

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Februar 2012 (02.02.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/013506 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/08* (2006.01)    *C08G 18/73* (2006.01)  
*C08G 18/10* (2006.01)    *C08G 18/76* (2006.01)  
*C08G 18/42* (2006.01)    *C09J 175/06* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01)    *C08K 5/3477* (2006.01)  
*C08G 18/66* (2006.01)    *B32B 7/12* (2006.01)  
*C08G 18/72* (2006.01)

(DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Tannhäuser-  
ring 83-85, 68199 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/062016

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juli 2011 (14.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10171237.0    29. Juli 2010 (29.07.2010)    EP

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

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigsha-  
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,  
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEYERS, Cornelis  
Petrus [ZA/ZA]; Freeworld Coatings Research Centre,  
7600 Stellenbosch (ZA). DIEHL, Heiko [DE/DE]; Theo-  
dor-Storm Strasse 4, 68259 Mannheim (DE). DAHMEN,  
Stefan [DE/DE]; Herzogstraße 1, 67251 Freinsheim  
(DE). KRIEGISCH, Volker [DE/DE]; Mainblick 28,  
97453 Schonungen (DE). LICHT, Ulrike [DE/DE];  
Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE). MEYER,  
Axel [DE/DE]; Vangerowstrasse 2/4, 69115 Heidelberg

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2012/013506 A1

(54) Title: BIOLOGICALLY DISINTEGRATABLE COMPOSITE FILMS

(54) Bezeichnung : BIOLOGISCH DESINTEGRIERBARE VERBUNDFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of an aqueous polyurethane dispersion adhesive for producing biologically disinte-  
gratable composite films, wherein at least two substrates are glued to each other using the polyurethane dispersion adhesive, whe-  
rein at least one of the substrates is a biologically disintegratable polymer film. The polyurethane is made up to at least 60 wt % of  
diisocyanates, polyesterdiols, and at least one bifunctional carboxylic acid selected from dihydroxycarboxylic acid and diamino-  
carboxylic acid.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung eines wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs zur Herstellung  
von biologisch desintegrierbaren Verbundfolien, wobei mindestens zwei Substrate unter Verwendung des Polyurethandispersions-  
klebstoffs miteinander verklebt werden, wobei mindestens eines der Substrate eine biologisch desintegrierbare Polymerfolie ist.  
Das Polyurethan ist zu mindestens 60 Gew.-% aufgebaut aus Diisocyanaten, Polyesterdiolen und mindestens einer bifunktionellen  
Carbonsäure, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren.

## Biologisch desintegrierbare Verbundfolien

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs zur Herstellung von biologisch desintegrierbaren Verbundfolien. Die Erfindung betrifft auch ein Ver-  
5 fahren zur Herstellung der Verbundfolien sowie die nach dem Verfahren hergestellten Verbundfolien.

Flexible Verpackungen bestehen häufig aus Verbundfolien, welche mit einem geeigneten Klebstoff miteinander verklebt sind, wobei mindestens eine der miteinander verbundenen Folien  
10 eine Polymerfolie ist. Es besteht ein großer Bedarf an abbaubaren Verbundfolienverpackungen, wobei als abbaubare Materialien auch sich unter biologischen Bedingungen zerfallende, d.h. desintegrierende oder kompostierbare Materialien verstanden werden.

Die große Herausforderung liegt darin, Materialien zur Verfügung zu stellen, die über die notwendige Funktionalität und Stabilität verfügen, aber unter Stimulierung einer biologisch aktiven Umgebung möglichst schnell und möglichst weitgehend zerfallen oder abgebaut werden. Auslöser des Abbaus kann ein mikrobiologischer, hydrolytischer oder oxidativer Abbau an einer  
15 speziellen Stelle in der Hauptkette eines Polymers sein. Alle Abbauprodukte sollten möglichst sicher, untoxisch und nicht in der Natur akkumulierbar sein, d. h. einem vollständigen mikrobiellen Endabbau unterliegen. Einen Einfluss auf die biologische Desintegrierbarkeit hat auch der für die Verklebung der Folien verwendete Klebstoff. Der Klebstoff soll einerseits eine stabile Verklebung gewährleisten andererseits aber auch die Abbaubarkeit, d.h. die Desintegration des Folienverbundes befördern. Es ist äußerst schwierig, diese im Grunde gegensätzlichen Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen und zu optimieren.  
20

Aus der WO 96/35733 sind abbaubare und kompostierbare Formkörper einschließlich Flächengebilden bekannt. Zu deren Herstellung werden wässrige Dispersionen von Harnstoffgruppen aufweisenden Polyurethanen verwendet. Die Polyurethane sind aufgebaut aus einer Diisocyanatkomponente, einer Diolkomponente, einer Diaminkomponente in Form von Diaminosulfonaten und gegebenenfalls hydrophilen Polyetheralkoholen.  
25  
30

Die biologische Desintegrierbarkeit ist noch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Die Aufgabe bestand darin, weitere Materialien für abbaubare bzw. desintegrierbare Verbundfolien, insbesondere für flexible Verpackungen zur Verfügung zu stellen, die möglichst einfach herstellbar  
35 sind mit möglichst guten Klebeeigenschaften und gleichzeitig auch möglichst guter biologischer Desintegrierbarkeit.

Es wurde gefunden, dass die Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung der nachstehend beschriebenen Polyurethanklebstoffdispersionen. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs zur Herstellung von biologisch desintegrierbaren Verbundfolien wobei mindestens ein erstes Substrat unter Verwendung des Polyurethandispersionsklebstoffs mit mindestens einem zweiten Substrat verklebt wird, wobei mindestens eines der Substrate eine biologisch desintegrierbare Polymerfolie ist und wobei das Polyurethan zu mindestens 60 Gew.-% aufgebaut ist aus  
40

- (a) Diisocyanaten,
- (b) Polyesterdiolen und
- (c) mindestens einer bifunktionellen Carbonsäure, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren.

