



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 34 726 T2 2007.06.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 996 670 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 34 726.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/15398**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 937 089.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/005207**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/5317 (2006.01)**

C08K 5/53 (2006.01)

C08K 5/5353 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

53720 P 25.07.1997 US

(73) Patentinhaber:

Metabolix, Inc., Cambridge, Mass., US

(74) Vertreter:

Andrae Flach Haug, 83022 Rosenheim

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**ASRAR, Jawed, Chesterfield, MO 63025, US;
PIERRE, R., Jean, B-5081 Saint-Denis, BE**

(54) Bezeichnung: **PHA-ZUSAMMENSETZUNGEN UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON PHA-FIL-
MEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft generell das Gebiet biologisch abbaubarer Polymere. Genauer gesagt betrifft sie Pelletzusammensetzungen aus Polyhydroxyalkanoat (PHA) und Verfahren zu ihrer Verwendung bei der Produktion von Folien und geformten Objekten aus PHA.

[0002] Seit einigen Jahren besteht beträchtliches Interesse an der Verwendung biologisch abbaubarer Polymere, das aus Sorgen bezüglich der Akkumulation von Kunststoffabfällen resultiert. Der potenzielle weltweite Markt für biologisch abbaubare Polymere ist enorm (> 10 Milliarden Pfund/Jahr). Einige der Märkte und Anwendungen, die am stärksten für eine Verwendung derartiger Biopolymere offen sind, beinhalten Artikel, die nur einmal und kurzzeitig verwendet werden und zu denen Verpackungsmaterialien, Artikel der Körperhygiene, Abfallbeutel und andere gehören. Diese Anwendungen sind zwar schlecht für ein Recycling geeignet, aber auf ideale Weise für einen biologischen Abbau über eine Kompostierung.

[0003] PHA-Biopolymere sind Polyester, die von Mikroorganismen als Reaktion auf einen Nährstoffmangel erzeugt werden. Das kommerzielle Potenzial für PHAs umspannt viele Industriezweige und leitet sich in erster Linie aus bestimmten vorteilhaften Eigenschaften ab, die PHA-Polymere von petrochemisch erzeugten Polymeren und anderen Polymeren, die aus erneuerbaren Quellen stammen, unterscheiden, nämlich einer ausgezeichneten biologischen Abbaubarkeit und/oder einer natürlichen Erneuerbarkeit im Vergleich zu den petrochemisch gewonnenen Polymeren und einer Hydrophobie im Vergleich zu anderen Polymeren, die aus erneuerbaren Quellen stammen.

[0004] Eine breite Verwendung und Akzeptanz von PHAs wurde jedoch in gewissem Umfang durch bestimmte unerwünschte chemische und physikalische Eigenschaften dieser Polymere behindert. Zum Beispiel gehören PHAs zu den hitzeempfindlichsten aller im Handel erhältlichen Polymere. Die Geschwindigkeit des Polymerabbaus, wie sie über eine Abnahme des Molekulargewichts bestimmt wird, steigt mit zunehmenden Temperaturen in dem Bereich rapide an, der typischerweise für die herkömmliche Schmelzverarbeitung von PHAs zu Endprodukten wie Folien, Beschichtungen, Fasern etc. benötigt wird. Eine weitere Einschränkung der potenziellen Einsetzbarkeit von PHA-Polymeren betrifft die Beobachtung, dass sich einige Charakteristika des Polymers, z.B. die Formbarkeit, Flexibilität und Dehnbarkeit, mit der Zeit verschlechtern. Diese schnelle „Alterung“ bestimmter, von PHA abgeleiteter Produkte ist für die meisten kommerziellen Anwendungen insofern nicht akzeptabel, als die Produkte während ihrer vorgesehenen Lebensdauer keine adäquate Strukturstabilität beibehalten. Somit wird der Erfolg von PHA als echte Alternative sowohl zu petrochemisch gewonnenen Polymeren als auch zu biologisch abbaubaren Polymeren, die nicht aus PHA bestehen, von neuartigen Ansätzen zur Überwindung der besonderen Schwierigkeiten abhängen, die mit der Verarbeitung von PHA-Polymeren und mit den aus diesen hergestellten Produkten assoziiert sind.

[0005] Eine wichtige Anwendung biologisch abbaubarer Polymere liegt auf dem Gebiet der Folien. Folien mit Eigenschaften, die für diverse Anwendungen geeignet sind, sind aber unter Verwendung von PHA-Polymeren schwierig herzustellen, und zwar aufgrund ihrer häufig unannehmbaren mechanischen Eigenschaften, zum Beispiel einer schlechten Schmelzfestigkeit, einer schnellen Alterung und einer Sprödigkeit.

[0006] GB 2 243 327 lehrt, dass biologisch abbaubare PHA-Polymere, wie ein Copolymer aus Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV), nicht in Form dünner Folien hergestellt werden können, die gleichzeitig die für bestimmte Anwendungen, wie als Stützfolie für Windeln, erforderliche Stabilität und Reißfestigkeit aufweisen. Dieses Problem wurde angegangen, indem eine dünne Folie aus einem biologisch abbaubaren thermoplastischen Polymer mit wenigstens einer Schicht eines faserförmigen Trägers, der aus biologisch abbaubaren Fasern bestand, zu einem bogenförmigen Laminat vereinigt wurde. Allerdings zeigte eine Gießfolie aus PHBV (6,5% HV) und 20–24 µm (Mikrometer) Dicke, wenn sie mit einem Rayonvlies laminiert wurde, eine Dehnung beim Reißen von weniger als 10% in der Maschinenaufrichtung, und damit war sie geringer als diejenige des Rayonanteils allein.

[0007] Das US-Patent Nr. 4 880 592 offenbart einen Weg zur Gewinnung einer dimensionsstabilen PHBV-Folie für Anwendungen als Stützfolie für Windeln über das Koextrudieren des PHBV zwischen zwei Schichten aus einem Polymer, das anschließend entfernt wird, zum Beispiel aus Polyolefinen, das Recken und Orientieren der mehrschichtigen Folie und das anschließende Abziehen der Polyolefinschichten, nachdem das PHBV Zeit zur Kristallisation hatte. Die PHBV-Folie wird dann entweder mit wasserlöslichen Folien oder nicht wasserlöslichen Folien, wie PVDC oder anderen Polyolefinen, laminiert.

[0008] WO 94/00293 offenbart mehrschichtige Folien, bei denen die PHBV-Komponente als eine innere

Schicht, die von äußeren Folienschichten (z.B. aus biologisch abbaubaren Folien) umgeben ist, koextrudiert werden kann, und die in bestimmten Anwendungen (z.B. als Windelfolien) so eingesetzt werden, dass die äußeren Schichten nicht von der PHBV-Schicht abgezogen werden. Sie bleiben ein integraler Teil einer biologisch abbaubaren mehrschichtigen Folie.

[0009] EP 736 563 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Gieß- und Blasfolien aus PHBV-Copolymeren, die mit Weichmachern, Nukleierungsmitteln und/oder anderen Additiven compoundiert wurden. Es wurde keine Spezifikationen des Copolymers offenbart, außer dass es einen HV-Gehalt von 4–16% hatte. Die Molekulargewichte des in den Beispielen eingesetzten PHBV-Pulvers lagen vor dem Compoundieren und dem Extrudieren zu Pellets bei bis zu 520 000. In dem offenbarten Verfahren wurden Folien aus dem compoundierten PHBV auf einer vorgeformten Stützblase aus EVA-Harz oder LDPE mit einem Schmelzindex von weniger als 2,5 g/10 min extrudiert.

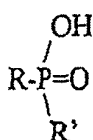
[0010] Somit haben Versuche, PHA bei der Folienherstellung einzusetzen, generell zu unannehmbaren Dehnungseigenschaften für eine Verwendung in einem kontinuierlichen Verfahren geführt, und/oder es war die Gegenwart einer oder mehrerer nicht aus dem PHA-Polymer bestehenden Schicht bzw. bestehender Schichten für die Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der Eigenschaften der Folie erforderlich. Es wird deshalb gewünscht, über ein Verfahren zur Erzeugung von PHA-Folien, die insgesamt verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, wie sie für zahlreiche Anwendungen, für die Folien typischerweise eingesetzt werden, erforderlich sind, mittels eines kontinuierlichen Prozesses zu verfügen. Weiterhin ist es gewünscht, dass das Verfahren zur Produktion verbesserter PHA-Folien ein einfacher und schneller Prozess ist, der leicht an eine Produktion im großen Maßstab angepasst werden kann, wobei keine Gegenwart von Polymermaterialien, die nicht aus PHA bestehen, dafür erforderlich ist, annehmbare Verarbeitungseigenschaften und/oder Produkteigenschaften zu erzielen.

[0011] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Pelletzusammensetzungen, wie sie in den beigefügten Ansprüchen 1 bis 3 definiert werden, bereitgestellt. Die Pellets sind geeignet für den Einsatz in der Produktion zahlreicher Endprodukte aus PHA über ein Extrudieren, Formen, Beschichten, Spinnen und Kalandrieren, insbesondere von extrusionsgeblasenen und streckgeblasenen Behältern und Flaschen, kalandrierten und thermogeformten Bögen sowie generell von extrudierten Teilen. Die Pelletzusammensetzungen sind besonders für die Erzeugung von dimensionsstabilen Blas- und Gießfolien, wie sie hier beschrieben werden, nützlich.

