



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 233 T2 2005.02.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 980 894 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 233.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/01074**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 907 869.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/045067**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C08L 67/04**

**C08L 67/02, C08J 5/18, C08K 5/10,**

**C08K 5/00**

(30) Unionspriorität:

**5368498 05.03.1998 JP**

**5368598 05.03.1998 JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsui Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL**

(72) Erfinder:

**YOSHIDA, Yasunori, Yokohama-shi,  
Kanagawa-ken 244-0802, JP; OBUCHI, Shoji,  
Yokohama-shi, Kanagawa-ken 244-0002, JP;**

**KITAHARA, Yasuhiro, Kawasaki-shi,  
Kanagawa-ken 210-0834, JP; WATANABE,  
Takayuki, Yokohama-shi, Kanagawa-ken**

**244-0802, JP; AIHARA, Hisashi, Hadano-shi,  
Kanagawa-ken 259-1302, JP; NAKATA, Tomoyuki,  
Yokohama-shi, Kanagawa-ken 244-0802, JP;**

**SUZUKI, Kazuhiko, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken  
240-0101, JP; AJIOKA, Masanobu, Yokohama-shi,  
Kanagawa-ken 244-0816, JP**

(54) Bezeichnung: **POLYMILCHSÄURE ZUSAMMENSETZUNG UND DARAUS HERGESTELLTER FILM**

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**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Harzzusammensetzung auf Basis von Polymilchsäure und eine Folie, welche diese Zusammensetzung enthält. Spezifischer bezieht sich die Erfindung auf eine Harzzusammensetzung auf Basis von Polymilchsäure und eine die Zusammensetzung enthaltende Folie, die ausgezeichnete Flexibilität und Wärmebeständigkeit aufweist und darüber hinaus überragende Abbaubarkeit im Kompost nach ihrer Anwendung besitzt.

## Stand der Technik

**[0002]** Üblicherweise sind Polyethylen, Polypropylen, flexibles Polyvinylchlorid und Polyethylenterephthalat und andere Harze dafür bekannt, daß sie ausgezeichnete Flexibilität, Wärmebeständigkeit und Wasserbeständigkeit besitzen. Diese Harze werden als Abfallsäcke und Verpackungsbeutel eingesetzt. Jedoch erhöhen diese Harze die Menge des Abfalls, wenn sie nach ihrer Verwendung weggeworfen werden und sind darüber hinaus in der natürlichen Umgebung kaum abbaubar. Daher verbleiben diese Harze semi-permanent in der Erde, selbst wenn sie zur Beseitigung vergraben wurden. Diese beseitigten Kunststoffe haben auch zu Schwierigkeiten geführt, wie der Zerstörung des allgemeinen Ausblicks und eine Schädigung des Lebensraums von Meeresorganismen.

**[0003]** Andererseits ist bekannt, daß Polymilchsäure, ein Copolymeres von Milchsäure und einer anderen aliphatischen Hydroxycarbonsäure und Polyester, die von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen und aliphatischen mehrbasischen Säuren abgeleitet sind, dafür bekannt, daß sie thermoplastische Eigenschaften und Bioabbaubarkeit besitzen. Die Verwendung dieser Polymeren für verschiedene Anwendungszwecke wurde entwickelt.

**[0004]** Unter diesen Polymeren wird speziell Polymilchsäure im tierischen Körper innerhalb einer Dauer von mehreren Monaten bis zu einem Jahr vollständig biologisch abgebaut. Wenn diese Polymeren in Erde oder Meerwasser gegeben werden, beginnen sie in einigen Wochen in einer feuchten Umgebung sich abzubauen und verschwinden innerhalb einer Dauer von einem bis mehreren Jahren. Die Abbauprodukte sind als Milchsäure, Kohlendioxid und Wasser charakterisiert, welche unschädlich für den menschlichen Körper sind.

**[0005]** Außerdem wird in letzter Zeit erwartet, daß das Anwendungsgebiet für Polymilchsäure erweitert wird, weil das Ausgangsmaterial L-Milchsäure mit Hilfe eines Fermentationsverfahrens kostengünstig und in großem Umfang hergestellt werden kann und weil Polymilchsäure ausgezeichnete Beständigkeit gegen Pilze hat und Nahrungsmittel vor Geruchsverunreinigung und Farbverunreinigung schützt.

**[0006]** Jedoch hat Polymilchsäure hohe Steifigkeit und ist daher ungeeignet für landwirtschaftliche Multi-Folien, Verpackungsbeutel für Nahrungsmittel, Abfallsäcke und andere Folien- und Verpackungs-Anwendungen, die speziell Flexibilität erfordern.

**[0007]** Als Beispiel eines flexiblen und bioabbaubaren Harzes hat eine aus Polybutylen-succinat hergestellte Blasfolie große Anisotropie der Reißfestigkeit zwischen Längsrichtung und Querrichtung und ist durch sehr geringe Reißfestigkeit in Längsrichtung charakterisiert. Die geringe Reißfestigkeit und deren Anisotropie führen, in Abhängigkeit von den Anwendungszwecken, zu Schwierigkeiten. So sind Blasfolien aus Polybutylen-succinat auch ungeeignet für die Anwendung für landwirtschaftliche Multifolien, Verpackungsbeutel für Nahrungsmittel, Abfallbeutel und andere Folien oder Einwickelmaterialien.

**[0008]** Allgemein bekannte Methoden, um ein Harz flexibel zu machen, sind (1) der Zusatz eines Weichmachers, (2) die Copolymerisation und (3) das Zumischen von flexiblen Polymeren. Die Methoden (1) und (2) erniedrigen jedoch die Glasübergangstemperatur der Harzzusammensetzung, selbst obwohl zufriedenstellende Flexibilität erzielt werden kann. Infolgedessen findet man bei der üblichen Umgebungstemperatur eine Änderung der physikalischen Eigenschaften, wie eine Erhöhung der Kristallinität und der Steifigkeit. Außerdem führt die Verwendung eines Weichmachers zu der Schwierigkeit, daß der Weichmacher ausblutet. So treten im wesentlichen verschiedene Probleme auf, wenn diese Methoden praktisch verwendet werden sollen.

**[0009]** Andererseits ist bei Methode (3) das zuzumischende Harz auf bioabbaubare Harze mit Flexibilität beschränkt, im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit, die ein Merkmal der Erfindung darstellt. Solche Harze umfassen beispielsweise Polybutylen-succinat, Polyethylen-succinat und Polycaprolacton. Derartige Harze

sind in den offengelegten Japanischen Patentanmeldungen HEI 8-245866 und HEI 9-111107 offenbart. Um jedoch eine ausreichende Flexibilität für die Polymilchsäure zu erzielen (Elastizitätsmodul von 1.000 MPa oder weniger) erfordert es die Methode, eine große Menge des Harzes, beispielsweise 60 Gew.-% oder mehr Polybutylen-succinat, zuzusetzen. Infolgedessen werden die vorstehenden Eigenschaften der Polymilchsäure beeinträchtigt.

**[0010]** Im Vergleich mit Polybutylen-succinat hat Polymilchsäure eine geringere Anisotropie der Reißfestigkeit. Tatsächlich können konventionelle Methoden keine bioabbaubare Folie, die Flexibilität und Wärmebeständigkeit hat, ohne daß die Eigenschaften der Polymilchsäure beeinträchtigt werden, und die außerdem keine Anisotropie der Reißfestigkeit zeigt, bereitzustellen.

**[0011]** Die erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe ist es daher, eine bioabbaubare Folie bereitzustellen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie Flexibilität und Wärmebeständigkeit in Kombination hat, ohne daß Anisotropie der Reißfestigkeit besteht.