5

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, wobei ein wässriger Polyurethandispersionsklebstoff auf Basis der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane zur Verfügung gestellt wird und mindestens zwei Substrate unter Verwendung des wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs miteinander verklebt werden, wobei mindestens eines der Substrate eine biologisch desintegrierbare Polymerfolie ist. Gegenstand der Erfindung sind auch Verbundfolien, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

10

Biologische Desintegrierbarkeit im Sinne dieser Anmeldung ist beispielsweise dann gegeben, wenn nach einer aeroben Kompostierung von höchstens 12 Wochen Dauer in einer > 2mm-Siebfraktion maximal 10% des ursprünglichen Trockengewichts des Prüfmaterials gefunden werden, gemessen gemäß der Norm EN 13432 (2000)).

15

Der erfindungsgemäß zu verwendende Klebstoff besteht im Wesentlichen aus mindestens einem in Wasser dispergiertem Polyurethan als polymeres Bindemittel und optional Zusatzstoffen wie Füllstoffen, Verdicker, Entschäumer etc. Das polymere Bindemittel liegt vorzugsweise als Dispersion in Wasser oder auch in einem Gemisch aus Wasser und wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln mit Siedepunkten von vorzugsweise unter 150°C (1 bar) vor. Besonders bevorzugt ist Wasser als einziges Lösungsmittel. Bei Gewichtsangaben zur Zusammensetzung des Klebstoffs wird das Wasser oder sonstige Lösemittel nicht mitberechnet.

20

Vorzugsweise ist der Polyurethandispersionsklebstoff biologisch abbaubar. Biologische Desintegrierbarkeit im Sinne dieser Anmeldung ist beispielsweise dann gegeben, wenn das Verhältnis von in Form von CO<sub>2</sub> freigesetztem, gasförmigen Kohlenstoff zu dem Gesamtkohlenstoffgehalt des eingesetzten Materials nach 20 Tagen mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 60 oder mindestens 80% beträgt, gemessen gemäß der Norm ISO 14855 (2005).

25

Die Polyurethane bestehen vorzugsweise überwiegend aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten einerseits und als Reaktionspartner, Polyesterdiole sowie bifunktionellen Carbonsäuren andererseits. Vorzugsweise ist das Polyurethan zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus Diisocyanaten, Polyesterdiolen und bifunktionellen Carbonsäuren aufgebaut.

30

Das Polyurethan kann amorph oder teilkristallin sein. Wenn das Polyurethan teilkristallin ist, so ist der Schmelzpunkt vorzugsweise kleiner 80 °C. Bevorzugt enthält das Polyurethan dazu Polyesterdiole in einer Menge von mehr als 10 Gew.-%, mehr als 50 Gew.% oder mindestens 80 Gew.%, bezogen auf das Polyurethan.

35

40

Insgesamt ist das Polyurethan vorzugsweise aufgebaut aus:

- a) Diisocyanaten,
- b) Diolen, von denen
  - b<sub>1</sub>) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), Polyesterdiole sind und ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
  - b<sub>2</sub>) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- c) mindestens einer bifunktionellen Carbonsäure, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren,
- d) optional weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
- e) optional von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen, einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate  $X(\text{NCO})_2$ , wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich. Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt. Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretdiongruppen tragen.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diole (b) vornehmlich höhermolekulare Diole (b<sub>1</sub>) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molgewicht  $M_n$ .  $M_n$  ergibt sich durch Bestimmung der Anzahl der Endgruppen (OH-Zahl). Bei den Diolen (b<sub>1</sub>)

kann es sich um Polyesterpolyole handeln, die z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , wobei  $y$  eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , wobei  $x$  eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Optional kommen auch Polycarbonatdiole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkoholen erhalten werden können, in Betracht.

Es können auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis alleine oder in Kombination mit den oben genannten Polyesterdiolen verwendet werden, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei  $z$  eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des epsilon-Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalen-

ten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können optional auch Polyetherdiole mitverwendet werden.

5 Polyetherdiole sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan  
10 oder Anilin erhältlich. Polyetherdiole sind z.B. Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500 g/mol. Vorzugsweise werden aber keine Polyetherdiole als Aufbaukomponente für die Polyurethane eingesetzt.

15 Optional können auch Polyhydroxyolefine mitverwendet werden, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B.  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolybutadien,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolymethacrylester oder  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyacrylester. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

20 Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 95 mol-% oder bei 100 mol-% der Diole  $b_1$ ) um Polyesterdiole. Besonders bevorzugt werden als Diole  $b_1$ ) ausschließlich Polyesterdiole verwendet.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen ( $b_1$ ) noch niedermolekulare Diole ( $b_2$ ) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden. Als Monomere ( $b_2$ ) werden  
25 vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer geradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden. Als Diole  $b_2$ ) kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-  
30 cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, He-  
35 xan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

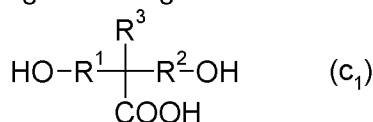
Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole ( $b_1$ ), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% oder 60 bis 100 mol% und der Anteil der Monomere ( $b_2$ ), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%, oder 0 bis 40 mol%.

40 Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen und zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit enthalten die Polyurethane mindestens eine bifunktionelle Carbonsäu-

re, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren. Optional können zusätzlich weitere, die Dispergierbarkeit fördernde hydrophile Aufbaukomponenten verwendet werden, die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen lässt, tragen. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a) bis (f) wird im allgemeinen so bemessen, dass die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (f), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt. Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln. Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglykoether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (f). Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind z.B. Polyethylenoxid-diole mit mindestens 20 Gew.-% Ethylenoxid, Polyethylenoxidmonoole sowie die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die einen endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US-A 3 905 929 und US-A 3 920 598 angegeben.

Als bifunktionelle Carbonsäure kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren in Betracht, die mindestens zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (c<sub>1</sub>)



in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkandyl-(Einheit) und R<sup>3</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-(Einheit) steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 3 911 827 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b<sub>2</sub>) sowie die Diole (b<sub>1</sub>) geeignet.