[0012] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden dimensionsstabile Blas- und Gießfolien, wie sie im beigefügten Anspruch 10 definiert werden, bereitgestellt. Solche Folien werden durch das Schmelzen von PHA in Form der erfindungsgemäßen Pelletzusammensetzungen und das Formen der Schmelze zu einer Folie hergestellt. Die so erzeugten Folien haben erwünschte Schmelz- und Dehnungseigenschaften. Zum Beispiel zeigen sie Dehnungsverhältnisse zwischen ungefähr 2 und 7, eine Dehnung beim Reißen von über 65%, vorzugsweise von über 75%, und eine Zugfestigkeit beim Reißen von über 50 MPa, vorzugsweise von über 75 MPa.

[0013] Weitere Aspekte der Erfindung werden in den beigefügten Ansprüchen 4 bis 9 definiert.

[0014] Die vorliegende Erfindung beinhaltet, in einem Aspekt, Wärmestabilisatoren, die imstande sind, den Abbau des PHA während einer Exposition gegen Temperaturen oder Bedingungen, die den Abbau des PHA bewirken, zu hemmen. Die Wärmestabilisatoren umfassen Verbindungen mit der folgenden generellen Struktur:



wobei R' ist R oder OH, und R ist eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte C₁-C₃₀-Gruppe, eine verzweigte oder unverzweigte ungesättigte C₂-C₃₀-Gruppe, eine aromatische C₆-C₃₀-Gruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische C₆-C₃₀-Gruppe. Die Verbindungen können ein oder mehrere O-, N- oder S-Atom(e) in den Alkylketten enthalten und können gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppe(n) substituiert sein, die ausgewählt sind aus, aber nicht beschränkt sind auf, Hydroxy, Halogen, Carbonsäure oder Ester, Cyano, Aryl, Amino, Hydroxylamino, Mono-, Di-, oder Trialkylamino, Phosphorsäure etc.

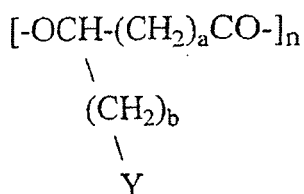
[0015] Beispiele für geeignete Wärmestabilisatoren aus dieser Klasse phosphorhaltiger Verbindungen sind

Cyclohexylphosphonsäure, 1-Cyclohexenylphosphonsäure, 1-Hydroxycyclohexenylphosphonsäure, 1-Hexanphosphonsäure, 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure oder Dicyclohexylphosphonsäure, 2,4,4-(Trimethylpentyl)cyclohexylphosphonsäure.

[0016] Ein weiterer Wärmestabilisator umfasst Carbonsäuresalze eines Metalls aus den Gruppen I bis V des Periodensystems. Zum Beispiel sind Calciumstearat, Bariumstearat, Magnesiumstearat sowie Bariumstearat und Zinkstearat besonders für die Verwendung als erfindungsgemäße Wärmestabilisatoren für PHA geeignet. Der Wärmestabilisator kann eine der offenbarten Verbindungen umfassen, oder er kann eine Mischung von diesen umfassen.

[0017] Wenn erfindungsgemäße Wärmestabilisatoren eingesetzt werden, dann wird eine geringere Abnahme des Mw des PHA beobachtet, wenn PHA-Pulver zu PHA-Pellets kompondiert wird, und wenn PHA-Pellets zu PHA-Folien verarbeitet werden. Als solche können Pelletzusammensetzungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen PHA-Folien geeignet sind, ein Mw des PHA von lediglich ungefähr 435 000 aufweisen, wobei immer noch die Fähigkeit zur Erzeugung einer Folie mit dem gewünschten Mw von über ungefähr 420 000 aufrechterhalten wird. Ähnlich kann, wenn bei der Herstellung der PHA-Pellets mit einem Mw von 435 000 aus PHA-Pulver ein Wärmestabilisator vorhanden ist, das Mw des PHA-Pulvers bei lediglich ungefähr 480 000 liegen.

[0018] PHAs sind biologisch abbaubare Polymere oder Copolymere mit der folgenden generellen Struktur für eine oder mehrere der sich wiederholenden Einheiten:

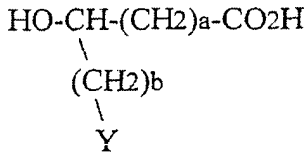


wobei a gleich 0 bis 6 ist, b ist 0 bis 15, Y ist H, F, Cl, Br, CN, OH, CO₂H, CO₂R (wobei R ist Alkyl, Benzyl etc.), Methyl, Cyclohexyl, Phenyl, p-Nitrophenoxy, p-Cyanophenoxy, Phenoxy, Acetoxy, Vinyl, 2-Propyl, 2-Butyl, 2-Pentyl, 2-Hexyl etc., und n ist eine ganze Zahl. Die an den sich wiederholenden Einheiten hängenden Gruppen können zusätzliche Funktionalisierungen enthalten, wie Doppelbindungen, epoxidierte Doppelbindungen, Hydroxygruppen, Alkylgruppen, Alkenylgruppen etc. oder Kombinationen von diesen. Die Hauptkette des Polymers kann bis zu 8 Kohlenstoffe in den sich wiederholenden Einheiten enthalten, und es können zusätzliche funktionelle Gruppen in der oder an der Hauptkette vorliegen, wie Doppelbindungen, Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Hydroxygruppen etc. oder Kombinationen von diesen.

[0019] Das PHA ist vorzugsweise eines, das biologisch erzeugt werden kann, zum Beispiel in einer Pflanze oder einem Mikroorganismus. Im typischsten Falle ist es ein Produkt einer Fermentation, insbesondere eines mikrobiologischen Prozesses, bei dem ein Mikroorganismus beim normalen oder manipulierten Wachstum Polyhydroxyalkanoat abgelagert. Die Manipulation kann durch das Entfernen oder über ein Fehlen der Bildung eines Nährstoffes oder mehrerer Nährstoffe, die für die Zellvermehrung erforderlich sind, erreicht werden. Es sind in diesem Gebiet zahlreiche mikrobiologische Spezies bekannt, die für die Erzeugung von Polymeren aus Polyhydroxyalkanoat geeignet sind (siehe beispielsweise Anderson und Dawes, Micro. Rev. 54 (4): 450-472, 1990). Die Mikroorganismen können der Wildtyp oder mutiert sein, oder es kann ihnen das erforderliche genetische Material inkorporiert worden sein, beispielsweise mittels eines beliebigen gentechnologischen Verfahrens. Es soll betont werden, dass es nicht erforderlich ist, dass der PHA-erzeugende Organismus ein Mikroorganismus ist, aber derzeit werden solche Organismen bevorzugt.

[0020] Die PHAs weisen als Bestandteile vorzugsweise Hydroxyalkanoat-Monomere (HA-Monomere) auf, die Substrate für PHA-Synthase-Enzyme sind. Biologisch erzeugte PHA-Polymere sind das Produkt mikrobieller PHA-Synthase-Enzyme, und sie werden entweder in einer Bakterienzelle erzeugt, die natürlicherweise eine PHA-Synthase enthält, oder in einem Bakterium oder einem anderen Zelltyp, beispielsweise einer Pflanzenzelle, die gentechnologisch so verändert wurde, dass sie ein derartiges Enzym exprimiert. Die mikrobiellen PHA-Synthase-Enzyme weisen breite Substratbereiche auf, und sie sind imstande, eine große Zahl von HA-Monomeren als Bestandteile eines biosynthetischen PHAs zu inkorporieren, und zwar in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen, der Verfügbarkeit des Vorläufersubstrats und der Herkunft des PHA-Synthase-Enzyms. Die Vielfältigkeit biosynthetischer PHA-Polymere hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wird durch die Tatsache unterstrichen, dass mindestens 91 HA-Monomere als Substrate von PHA-Synthasen identifiziert worden sind (Steinbüchel, A. und Valentin, H., FEMS Micro. Letters 128 (1995) 219-228).

[0021] Zu geeigneten HA-Monomeren können diejenigen mit der folgenden Formel gehören:



wobei a gleich 0 bis 6 ist, b ist 0 bis 15, und Y ist N, F, Cl, Br, CN, OH, CO₂H, CO₂R (wobei R Alkyl, Benzyl etc. ist), Methyl, Cyclohexyl, Phenyl, p-Nitrophenoxy, p-Cyanophenoxy, Phenoxy, Acetoxy, Vinyl, 2-Propyl, 2-Butyl, 2-Pentyl, 2-Hexyl, etc. Wie in der obigen Beschreibung können weitere funktionelle Gruppen in oder auf den anhängenden Gruppen und/oder den Hauptketten vorliegen. Die Monomere können zur Erzeugung des Polymers entweder biochemisch oder synthetisch homopolymerisiert oder copolymerisiert werden.

[0022] Zu bevorzugten HA-Monomeren gehören diejenigen, bei denen a = 1-4, b = 0-15, und Y ist H. Bevorzugter sind die Monomere diejenigen, bei denen a = 1-2 und b = 0-3, und Y ist N.

[0023] Bei einem am stärksten bevorzugten Polymer hat das PHA die Formel (I), wobei a ist 1, b ist 1 oder 2, und Y ist H, und speziell liegen hier copolymerisierte Einheiten mit b = 1 und b = 2 vor. Bei geeigneten Polyestern ist b vorwiegend gleich 1, speziell mit wenigstens 70 Mol-% derartiger Einheiten, wobei der Rest aus Einheiten besteht, bei denen b = 2. Ein Polymer, das lediglich Einheiten mit a = 1, b = 1 und Y = N enthält, ist Polyhydroxybutyrat-Polyester (PHB-Polyester), während dasjenige, das außerdem b = 2 enthält, Polyhydroxybutyrat-co-valerat (PHBV) ist.