**[0012]** Genauer angegeben ist es Aufgabe der Erfindung, eine bioabbaubare Folie zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und als Ergebnis einer ausgezeichneten Flexibilität, wie Polypropylen, Polyethylen und Polyvinylchlorid, keine Anisotropie der Reißfestigkeit zeigt, die für Abfallsäcke, Verpackungsmaterialien verwendet werden, und die überragende Beständigkeit gegen Blocken der Folie und Ausbluten des Weichmachers bei hoher Temperatur besitzt.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0013]** Als Ergebnis von intensiven Untersuchungen über Polymilchsäure, um den vorstehend angegebenen Gegenstand zu erzielen, haben die Erfinder eine Folie gefunden, die eine Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis umfaßt, die durch Vermischen von Polymilchsäure mit einem spezifischen flexiblen aliphatischen Polyester und Vermischen des gebildeten Gemisches mit einem bioabbaubaren Weichmacher erhalten wird, der gute Verträglichkeit mit dem resultierenden Gemisch hat. Somit wurde die Erfindung fertiggestellt.

**[0014]** Erster Gegenstand der Erfindung ist eine Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis, die 100 Gewichtsteile eines hochmolekularen Bestandteils (A) der 50 bis 90 Gew.-% Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren aliphatischen Polyesters (a2) mit einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C und 5 bis 25 Gewichtsteile eines bioabbaubaren Weichmachers (B) umfaßt.

**[0015]** Der zweite Aspekt der Erfindung ist eine flexible Folie aus einem Harz auf Polymilchsäure-Basis, speziell eine Blasfolie aus einem Harz auf Polymilchsäure-Basis, die eine Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis enthält, die aus 100 Gewichtsteilen eines hochmolekularen Bestandteils (A), der 50 bis 90 Gew.-% Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren aliphatischen Polyesters (a2) mit einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C enthält, und 5 bis 25 Gewichtsteilen eines bioabbaubaren Weichmachers (B) gebildet ist, wobei die Folie einen Elastizitätsmodul von 200 bis 1.000 MPa und ein Längs-/Quer-Verhältnis der Reißfestigkeit von 0,8 bis 1,2 aufweist, weder zum Ausbluten des Weichmachers, noch zum Film-Blocken bei 60 bis 120°C führt und ausgezeichnete Beständigkeit gegen Blocken und Ausbluten bei hoher Temperatur besitzt.

**[0016]** Der dritte Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer flexiblen Folie aus einem Harz auf Polymilchsäure-Basis, die ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Blocken und Ausbluten bei hoher Temperatur zeigt, das durch Blasformen einer Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis, wobei der hochmolekulare Bestandteil (A) 50 bis 90 Gew.-% Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren aliphatischen Polyesters (a2) mit einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C umfaßt, und die Menge eines bioabbaubaren Weichmachers (B) 5 bis 25 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des hochmolekularen Bestandteils (A) beträgt, unter Verarbeitungsbedingungen einer Harz-Extrusionstemperatur von 150 bis 220°C und einer Film-Aufblasrate von 1,5 bis 3,0 gekennzeichnet ist.

#### Beste Ausführungsform zur Verkörperung der Erfindung

**[0017]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend ausführlich erläutert.

#### Flexible Folie

**[0018]** Die erfindungsgemäß benutzte Bezeichnung "flexible Folie" bezieht sich auf eine Folie mit einem Elas-

tizitätsmodul im Bereich von 200 bis 1.000 MPa gemäß JIS K-6732. Die flexible Folie kann in geeigneter Weise für landwirtschaftliche Multifolien, Beutel zur Nahrungsmittelverpackung und Müllsäcke verwendet werden. Wenn der Elastizitätsmodul 1.000 MPa überschreitet, wird die Flexibilität der Folie erniedrigt und diese wird steif.

Folie mit Widerstandsfähigkeit gegen Blocken und Ausbluten bei hoher Temperatur

**[0019]** Die Bezeichnung "Widerstandsfähigkeit der Folie gegen Blocken und Ausbluten bei hoher Temperatur" bezieht sich gemäß der Erfindung auf eine Eigenschaft, bei der ein Ausbluten des Weichmachers und damit verbundenes Blocken zwischen Folien im Bereich von 60 bis 120°C nicht verursacht wird.

**[0020]** Wenn ein Weichmacher zugesetzt wird beobachtet man manchmal Ausbluten, eine Erscheinung, bei der der Weichmacher aus einem Formkörper abgesondert wird. Das Ausbluten des Weichmachers hat die Tendenz, mit einer Erhöhung der Temperatur aufzutreten. Wenn daher eine weichgemachte Folie kein Ausbluten des Weichmachers bei höherer Temperatur zeigt, kann die Folie in einem breiteren Temperaturbereich angewendet werden, was eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit bedeutet.

Reißfestigkeit und Anisotropie

**[0021]** Die Reißfestigkeit einer erfindungsgemäßen Folie wird gemäß JIS P8116 bewertet und wird in einen Wert umgewandelt, der durch Aufeinanderstapeln von 16 Folienblättern in einer Dicke von 30 µm erhalten wird. Die Bezeichnung "Anisotropie" bezieht sich auf eine Eigenschaft, gemäß der die Reißfestigkeit zwischen Längsrichtung und Querrichtung verschieden ist und wird als Längs-/Quer-Verhältnis der Reißfestigkeit ausgedrückt. Beispielsweise hat eine aus Polybutylen-succinat hergestellte Blasfolie sehr geringe Reißfestigkeit in Querrichtung und hat somit hohe Anisotropie.

**[0022]** Außerdem bedeutet die Längsrichtung einer Folie gemäß der Erfindung die Richtung parallel zu der Fließrichtung des Harzes aus der Extrusionsdüse und die Querrichtung bedeutet die Richtung quer zu der Richtung des Harzstroms aus der Extrusionsdüse.

Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis

**[0023]** Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis umfaßt einen bioabbaubaren hochmolekularen Bestandteil (A), der 50 bis 90 Gew.-% Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren, aliphatischen Polyesters (a2) mit einem Schmelzpunkt von 80 bis 250°C enthält, und 5 bis 25 Gewichtsteile eines bioabbaubaren Weichmachers (B) auf 100 Gewichtsteile des bioabbaubaren hochmolekularen Bestandteils (A).

Polymilchsäure (a1)

**[0024]** Spezifische Beispiele für die Milchsäure, die erfindungsgemäß das Ausgangsmaterial für Polymilchsäure darstellt, umfassen L-Milchsäure, D-Milchsäure, DL-Milchsäure, Gemische davon und Lactid, welches das cyclische Dimere von Milchsäure ist. Wenn jedoch ein Gemisch aus L-Milchsäure und D-Milchsäure verwendet wird muß die resultierende Polymilchsäure 75 Gew.-% oder mehr L-Milchsäure oder D-Milchsäure enthalten.

**[0025]** Repräsentative Herstellungsverfahren für Polymilchsäure zur erfindungsgemäßen Verwendung umfassen beispielsweise

- 1) Das Verfahren der direkten Dehydratations-Polykondensation von Milchsäure (dieses Herstellungsverfahren ist beispielsweise in US 5,310,865 offenbart),
- 2) Ringöffnungs-Polymerisationsverfahren durch Schmelzpolymerisation von Lactid, das heißt, dem cyclischen Dimeren von Milchsäure (dieses Herstellungsverfahren ist beispielsweise in US 2,758,987 offenbart),
- 3) Festphasen-Polymerisationsverfahren in mindestens einem Teil der Stufen zur Herstellung von Polymilchsäure durch Dehydratations-Polykondensation von Milchsäure in Gegenwart eines Katalysators.

**[0026]** Das Herstellungsverfahren von Polymilchsäure ist jedoch nicht auf diese Verfahren beschränkt.

**[0027]** Bei den vorstehenden Verfahren kann auch die Copolymerisation durch Zugabe einer kleinen Menge von Glycerin und anderen mehrwertigen Alkoholen, von Butantetracarbonsäure und anderen aliphatischen mehrbasischen Säuren oder eines Polysaccharids und anderen mehrwertigen Alkoholen durchgeführt werden.

Außerdem kann das Molekulargewicht der Polymilchsäure durch Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, wie Diisocyanat, erhöht werden.

#### Aliphatischer Polyester (a2)

**[0028]** Der für die Zwecke der Erfindung verwendete aliphatische Polyester wird aus verschiedenen Kombinationen der nachstehend beschriebenen aliphatischen Hydroxycarbonsäure, des aliphatischen zweiwertigen Alkohols und der aliphatischen dibasischen Säure hergestellt und das so erhaltene Polymere hat Bioabbaubarkeit. Die erfindungsgemäß verwendete Polymilchsäure wird jedoch von dem obigen Polyester nicht eingeschlossen.