Als Monomere (c) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Diaminocarbonsäuren oder die in der DE-A 2034479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren in Betracht. Solche Verbindungen gehorchen  
5 beispielsweise der Formel (c<sub>2</sub>)



in der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen und X für COOH stehen. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (c<sub>2</sub>) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.  
10

Neben den bifunktionellen Carbonsäuren können optional noch weitere Monomere mit hydrophilen Gruppen verwendet werden, z.B. entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure oder Diaminosulfonsäuren.  
15 Vorzugsweise werden jedoch keine bifunktionellen Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren verwendet.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische  
20 Gruppen wie Ammoniumgruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen. Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z.B. Carbonsäuregruppen oder tertiäre Aminogruppen. (Potentiell) ionische Monomere sind z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der  
25 technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S.311-313 und beispielsweise in der DE-A 1 495 745 ausführlich beschrieben.

Als (potentiell) kationische Monomere (c) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-  
30 Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise  
35 zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z.B. Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im Allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf. Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Um-  
40 setzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z.B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze überführt.



5 Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

10 Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im Allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im Allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-phenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen. Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker. Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxylgruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

20 Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, dass man Prepolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt. Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

35 Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Prepolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersi-

40

onswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so dass hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

5 Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin (IPDA) und Diethylentriamin (DETA).

10 Die Polyurethane enthalten bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 4 bis 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (d) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (d). Für den gleichen Zweck können auch als Monomere (d) höher als zweiwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethyldiisocyanats.

15 Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im Allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

25 Klebstoffe mit einem besonders guten Eigenschaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Monomere (a) im Wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Diese Monomerkombination wird in hervorragender Weise ergänzt als Komponente (c) durch Dihydroxy- oder Diaminomono-carbonsäure-Alkali-Salze; wobei das Na-Salz am besten geeignet ist.

30 Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie des arithmetischen Mittels der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann. Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

35 A der Molmenge an Isocyanatgruppen und  
B der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können,  
0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

40

Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

5 Die Polyaddition der Aufbaukomponenten zur Herstellung des Polyurethans erfolgt vorzugsweise bei Reaktionstemperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck. Die Herstellung von Polyurethanen, bzw. von wässrigen Polyurethandispersionen ist dem Fachmann bekannt. Die Polyurethane liegen vorzugsweise als wässrige Dispersion vor und werden in dieser Form verwendet. Der pH-Wert der Polymerdispersion wird vorzugsweise auf pH größer 5, insbesondere auf einen pH-Wert zwischen 5,5 und 10 8,5 eingestellt.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Klebstoff enthält Carboxylatgruppen und vorzugsweise weitere reaktive Gruppen, die untereinander oder mit externen Vernetzungsmitteln eine Vernetzungsreaktion eingehen können. Diese reaktiven Gruppen liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Mol, besonders bevorzugt von 0,0005 bis 0,5 Mol/100 g Klebstoff vor. Carboxylgruppen werden auch durch Verseifungsreaktionen gebildet, so dass auch ohne einen anfänglichen Gehalt an Carboxylgruppen im Polyurethan eine Vernetzung eintreten kann.

20 In einer Ausführungsform der Erfindung enthält der Polyurethandispersionsklebstoff mindestens einen externen Vernetzer. Geeignete Vernetzungsmittel sind z.B. Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, z.B. aus Diisocyanaten gebildete Isocyanurate, Verbindungen mit mindestens einer Carbodiimidgruppe, chemisch blockierte Isocyanate, verkapselte Isocyanate, verkapselte Uretidione, Biurete oder Allophanate. Geeignet sind auch Aziridine, Oxazoline und 25 Epoxide. Der externe Vernetzer wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion, eingesetzt. Ein externer Vernetzer ist eine Verbindung, welche vor der Vernetzungsreaktion nicht an das Polyurethan gebunden ist sondern in der Polyurethandispersion gelöst oder dispergiert ist. In Betracht kommen aber auch Vernetzer, die an das Polyurethan gebunden sind (interne Vernetzer).

30 Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen werden erfindungsgemäß in wässrigen Klebstoffzubereitungen für die Herstellung von Laminaten, d. h. in wässrigen Kaschierklebstoffzubereitungen zum Verkleben von großflächigen Substraten; insbesondere für die Herstellung von Verbundfolien verwendet.

35 Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, bei dem man eine wässrige Klebstoffzubereitung einsetzt, die wenigstens eine erfindungsgemäße Polymerdispersion umfasst. Hierbei können die wässrigen Polymerdispersionen als solche oder nach Konfektionierung mit üblichen Hilfsstoffen eingesetzt werden. Übliche Hilfsstoffe sind beispielsweise Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutzstabilisatoren, Biozide, 40 Entschäumer usw. Die erfindungsgemäßen Klebstoffzubereitungen benötigen nicht den Zusatz von weichmachenden Harzen (Tackifiern) oder anderen Weichmachern. Bei dem Verfahren zur

Herstellung von Verbundfolien werden mindestens zwei Substrate unter Verwendung der wässrigen Polymerdispersion miteinander verklebt. Die Substrate sind großflächige, flexible Komponenten, von denen mindestens eine, vorzugsweise zwei Polymerfolien sind.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien wird die erfindungsgemäße Polymerdispersion oder eine entsprechend konfektionierte Zubereitung auf die zu verklebenden Substrate vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 1 bis 7 g/m<sup>2</sup> z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen. Es können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, z.B. Walzenstreichen, Gegenlaufwalzenstreichen, 10 Gravurwalzenstreichen, Gegenlaufgravurwalzenstreichen, Bürstenstreichen, Stabstreichen, Sprühbeschichten, Luftbürstenbeschichtung, Meniskusbeschichtung, Vorhangbeschichtung oder Tauchbeschichtung. Nach kurzer Zeit zur Ablüftung des Dispersionswassers (vorzugsweise nach 1 bis 60 Sekunden) kann das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z.B. 20 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C und 15 der Druck z. B. 100 bis 3000 kN/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 300 bis 2000 kN/m<sup>2</sup> betragen kann.