[0024] Das Polymer kann auch ein Blend aus zwei oder mehr PHAs sein, die sich bezüglich des Wertes von m unterscheiden. Ein spezielles Beispiel enthält:

- Polymer, das im wesentlichen aus Einheiten mit der Formel I besteht, wobei bei 2-5 Mol-% der Einheiten a = 1, b = 2 und Y = H, beim Rest a = 1, b = 1 und Y = N, und
- Polymer, das im wesentlichen aus Einheiten mit der Formel 1 besteht, wobei bei 5-30 Mol-% der Einheiten a = 1, b = 2 und Y = H, beim Rest a = 1, b = 1 und Y = H.

[0025] Die Anteile des Polymers in einem derartigen Blend sind vorzugsweise so, dass im Durchschnitt ein Gehalt von a = 1, b = 2 und Y = H im Bereich von 2 bis 28 Mol-%, und typischerweise von 4 bis 18 Mol-%, erhalten wird. Somit ist das Polymer in einer am stärksten bevorzugten Form ein Poly(hydroxybutyrat/valerat)-Copolymer oder ein Blend von Copolymeren.

[0026] Der Begriff „Molekulargewicht“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich, wenn nichts anderes angegeben wird, auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w), im Gegensatz zum Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n). Die meisten synthetischen Polymere zeigen eine breite Verteilung der Molekulargewichte, und die Molekulargewichte, die für derartige Polymere berichtet werden, sind Mittelwerte, die am häufigsten über M_w oder M_n gemäß den folgenden Formeln definiert werden:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

wobei n_i = die Zahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i. Die am häufigsten eingesetzte Technik zur Bestimmung von M_w und M_n ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Dieses Verfahren ist fähig, die vollständige Molekulargewichtsverteilung einer Polymerprobe zu bestimmen, woraus mittlere Molekulargewichte bestimmt werden können. Zu anderen auf diesem Gebiet bekannten Verfahren zur Bestimmung von M_w und M_n gehören die Osmometrie, die Lichtstreuung und die Sedimentation (siehe beispielsweise W.R. Sorensen & T.W. Campbell: Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1961).

PHA-PELLETS

[0027] Für die meisten Verfahren, die Produkte aus einem thermoplastischen Polymer, wie Folien und geformte Gegenstände, erzeugen, ist es erwünscht, ein Polymer, ein Polymerblend oder eine Polymerformulierung zu haben, das bzw. die der Anlage in Form von Pellets zugeführt wird. Das macht es möglich, das polymere Material der Anlage in einer für eine bestimmte Anwendung vorformulierten Form bereitzustellen. Außerdem ist die Verwendung von Pellets insofern vorteilhaft, als sie Staubprobleme vermeidet, die typischerweise

beim Umgang mit Pulvern auftreten. Generell werden solche Pellets hergestellt, indem kontinuierliche Stränge eines Polymers, Polymerblends oder der Polymerformulierung schmelzextrudiert werden und die Stränge dann zu Pellets einer gewünschten Länge zerschnitten werden.

[0028] Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Pelletzusammensetzungen, die PHA umfassen, bereitgestellt. Es wurde gefunden, dass Pellets, die PHAs mit Molekulargewichten von über ungefähr 470 000 enthalten, für die Erzeugung von PHA-Folien mit gewünschten Eigenschaften, die bisher nicht erhalten wurden, extrem nützlich sind. Zum Beispiel sind aufgrund der niedrigen Schmelzfestigkeit von PHAs Blasfolien aus PHA bisher nicht erfolgreich hergestellt worden, ohne dass eine Trägerfolie eingesetzt wurde. Die erfindungsgemäßen Pelletzusammensetzungen ermöglichen die Produktion dimensionsstabiler Blas- und Gießfolien aus PHA mit ausgezeichneten Eigenschaften, ohne dass sie den Einsatz einer Trägerfolie erfordern. Die PHA-Pelletzusammensetzungen haben einen erwünscht niedrigen-Schmelzindex (Melt Flow Index, MFI) von unter ungefähr 20, vorzugsweise von unter ungefähr 14 und bevorzugter von unter ungefähr 8 g/10 min (170° C/5 kg Last).

[0029] Zusätzlich zu ihrer Einsetzbarkeit bei der Produktion von PHA-Folien, wie es hier weiter beschrieben wird, sind solche Pellets auch nützlich für die Produktion von anderen Endprodukten aus PHA über ein Extrudieren, Formen, Beschichten, Spinnen und Kalandern, insbesondere von extrusionsblasgeformten und streckgeblasenen Behältern und Flaschen, kalandrierten und thermogeformten Bögen, generell von extrudierten Teilen, lösungs- und schmelzgesponnenen Fasern und geschäumten Materialien und Produkten.

[0030] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der PHA-Pelletzusammensetzungen bereitgestellt. PHA-Pellets mit hohem Molekulargewicht sind aufgrund der Wärmeempfindlichkeit von PHA bei den Verarbeitungsbedingungen, die typischerweise in diesem Fachgebiet zur Herstellung von Pellets eingesetzt werden, schwierig herzustellen gewesen. Es ist in diesem Gebiet gut bekannt, dass hohe Temperaturen zu einem sehr schnellen PHA-Abbau führen (siehe zum Beispiel Grassie, N., Murray, E.J. und Holmes, P.A., Polym. Degrad. Stab. 6, S. 47, 95, 127 (1984)). Die hier offenbarten Verarbeitungsbedingungen dienen dazu, den thermischen Abbau von PHA während der Verarbeitung zu Pellets zu minimieren. Zu Faktoren, die einen derartigen Abbau bewirken können, gehören die Temperatur, bei der die Extrusion durchgeführt wird, die Dauer der Exposition gegenüber diesen Temperaturen, die Schneckengeschwindigkeit, die Schererwärmung und das Design der Schnecke und der Düse.

[0031] Die erfindungsgemäßen Pellets werden generell durch die Extrusion von PHA-Pulver bei niedriger Scherkraft und bei kontrollierter Temperatur erzeugt, entweder in einem Einschnecken- oder in einem Doppelschneckenextruder. Zum Beispiel können die Pellets erzeugt werden unter Einsatz eines Einschneckenextruders mit einer kurzen Zylinderlänge ($L/D = 20$) und einer niedrigen bis mittleren Schneckengeschwindigkeit, wobei die Temperatur der Schmelze bei unter ungefähr 170°C gehalten wird, durch das Abkühlen und Kristallisieren eines extrudierten Stranges in einem langen, bei 55 bis 60°C gehaltenen Wasserbad und das Zerschneiden des Stranges zu Pellets. Das vorliegende Verfahren ermöglicht die Produktion von PHA-Pellets mit hohem Molekulargewicht ohne die Stabilität des Polymers als Reaktion auf die für ihre Erzeugung erforderlichen Bedingungen übermäßig zu beeinträchtigen.

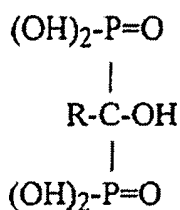
[0032] Es war nicht erwartet worden, dass nur, wenn das PHA in den Pellets ein Mw von über ungefähr 470 000 hatte, die Pellets zu dimensionsstabilen Blasfolien verarbeitet werden konnten. Das Molekulargewicht des PHA in den Pelletzusammensetzungen wird zum Teil durch das Molekulargewicht des PHA-Pulvers, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Pellets verwendet wird, bestimmt. Somit ist es, wenn die erfindungsgemäßen Pellets hergestellt werden, erforderlich, ein geeignetes Molekulargewicht des PHA-Pulvers zu wählen und geeignete Verarbeitungsbedingungen einzusetzen, um Pellets mit dem gewünschten Mw von über ungefähr 470 000 zu erzielen. Unter den oben offenbarten Verarbeitungsbedingungen und in den folgenden Beispielen wird typischerweise ungefähr eine 10- bis 30-%ige Verminderung des Molekulargewichts des PHA in den Pellets gegenüber dem Molekulargewicht des PHA in dem Pulver, das zu ihrer Herstellung eingesetzt wird, beobachtet. Somit hat das PHA in dem Pulver, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen PHA-haltigen Pellets eingesetzt wird, typischerweise ein Mw von über ungefähr 500 000.

[0033] Die erfindungsgemäßen PHA-Pellets enthalten vorzugsweise einen Weichmacher. Zu geeigneten Weichmachern für eine Verwendung in den PHA-Pelletzusammensetzungen gehören diejenigen, für die in diesem Gebiet bekannt ist, dass sie in Kombination mit PHA nützlich sind, wie Acetyltrialkylcitrate, Triacetin, Phthalatester und andere (siehe zum Beispiel WO 94/28061).

[0034] Nukleierungsmittel werden bei der Produktion der erfindungsgemäßen PHA-Pellets typischerweise

ebenfalls eingesetzt. Geeignete Nukleierungsmittel können aus denen, die man in diesem Gebiet kennt, ausgewählt werden, zum Beispiel aus teilchenförmigen Nukleierungsmitteln wie Saccharin, Talk, Bornitrid, Ammoniumchlorid, PHB-Kristallisationskeimen, „polymerlöslichen“ Nukleierungsmitteln, wie organischen Phosphonsäuren und ihren Kombinationen mit Stearinsäuresalzen (siehe zum Beispiel WO 91/19759).