**[0029]** Repräsentative Hydroxycarbonsäuren, die zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten aliphatischen Polyesters verwendet werden können, umfassen beispielsweise Glycolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxybuttersäure, 3-Hydroxyvaleriansäure, 4-Hydroxyvaleriansäure und 6-Hydroxycapronsäure und weiterhin eingeschlossen sind cyclische Ester von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Glycolid, ein Dimeres von Glycolsäure,  $\epsilon$ -Caprolacton, ein cyclischer Ester von 6-Hydroxycapronsäure. Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

**[0030]** Spezifische aliphatische zweiwertige Alkohole, die zur Herstellung eines erfindungsgemäßen aliphatischen Polyesters verwendet werden können, umfassen beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Neapentylglycol, Polytetramethylenglycol und 1,4-Cyclohexan-dimethanol. Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

**[0031]** Beispielhafte aliphatische dibasische Säuren, die erfindungsgemäß zur Herstellung des aliphatischen Polyesters verwendet werden können, umfassen Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutaminsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-disäure und Dodecan-disäure. Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

**[0032]** Spezifische Verfahren zur Herstellung des aliphatischen Polyesters gemäß der Erfindung umfassen die nachstehend beschriebenen Verfahren.

- 1) Ein Verfahren zur direkten Dehydratations-Polykondensation einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure, beispielsweise das in der US 5,310,865 beschriebenen Herstellungsverfahren,
- 2) Ein Ringöffnungs-Polymerisationsverfahren, bei dem Glycolid oder ein anderes cyclisches Dimeres einer Hydroxycarbonsäure und  $\epsilon$ -Caprolacton im geschmolzenen Zustand in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert werden, beispielsweise das in der US 4,057,537 offenbarte Herstellungsverfahren,
- 3) Ein direktes Dehydratations-Polykondensationsverfahren eines Gemisches aus einem aliphatischen zweiwertigen Alkohol und einer aliphatischen dibasischen Säure, beispielsweise das in der US 5,428,126 beschriebene Verfahren,
- 4) Ein Verfahren, bei dem die Kondensation von Polymilchsäure in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels mit einem von einem aliphatischen zweiwertigen Alkohol und einer aliphatischen dibasischen Säure abgeleiteten Polymeren durchgeführt wird, beispielsweise das in der EP 0712880-A2 offenbarte Verfahren.

**[0033]** Jedoch ist das Verfahren zur Herstellung des aliphatischen Polyesters nicht auf diese Verfahren beschränkt.

**[0034]** Die Copolymerisation kann bei den vorstehend beschriebenen Verfahren durch Zugabe einer kleinen Menge eines anderen aliphatischen mehrwertigen Alkohols, wie Glycerin und eines Polysaccharids, oder einer anderen aliphatischen mehrbasischen Säure, wie Butantetracarbonsäure, durchgeführt werden. Außerdem kann das Molekulargewicht des aliphatischen Polyesters durch Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, wie eines Diisocyanats, erhöht werden.

**[0035]** Der erfindungsgemäße aliphatische Polyester läßt sich zufriedenstellend einsetzen, solange der Polyester Bioabbaubarkeit besitzt und bevorzugte Polyester haben außerdem einen Schmelzpunkt von 80 bis 250°C. Besonders bevorzugt werden flexible aliphatische Polyester mit Kristallisierbarkeit. Wenn der Schmelzpunkt des aliphatischen Polyesters niedriger als 80°C ist, wird die Wärmebeständigkeit der resultierenden Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis und der aus der Zusammensetzung hergestellten Folie erniedrigt. Andererseits führt ein höherer Schmelzpunkt als 250°C zu einer höheren Schmelztemperatur in der Pelletisierungsstufe und neigt daher in ungünstiger Weise zum Verursachen des Abbaus und des Verfärbens des Polymilchsäure-Bestandteils. Beispielhafte bevorzugte aliphatische Polyester umfassen Polyethylen-oxa-

lat, Polybutylenoxalat, Polyneopentylglycol-oxalat, Polyethylen-succinat, Polybutylen-succinat, Polyhydroxybuttersäure und Copolymere von  $\beta$ -Hydroxybuttersäure und  $\beta$ -Hydroxyvaleriansäure. Besonders bevorzugt werden Polyethylen-succinat und Polybutylen-succinat.

Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) und Molekulargewichtsverteilung von Polymilchsäure und aliphatischem Polyester

**[0036]** Gemäß der Erfindung unterliegen das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) und die Molekulargewichtsverteilung von Polymilchsäure und aliphatischem Polyester im wesentlichen keiner speziellen Beschränkung, solange die Verarbeitung möglich ist. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) von Polymilchsäure und aliphatischem Polyester, die erfindungsgemäß verwendet werden, ist insbesondere nicht beschränkt, solange im wesentlichen ausreichende mechanische Eigenschaften gezeigt werden. Im allgemeinen ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000, stärker bevorzugt 30.000 bis 500.000 und am stärksten bevorzugt 50.000 bis 300.000. Wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) niedriger als 10.000 ist, sind normalerweise die mechanischen Eigenschaften unbefriedigend. Wenn andererseits das Molekulargewicht 1.000.000 überschreitet, wird die Handhabung schwierig oder die Wirtschaftlichkeit ungünstig.

#### Hochmolekularer Bestandteil (A)

**[0037]** Der hochmolekulare Bestandteil (A) kann erfindungsgemäß durch Zugabe eines aliphatischen Polyesters (a2) zu Polymilchsäure (a1) erhalten werden. Das Ziel der Zugabe des aliphatischen Polyesters besteht darin, der Polymilchsäure Flexibilität zu verleihen und das Ausbluten des Weichmachers und das resultierende Folien-Blocken zu verhindern. Auf 100 Gewichtsteile des hochmolekularen Bestandteils (A) betragen die zugemischten Mengen im allgemeinen 50 bis 90 Gewichtsteile Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gewichtsteile des aliphatischen Polyesters (a2), vorzugsweise 55 bis 85 Gewichtsteile Polymilchsäure (a1) und 15 bis 45 Gewichtsteile des aliphatischen Polyesters (a2), stärker bevorzugt 60 bis 80 Gewichtsteile Polymilchsäure (a1) und 20 bis 40 Gewichtsteile des aliphatischen Polyesters (a2). Das heißt, der hochmolekulare Bestandteil (A) umfaßt 50 bis 90 Gew.-% Polymilchsäure und 10 bis 50 Gew.-% des aliphatischen Polyesters, vorzugsweise 55 bis 85 Gew.-% Polymilchsäure und 15 bis 45 Gew.-% des aliphatischen Polyesters, stärker bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Polymilchsäure und 20 bis 40 Gew.-% des aliphatischen Polyesters. Wenn die Menge der Polymilchsäure 90 Gew.-% überschreitet, wird die Flexibilität unzureichend. Obwohl Weichmacher zugesetzt wird, um, wie vorstehend erwähnt, Flexibilität zu erzielen, ist eine große Menge des Weichmachers notwendig und infolgedessen treten Schwierigkeiten, wie Ausbluten des Weichmachers und Blocken der Folien auf.

**[0038]** Wenn andererseits die Menge der Polymilchsäure weniger als 50 Gewichtsteile, d. h., 50 Gew.-% beträgt, neigt die Polymilchsäure zu einer niedrigeren Bioabbaubarkeit im Kompost und kann daher nicht für Beutel zur Nahrungsmittelverpackung und andere Anwendungszwecke, bei denen sie in Kontakt mit Nahrungsmitteln kommt, verwendet werden. Außerdem hat die erhaltene Folie große Anisotropie der Reißfestigkeit.