In einer Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Polymerdispersion als Einkomponentenmittel angewendet, d.h. ohne zusätzliche Vernetzungsmittel, insbesondere ohne Isocyanatvernetzer. Jedoch kann die erfindungsgemäße Polymerdispersion auch als zweikomponentiger 20 Klebstoff verwendet werden, bei dem eine Vernetzungskomponente, wie z.B. ein wasseremulgierbares Isocyanat, zugesetzt wird. Wenigstens eines der Substrate kann auf der mit dem Klebstoff beschichteten Seite bedruckt oder metallisiert sein. Wenigstens eines der Substrate, vorzugsweise beide Substrate, sind biologisch desintegrierbar.

- 25 Es kann von Vorteil sein, das biologisch desintegrierbare Polymer (das erste Substrat) durch Extrusionsbeschichtung auf das zweite Substrat aufzubringen. Die zuvor erwähnte wässrige Kaschierklebstoffzubereitung (Polymerdispersion) wird als Zwischenschicht aufgebracht. Der Vorteil in der Verwendung der Kaschierklebstoffzubereitung bei der Extrusionsbeschichtung liegt darin begründet, dass die Extrusionstemperatur gesenkt werden kann. Die schonende 30 Fahrweise spart Energie und beugt einer eventuellen Zersetzung des biologisch desintegrierbaren Polymers vor.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Merkmal "biologisch desintegrierbar oder abbaubar" für einen Stoff oder ein Stoffgemisch dann erfüllt, wenn dieser Stoff oder das Stoffgemisch 35 entsprechend DIN EN 13432 einen prozentualen Grad des biologischen Abbaus von mindestens 90% aufweist.

Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, dass die Polyester(mischungen) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der Abbau kann enzymatisch, 40 hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit

lässt sich beispielsweise dadurch quantifizieren, dass Polyester mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN EN 13432 CO<sub>2</sub>-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (nach Abzug der CO<sub>2</sub>-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO<sub>2</sub>-Freisetzung der Probe (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polyester(mischungen) zeigen in der Regel schon nach wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen wie Pilzbewuchs, Riss- und Lochbildung.

Andere Methoden zur Bestimmung der Bioabbaubarkeit werden beispielsweise in ASTM D 5338 und ASTM D 6400-4 beschrieben.

Als Substrate eignen sich z. B. Folien aus Lignin, Stärke, Cellulosematerialien, Polymilchsäure (PLA), Polymilchsäure-Stereokomplexen (PLLA-PDLA), Polyglykolsäure (PGA), aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Polyhydroxyalkanoaten, Zellophan, Polypropylencarbonat (PPC) und Mischungen der genannten Materialien. Aliphatische Polyester sind z.B. Polybutylensuccinat (PBS), Polybutylensuccinat-co-butylen adipat (PBSA), Polybutylensuccinat-co-butylensebacat (PBSSe), Polycaprolacton (PCL) und Polypentadecanolid. Aliphatisch-aromatische Copolyester sind z.B. Polybutylenadipat-co-butylenterephthalat (PBAT), Polybutylensebacat-co-butylenterephthalat (PBSeT), Polybutylenazelat-co-Butylenterephthalat (PBAzeT), Polybutylenbrassyilat-co-butylenterephthalat (PBBrasT). Besonders geeignet sind z.B. Ecoflex®-Folien, z.B. Ecoflex® F oder Ecoflex® FS. Polyhydroxyalkanoate sind z.B. Poly-3-hydroxybutylat (PHB), Poly-3-hydroxybutylat-co-3-hydroxyvalelat (P(3HB)-co-P(3HV)), Poly-3-hydroxybutylat-co-4-hydroxybutylat (P(3HB)-co-P(4HB)), Poly-3-hydroxybutylat-co-3-hydroxyhexanoat (P(3HB)-co-P(3HH)). Geeignete Mischungen sind insbesondere Mischungen von aliphatisch-aromatischen Copolyestern mit PLA (z.B. Ecovio®-Folien) oder Mischungen von aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern oder Polyvinylalkohol mit Stärke (z.B. Mater-Bi®-Folien).

Die Folien können auch mit Metall, z. B. Aluminium, beschichtete (bedampfte) Polymerfolien (kurz: metallisierte Folien) sein. Die genannten Folien können beispielsweise auch mit Druckfarben bedruckt sein. Vorzugsweise ist das Material des ersten Substrats ausgewählt aus Lignin, Stärke, Cellulosematerialien, Polymilchsäure, Polyglykolsäure, aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Polyhydroxyalkanoaten, Polypropylencarbonat und Mischungen der genannten Materialien und das Material des zweiten Substrats ausgewählt aus Papier, Lignin, Stärke, Cellulosematerialien, Polymilchsäure, Polyglykolsäure, aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Polyhydroxyalkanoaten, Polypropylencarbonat und Mischungen der genannten Materialien.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist die erste Folie und/oder die zweite Folie auf der jeweiligen Seite, welche mit der erfindungsgemäßen Polymerdispersion beschichtet wird, be-

druckt oder metallisiert. Die Dicke der Substratfilme kann beispielsweise von 5 bis 100 µm, vorzugsweise von 5 bis 40 µm betragen.

5 Insbesondere bevorzugt sind Verbundfolien, wobei das Material des ersten Substrats Papier und das Material des zweiten Substrats Polymilchsäure oder eine Mischung enthaltend Polymilchsäure und einen aliphatisch-aromatischen Copolyester sind.

10 Diese Verbundfolien lassen sich wie zuvor erwähnt durch Laminier- oder Extrusionsverfahren herstellen. Ein vorteilhaftes Extrusionsverfahren zur Papierbeschichtung und hierfür bevorzugte biologisch desintegrierbare Polymere werden in der WO 2010/034712 beschrieben, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird. Ergänzt wird die Extrusionsbeschichtung nach WO 2010/034712 um die erfindungsgemäße Kaschierkleber-Schicht zwischen erstem und zweitem Substrat.

15 Dispersionsbeschichtungen erfordern keine Aufheizung vor der Applikation. Die Auftragstechnologie ist vergleichbar mit der der Schmelzekleber, wenn es um flächige Beschichtungen geht. Die Bahngeschwindigkeiten sind mit bis zu 3000 m/min. am höchsten. Damit sind Dispersionsbeschichtungen auch online auf Papiermaschinen möglich.

20 Bei dünnen Schichten kommt auch der Auftrag des biologisch desintegrierbaren Polymers als Hotmelt, gewissermaßen als Spezialfall der Extrusionsbeschichtung oder der Dispersionsauftrag in Betracht. Dieses Verfahren ist beschrieben in Ullmann, TSE Troller Coating. Der Schmelzkleber (Hotmelt) wird aus einem auf ca. 150 bis 200°C vorgewärmten Vorratsbehälter in die Düse gepumpt, über die der Oberflächenauftrag erfolgt.

25 Die Extrusionsbeschichtung wurde entwickelt, um dünne Polymerschichten auf flexible Substrate wie Papier, Karton, oder Mehrschichtfolien mit Metallschicht mit hohen Bahngeschwindigkeiten von 100 – 600 m/min. aufzubringen. Die biologisch desintegrierbaren Polymere können auf existierenden Extrusionsbeschichtungsanlagen für Polyethylen verarbeitet werden ( J. Nentwig: Kunststofffolien, Hanser Verlag, München 2006, S. 195; H. J. Saechtling: Kunststoff Taschenbuch, Hanser Verlag, München 2007, S. 256; C. Rauwendaal: Polymer Extrusion, Hanser Verlag, München 2004, S. 547.).

30

35 Als Substrat werden „Papierprodukte“ verwendet. Unter dem Begriff „Papierprodukte“ fallen im Sinne der vorliegenden Erfindung alle Arten von Papier und insbesondere Pappe und Karton.

Als Faserstoffe zur Herstellung dieser Papierprodukte kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff, Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen sowie Altpapier (auch als Ausschuss, sowohl gestrichen als auch ungestrichen). Diese Faserstoffe können entweder allein oder in beliebiger Mischung miteinander zu

40 Herstellung der Pulpen, aus denen die Papierprodukte hergestellt werden, eingesetzt werden. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Re-

finer Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf.

- 5 Üblicherweise werden den Zellstoffen Leimungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils fest, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt und richten sich nach dem gewünschten Leimungsgrad der auszurüstenden Papiere. Des Weiteren kann der Papierwerkstoff weitere Stoffe enthalten, wie z. B. Stärke, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Biozide, Verfestiger für Papier, Fixiermittel, Entschäumer, Retentionsmittel, und/oder Entwässerungsmittel.
- 10

Die hergestellten Kraftliner (Verbundfolien) sind vorzugsweise wie folgt aufgebaut:

- 15 i) Papierwerkstoff der Grammaturn 30 bis 600 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 40 bis 400 und insbesondere bevorzugt 50 bis 150 g/m<sup>2</sup>,
- ii) eine 1 bis 100 µm, vorzugsweise 5 bis 80 µm und insbesondere bevorzugt 10 bis 60 µm dicke biologisch desintegrierbare Polymerschicht.

Für die Papierschichten kommen die unterschiedlichsten Materialien in Frage, z. B. weißer oder brauner Kraftliner, Halbstoff, Altpapier, Wellenstoff oder Schrenz.

- 20 In der Regel weist der Papierfolienverbund eine Gesamtdicke von 31 bis 1000 g/m<sup>2</sup> auf. Vorzugsweise kann durch Laminierung ein Papierfolienverbund von 80 bis 500 µm und besonders bevorzugt durch Extrusionsbeschichtung ein Papierfolienverbund von 50 bis 300 µm hergestellt werden.

- 25 Eine Oberflächenbehandlung der Foliensubstrate ist vor der Beschichtung mit einer erfindungsgemäßen Polymerdispersion nicht unbedingt erforderlich. Bessere Ergebnisse können aber erhalten werden, wenn die Oberfläche der Foliensubstrate vor der Beschichtung modifiziert wird. Hierbei können übliche Oberflächenbehandlungen angewendet werden, z.B. Coronabehandlung zur Verstärkung der Haftwirkung. Die Coronabehandlung oder andere Oberflächenbehandlungen werden in dem Maße durchgeführt, wie für eine ausreichende Benetzbarkeit mit der Beschichtungszusammensetzung erforderlich ist. Üblicherweise ist eine Coronabehandlung von ungefähr 10 Watt pro Quadratmeter und Minute für diesen Zweck ausreichend. Alternativ oder zusätzlich können optional auch noch Primer oder Zwischenschichten zwischen Foliensubstrat und Klebstoffbeschichtung verwendet werden. Außerdem können die Verbundfolien, weitere, zusätzliche funktionale Schichten aufweisen, z.B. Barrierschichten, Druckschichten, Farb- oder
- 30 Lackschichten oder Schutzschichten. Die funktionalen Schichten können sich dabei außen, d.h. auf der der mit Klebstoff beschichteten Seite abgewandten Seite des Foliensubstrats oder innen, zwischen Foliensubstrat und Klebstoffschicht befinden.
- 35

In der erfindungsgemäßen Verbundfolie ist das zweite Substrat (z. B. Papier) vor Öl, Mineralöl, Fett und Feuchtigkeit geschützt, weil das erste Substrat (z.B. biologisch desintegrierbare Polymerfolie) eine entsprechende Barrierefunktion ausübt. Umgekehrt werden bei der Verwendung der Verbundfolien für Lebensmittelverpackungen die Lebensmittel vor den im beispielsweise

5 Altpapier enthaltenen Mineralölen und Mineralstoffen geschützt, da das erste Substrat (z.B. biologisch desintegrierbare Polymerfolie) diese Barrierefunktion ausübt. Weiterhin ermöglicht die Verbundfolie durch ihre Verschweißbarkeit mit sich selbst sowie Papier, Karton und Metall die Herstellung von beispielsweise Kaffeebechern, Getränkekartons oder Kartons für Gefriergut.

10 Insbesondere eignet sich die Verbundfolie zur Herstellung von Papierbeuteln für trockene Lebensmittel wie z.B. Kaffee, Tee, Suppenpulver, Saucenpulver; für Flüssigkeiten wie z.B. Kosmetika, Reinigungsmittel, Getränke; von Tubenlaminaten; von Papiertragetaschen; von Papierlaminaten und coextrudaten für Eiscreme, Süßwaren (z.B. Schoko- und Müsli-Riegel), von Papierklebeband; von Kartonbechern (Pappbechern), Yoghurtbechern; von Menueschalen; von

15 gewickelten Kartonbehältern (Dosen, Fässer), von nassfesten Kartons für Umverpackungen (Weinflaschen Lebensmittel); von Obststeigen aus beschichtetem Karton; von Fast Food-Teller; von Clamp Shells; von Getränkekartons und Kartons für Flüssigkeiten wie Wasch- und Reinigungsmittel, Gefriergutkartons, Eisverpackungen (z. B. Eisbecher, Einwickler für konische Eiscreme-Waffeln); von Papieretiketten; von Blumen- und Pflanztöpfen.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Verbundfolien sind besonders geeignet für die Herstellung von flexiblen Verpackungen, insbesondere für Lebensmittelverpackungen.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-

25 klebstoffdispersionen unterschiedliche Substrate gut miteinander verkleben können, wobei eine hohe Festigkeit des verklebten Verbundes bewirkt wird. Zudem zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Verbundfolien durch eine gute biologische Abbaubarkeit aus.

### Beispiele

30 Beispiel 1  
996,77 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 (OHZ=43,9) und 0,13 g Tetrabutyltitanat (TBOT) werden in 260 g Aceton gelöst, auf 60°C erwärmt und mit 46,2 g Toluylendiisocyanat 1 h bei 65°C umgesetzt; danach noch mit 44,6 g Hexamethylendiisocyanat 3,5 h bei

35 66°C weiterreagiert. Dann wird mit 1040 g Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt dann 0,5%. Es wird mit 51,2 g einer 40%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Aminoethylaminopropionsäure 15 min kettenverlängert und mit 1638 g vollentsalztem Wasser dispergiert. Das Aceton wird im Vakuum bei Temperaturen bis 43°C abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 40% eingestellt.

40 Analysenwerte: LD: 87,5; Viskosität: 32 mPas; K-Wert:51; pH: 8,0

### Beispiel 2



400 g eines Polyesterdiols aus einem 1:1 Gemisch von Adipinsäure und Isophthalsäure und 1,6-Hexandiol (OHZ: 56) werden mit 20,1 g Dimethylolpropionsäure und 150 g Aceton bei 40°C gerührt und mit 112 g Hexamethylendiisocyanat 3 h bei einer Außentemperatur von 90°C umgesetzt. Dann wird mit 550 g Aceton verdünnt und auf 30°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt 2%. Es wird mit 12 g Triethylamin neutralisiert und mit 34 g Isophorondiamin kettenverlängert. Dann wird mit 650 g vollentsalztem Wasser dispergiert und sofort danach mit 8,2 g Diethyltri-amin gelöst in 100 g vollentsalztem Wasser vernetzt. Das Aceton wird im Vakuum bei Temperaturen bis 42°C abdestilliert.

Analysenwerte: Feststoffgehalt 44 %; LD: 80; Viskosität: 21 mPas

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, nicht abbaubar)

801 g Polypropylenoxididol (OHZ 56) werden mit 64,4 g Dimethylolpropionsäure und 153,3 g Toluylendiisocyanat in 70 g Aceton bei 100°C 6 h umgesetzt. Dann wird mit 800 g Aceton verdünnt und auf 30°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt <0,2%. Es wird mit 8,64 g NaOH (50%ig) vermischt mit 50 g vollentsalztem Wasser neutralisiert und mit 650 g vollentsalztem Wasser dispergiert. Das Aceton wird im Vakuum bei Temperaturen bis 42°C abdestilliert und die Dispersion auf 60% Feststoffgehalt eingestellt.

Analysenwerte: LD: 42; Viskosität: 185 mPas; K-Wert: 42; pH:6,4

Beispiel 4 (Vergleich gemäß WO 96/35733, Beispiel 3)

510 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol/Neopentylglykol 2:1 (OHZ=57), werden im Vakuum bei 120°C Außentemperatur entwässert, unter Stickstoffatmosphäre werden 0,6 g Benzoylchlorid und 90,3 g Hexamethylendiisocyanat zugegeben und bei 115 °C Innentemperatur 30 min umgesetzt. Es wird mit 1500 g Aceton verdünnt und dabei auf 50°C abgekühlt. Der NCO-Gehalt beträgt dann 1%. Es wird mit einem Gemisch aus 29,08 g einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Aminoethylaminoethansulfonsäure, 4,5 g Ethylendiamin und 60 g vollentsalztem Wasser 15 min kettenverlängert und mit 900 g vollentsalztem Wasser 15 min dispergiert. Das Aceton wird im Vakuum bei Temperaturen bis 51°C abdestilliert.

Analysenwerte: Feststoffgehalt: 46%; LD: 44; Viskosität 16,4 mPas; K-Wert: 77; pH 6,4

Beispiel 5 (mit Vernetzer)

Zu der Dispersion gemäß Beispiel 1 wurde ein Isocyanurat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat in einer Menge von 3 Gew.% (entspricht 7,5 Gew.% auf eingesetzten Feststoff) zugegeben.

Kompostiertest

Aus den Dispersionen der Beispiele 1 und 4 wurden in Glasschalen durch Trocknung bei 60°C Folien hergestellt. Die Folien haben einen Durchmesser von 4,5 cm und eine Dicke von 1 mm.

Die Folien wurden in Kompost eingegraben und bei 58°C inkubiert. Die Folien wurden in regelmäßigen Abständen visuell beurteilt und gewogen.

Start:

Beispiel 1: Gewicht: 100%

Beispiel 4: Gewicht 100%

5 Nach 3 Wochen:

Beispiel 1: Gewicht: ca. 90%, grobe, unebene Oberfläche, fast durchlöchert, deutlich abgebaut

Beispiel 4: Gewicht ca. 96%; Oberfläche angeraut, sehr leicht abgebaut

Nach 6 Wochen:

10 Beispiel 1: Gewicht: ca. 70%, sehr unebene Oberfläche mit vielen, bis zu 5 mm großen Löchern; sehr stark abgebaut

Beispiel 4: Gewicht ca. 93%; visuell kein Unterschied zur Beurteilung nach 3 Wochen

Bioabbaubarkeit der Polyurethandispersionen:

15 Der Test auf Bioabbaubarkeit erfolgte für die wässrigen Dispersionen der Beispiele 1, 2, 3 und 5 durch Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids nach ISO 14855 (2005). Der in Prozent gemessene Grad des Bioabbaus ist definiert als das Verhältnis von in Form von CO<sub>2</sub> freigesetztem gasförmigen Kohlenstoff zu dem Gesamtkohlenstoffgehalt des eingesetzten Materials. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

Tabelle 1: biologischer Abbau von Polyurethandispersionen

Beispiel	Abbau [%] nach 20 Tagen	Abbau [%] nach 28 Tagen
Beispiel 1	70	79
Beispiel 2	34	39
Beispiel 3	0	0
Beispiel 5	90	95

Desintegration von Verbundfolien:

25 Gemäß der Norm EN 13432 (2000) ist ein Verpackungsmaterial ausreichend durch Desintegration abbaubar, wenn nach einer aeroben Kompostierung von höchstens 12 Wochen Dauer in einer > 2mm-Siebfraktion maximal 10% des ursprünglichen Trockengewichts des Prüfmateri- als gefunden werden.

30 Eine Verbundfolie wurde hergestellt, indem eine Folie aus Polymilchsäure mit der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 1 beschichtet und mit einer zweiten Folie aus Polymilchsäure verklebt wurde. Die Verbundfolie hatte eine Gesamtdicke von 49 Mikrometern. Es wurde die Desintegration gemäß EN 13432 (2000) bestimmt.

35 Für die Verbundfolie wurde nach höchstens 12 Wochen Dauer eine Restmenge von 8,2% für die 2 mm-Siebfraktion gefunden. Die Folie erfüllt daher die Bedingungen der Norm EN 13432 hinsichtlich Desintegration durch Kompostierung und ist somit gut abbaubar.

## Patentansprüche

1. Verwendung eines wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs zur Herstellung von biologisch desintegrierbaren Verbundfolien wobei mindestens ein erstes Substrat unter Verwendung des Polyurethandispersionsklebstoffs mit mindestens einem zweiten Substrat verklebt wird, wobei mindestens eines der Substrate eine biologisch desintegrierbare Polymerfolie ist und wobei das Polyurethan zu mindestens 60 Gew.-% aufgebaut ist aus
  - (a) mindestens einem Diisocyanat,
  - (b) mindestens einem Polyesterdiol und
  - (c) mindestens einer bifunktionellen Carbonsäure, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren.
2. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethandispersionsklebstoff biologisch abbaubar ist.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan zu mindestens 80 Gew.-% aus mindestens einem Polyesterdiol (b) aufgebaut ist.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyesterdiol (b) zu mindestens 80 Gew.-% aufgebaut ist aus mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure und mindestens einem aliphatischen Diol.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan aufgebaut ist aus
  - a) mindestens einem Diisocyanat,
  - b) mindestens einem Diol, von denen
    - b<sub>1</sub>) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), Polyesterdiole sind mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol,
    - b<sub>2</sub>) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
  - c) mindestens einer bifunktionellen Carbonsäure, ausgewählt aus Dihydroxycarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren,
  - d) optional weiteren, von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
  - e) optional von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen, einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethandispersionsklebstoff mindestens einen externen Vernetzer enthält.

7. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ausgewählt ist aus mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden, aus Diisocyanaten gebildeten Isocyanuraten, Verbindungen mit mindestens einer Carbodiimidgruppe, chemisch blockierten Isocyanaten, verkapselten Isocyanaten, verkapselten Uretdionen, Biureten, Allophanaten, Aziridinen, Oxazolinen, Epoxiden und Mischungen der genannten Stoffe.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material des ersten Substrats ausgewählt ist aus Lignin, Stärke, Cellulosematerialien, Polymilchsäure, Polyglykolsäure, aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Polyhydroxyalkanoaten, Polypropylencarbonat und Mischungen der genannten Materialien und das Material des zweiten Substrats ausgewählt aus Papier, Lignin, Stärke, Cellulosematerialien, Polymilchsäure, Polyglykolsäure, aliphatischen Polyestern, aliphatisch-aromatischen Copolyestern, Polyhydroxyalkanoaten, Polypropylencarbonat und Mischungen der genannten Materialien.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material des ersten Substrats Papier und das Material des zweiten Substrats Polymilchsäure oder eine Mischung enthaltend Polymilchsäure und einen aliphatisch-aromatischen Copolyester sind.
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von flexiblen Verpackungen.
11. Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, dadurch gekennzeichnet, dass ein wässriger Polyurethandispersionsklebstoff mit den auf Polyurethane bezogenen Merkmalen der Ansprüche 1 bis 7 zur Verfügung gestellt wird und mindestens zwei Substrate unter Verwendung des wässrigen Polyurethandispersionsklebstoffs miteinander verklebt werden, wobei mindestens eines der Substrate eine biologisch desintegrierbare Polymerfolie ist.
12. Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Substrat, ein biologisch desintegrierbares Polymer, durch Extrusionsbeschichtung auf das zweite Substrat aufgebracht wird und als Zwischenschicht ein wässriger Polyurethandispersionsklebstoff mit den auf Polyurethane bezogenen Merkmalen der Ansprüche 1 bis 7 aufgebracht wird.
13. Verbundfolie, hergestellt gemäß Anspruch 11 oder 12.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/062016

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>					
INV.	C08G18/08	C08G18/10	C08G18/42	C08G18/48	C08G18/66
	C08G18/72	C08G18/73	C08G18/76	C09J175/06	C08K5/3477
	B32B7/12				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					

<b>B. FIELDS SEARCHED</b>
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J C08K B32B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/004386 A1 (NISHINO MASAKAZU [JP]) 7 January 2010 (2010-01-07)	1,3-13
A	paragraphs [0001], [0015] - [0016], [0034], [0035], [0043] paragraphs [0078] - [0081]; examples 1, 3, 4	2
Y	----- EP 0 666 275 A2 (AIR PROD & CHEM [US] AIR PROD & CHEM) 9 August 1995 (1995-08-09)	1,3-13
A	page 1, line 57 - page 2, line 14 page 2, line 53 - page 4, line 30 page 6, lines 2-10; examples 1, 2 ----- -/--	2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  10 October 2011	Date of mailing of the international search report  24/10/2011
--	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/062016

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/049683 A1 (BASF AG [DE]; LICHT ULRIKE [DE]; MEYER-ROSCHER BERND [DE]; BURGHARDT A) 2 June 2005 (2005-06-02)	1,3-13
A	page 1, lines 5-18 page 3, line 25 - page 4, line 29 page 5, lines 26-35 page 7, line 10 - page 8, line 14; claims 3, 16; example 2	2
Y	----- WO 96/07540 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC [US]) 14 March 1996 (1996-03-14)	1,3-13
A	page 1, line 26 - page 2, line 9 page 4, lines 10-25; claims 1, 11, 17, 18, 22; examples 6-12	2
Y	----- WO 2009/127556 A1 (BASF SE [DE]; WITT UWE [DE]; YAMAMOTO MOTONORI [DE]) 22 October 2009 (2009-10-22)	1,3-13
	page 3, lines 4-17 - page 5, line 12; claims; examples	
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/062016
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2010004386	A1	07-01-2010	CA 2661997 A1 WO 2008120688 A1	09-10-2008 09-10-2008
EP 0666275	A2	09-08-1995	CA 2141715 A1 DE 69502739 D1 DE 69502739 T2 JP 7242866 A US 5571857 A	09-08-1995 09-07-1998 01-10-1998 19-09-1995 05-11-1996
WO 2005049683	A1	02-06-2005	DE 10353953 A1 EP 1687353 A1 US 2007148445 A1	09-06-2005 09-08-2006 28-06-2007
WO 9607540	A1	14-03-1996	AT 181935 T AU 683344 B2 AU 1556895 A CA 2197186 A1 DE 69510678 D1 DE 69510678 T2 EP 0779903 A1 ES 2134433 T3 JP 2955021 B2 JP H10506658 A NZ 279057 A US 5637639 A US 5872182 A	15-07-1999 06-11-1997 27-03-1996 14-03-1996 12-08-1999 10-02-2000 25-06-1997 01-10-1999 04-10-1999 30-06-1998 19-12-1997 10-06-1997 16-02-1999
WO 2009127556	A1	22-10-2009	CN 102007159 A EP 2268702 A1 JP 2011516709 A KR 20110007185 A US 2011039999 A1	06-04-2011 05-01-2011 26-05-2011 21-01-2011 17-02-2011

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2011/062016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G18/08	C08G18/10	C08G18/42	C08G18/48	C08G18/66
	C08G18/72	C08G18/73	C08G18/76	C09J175/06	C08K5/3477
	B32B7/12				

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G C09J C08K B32B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data
---

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2010/004386 A1 (NISHINO MASAKAZU [JP]) 7. Januar 2010 (2010-01-07)	1,3-13
A	Absätze [0001], [0015] - [0016], [0034], [0035], [0043] Absätze [0078] - [0081]; Beispiele 1, 3, 4 -----	2
Y	EP 0 666 275 A2 (AIR PROD & CHEM [US] AIR PROD & CHEM) 9. August 1995 (1995-08-09)	1,3-13
A	Seite 1, Zeile 57 - Seite 2, Zeile 14 Seite 2, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 30 Seite 6, Zeilen 2-10; Beispiele 1, 2 ----- -/--	2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  10. Oktober 2011	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  24/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Eigner, Markus



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/049683 A1 (BASF AG [DE]; LICHT ULRIKE [DE]; MEYER-ROSCHER BERND [DE]; BURGHARDT A) 2. Juni 2005 (2005-06-02)	1,3-13
A	Seite 1, Zeilen 5-18 Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 29 Seite 5, Zeilen 26-35 Seite 7, Zeile 10 - Seite 8, Zeile 14; Ansprüche 3, 16; Beispiel 2 -----	2
Y	WO 96/07540 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC [US]) 14. März 1996 (1996-03-14)	1,3-13
A	Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 9 Seite 4, Zeilen 10-25; Ansprüche 1, 11, 17, 18, 22; Beispiele 6-12 -----	2
Y	WO 2009/127556 A1 (BASF SE [DE]; WITT UWE [DE]; YAMAMOTO MOTONORI [DE]) 22. Oktober 2009 (2009-10-22)	1,3-13
	Seite 3, Zeilen 4-17 - Seite 5, Zeile 12; Ansprüche; Beispiele -----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/062016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010004386	A1	07-01-2010	CA 2661997 A1	09-10-2008
			WO 2008120688 A1	09-10-2008
-----				
EP 0666275	A2	09-08-1995	CA 2141715 A1	09-08-1995
			DE 69502739 D1	09-07-1998
			DE 69502739 T2	01-10-1998
			JP 7242866 A	19-09-1995
			US 5571857 A	05-11-1996
-----				
WO 2005049683	A1	02-06-2005	DE 10353953 A1	09-06-2005
			EP 1687353 A1	09-08-2006
			US 2007148445 A1	28-06-2007
-----				
WO 9607540	A1	14-03-1996	AT 181935 T	15-07-1999
			AU 683344 B2	06-11-1997
			AU 1556895 A	27-03-1996
			CA 2197186 A1	14-03-1996
			DE 69510678 D1	12-08-1999
			DE 69510678 T2	10-02-2000
			EP 0779903 A1	25-06-1997
			ES 2134433 T3	01-10-1999
			JP 2955021 B2	04-10-1999
			JP H10506658 A	30-06-1998
			NZ 279057 A	19-12-1997
			US 5637639 A	10-06-1997
			US 5872182 A	16-02-1999
-----				
WO 2009127556	A1	22-10-2009	CN 102007159 A	06-04-2011
			EP 2268702 A1	05-01-2011
			JP 2011516709 A	26-05-2011
			KR 20110007185 A	21-01-2011
			US 2011039999 A1	17-02-2011
-----				