[0035] Ein bevorzugtes Nukleierungsmittel ist eines mit der folgenden Struktur:



wobei R sein kann Hydroxy, Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkylgruppen (mit oder ohne eine oder mehrere Substituentengruppe(n) wie -OH, -CO₂H, -Cl, -Br, -NH₂, -N(Alkyl)H oder N(Alkyl)₂), Cycloalkylgruppen, Aryl- oder Arylalkylgruppen (wie Phenyl, Benzyl etc., mit oder ohne Substituenten an den aromatischen Ringen). Die Synthese derartiger Verbindungen kann, zum Beispiel, durch das Umsetzen von Organocarbonsäuren mit PCl₃ in einem wässrigen Medium erreicht werden. Die Verbindungen und ihre Synthesen sind nach dem Stande der Technik für einen Einsatz als Chemikalien zur Wasserbehandlung, als Inhaltsstoffe von Detergenzien etc. beschrieben worden (siehe zum Beispiel US 3 855 284, US 3 400 147, US 3 400 150, US 4 254 063, Aus. 599 950, FR 1 521 961 und CA 93: 182031). Die Synthese kann auch auf dibasische Säuren angewendet werden, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure etc., wodurch die entsprechenden Tetrakisphosphonsäuren (d.h. Di-ODPAs) erhalten werden, die ebenfalls als Nukleierungsmittel eingesetzt werden können. Zum Beispiel wird mit Adipinsäure 1,6-Dihydroxy-1,6-dihexandiylidertetraphosphonsäure erhalten (Aus. 599950). Zu anderen Verbindungen, die als Nukleierungsmittel eingesetzt werden können, gehören Methyldiphosphonsäure (PL 131549) und Carbonyldiphosphonsäure (CA 93: 182031). Derartige Verbindungen werden hier manchmal als Organodiphosphonsäuren oder ODPAs bezeichnet, wobei dieser Begriff sowohl ODPAs als auch Di-ODPAs einschließen soll. Die ODPAs oder Di-ODPAs kann auch in situ gebildet werden, zum Beispiel durch das Umsetzen der entsprechenden Phosphinsäure.

[0036] Zu bevorzugten ODPAs gehören 1-Hydroxy-(kurzkettiges Alkyliden)-1,1-diphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 1-Hydroxypropyliden-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxybutyliden-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxycyclohexyliden-1,1-diphosphonsäure. Bei einem stark bevorzugten Nukleierungsmittel sind beide Säuregruppen Phosphonsäuregruppen, R1 ist eine Methylgruppe und R2 ist eine Hydroxygruppe (d.h. HEDP). HEDP kann als eine Mischung von HEDP in Wasser von Monsanto Company (800 N. Lindbergh, St. Louis, Missouri 63167) unter dem Handelsnamen DEQUEST 2010 bezogen werden. Die ODPAs werden in Mengen eingesetzt, die typischerweise im Bereich von 0,01–5,0 phr (Teile pro hundert Teile Harz), bevorzugter von ungefähr 0,02–1,0 phr und am bevorzugtesten von 0,02–0,5 phr liegen.

[0037] Die Nukleierungsmittel können ferner Metallsalze von ODPAs sein, vorzugsweise Monometallsalze. Jedoch wird es generell bevorzugt, dass nicht alle, z.B. weniger als 70%, bevorzugter weniger als 60%, der Phosphonsäuregruppen an der Salzbildung beteiligt sind, da gefunden wurde, dass eine exzessive Salzbildung die Wirksamkeit bestimmter erfindungsgemäßer Nukleierungsmittel nachteilig beeinflussen kann.

[0038] Organische Metallsalze und/oder bestimmte anorganische Verbindungen können eingesetzt werden, um die Nukleierungsaktivität weiter zu verbessern und/oder das Ausmaß der Verfärbung zu vermindern und/oder die Klarheit der von PHA abgeleiteten Produkte zu verbessern, wenn sie in Kombination mit den erfindungsgemäßen ODPAs eingesetzt werden. Das organische Metallsalz ist vorzugsweise ein Salz einer organischen Säure, bevorzugter ein Metallsalz einer Fettsäure. Die anorganische Verbindung ist vorzugsweise ein Metalloxid, ein Metallhydroxid oder ein Metallcarbonat. Zu geeigneten Metallen gehören solche, die aus den Gruppen I bis V des Periodensystems ausgewählt sind, vorzugsweise Aluminium, Antimon, Zinn, Natrium, Calcium, Magnesium, Barium oder Zink. Am bevorzugtesten ist das Metall eines, das günstige Eigenschaften hinsichtlich der Umwelt und der Toxizität hat, wie Magnesium, Calcium und Barium. Zu bevorzugten Fettsäuren gehören Stearinsäure, Palmitinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, Ölsäure, Behensäure und Montansäure. Am bevorzugtesten ist das erfindungsgemäße Fettsäuremetallsalz Calciumstearat oder Magnesiumstearat, die sich in Kombination mit ODPAs als hochwirksam bezüglich der Nukleierung thermoplastischer Polyester erwiesen haben. Das organische Metallsalz oder das anorganische Metalloxid, Metallhydroxid oder Metallcarbonat wird in einer Menge eingesetzt, die typischerweise im Bereich von 0,001 bis 5 phr (Teile pro hundert Teile Harz) liegt, vorzugsweise von ungefähr 0,005 bis 2 phr und am bevorzugtesten von ungefähr 0,01 bis 0,5 phr.

[0039] Eine Nukleierungsmittelformulierung umfasst vorzugsweise ein organisches Metallsalz (oder ein anorganisches Metalloxid, Metallhydroxid oder Metallcarbonat) und ODPa in Gewichtsverhältnissen von ungefähr 0,01:1 bis 10:1, vorzugsweise von ungefähr 0,05:1 bis 7,5:1 und bevorzugter von ungefähr 0,1:1 bis 5:1. Wenn Calciumstearat in einer Formulierung eines bevorzugten Nukleierungsmittels verwendet wird, hat sich gezeigt, dass ein Verhältnis von 3:1 einen geeigneten festen Träger für die ODPa-Lösemittellösung bereitstellt und ein PHA-Nukleierungsmittel mit gewünschter Aktivität bildet.

[0040] Die schwache organische Base ist eine, die imstande ist, die Dehnungseigenschaften und/oder die Klarheit des polymeren Materials zu verbessern. Die schwache organische Base sollte mischbar mit oder löslich in dem Polymer sein und bei einer ausreichend hohen Temperatur schmelzen, so dass, wenn es gewünscht ist, das Lösemittel des Nukleierungsmittels während der Herstellung leicht entfernt werden kann. Die schwache organische Base umfasst vorzugsweise ein Mono-, Bis- oder Trisfettsäureamid, da diese in Gegenwart von ODPAs generell eine gute Stabilität gegenüber einer Hydrolyse aufweisen. Bevorzugter ist die schwache organische Base ein Stearamid, zum Beispiel Ethylenbistearamid (EBS), das von Lonza oder Henkel unter dem Handelsnamen Acrawax C oder Loxamid EBS bezogen werden kann. Die schwache organische Base liegt in den polymeren Zusammensetzungen typischerweise in einer Menge zwischen ungefähr 0,01 und 9,0 phr, vorzugsweise zwischen ungefähr 0,05 und 1,0 phr und am bevorzugtesten von ungefähr 0,1 bis 0,5 phr vor.

[0041] Somit umfasst ein am stärksten bevorzugtes Nukleierungsmittel für die Verwendung in dieser Erfindung HEDP/Calciumstearat/EBS, die in Verhältnissen vorliegen, die imstande sind, eine Nukleierung von PHA zu bewirken und PHA-Gegenstände mit ausgezeichneter Klarheit, Farbe, Dehnungs- und Zugeigenschaften zu erzeugen. Am bevorzugtesten liegen die Bestandteile dieser Formulierung in Gewichtsverhältnissen von ungefähr 0,8/1,5/1,7 vor.

[0042] Geeignete Mengen derartiger Nukleierungsmittelformulierungen, die zu dem PHA gegeben werden sollen, liegen bei ungefähr 0,01 bis 5,0 Teile pro hundert Teile Harz (phr). Vorzugsweise liegt der Anteil der Nukleierungsmittelformulierung bei ungefähr 0,05–1,0 phr, und am bevorzugtesten liegt er bei ungefähr 0,1–0,6 phr.

[0043] Es ist für das Herstellen des Nukleierungsmittels vorteilhaft, die ODPa, und gegebenenfalls das organische Metallsalz, das anorganische Metalloxid, Metallhydroxid oder Metallcarbonat, und/oder die schwache organische Base in einem wirksamen Lösemittel für das Nukleierungsmittel zu lösen/suspendieren. Vorzugsweise wird das Lösemittel dann entfernt, zum Beispiel durch ein Verdampfen im Vakuum, was zu Feststoffen führt, die gemahlen, pulverisiert oder auf andere Weise so behandelt werden, dass Teilchen mit Durchmessern von unter ungefähr 710 µm (Mikrometer), vorzugsweise von unter ungefähr 350 µm (Mikrometer) gebildet werden. Der hier verwendete Begriff „wirksames Lösemittel für das Nukleierungsmittel“ bedeutet ein Lösemittel, das die ODPa löst und vorzugsweise ihre Nukleierungsaktivität verstärkt, das aber ihre Wirksamkeit als Nukleierungsmittel nicht auf untragbare Weise vermindert. Somit hat die ODPa, die unter Verwendung eines wirksamen Lösemittels für das Nukleierungsmittel hergestellt wurde, wie es hier beschrieben wurde, eine wenigstens so wirksame Nukleierungsaktivität, vorzugsweise eine höhere Nukleierungsaktivität, wie die bzw. als die gleiche ODPa, die während ihrer Herstellung oder Verwendung nicht in einem wirksamen Lösemittel für das Nukleierungsmittel gelöst wurde.

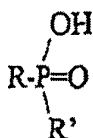
[0044] Zu den Lösemitteln für das Nukleierungsmittel für einen Einsatz in dieser Erfindung gehören, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein, aliphatische C₁- bis C₆-Mono-, -Di- und -Triole, wie Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, 1- oder 2-Propanol, Propylenglycol, Glycerol, 2-Methyl-2-propanol, 2-Butanol und dergleichen, und sie schließen weiterhin Mischungen solcher Lösemittel miteinander und mit Wasser ein. Zu bevorzugten Lösemitteln für das Nukleierungsmittel gehören Methanol, Ethanol oder andere kurzkettige Alkohole oder Mischungen solcher Alkohole mit Wasser, so dass eine leichte Entfernung des Lösemittels möglich ist. Die Lösemittel für das Nukleierungsmittel müssen richtig ausgewählt werden, da gefunden wurde, dass einige Lösemittel, wie Aceton und Tetrahydrofuran, wenn sie mit bestimmten ODPAs, wie HEDP, verwendet werden, keine wirksamen Lösemittel für Nukleierungsmittel sind. Es ist jedoch bekannt, dass Mischungen von Lösemitteln, z.B. Methanol und Aceton, als wirksame Lösemittel für das Nukleierungsmittel, wie es hier definiert wurde, dienen können, sogar wenn eines der Lösemittel in der Mischung, wenn es allein verwendet wird, kein wirksames Lösemittel für das Nukleierungsmittel ist. Zwar sind noch nicht alle Lösemittel, die wirksame Lösemittel für das Nukleierungsmittel sind, identifiziert worden, aber ein Fachmann auf diesem Gebiet kann über Routineexperimente in Anlehnung an die vorliegende Beschreibung leicht bestimmen, ob ein für eine ODPa vorgeschlagenes Lösemittel „wirksam“ ist.

[0045] Es dürfte einem Fachmann auf diesem Gebiet klar sein, dass die erfindungsgemäßen PHA-Pelletzusammensetzungen verschiedene Additive oder andere Komponenten einschließen können, die üblicherweise in polymeren Materialien enthalten sind, ohne dass vom Geist und vom Umfang der vorliegenden Erfindung abgewichen wird. Zu diesen können zum Beispiel Farbstoffe, Füllstoffe, Stabilisatoren, Modifikatoren, Antiblockzusätze, Antistatikmittel etc. gehören.

WÄRMESTABILISIERUNG DES PHA

[0046] Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur weiteren Minimierung des thermischen Abbaus von PHA bereitgestellt. Es wurde gefunden, dass die Gegenwart bestimmter Verbindungen, die hier im Folgenden als Wärmestabilisatoren bezeichnet werden, das Ausmaß der Erniedrigung des Molekulargewichts aufgrund eines PHA-Abbaus verringern können, der normalerweise während des Kompoundierens von PHA-Pulver zu PHA-Pellets und während der Verarbeitung von PHA-Pellets zu Endprodukten wie Folien beobachtet wird. Im Hinblick auf die extreme Wärmeempfindlichkeit von PHA ist das vorliegende Verfahren auf jede beliebige Situation anwendbar, in der es erwünscht ist, den PHA-Abbau während einer Exposition gegen Temperaturen oder andere Bedingungen zu minimieren, die typischerweise einen derartigen Abbau verursachen würden. Es wird allgemein angenommen, dass der thermische Abbau von PHA über eine Kettenspaltung verläuft, die die Bildung einer sechsgliedrigen Übergangszustands beinhaltet. Im Gegensatz zu den meisten Polymeren, bei denen der thermische Abbau über freie Radikale verläuft, ist berichtet und allgemein akzeptiert worden, dass Fänger von freien Radikalen und bekannte Wärmestabilisatoren keine Stabilisierung von PHA gegenüber einem thermischen Abbau bewirken.

[0047] Eine Klasse von erfindungsgemäßen Wärmestabilisatoren umfasst Verbindungen mit der folgenden Strukturformel:



wobei R' ist R oder OH, und R ist eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte C₁-C₃₀-Gruppe, eine verzweigte oder unverzweigte ungesättigte C₂-C₃₀-Gruppe, eine aromatische C₆-C₃₀-Gruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische C₆-C₃₀-Gruppe. Die Verbindungen können ein oder mehrere O-, N- oder S-Atom(e) in den Alkylketten enthalten und können gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppe(n) substituiert sein, die ausgewählt sind aus, aber nicht beschränkt sind auf, Hydroxy, Halogen, Carbonsäure oder Ester, Cyano, Aryl, Amino, Hydroxylamino, Mono-, Di-, oder Trialkylamino, Phosphonsäure etc.

[0048] Beispiele für geeignete Wärmestabilisatoren aus dieser Klasse phosphorhaltiger Verbindungen sind Cyclohexylphosphonsäure (DZB), 1-Cyclohexenylphosphonsäure, 1-Hydroxycyclohexenylphosphonsäure, 1-Hexanphosphonsäure, 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure oder Dicyclohexylphosphonsäure, 2,4,4-(Trimethylpentyl)cyclohexylphosphonsäure. Besonders nützlich sind Cyclohexylphosphonsäure und 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure.

[0049] Die vorliegenden Befunde legen nahe, dass, auch wenn eine zufällige Kettenspaltung wahrscheinlich den Hauptweg des wärmeinduzierten PHA-Abbaus darstellt, andere Prozesse, wie ein thermo-oxidativer Abbau, ebenfalls an der Verringerung des Mw von PHA während der thermischen Verarbeitung beteiligt sein können, da phosphorhaltige Verbindungen als Sauerstofffänger wirken können.

[0050] Verschiedene metallhaltige Verbindungen können ebenfalls als Wärmestabilisatoren von PHA dienen. Zu Metallverbindungen, die für den Einsatz in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, gehören gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuresalze von Metallen der Gruppen I bis V des Periodensystems. Zu diesen können zum Beispiel Verbindungen von Aluminium, Antimon, Barium, Zinn, Natrium, Calcium, Magnesium und Zink gehören. Zu den Carbonsäuren können Stearate und Palmitate gehören. Besonders nützlich sind Fettsäuresalze wie Calciumstearat (CaSt), Magnesiumstearat (MgSt), Zinkstearat (ZnSt) und Zinkoxid. Ohne sich auf diese Erklärung festlegen zu wollen erscheint es möglich, dass die Fähigkeit solcher Verbindungen, als Wärmestabilisatoren zu wirken, auf ihren Schmierwirkungen beruht. Das könnte zu einer geringeren Erzeugung von Schererwärmung während der Verarbeitung führen, wodurch es zu einer geringeren Erwärmung des Polymers und somit zu einem geringeren Abbau kommen könnte.

[0051] Eine Kombination von Wärmestabilisatoren wird in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, den PHA-Abbau zu hemmen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden sowohl DZB als auch Zinkstearat im

trockenen Zustand mit dem PHA-Pulver gemischt, das zur Erzeugung von PHA-Pellets eingesetzt wird. Zwar ist eine DZB/ZnSt-Kombination als Nukleierungsmittelsystem in einigen Situationen eingesetzt worden (siehe zum Beispiel WO 91/19759), aber die Fähigkeit solcher Verbindungen, als Wärmestabilisatoren für PHA zu wirken, ist bisher nicht erkannt worden. Diese Erfindung demonstriert, dass die Gegenwart von DZB und ZnSt während des Prozesses der Pelletherstellung zu einem signifikant geringeren PHA-Abbau führt. Als Ergebnis davon zeigen PHA-Pellets, die mit DZB und ZnSt extrudiert wurden, eine signifikant geringere Abnahme des Molekulargewichts im Vergleich zu dem PHA-Pulver, das zu ihrer Herstellung eingesetzt wurde, als die PHA-Pellets, die mit dem üblicherweise eingesetzten Nukleierungsmittel Bornitrid extrudiert wurden. Außerdem wird, wenn diese Pellets zu Folien schmelzverarbeitet werden, eine signifikant niedrigere Verringerung des Mw während der Folienherstellung beobachtet, wie unten weiter beschrieben wird.

FOLIENHERSTELLUNG

[0052] Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Folienzusammensetzungen aus PHA bereitgestellt. Extrudierte PHAs mit Molekulargewichten von über ungefähr 420 000 stellen eine neuartige und erwünschte Kombination aus einer Schmelzfestigkeit während der anfänglichen Folienherstellung und einer sich anschließenden Ziehbarkeit, die für ihren Einsatz in Verfahren zur Herstellung stabiler Blasfolien und Gießfolien ausreicht, bereit.

[0053] Die unterschiedlichen Eigenschaften von Folien, die PHA mit Molekulargewichten von unter ungefähr 420 000 enthalten, im Vergleich zu Folien, die PHA mit höheren Molekulargewichten enthalten, waren nicht erwartet worden. Weiterhin war unerwartet, dass Folien aus PHA mit sogar noch höherem Molekulargewicht (d.h. von über 420 000) erzeugt werden konnten, ohne dass es zu Schwierigkeiten bei der Verarbeitung aufgrund unannehmbar hoher Viskositäten kam. Polymerschmelzen mit gewünschten Schmelz- und Dehnungsfestigkeiten, die gleichzeitig eine gute Verarbeitbarkeit zeigten, wurden nur erhalten, wenn das Molekulargewicht des PHA in der extrudierten Folie bei über ungefähr 420 000 lag.

[0054] Die erfindungsgemäßen PHA-Folienzusammensetzungen sind zur Maximierung der mechanischen Eigenschaften vorzugsweise orientiert, entweder mono- oder biaxial. Biaxial orientiert bedeutet, die Folie längs einer Richtung, in der sie sich fortbewegt und die die Maschinenlaufrichtung genannt wird, zu recken, sowie in einer 90° zur Maschinenlaufrichtung in der Folienebene liegenden Richtung, die als die Querrichtung bekannt ist, wodurch die Länge und die Breite der Folie über ihre ursprünglichen Abmessungen hinaus ausgedehnt werden. Die biaxiale Orientierung kann ein gleichzeitiges oder ein aufeinanderfolgendes Recken beinhalten. Monoaxiale Orientierung bezieht sich auf ein Recken in entweder der Maschinenlaufrichtung oder der Querrichtung, aber nicht in beiden Richtungen. Die erfindungsgemäßen PHA-Folienzusammensetzungen werden zu Folien gleichmäßiger Dicke im Bereich von ungefähr 75 bis 150 µm (Mikrometer) vor der Orientierung und im Bereich von ungefähr 5 bis 10 µm (Mikrometer) nach der Orientierung geformt.

[0055] Die erfindungsgemäßen Folien zeigen typischerweise eine Dehnung beim Reißen von über 65%, vorzugsweise von über 75% und bevorzugter von über 100%. Außerdem liegt die Zugfestigkeit der Folien typischerweise bei über 50 MPa, vorzugsweise bei über 75 MPa und noch bevorzugter bei über 90 MPa.

[0056] Die PHA-Folien enthalten vorzugsweise einen Weichmacher. Zu geeigneten Weichmachern für den Einsatz in den erfindungsgemäßen PHA-Folienzusammensetzungen gehören diejenigen, die in diesem Fachgebiet bekannt sind, wie Acetyltrialkylcitrate, Triacetin, Phthalatester und andere (siehe zum Beispiel WO 94/28061). Die Gegenwart des Weichmachers kann die Ziehbarkeit der Folie beeinflussen und zu der Fähigkeit beitragen, eine Folienherstellung in einem kontinuierlichen Prozess zu erreichen. Die geeigneten Weichmachermengen können in Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten Weichmacher variieren. Im allgemeinen liegt der Weichmacher im extrudierten PHA im Bereich von 5 bis 20 phr vor, vorzugsweise von ungefähr 10 bis 15 phr.

[0057] Nukleierungsmittel werden typischerweise ebenfalls in den erfindungsgemäßen PHA-Folien eingesetzt. Geeignete Nukleierungsmittel können aus denjenigen, die in diesem Fachgebiet bekannt sind, ausgewählt werden, zum Beispiel aus teilchenförmigen Nukleierungsmitteln wie Talk, Bornitrid, Ammoniumchlorid, PHB-Kristallisationskeimen oder „polymerlöslichen“ Nukleierungsmitteln wie organischen Phosphonsäuren und ihren Kombinationen mit Stearinsäuresalzen. Vorzugsweise ist das Nukleierungsmittel eine Organophosphorverbindung mit wenigstens zwei Phosphonsäuregruppen, gegebenenfalls in Kombination mit einem organischen Metallsalz und/oder einer schwachen organischen Base, wie oben beschrieben wurde.

[0058] Die Gegenwart von DZB und ZnSt in den Pellets, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folien

eingesetzt werden, führte während der Verarbeitung der Folie nur zu einer Abnahme des Mw des PHA von 3%, im Vergleich zu 14,1%, wenn Bornitrid als Nukleierungsmittel verwendet wurde (siehe Beispiel 21). Somit kann, wenn Wärmestabilisatoren im pelletförmigen PHA vorhanden sind, das Molekulargewicht des PHA im Pellet bei lediglich ungefähr 435 000 liegen, wobei immer noch die Erzeugung einer Blasfolie, die PHA mit dem gewünschten Molekulargewicht von über ungefähr 420 000 erhält, ermöglicht wird.

[0059] Es dürfte einem Fachmann auf diesem Gebiet klar sein, dass die erfindungsgemäßen PHA-Folienzusammensetzungen verschiedene Additive oder andere Komponenten einschließen können, die üblicherweise in Polymerfolien enthalten sind, ohne dass vom Geist und vom Umfang der vorliegenden Erfindung abgewichen wird. Zu diesen können zum Beispiel Farbstoffe, Füllstoffe, Stabilisatoren, Modifikatoren, Antiblockzusätze, Antistatikmittel etc. gehören.

[0060] Die erfindungsgemäßen PHA-Folienzusammensetzungen sind für zahlreiche Anwendungen nützlich, zu denen Verpackungen, Beutel und/oder Membranen gehören. Die Folien sind besonders gut geeignet für die Herstellung von Verpackungen für Lebensmittel und andere Artikel, von Schutzfolien, Müllbeuteln, Blisterfolien, aus Folienstreifen gewebten Beuteln, Kompostierbeuteln, Einkaufstüten und Blasenfolien.

[0061] Zusätzlich zur Empfindlichkeit von PHAs gegenüber einem thermischen Abbau komplizieren eine niedrige Schmelzfestigkeit und niedrige Kristallisationsgeschwindigkeiten die Verarbeitungsverfahren für Folien noch weiter. Eine niedrige Schmelzfestigkeit des Polymers macht es notwendig, Gießfolienanlagen mit niedrigen Maschinengeschwindigkeiten zu betreiben oder eine Trägerfolie oder ein Trägergewebe einzusetzen, auf die bzw. das das PHBV gegossen und später als eine dimensionsstabile Folie isoliert wird, indem die Trägerfolie abgezogen wird. Eine niedrige Schmelzfestigkeit macht es extrem schwierig, Blasfolien ohne die Verwendung einer stützenden Blasfolie zu erzeugen. Außerdem kann bei der Erzeugung von Blasfolien eine restliche Klebrigkeit des PHA dazu führen, dass die röhrenförmige Folie zusammenklebt, nachdem sie abgekühlt und für das Aufwickeln zum Kollabieren gebracht wurde.

[0062] Bei einer weiteren Ausführungsform, die viele derartige Einschränkungen überwindet, wird ein Verfahren zur Herstellung von PHA-Folien bereitgestellt. Bisher war es schwierig, einen kontinuierlichen Prozess zur Produktion dimensionsstabiler Blas- und Gießfolien aus PHA zu entwickeln, und zwar zum Teil wegen der schlechten Schmelzfestigkeit des Materials. Das Verfahren beinhaltet das Schmelzverarbeiten von PHA in Form der erfindungsgemäßen PHA-Pellets, das Formen der Schmelze zu einer Folie, zum Beispiel durch das Blasen einer Blase durch eine ringförmige Düse oder durch das Gießen auf Kühlwalzen durch eine T-förmige flache Form, und das Orientieren der Folie durch ein kontinuierliches mono- oder biaxiales Recken. Das Mw des PHA in der Folie liegt über 420 000. Das Mw des PHA in den Pellets kann bei lediglich 435 000 liegen und ist trotzdem noch zur Herstellung von Folien geeignet, die PHA mit dem gewünschten Mw von über ungefähr 420 000 enthalten.

[0063] Die erfindungsgemäßen Folien können mittels verschiedener bekannter Techniken erzeugt werden, wie Extrusionsverfahren einschließlich eines Kalanderns, einer Extrusion in eine flache Form und eines Folienblasens, zusätzlich zum Gießen von Lösungen oder Suspensionen polymerer Zusammensetzungen gefolgt von einer Wiedergewinnung des Lösemittels.

[0064] Dieses Verfahren hat sich als besonders nützlich für die Produktion von dimensionsstabilen Blas- und Gießfolien mit Molekulargewichten von über 420 000 erwiesen. Viele Polymermaterialien, die für industrielle Anwendungen und für Anwendungen auf dem Gebiet des Ackerbaus verwendet werden, werden aus Blas- und Gießfolien hergestellt. PHA-Pellets, die mittels dieses Ansatzes zu trägerfreien Folien verarbeitet werden können, sind jedoch weder beschrieben worden noch wurde für sie festgestellt, dass sie diese Fähigkeit besitzen.

[0065] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Blasen stabiler Folien bereitgestellt, dass imstande ist, trägerfreie Blasfolien aus PHA zu produzieren. Das Molekulargewicht des PHA in den Pellets ist für das Erzielen eines Prozesses zum Blasen stabiler Folien gemäß diesem Verfahren kritisch. PHA-Pellets mit Molekulargewichten von unter ungefähr 470 000, oder von unter ungefähr 435 000, wenn Wärmestabilisatoren für das PHA vorhanden sind, sind zur Erzeugung von Blasfolien nicht geeignet, und zwar zum Teil aufgrund der durch die geringe Schmelzfestigkeit der Blase verursachten Instabilität.

[0066] Verfahren zum Folienblasen sind in diesem Fachgebiet gut bekannt (siehe zum Beispiel Rosato & Rosato, *Plastics Processing Data Handbook*, Van Nostrand Reinhold (Hrsg.), New York, 1990). Das Blasen von Folien beinhaltet typischerweise das Schmelzextrudieren einer röhrenförmigen Vorform, das Abkühlen der Vorform, das Aufblasen der Vorform mit Luft, so dass eine stabile Blase gebildet wird, und das Kollabierenlassen

der Blase zwischen Abzugswalzen unter Bildung einer Folie. Während der Verarbeitung der Blasfolie bestimmt das Aufblasverhältnis das Ausmaß der Orientierung in der Querrichtung, und die Ziehgeschwindigkeit der Blase bestimmt die Orientierung in der Längsrichtung. Mit PHA-Folien kann eine Orientierung in einer Richtung erreicht werden, indem mit einem Verhältnis der Geschwindigkeit der Zugwalze zu der der Speisewalze gearbeitet wird, das ausreicht, ein Ziehverhältnis im Bereich von 2-6 zu erhalten. Die Geschwindigkeit des Abkühlens (Luftstrom), die Dicke, der Durchmesser und die Höhe der Blase werden so eingestellt, dass die röhrenförmige PHA-Folie ausreichend kristallin ist, um eine Orientierung zu erzeugen und ein Kleben und Blockieren zu verhindern, aber nicht zu kristallin, damit keine unerwünschte Steifheit und Sprödigkeit entsteht, die den Vorgang des kontinuierlichen Ziehens verhindern würden.

[0067] Beim Orientieren einer Folie oder eines Bogens kann ein Spannrahmen verwendet werden, der eine kontinuierliche Geschwindigkeitssteuerung und auseinanderlaufende Bahnen mit Halteklammern umfasst. Wenn sich die Klammern unter festgelegten auseinandergelassenen Winkeln voneinander entfernen, wird der heiße Kunststoff in der Querrichtung gedehnt, was zu einer Orientierung in einer Richtung führt. Um eine Orientierung in zwei Richtungen zu erhalten, ist eine Reihe hintereinanderliegender Walzen mit kontrollierter Temperatur zwischen dem Extruder und dem Spannrahmen angeordnet. Die Rotation jeder der aufeinanderfolgenden Walzen kann in Abhängigkeit von der gewünschten Dehnung in Längsrichtung erhöht werden.

[0068] Die folgenden Beispiele werden gebracht, um bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zu demonstrieren. Es dürfte Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass die Techniken, die in den folgenden Beispielen offenbart werden, Techniken repräsentieren, für die vom Erfinder entdeckt wurde, dass sie bezüglich der Durchführung der Erfindung gut funktionieren, und sie können somit als Beispiele für bevorzugte Arten ihrer Durchführung angesehen werden. Allerdings dürfte es Fachleuten auf diesem Gebiet im Lichte der vorliegenden Offenbarungen auch klar sein, dass bei den spezifischen Ausführungsformen, die offenbart werden, viele Veränderungen vorgenommen werden können und immer noch ein ähnliches oder gleiches Ergebnis erhalten wird, ohne dass vom Geist und dem Umfang der Erfindung abgewichen wird.

BEISPIEL 1: KOMPOUNDIERUNGSBEDINGUNGEN FÜR PHA-PELLETS MIT UNTERSCHIEDLICHEN MOLEKULARGEWICHTEN

BEISPIEL 1: BETOL-LABOREXTRUDER:

[0069] Zu der im Zusammenhang mit diesen Beispielen verwendeten Ausrüstung gehörte ein Pappenmeier-Hochgeschwindigkeitsmischer zur Herstellung der Pulverblends, ein Rüttelaufgeber, der es ermöglichte, die Pulverblends in den Einfülltrichter eines Betol-Extruders mit einer Schnecke von 25 mm Durchmesser (L/D = 20), der mit einer ringförmigen 4-mm-Einstrangdüse versehen war, einzuspeisen. Der extrudierte Strang wurde in einem 5 Meter langen Wasserbad, das mittels eines Temperaturreglers bei 50–60°C gehalten wurde, abgekühlt und kristallisiert und dann in einer Pelletiermaschine in zylindrische Pellets von 2-4 mm Durchmesser und 3-6 mm Länge zerschnitten.

BEISPIEL 1

[0070] PHA-Pellets wurden aus Formulierungen kompondiert, die auf BIOPOL-Pulver von Mw = 895 K, 0,1 phr DZB (Cyclohexylphosphonsäure), 0,4 phr ZnSt (Zinkstearat) und 10 phr ATC-Weichmacher basierten. MFIs wurden bei 170°C und einer Belastung von 5 kg bestimmt. Die in einem Pappenmeier-Hochgeschwindigkeitsmischer zubereiteten Pulverblends wurden in einen Betol-Einschneckenextruder unter den in den Tabellen 1 und 2 zusammengefassten Bedingungen eingespeist. BIOPOL-Pellets mit einem Mw von 727 K wurden mit einer Ausstoßleistung von 3,0 kg/Stunde bei einer Schneckengeschwindigkeit von 40 Upm erhalten. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

TABELLE 1: Temperaturprofile für die Kompoundierung (°C)

	ZYLINDER			DÜSE
	T1	T2	T3	T4
A:	140	150	150	155
B:	140	150	160	160
C:	140	160	170	170
D:	150	170	180	180
E:	160	180	190	190
F:	170	190	200	200

TABELLE 2: Bedingungen für die Kompoundierung aus BIOPOL-Pulver, Mw = 895 K:

GRADE	TEMPERATUR- PROFIL (siehe Tabelle 1)	SCHNECKEN- GESCHW. (Upm)	Mw	Mw/Mn	MFI (g/10 min)	AUSSTOSS- LEISTUNG (kg/Stunde)
DZB/ZnSt	A	40	793 K	2,6	2,0	2,6
DZB/ZnSt	B	40	727 K	2,5	2,0	3,0
DZB/ZnSt	D	40	655 K	2,4	3,8	3,1

BEISPIEL 2

[0071] Bei diesem Beispiel war das PHA im Pellet ein PHBV-Copolymer mit einem Molekulargewicht Mw = 508 K und Mn = 215 K, das 8 Mol-% HV, 0,1 phr eines Nukleierungsmittelsystems aus Cyclohexylphosphonsäure (DZB)/0,4 phr Zinkstearat (ZnSt) und 10 phr ATC-Weichmacher enthielt. Die mit dem Weichmacher versehenen PHA-Pellets wurden durch einen 20-mm-Einschneckenextruder, der mit einer ringförmigen Düse von 25 mm versehen war, unter Einsatz eines Temperaturprofils von 155 bis 165°C extrudiert. Bei einer Schneckengeschwindigkeit von 13 Upm erzeugte die extrudierte röhrenförmige Vorform, die gekühlt wurde und mit Luft zu einer stabilen Blase von 25 mm Durchmesser aufgeblasen wurde, nach dem Kollabieren zwischen zwei Abzugswalzen eine steife, halbtransparente Folie mit einer Dicke von 90 µm (Mikrometer), gekennzeichnet durch eine Zugfestigkeit beim Reißen von 20 MPa und einer Dehnung beim Reißen von 13%. Die kollabierte röhrenförmige Folie konnte in der Maschinenlaufrichtung bis zu einem Ziehverhältnis von ungefähr 6 in einem kontinuierlichen Prozess gereckt werden. Die erhaltene 40 µm (Mikrometer) dicke, klare, orientierte Folie war durch eine Zugfestigkeit beim Reißen von 90 MPa und eine Dehnung beim Reißen von 75% gekennzeichnet. Für das PHBV in der Folie wurde gefunden, dass es ein Mw = 493 K und ein Mn = 211 K hatte, was einer Abnahme des Mw um 2,9% und einer Abnahme des Mn um 1,9% entsprach.

TABELLE 3

Beispiel	Mw (Pellet)	Nukleierungs- mittel	% Dehnung beim Reißen (orientiert/nicht orientiert)	Zugfestigkeit beim Reißen, MPa (orientiert/nicht orientiert)
2	508 K	DZB/ZnSt	75/13	90/20

BEISPIELE 3–6: WÄRMESTABILISIERUNG VON PHA:

[0072] Auf der Basis der Ergebnisse aus Beispiel 2, bei dem in Gegenwart von DZB/ZnSt eine sehr geringe Abnahme des Mw des PHA für die Folie im Vergleich zum Mw der für die Herstellung der Folie eingesetzten

Pellets beobachtet wurde, wurden die folgenden Experimente durchgeführt:

BEISPIEL 3

[0073] PHBV-Pellets, komponentiert aus Formulierungen auf der Basis von BIOPOL-Pulver mit $M_w = 895$ K, 10 phr ATC-Weichmacher und entweder 1 phr BN oder einer Kombination aus 0,1 phr Cyclohexylphosphonsäure (DZB) und 0,4 phr Zinkstearat (ZnSt). Die beiden, in einem Pappenmeier-Hochgeschwindigkeitsmischer zubereiteten Pulverblends wurden in einen 25-mm-Betol-Einschneckenextruder ($L/D = 20$), der mit einer ringförmigen Einstrangdüse von 4 mm Durchmesser versehen war, unter Einsatz eines Zylindertemperaturprofils von 140 bis 160°C und einer Schneckengeschwindigkeit von 60 Upm eingespeist. Der extrudierte Strang wurde in einem 5 Meter langen Wasserbad, das mittels eines Temperaturreglers bei 50–60°C gehalten wurde, abgekühlt und kristallisiert und dann in einer Pelletiermaschine in zylindrische Pellets von 3-4 mm Durchmesser und 3-5 mm Länge zerschnitten. Das PHA in den Pellets, die entweder BN oder DZB/ZnSt enthielten, hatte ein $M_w = 706$ K bzw. 757 K.