#### Weichmacher (B)

**[0039]** Erfindungsgemäß muß außerdem Weichmacher zugesetzt werden, um den hochmolekularen Bestandteil (A) mit der gewünschten Flexibilität entsprechend einem Elastizitätsmodul von weniger als 100 MPa auszustatten. Es ist erforderlich, daß der erfindungsgemäß verwendbare Weichmacher (B) Bioabbaubarkeit und außerdem gute Verträglichkeit mit dem hochmolekularen Bestandteil (A) besitzt. Zu repräsentativen Weichmachern gehören Ester von aliphatischen mehrbasischen Säuren, Ester von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen und Ester von Oxysäuren.

**[0040]** Ester von mehrwertigen aliphatischen Säuren umfassen beispielsweise Dimethyladipat, Di(2-ethylhexyl)-adipat, Diisobutyladipat, Dibutyladipat, Diisodecyladipat, Dibutyldiglycoladipat, Di(2-ethylhexyl)-adipat, Dibutylsebacat und Di(2-ethylhexyl)-sebacat.

**[0041]** Ester von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen umfassen beispielsweise Diethylenglycol-monoacetat, Diethylenglycol-diacetat, Diethylenglycol-monopropionat, Diethylenglycol-dipropionat, Diethylenglycol-monobutytrat, Diethylenglycol-dibutytrat, Diethylenglycol-monovalerat, Diethylenglycol-divalerat, Triethylenglycol-monoacetat, Triethylenglycol-diacetat, Triethylenglycol-monopropionat, Triethylenglycol-dipropionat, Triethylenglycol-monobutytrat, Triethylenglycol-dibutytrat, Triethylenglycol-monovalerat, Triethylenglycol-divalerat, Tracetin und Glycerin-tripropionat.

**[0042]** Ester von Oxysäuren umfassen beispielsweise Methyl-acetylricinoleat, Butyl-acetylricinoleat und Acetyltributylcitronensäure.

**[0043]** Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. So können spezifisch Triacetin, Acetyltributylcitronensäure, Dibutylsebacat und Triethylenglycol-diacetat in geeigneter Weise eingesetzt werden, weil sie ausgezeichnete Verträglichkeit mit dem hochmolekularen Bestandteil (A) haben.

**[0044]** Die Menge des Weichmachers (B) beträgt im allgemeinen 5 bis 25 Gewichtsteile, vorzugsweise 7 bis 20 Gewichtsteile, stärker bevorzugt 10 bis 18 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des hochmolekularen Bestandteils (A). Wenn die Menge des Weichmachers weniger als 5 Gewichtsteile ist, wird die weichmachende Wirkung unbefriedigend und die gewünschte Flexibilität kann nicht erhalten werden. Andererseits führt eine Menge des Weichmachers, die 25 Gewichtsteile überschreitet, zum Ausbluten des Weichmachers.

#### Zusatzstoffe

**[0045]** In Abhängigkeit von dem Ziel, wie der Verbesserung der Zugfestigkeit, Festigkeit, Wärmebeständigkeit und Wetterbeständigkeit kann die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis mit verschiedenen Zusätzen versehen werden, wie Antioxidationsmitteln, Ultraviolettabsorbieren, Wärmestabilisatoren, flammbeständig machenden Mitteln, inneren Trennmitteln, anorganischen Zusätzen, Antistatikmitteln, Mittel zum Verbessern der Oberflächen-Benetzung, Hilfsincineratoren, Farbmitteln und Schmiermitteln.

**[0046]** So wird beispielsweise beim Verformen mit Hilfe einer T-Düse, dem Blasformen und anderen Verarbeitungsmethoden für Folien und Platten die Zugabe eines anorganischen Zusatzes und eines Schmiermittels (eines aliphatischen Carbonsäureamids) empfohlen, um die Beständigkeit gegen Blocken und die Gleiteigenschaften von Folien und Platten zu verbessern.

**[0047]** Beispielhafte anorganische Zusätze umfassen Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>), Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin, Kaolinit und Zinkoxid. Kieselsäure beziehungsweise Siliciumdioxid wird besonders bevorzugt. Diese Zusätze können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

**[0048]** Die Menge der anorganischen Zusätze beträgt gewöhnlich 0,05 bis 15 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile, stärker bevorzugt 1 bis 5 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des hochmolekularen Bestandteils (A). Die beste Menge des Zusatzes kann in geeigneter Weise so ausgewählt werden, daß gute Bedingungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit in der Stufe der Filmbildung und Beständigkeit gegen Blocken und Gleiteigenschaften der resultierenden Folie und Platte erzielt werden.

**[0049]** Die aliphatischen Carbonsäureamide zur Verwendung für Gleitmittel schließen das "Aliphatische Säureamid" ein, das auf Seite 389, rechte Spalte bis Seite 391, linke Spalte in "10889 Chemical Goods", veröffentlicht 1989 von Kagakukogyonippo Co., beschrieben ist.

**[0050]** Jede Beschreibung in diesem Kapitel wird als Teil der Offenbarung in der erfindungsgemäßen Beschreibung als Ergebnis der offensichtlich gezeigten genannten Literaturstellen und im Hinblick auf den genannten Umfang betrachtet.

**[0051]** Im Hinblick auf den Gegenstand und die Offenbarung in der erfindungsgemäßen Beschreibung soll jeglicher Gegenstand, der direkt und offensichtlich durch den Fachmann unter Bezugnahme auf den genannten Umfang abgeleitet werden kann, als Offenbarung betrachtet werden.

**[0052]** Repräsentative Verbindungen für das aliphatische Carbonsäureamid umschließen beispielsweise Ölsäureamid, Stearinsäureamid, Erucasäureamid, Behensäureamid, N-Oleylpalmitinsäureamid, N-Stearylercasäureamid, N,N'-Ethylenbisstearinsäureamid, Ethylenbisölsäureamid, Ethylenbisbehensäureamid, Ethylenbisstearinsäureamid, Ethylenbislaürinsäureamid, Hexamethylenbisstearinsäureamid, Butylenbisstearinsäureamid, N,N'-Diolelysebacinsäureamid, N,N'-Diolelyladipinsäureamid, N,N'-Distearyladiipinsäureamid, N,N'-Distearylisophthalsäureamid, N,N'-Distearylterephthalamid, N-Oleylroleinsäureamid, N-Stearylroleinsäureamid, N-Stearylercasäureamid, N-Oleylstearinsäureamid, N-Stearylstearinsäureamid, N-Butyl-N'-stearylarnstoff, N-Propyl-N'-stearylarnstoff, N-Alkyl-N'-stearylarnstoff, N-Phenyl-N'-stearylarnstoff, N-Stearyl-N'-stearylarnstoff, Dimethylölsäureamid, Dimethyläurinsäureamid und Dimethylstearinsäureamid. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Ölsäureamid, Stearinsäureamid, Erucasäureamid, Behensäureamid, N-Oleylpalmitinsäureamid und N-Stearylercasäureamid und diese werden einzeln oder als Gemische eingesetzt.

**[0053]** Die Menge des aliphatischen Carbonsäureamids beträgt im allgemeinen 0,05 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1 bis 7,0 Gewichtsteile, stärker bevorzugt 0,3 bis 5,0 Gewichtsteile und am stärksten bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des hochmolekularen Bestandteils (A). Wie im Fall von anorganischen Zusatzstoffen kann die beste Menge des Zusatzes in geeigneter Weise ausgewählt werden, um gute Bedingungen im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit in der Filmbildungsstufe und die Beständigkeit gegen Blocken und Gleiteigenschaften der resultierenden Folie und Platte zu erzielen.

#### Verfahren zur Herstellung der Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis

**[0054]** Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis kann hergestellt werden, indem der hochmolekulare Bestandteil (A), der aus Polymilchsäure (a1) und aliphatischem Polyester (a2) besteht, mit dem Weichmacher (B) und in bestimmten Fällen in Gegenwart von anderen Zusatzstoffen unter Verwendung eines Mischers mit hoher Geschwindigkeit oder mit niedriger Geschwindigkeit gleichförmig vermischt wird und danach das resultierende Gemisch mit Hilfe eines Einschnecken- oder Mehrschnecken-Extruders mit ausreichender Knetwirkung schmelzgeknetet wird.

**[0055]** Die gewöhnlich bevorzugte Gestalt der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis ist die Form von Pellets, Stäben und Pulver.

#### Verfahren zur Herstellung von Folien und Platten

**[0056]** Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis ist ein geeignetes Material zur Herstellung einer Folie und einer Platte. Dabei können ohne jede Schwierigkeit übliche Vorrichtungen für die Folien- und Platten-Herstellung verwendet werden. Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis kann verwendet werden, um Folien und Platten mit Hilfe eines Formverfahrens, beispielsweise durch Blasformen, T-Düsen-Formen, Kalander-Formen, Ballon-Formen, Lösungsmittel-Gießen und Heißpreß-Formen herzustellen.

**[0057]** Durch Kombination dieser Verfahren mit einer Co-Extrusions-Methode kann eine Mehrschicht-Folie, die aus mehreren erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen auf Polymilchsäure-Basis und anderen Polymerspezies besteht, in hoher Produktivität hergestellt werden.

**[0058]** Die Folie oder Platte, welche die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis enthält, kann in Form einer Rolle, eines Bandes, einer geschnittenen Bahn, Platte und eines nahtlosen Beutels hergestellt werden, indem die Bedingungen der Herstellungsstufe in Abhängigkeit von dem Gegenstand eingestellt werden. Die aus der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis bestehende Folie und Platte sind außerdem ein geeignetes Material zur Verwendung für die Bearbeitung durch Verstrecken, Vakuumformen und andere Produktionsverfahren, die eine zweidimensionale oder dreidimensionale Struktur ausbilden.

**[0059]** Die aus der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis bestehende Folie und Platte zersetzen sich rasch im Kompost, haben ausgezeichnete Beständigkeit gegen Pilze und Fähigkeit zum Schützen von Nahrungsmitteln gegen Verunreinigungen durch Geruch und Färbung und können daher für die nachstehend beschriebenen verschiedenen Anwendungszwecke eingesetzt werden.

#### Blasformen

**[0060]** Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis ist ein Material, das speziell für die Herstellung einer Blasfolie geeignet ist. Durch Anwendung einer Blasform-Methode kann die Blasfolie aus der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis in hoher Produktivität mit relativ niedrigeren Kosten hergestellt werden. Die Blasfolie hat die Gestalt eines nahtlosen Beutels und kann somit in geeigneter Weise für Mitnahmebeutel im Supermarkt, einen Beutel zum Verhindern, daß die Kondensationsfeuchtigkeit auf einer Packung von gefrorenen Nahrungsmitteln und Fleisch die Umgebung benetzt und für Kompostsäcke verwendet werden.

**[0061]** Die Blasfolie kann ohne jede Schwierigkeit unter Verwendung von üblichen Vorrichtungen hergestellt werden. Dabei wird vorzugsweise eine Spiraldüse verwendet, um die Genauigkeit der Dicke und die Gleichförmigkeit der Folie zu erhöhen. Für die Bildung der Blasfolie wird gewöhnlich ein Einschnecken-Extruder bevorzugt.



**[0062]** Die Formbedingungen der Blasfolie unter Verwendung der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis hängen von der Formulierung der Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis und der Dicke der Folie ab. Um die gewünschte Reißfestigkeit zu erhalten werden eine Harz-Extrusionstemperatur und ein Aufblas-Verhältnis in den nachstehenden Bereichen angewendet.

**[0063]** Die Harz-Extrusionstemperatur ist im allgemeinen im Bereich von 150 bis 220°C, vorzugsweise 170 bis 200°C. Wenn die Temperatur weniger als 150°C beträgt, hat das aus der Düse abgegebene Harz niedrigere Temperatur, führt zu einer starken Orientierung in der Aufblasstufe und verursacht Anisotropie. Die Extrusion kann wegen einer zu niederen Temperatur bei einigen der Harzzusammensetzungen auf Polymilchsäure-Basis nicht durchgeführt werden. Wenn die Temperatur höher als 220°C ist, wird die Schmelzviskosität zu niedrig, das Aufwickeln der Folie wird schwierig und das Harz neigt zur thermischen Zersetzung.

**[0064]** Die Harz-Extrusionstemperatur wird vorzugsweise innerhalb des Bereiches von  $\pm 5^\circ\text{C}$  kontrolliert. Eine unzureichende Temperaturkontrolle führt zu Unregelmäßigkeiten der Dicke und Festigkeit der gebildeten Blasfolien.

**[0065]** Das Aufblas-Verhältnis der Blasfolie ist im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise 2,0 bis 2,8. Wenn das Verhältnis weniger als 1,5 ist, wird fast keine Orientierung erzeugt und die resultierende Folie hat geringe Festigkeit. Wenn das Verhältnis 3,0 überschreitet, wird die Anisotropie größer und die Folie neigt dazu, in der Herstellungsstufe zu reißen.

**[0066]** Die so erhaltene Blasfolie gemäß der Erfindung hat einen Elastizitätsmodul von 200 bis 1.000 MPa gemäß JIS K6732, ist flexibel, zeigt keine Anisotropie der Reißfestigkeit und kein Ausbluten des Weichmachers bei hoher Temperatur und verursacht kein Blocken.

**[0067]** Eine Blase aus dem geschmolzenen Harz, das bei der Herstellung eines Ballons von der Düse abgegeben wird, wird mit Hilfe einer geeigneten Methode gekühlt. Für die Harzzusammensetzung auf Basis von Polymilchsäure wird vorzugsweise ein Luftkühlsystem verwendet.

**[0068]** Die gekühlte Blase wird mit Quetschwalzen gequetscht und im allgemeinen in flacher Form aufgewickelt.

**[0069]** Die erfindungsgemäße Folie hat eine Reißfestigkeit von 20 bis 1.000 g sowohl in Längsrichtung, als auch in Querrichtung und die Werte werden in die Festigkeit von aufeinander gestapelten 16 Folienbahnen einer Dicke von 30  $\mu\text{m}$  umgerechnet. Das Verhältnis der Reißfestigkeit in Längsrichtung/Querrichtung ist 0,8 bis 1,2 und es kann keine Anisotropie beobachtet werden.

#### Verwendung der Folie und Platte

**[0070]** Die aus der Harzzusammensetzung auf Basis von Polymilchsäure bestehende Folie und Platte kann in geeigneter Weise für Einkaufsbeutel, Müllsäcke, Kompostsäcke, Folie zum Einwickeln von Nahrungsmitteln und Süßwaren, Nahrungsmittel-Einwickelfolie, Einwickelfolie für Kosmetika und Parfüms, medizinische Einwickelfolie, Einwickelfolie für rohe Arzneidrogen, Einwickelfolie für medizinische Salbe, die für Schultersteifigkeit und Verstauchungen aufgetragen wird, als Folie für die Landwirtschaft und den Gartenbau, Einwickelfolie für landwirtschaftliche Chemikalien, Treibhausfolie, Düngemittelsack, Verpackungsfolie für Magnetband-Kassetten, wie Video- und Audio-Kassetten, Verpackungsfolie für Floppy Disks, als Gravurfolie, Klebeband, gewöhnliches Band, wasserfeste Bahn und Sandsack verwendet werden.

**[0071]** Die erfindungsgemäße Folie und Platte kann in geeigneter Weise eingesetzt werden, indem die Eigenschaften für Verwendungen ausgenutzt werden, die insbesondere Abbaubarkeit erfordern.

**[0072]** Wenn Nahrungsmittel oder Süßwaren in eine Packung eingesiegelt werden, die aus der erfindungsgemäßen Folie oder Platte hergestellt wurde, wird weder eine Verfärbung, noch eine Geruchsverunreinigung beobachtet. Außerdem können die Aufbewahrungsdauer und die Dauer des Genießens stark erhöht werden, indem ein Sauerstoff-Absorber in die Packung eingefügt wird.

#### Beispiele

**[0073]** Die Erfindung wird nachstehend mit Hilfe von Beispielen ausführlich erläutert. Diese Beispiele sollen jedoch nicht den Bereich der Erfindung einschränken.

**[0074]** Die folgenden Methoden wurden zur Messung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (MW) des hochmolekularen Bestandteils (A), des Elastizitätsmoduls der Folie, des Ausblutens des Weichmachers, des Blockens der Folie, der Zugfestigkeit, der Pilz-Beständigkeit und der Bioabbaubarkeit der Folie angewendet.

1) Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW)

**[0075]** Gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrol als Referenz bei einer Säulentemperatur von 40°C in Chloroform als Lösungsmittel.

2) Elastizitätsmodul der Folie

**[0076]** Gemessen nach JIS K6732.

3) Ausbluten des Weichmachers und Blocken der Folie

**[0077]** Eine Folie wurde in Stücke einer Größe von 45 × 30 mm geschnitten und zwei Bahnen der Folie wurden auf einer Glasplatte aufeinandergelegt. Eine Metallplatte wurde auf die Folie gelegt, ein Gewicht von 500 g wurde auf die Metallplatte gelegt und die Anordnung wurde 1 Stunde in einem Thermohygrostat bei 80°C und 75% relativer Feuchte (RH) stehengelassen.

**[0078]** Danach wurde die Folie in einen Exsiccator übergeführt und 30 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen. Schließlich wurden die beiden Bahnen der Folie abgelöst und das Vorliegen oder die Abwesenheit von Folien-Blocken und Ausbluten des Weichmachers wurden beobachtet.

Folien-Blocken

O: kein Blocken  
Δ: leichtes Blocken  
X: starkes Blocken

Ausbluten des Weichmachers

O: kein Ausbluten  
X: Ausbluten wurde beobachtet

4) Reißfestigkeit

**[0079]** Die Reißfestigkeit in Längsrichtung und in Querrichtung der Folie wurden gemäß JIS P8116 gemessen.

**[0080]** Die Reißfestigkeit in den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde in den Wert umgerechnet, der durch Aufeinanderstapeln von 16 Lagen der Folie einer Dicke von 30 µm erhalten wird.

5) Beständigkeit gegen Fungi

**[0081]** Eine Folie der Größe von 5 × 5 cm wurde auf ein vorher sterilisiertes und verfestigtes Medium gelegt, und eine Sporen-Suspension der folgenden Test-Fungi wurde durch Aufsprühen aufgeimpft und 6 Monate in einem Behälter bei 30°C inkubiert. Der Wachstums-Zustand des Test-Fungus wurde bewertet.

Testfungus

Aspergillus niger  
Rhizopus oryzae  
Penicillium citrinum  
Cladosporium cladosporioides  
Chaetomium globosum

Medium

**[0082]** Anorganisches Salz-Agar-Medium gemäß JIS Z2911.

|                 |         |
|-----------------|---------|
| Ammoniumnitrat  | 3,0 g   |
| Kaliumphosphat  | 1,0 g   |
| Magnesiumsulfat | 0,5 g   |
| Kaliumchlorid   | 0,25 g  |
| Eisen-II-sulfat | 0,002 g |
| Agar            | 25 g    |

## Bewertungsmethode

O: Es wird kein Pilzwachstum gefunden.

Δ: Die Fläche des Pilzwachstums ist 1/3 oder weniger.

X: Die Fläche des Pilzwachstums ist größer als 1/3.

## 6) Bioabbaubarkeit

**[0083]** Eine Preßfolie der Abmessungen 10 × 10 cm und einer Dicke von 100 µm wurde hergestellt. Die Folie wurde in Kompost einer Feuchtigkeit von 60% bei 58°C eingegraben und die Veränderung in Abhängigkeit von der Zeit wurde beobachtet.

## Bewertung

⊙: Innerhalb von 7 Tagen abgebaut und verschwunden.

O: Innerhalb einer Dauer von 8 bis 14 Tagen abgebaut und verschwunden.

Δ: Innerhalb einer Dauer von 15 bis 25 Tagen abgebaut und verschwunden.

X: Innerhalb einer Dauer von 26 bis 40 Tagen abgebaut und verschwunden.

## Herstellungsbeispiel 1

**[0084]** In ein dickwandiges zylindrisches Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl, das mit einem Rührer ausgestattet war, wurden 400 g L-Lactid, 0,04 g Zinn-II-Octoat und 0,12 g Laurylalkohol gegeben und es wurde 2 Stunden unter Vakuum entlüftet. Nachdem das Gefäß mit gasförmigem Stickstoff gefüllt war, wurde das Gemisch 2 Stunden unter Rühren auf 200°C/10 mmHg erhitzt.

**[0085]** Nach Beendigung der Reaktion wurde die geschmolzene Polymilchsäure aus dem Bodenteil entnommen, an der Luft gekühlt und mit Hilfe einer Pelletisiervorrichtung zu Pellets geschnitten. Polymilchsäure wurde in einer Menge von 340 g (85% Ausbeute) erhalten und hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (MW) von 138.000.

## Herstellungsbeispiel 2

**[0086]** In ein mit einer Dean-Stark-Falle ausgestattetes Reaktionsgefäß wurden 10 kg 90%ige L-Milchsäure und 45 g Zinnpulver gegeben und es wurde unter Rühren 3 Stunden auf 150°C/50 mmHg erhitzt, während Wasser abdestilliert wurde. Durch weiteres Erhitzen während 2 Stunden unter Rühren auf 150°C/30 mmHg wurde ein Oligomeres erhalten. Zu dem Oligomeren wurden 21,1 kg Diphenylether zugesetzt und eine azeotrope Destillationsreaktion wurde bei 150°C/35 mmHg durchgeführt. Das abdestillierte Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel wurde in einem Separator getrennt und nur das Lösungsmittel wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Nach 2 Stunden wurde eine mit 4,6 kg Molekularsieb 3A gefüllte Kolonne angebracht, um das Lösungsmittel mit Hilfe der Kolonne in das Reaktionsgefäß zurückzuführen. Die Reaktion wurde 20 Stunden bei 130°C/17 mmHg durchgeführt, wobei eine Lösung von Polymilchsäure mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150.000 erhalten wurde. Die Lösung wurde mit 44 kg entwässertem Diphenylether verdünnt und auf 40°C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert. Zu den Kristallen wurden 12 kg 0,5 n HCl und 12 kg Ethanol zugesetzt, 1 Stunde bei 35°C gerührt, filtriert und bei 60°C/50 mmHg getrocknet, wobei 6,1 kg pulverförmige Polymilchsäure (85% Ausbeute) erhalten wurden. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Extruders pelletisiert, wobei Polymilchsäure mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 147.000 erhalten wurde.

## Herstellungsbeispiel 3

**[0087]** In ein mit einer Dean-Stark-Falle ausgestattetes Reaktionsgefäß wurden 50,5 kg 1,4-Butandiol und 66,5 kg Bernsteinsäure und 45 g Zinnpulver gegeben und Wasser wurde unter Rühren bei 100°C während 3

Stunden abdestilliert. Durch weiteres Erhitzen unter Rühren während 2 Stunden bei 150°C/50 mmHg wurde ein Oligomeres erhalten. Zu dem Oligomeren wurden 385 kg Diphenylether zugesetzt und eine azeotrope Dehydratisierungsreaktion wurde bei 150°C/35 mmHg durchgeführt. Das abdestillierte Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel wurde in dem Wasserabscheider getrennt und nur das Lösungsmittel wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Nach 2 Stunden wurde eine mit 50 kg Molekularsieb 3A gefüllte Kolonne montiert, um das Lösungsmittel über die Kolonne in das Reaktionsgefäß zurückzuführen.

**[0088]** Die Reaktion wurde 15 Stunden lang bei 130°C/17 mmHg durchgeführt, wobei eine Lösung von Polybutylen-succinat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 140.000 erhalten wurde. Zu der Lösung wurden 180 kg entwässerter Diphenylether zugesetzt und die resultierende verdünnte Lösung wurde auf 40°C gekühlt. Die ausgefallten Kristalle wurden abfiltriert. Zu den Kristallen wurden 200 kg 0,5 n HCl und 200 kg Ethanol zugesetzt, es wurde eine Stunde bei 25°C gerührt, filtriert und bei 60°C/50 mmHg getrocknet, wobei 91,5 kg Polybutylen-succinat (nachstehend einfach als PSB1 bezeichnet) erhalten wurden (94,8% Ausbeute). PSB1 hatte ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 138.000.

#### Beispiele 1 bis 8

**[0089]** Als Polymilchsäure (a1) wurde die in Herstellungsbeispielen 1 und 2 erhaltene Polymilchsäure verwendet. Das in Herstellungsbeispiel 3 erhaltene PSB1 oder BIONOLLE #3001 (PSB2) (hergestellt von Showa High Polymer Co. Ltd.) wurde als aliphatischer Polyester (a2) verwendet. Die nachstehend beschriebenen Ester wurden als Weichmacher verwendet. Als anorganischer Zusatz wurde SiO<sub>2</sub> eingesetzt. Diese Ausgangsmaterialien wurden mit einem Henschel-Mischer in den in Tabelle 1 gezeigten Verhältnissen vermischt, um eine Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis zu erhalten. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe eines Extruders bei einer Zylindertemperatur von 160 bis 210°C pelletisiert. Die folgenden Weichmacher wurden verwendet.

|       |                             |
|-------|-----------------------------|
| ATBC: | Acetyltributylcitronensäure |
| TEDA: | Triethylenglycol-diacetat   |
| TRAC: | Triacetin                   |
| DBS:  | Dibutylsebacat              |

**[0090]** Die Pellets wurden 10 Stunden bei 60°C getrocknet und danach mit Hilfe einer 40 mm-Blasformmaschine mit einer Düsengröße von 40 mm bei einer Harz-Extrusionstemperatur von 160 bis 170°C unter einem Aufblas-Verhältnis von 2,5 zu einer Folie geformt und aufgewickelt. Die so erhaltene Folie hatte im flachgelegten Zustand eine Breite von 150 mm und eine Dicke von 30 µm.

**[0091]** Für die Folie wurden der Elastizitätsmodul, das Ausbluten des Weichmachers, das Blocken, die Reißfestigkeit, die Beständigkeit gegen Pilze und die Bioabbaubarkeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

| Bei-<br>spiel | Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis |                |                          |                |             |                | anorga-<br>nischer<br>Zusatz |
|---------------|--|----------------|--------------------------|----------------|-------------|----------------|------------------------------|
|               | hochmolekularer Bestandteil (A)              |                |                          |                | Weichmacher |                |                              |
|               | Polymilchsäure                               |                | Polybutylen-<br>succinat |                |             |                |                              |
|               | Herstellungs-<br>beispiel                    | Gew.-<br>Teile | Art                      | Gew.-<br>Teile | Art         | Gew.-<br>Teile |                              |
| 1             | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 2             | 2  | 70             | PSB2                     | 30             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 3             | 2  | 60             | PSB1                     | 40             | ATBC        | 13             | 3                            |
| 4             | 1  | 60             | PSB2                     | 40             | TEDA        | 15             | 3                            |
| 5             | 1  | 60             | PSB2                     | 40             | TRAC        | 15             | 3                            |
| 6             | 1  | 60             | PSB2                     | 40             | DBS         | 15             | 3                            |
| 7             | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 0                            |
| 8             | 2  | 70             | PSB2                     | 30             | ATBC        | 17             | 0                            |

Tabelle 2

| Bsp. | Elasti-<br>zitäts-<br>modul | Ausblu-<br>ten des<br>Weich-<br>machers | Folien-<br>Blocken | Reißfestig-<br>keit (g) |      | Ver-<br>hält-<br>nis<br>längs/<br>quer | Wider-<br>stands-<br>fähig-<br>keit<br>gegen<br>Pilze | Bioab-<br>bau-<br>bar-<br>keit |
|------|-----------------------------|---|--------------------|-------------------------|------|--|---|--------------------------------|
|      | (MPa)                       |   |                    | längs                   | quer |  |   |                                |
| 1    | 450                         | 0                                       | 0                  | 120                     | 120  | 1,0                                    | 0   | 0                              |
| 2    | 370                         | 0                                       | 0                  | 110                     | 120  | 0,9                                    | 0   | 0                              |
| 3    | 420                         | 0                                       | 0                  | 65                      | 70   | 0,9                                    | 0   | 0                              |
| 4    | 350                         | 0                                       | 0                  | 80                      | 85   | 0,9                                    | 0   | 0                              |
| 5    | 400                         | 0                                       | 0                  | 80                      | 85   | 0,9                                    | 0   | 0                              |
| 6    | 410                         | 0                                       | 0                  | 80                      | 85   | 0,9                                    | 0   | 0                              |
| 7    | 450                         | 0                                       | 0                  | 120                     | 120  | 1,0                                    | 0   | 0                              |
| 8    | 370                         | 0                                       | 0                  | 110                     | 120  | 0,9                                    | 0   | 0                              |

Vergleichsbeispiele 1 bis 16

**[0092]** Zu einem Gemisch der in Herstellungsbeispiel 1 und 2 erhaltenen Polymilchsäure mit Polybutylen-succinat (PSB1) oder BIONOLLE #3001 (PSB2) wurden Weichmacher und der anorganische Zusatz SiO<sub>2</sub> in der in Tabelle 3 gezeigten Menge gegeben und mit Hilfe eines Henschel-Mischers eingemischt, wobei eine Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis erhalten wurde. Eine Folie wurde aus der Harzzusammensetzung mit Hilfe der gleichen Verfahrensweise wie in den Beispielen hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Extrusionstemperatur des Harzes und das Aufblas-Verhältnis, wie sie in Tabelle 4 gezeigt sind, angewendet wurden. An den resultierenden Folien wurden die verschiedenen Eigenschaften gemessen, wie Elastizitätsmodul, Ausbluten des Weichmachers, Folien-Blocken, Reißfestigkeit, Pilz-Beständigkeit und Bioabbaubarkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

**[0093]** Es wurden folgende Weichmacher verwendet:

|       |                             |
|-------|-----------------------------|
| ATBC: | Acetyltributylcitronensäure |
| LP:   | flüssiges Paraffin          |
| DOP:  | Diöctylphthalat             |
| TOTM: | Triöctyltrimellitat         |
| SE:   | Ethylstearat                |
| EDO:  | epoxidiertes Sojabohnenöl   |
| PTB:  | Tributylphosphat            |

Tabelle 3

| Vergl.-<br>bei-<br>spiel | Harzzusammensetzung auf Polymilchsäure-Basis |                |                          |                |             |                | anorga-<br>nischer<br>Zusatz |
|--------------------------|--|----------------|--------------------------|----------------|-------------|----------------|------------------------------|
|                          | hochmolekularer Bestandteil (A)              |                |                          |                | Weichmacher |                |                              |
|                          | Polymilchsäure                               |                | Polybutylen-<br>succinat |                |             |                |                              |
|                          | Herstellungs-<br>beispiel                    | Gew.-<br>Teile | Art                      | Gew.-<br>Teile | Art         | Gew.-<br>Teile |                              |
| 1                        | 1  | 100            | -                        | 0              | ATBC        | 20             | 3                            |
| 2                        | 2  | 85             | PSB2                     | 15             | ATBC        | 30             | 3                            |
| 3                        | 2  | 60             | PSB2                     | 40             | -           | 0              | 3                            |
| 4                        | 2  | 60             | PSB2                     | 40             | ATBC        | 27             | 3                            |
| 5                        | 1  | 40             | PSB2                     | 60             | -           | 0              | 3                            |
| 6                        | -  | 0              | PSB1                     | 100            | -           | 0              | 3                            |
| 7                        | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 8                        | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 9                        | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 10                       | 2  | 80             | PSB1                     | 20             | ATBC        | 17             | 3                            |
| 11                       | 1  | 80             | PSB2                     | 20             | LP          | 15             | 3                            |
| 12                       | 2  | 80             | PSB2                     | 20             | DOP         | 15             | 3                            |
| 13                       | 2  | 80             | PSB2                     | 20             | TOTM        | 15             | 3                            |
| 14                       | 1  | 80             | PSB2                     | 20             | SE          | 15             | 3                            |
| 15                       | 1  | 80             | PSB2                     | 20             | EDO         | 15             | 3                            |
| 16                       | 1  | 80             | PSB2                     | 20             | PTB         | 15             | 3                            |

Tabelle 4

| Vergl.-<br>beispiel | Extrusions-<br>temperatur<br>(°C) | Aufblas-<br>Verhält-<br>nis | Elastizi-<br>tätsmodul                | Ausbluten<br>des<br>Weich-<br>machers | Folien-<br>Blocken |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
|                     |                                   |                             | (MPa)                                 |                                       |                    |
| 1                   | 160-170                           | 2,5                         | 750                                   | X                                     | X                  |
| 2                   | 160-170                           | 2,5                         | 250                                   | X                                     | Δ                  |
| 3                   | 160-170                           | 2,5                         | 1200                                  | O                                     | O                  |
| 4                   | 160-170                           | 2,5                         | 180                                   | X                                     | Δ                  |
| 5                   | 160-170                           | 2,5                         | 900                                   | O                                     | O                  |
| 6                   | 160-170                           | 2,5                         | 300                                   | O                                     | O                  |
| 7                   | 140-150                           | 2,5                         | 550                                   | O                                     | O                  |
| 8                   | 220-230                           | 2,5                         | kein Aufblasen der Folie mög-<br>lich |                                       |                    |
| 9                   | 160-170                           | 1                           | Kontrolle der Dicke ist<br>schwierig  |                                       |                    |
| 10                  | 160-170                           | 3,5                         | 580                                   | O                                     | O                  |
| 11                  | 160-170                           | 2,5                         | *                                     | KD                                    | KD                 |
| 12                  | 160-170                           | 2,5                         | 1500                                  | X                                     | X                  |
| 13                  | 160-170                           | 2,5                         | 1600                                  | KD                                    | KD                 |
| 14                  | 160-170                           | 2,5                         | 1300                                  | X                                     | X                  |
| 15                  | 160-170                           | 2,5                         | 1400                                  | X                                     | X                  |
| 16                  | 160-170                           | 2,5                         | 135                                   | X                                     | X                  |

\*: kann wegen schlechter Dispersion des Weichmachers nicht gemessen werden

KD: Keine Daten

Tabelle 4 (Fortsetzung)

| Vergl.-<br>beispiel | Reißfestig-<br>keit (g)                |      | Verhältnis<br>längs/quer | Pilz-<br>Beständig-<br>keit | Bioabbau-<br>barkeit |
|---------------------|--|------|--------------------------|-----------------------------|----------------------|
|                     | längs                                  | quer |                          |                             |                      |
| 1                   | 400                                    | 400  | 1,0                      | O                           | ⊙                    |
| 2                   | 950                                    | 990  | 0,9                      | O                           | ⊙                    |
| 3                   | 25                                     | 30   | 0,8                      | O                           | O                    |
| 4                   | 810                                    | 850  | 0,9                      | O                           | O                    |
| 5                   | 15                                     | 55   | 0,3                      | Δ                           | Δ                    |
| 6                   | 10                                     | 60   | 0,2                      | X                           | X                    |
| 7                   | 100                                    | 140  | 0,7                      | O                           | O                    |
| 8                   | Aufblasen des Films nicht mög-<br>lich |      |                          | O                           | O                    |
| 9                   | Kontrolle der Dicke ist schwie-<br>rig |      |                          | O                           | O                    |
| 10                  | 85                                     | 160  | 0,5                      | O                           | O                    |
| 11                  | *                                      | *    | *                        | KD                          | KD                   |
| 12                  | 30                                     | 40   | 1,3                      | KD                          | KD                   |
| 13                  | 30                                     | 30   | 1                        | X                           | X                    |
| 14                  | 50                                     | 60   | 1,2                      | KD                          | KD                   |
| 15                  | 60                                     | 60   | 1                        | KD                          | KD                   |
| 16                  | 80                                     | 100  | 1,3                      | KD                          | KD                   |

\*: kann wegen schlechter Dispersion des Weichmachers nicht gemessen werden

KD: Keine Daten

#### Möglichkeit der Anwendung in der Industrie

**[0094]** Die Folie, insbesondere Blasfolie, die aus der Harzzusammensetzung auf Basis von Polymilchsäure besteht, hat Bioabbaubarkeit, ausgezeichnete Flexibilität, Beständigkeit gegen das Ausbluten des Weichmachers und Beständigkeit gegen Folien-Blocken bei hoher Temperatur, zeigt keine Anisotropie der Reißfestigkeit und kann daher in geeigneter Weise für Mehrfachfolien für die Landwirtschaft und Müllsäcke verwendet werden. Wenn die Folie zum Einwickeln von Nahrungsmitteln verwendet wird, verhindert die Folie das Pilzwachstum und eine Verunreinigung mit Farbe und Geruch und läßt sich daher in geeigneter Weise für diese Zwecke verwenden.

#### Patentansprüche

1. Blasfolie aus einem Harz auf Polymilchsäurebasis, welche eine Harzzusammensetzung umfaßt, die 100 Gewichtsteile eines hochmolekularen Bestandteils (A) und 5 bis 25 Gewichtsteile eines oder mehrerer bioabbaubarer Weichmacher (B), die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus einem Ester einer aliphatischen mehrwertigen Säure, einem Ester eines aliphatischen mehrwertigen Alkohols und einem Oxysäureester besteht, umfaßt, worin der hochmolekulare Bestandteil (A) 50 bis 90 Gew.-% einer Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren aliphatischen Polyesters (a2) umfaßt, und wobei der bioabbaubare aliphatische Polyester (a2) kristallisierbar ist und einen Schmelzpunkt von 80 bis 250°C aufweist, wobei die Blasfolie ein Elastizitätsmodul von 200 bis 1000 MPa und ein Längs-/Querverhältnis der Zugfestigkeit von 0,8 bis 1,2 aufweist und weder ein Ausbluten des Weichmachers noch ein Blockieren der Folie bei 60 bis 120°C zeigt.

2. Folie aus einem Harz auf Polymilchsäurebasis nach Anspruch 1, wobei bei Umwandlung in den Wert der Überlagerung von 16 Folienschichten mit einer Dicke von 30 µm die Zugfestigkeit sowohl in den Längs- als auch Querrichtungen 20 bis 1000 g beträgt.

3. Folie aus einem Harz auf Polymilchsäurebasis nach Anspruch 1 oder 2, wobei der aliphatische Polyester (a2) Polybutylensuccinat ist.



4. Folie aus einem Harz auf Polymilchsäurebasis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Weichmacher (B) ein oder mehrere Verbindungen ist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acetyltributylzitonensäure, Triacetin, Dibutylsebacat und Triethylenglycoldiacetat besteht.

5. Verfahren zur Herstellung einer Blasfolie aus einem Harz auf Polymilchsäurebasis durch Blasformen bei einer Harzextrusionstemperatur von 150 bis 220°C und mit einem Aufblasverhältnis von 1,5 bis 3,0 einer Harzzusammensetzung, welche 100 Gewichtsteile eines hochmolekularen Bestandteils (A) und 5 bis 25 Gewichtsteile eines oder mehrerer bioabbaubarer Weichmacher (B) umfaßt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus einem Ester einer aliphatischen mehrwertigen Säure, einem Ester eines aliphatischen mehrwertigen Alkohols und einem Oxysäureester besteht, wobei der hochmolekulare Bestandteil (A) 50 bis 90 Gew.-% einer Polymilchsäure (a1) und 10 bis 50 Gew.-% eines bioabbaubaren aliphatischen Polyesters (a2) umfaßt, und wobei der bioabbaubare aliphatische Polyester (a2) kristallisierbar ist und einen Schmelzpunkt von 80 bis 250°C aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Folie aus einem Harz auf Milchsäurebasis nach Anspruch 5, worin der aliphatische Polyester (a2) Polybutylensuccinat ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Folie aus einem Harz auf Milchsäurebasis nach Anspruch 5 oder 6, worin der Weichmacher (B) ein oder mehrere Verbindungen ist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acetyltributylzitonensäure, Triacetin, Dibutylsebacat und Triethylenglycoldiacetat besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen