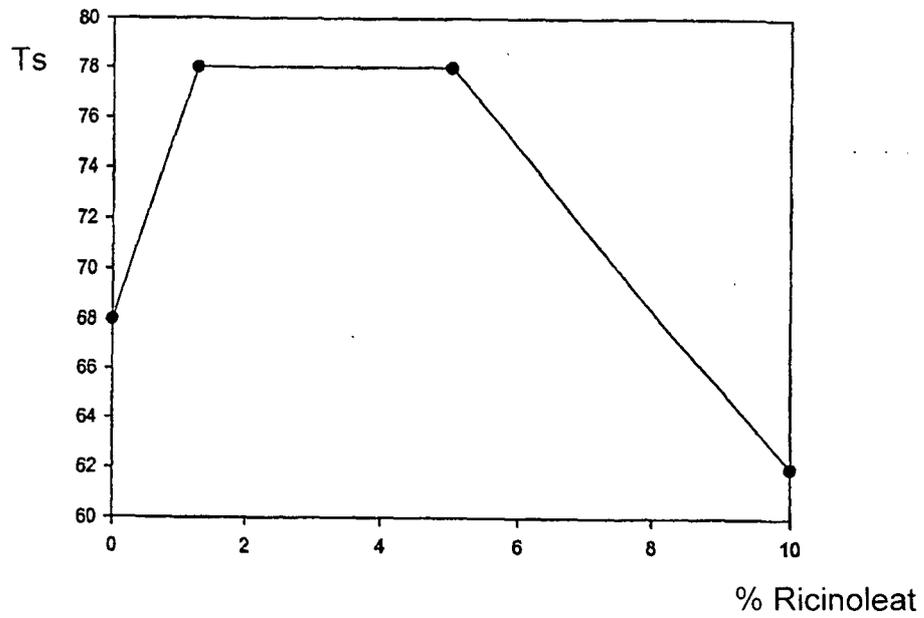
36. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände aus Verbundstoffen mit gelatinierter, destrukturierter und/oder komplexierter Stärke, natürlicher Stärke, Mehlen, pflanzlichen oder anorganischen Füllstoffen ausgewählt sind.

37. Geformte Gegenstände nach Anspruch 29, wobei die Gegenstände aus Fasern, Geweben und Vliesgeweben für das Körperpflege- und Hygienegebiet ausgewählt sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