BEISPIEL 4

[0074] PHBV-Pellets, komponentiert aus Formulierungen auf der Basis von BIOPOL-Pulver mit $M_w = 895$ K, 10 phr ATC-Weichmacher und entweder 1 phr BN oder einer Kombination aus 0,1 phr Cyclohexylphosphonsäure (DZB) und 0,4 phr Zinkstearat (ZnSt). Die beiden, in einem Pappenmeier-Hochgeschwindigkeitsmischer zubereiteten Pulverblends wurden in einen 25-mm-Betol-Einschneckenextruder ($L/D = 20$), der mit einer ringförmigen Einstrangdüse von 4 mm Durchmesser versehen war, unter Einsatz eines Zylindertemperaturprofils von 150 bis 180°C und einer Schneckengeschwindigkeit von 40 Upm eingespeist. Der extrudierte Strang wurde in einem 5 Meter langen Wasserbad, das mittels eines Temperaturreglers bei 50–60°C gehalten wurde, abgekühlt und kristallisiert und dann in einer Pelletiermaschine in zylindrische Pellets von 3-4 mm Durchmesser und 3-5 mm Länge zerschnitten. Das PHA in den Pellets, die entweder BN oder DZB/ZnSt enthielten, hatte ein $M_w = 625$ K bzw. 655 K.

BEISPIEL 5

[0075] PHBV-Pellets, komponentiert aus Formulierungen auf der Basis von BIOPOL-Pulver mit $M_w = 679$ K, 10 phr ATC-Weichmacher und entweder 1 phr BN oder einer Kombination aus 0,1 phr Cyclohexylphosphonsäure (DZB) und 0,4 phr Zinkstearat (ZnSt). Die beiden, in einem Pappenmeier-Hochgeschwindigkeitsmischer zubereiteten Pulverblends wurden in einen 25-mm-Betol-Einschneckenextruder ($L/D = 20$), der mit einer ringförmigen Einstrangdüse von 4 mm Durchmesser versehen war, unter Einsatz eines Zylindertemperaturprofils von 140 bis 170°C und einer Schneckengeschwindigkeit von 40 Upm eingespeist. Der extrudierte Strang wurde in einem 5 Meter langen Wasserbad, das mittels eines Temperaturreglers bei 50–60°C gehalten wurde, abgekühlt und kristallisiert und dann in einer Pelletiermaschine in zylindrische Pellets von 3-4 mm Durchmesser und 3-5 mm Länge zerschnitten. Das PHA in den Pellets, die entweder BN oder DZB/ZnSt enthielten, hatte ein $M_w = 571$ K bzw. 618 K.

[0076] Die Ergebnisse aus den Beispielen 3–5 sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst, und sie zeigen, dass DZB/ZnSt als ein Wärmestabilisator bei der Pelletherstellung dienen kann.

TABELLE 4

Nukleierungsmittelsystem	Mw des PHVB-Pulvers	Mw der PHVB-Pellets	% Abnahme
BN	895 K	706 K	21,1
DZB/ZnSt	895 K	757 K	15,4
BN	895 K	625 K	30,2
DZB/ZnSt	895 K	655 K	26,8
BN	679 K	571 K	15,9
DZB/ZnSt	679 K	618 K	9,0

BEISPIEL 6

[0077] PHBV-Folien wurden durch Extrusionsblasen mittels eines 20-mm-Brabender-Einschneckenextruders (L/D = 20), der mit einer ringförmigen Düse von 25 mm vom Spinnentyp und mit einem Brabender-Einschneckenextruderdosierer für die Handhabung von Pulvern versehen war, unter Einsatz eines Zylindertemperaturprofils von 155–165°C und einer Schneckengeschwindigkeit von 25 Upm erhalten. Die PHBV-Pellets basierten auf PHBV-Copolymeren mit Mw = 525 K und 508 K, die 10 phr ATC-Weichmacher und entweder 1 phr BN oder 0,1 phr DZB/0,4 phr Zinkstearat (ZnSt) enthielten. Die Folien, die durch das Blasen einer Blase von 25 mm Durchmesser und dem Kollabierenlassen der Blase zwischen zwei Abzugswalzen erhalten wurden, hatten nach der Trennung der beiden Schichten eine Dicke von ungefähr 110 µm (Mikrometer) und ein Mw = 451 K bzw. 493 K. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst, und sie zeigen, dass das Vorliegen von DZB/ZnSt in PHA-Pellets als ein Wärmestabilisator bei der Folienextrusion/herstellung dienen kann.

TABELLE 5

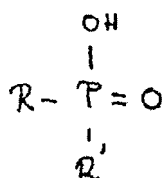
Nukleierungsmittelsystem	Mw des PHVB in den Pellets	Mw des PHVB in der Folie	% Abnahme
BN	525 K	451 K	14,1
DZB/ZnSt	508 K	493 K	3,0

Patentansprüche

1. Pellet, das PHA mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von über 435000 umfasst und mittels eines Verfahrens hergestellt wird, das umfasst die Schritte des Schmelzens einer Zusammensetzung, die ein PHA-Pulver und einen Weichmacher umfasst, bei 170°C oder darunter, des Extrudierens eines Stranges aus der schmelzflüssigen PHA-Zusammensetzung, des Abkühlens und Kristallisierens des extrudierten Stranges und des Zerschneidens des Stranges zu Pellets,

dadurch gekennzeichnet, dass das PHA-Pulver ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von über 480000 hat, die Zusammensetzung in einer Menge, die ausreicht, die PHA-Zersetzung zu hemmen, einen Wärmestabilisator umfasst, der eine Kombination ist aus:

[a] wenigstens einer Verbindung mit der Strukturformel



wobei R' ist R oder OH, und R ist eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte C₁-C₃₀-Gruppe, eine verzweigte

oder unverzweigte ungesättigte C₂-C₃₀-Gruppe, eine aromatische C₆-C₃₀-Gruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische C₆-C₃₀-Gruppe, und
 [b] wenigstens einer Verbindung, die aus Salzen gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren von Metallen der Gruppen I bis V des Periodensystems ausgewählt ist, und das Molekulargewicht des PHA in den Pellets im Vergleich zum Molekulargewicht des PHA in dem Pulver, das zu ihrer Herstellung eingesetzt wird, um 10% bis 50% vermindert ist.

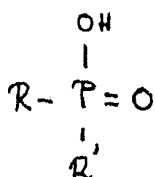
2. Pellet gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass [a] Cyclohexylphosphonsäure, 1-Cyclohexenylphosphonsäure, 1-Hydroxycyclohexenylphosphonsäure, 1-Hexanphosphonsäure, 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, Dicyclohexylphosphonsäure oder 2,4,4-[Trimethylpentyl]cyclohexylphosphonsäure ist.

3. Pelletzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass [b] Calciumstearat, Magnesiumstearat oder Zinkstearat ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer PHA-Folie, das die Schritte des Schmelzens von PHA-Pellets gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3 und das Formen der Schmelze zu einer Folie umfasst.

5. Verfahren zur Herstellung eines PHA-Produkts durch Extrusions-, Form-, Beschichtungs-, Spinn- oder Kalandrierprozesse unter Verwendung von PHA-Pellets gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3.

6. Verfahren zur Herstellung eines Pellets, das PHA mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von über 435000 umfasst, wobei das Verfahren umfasst die Schritte des Schmelzens einer Zusammensetzung, die ein PHA-Pulver und einen Weichmacher umfasst, bei 170°C oder darunter, des Extrudierens eines Stranges aus der schmelzflüssigen PHA-Zusammensetzung, des Abkühlens und Kristallisierens des extrudierten Stranges und des Zerschneidens des Stranges zu Pellets, dadurch gekennzeichnet, dass das PHA-Pulver ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von über 480000 hat, die Zusammensetzung in einer Menge, die ausreicht, die PHA-Zersetzung zu hemmen, einen Wärmestabilisator umfasst, der eine Kombination ist aus:
 [a] wenigstens einer Verbindung mit der Strukturformel



wobei R' ist R oder OH, und R ist eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte C₁-C₃₀-Gruppe, eine verzweigte oder unverzweigte ungesättigte C₂-C₃₀-Gruppe, eine aromatische C₆-C₃₀-Gruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische C₆-C₃₀-Gruppe, und
 [b] wenigstens einer Verbindung, die aus Salzen gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren von Metallen der Gruppen I bis V des Periodensystems ausgewählt ist, und das Molekulargewicht des PHA in den Pellets im Vergleich zum Molekulargewicht des PHA in dem Pulver, das zu ihrer Herstellung eingesetzt wird, um 10% bis 50% vermindert ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmestabilisator Cyclohexylphosphonsäure (DZB) und Zinkstearat (ZnSt) umfasst.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Bornitrid umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung einer Folie gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Blasfolie oder eine dimensionsstabile Gießfolie ist und das Molekulargewicht des PHA in der Folie bei über 420000 liegt.

10. Blasfolie oder dimensionsstabile Gießfolie, die PHA umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das PHA ein Molekulargewicht von über 420000 hat und die Folie aus Pellets gemäß einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen