

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/127555 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 63/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054114

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. April 2009 (07.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08154537.8 15. April 2008 (15.04.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITT, Uwe [DE/DE];
Gartenstr.33c, 67112 Mutterstadt (DE). YAMAMOTO,
Motonori [JP/DE]; Tannhäuserring 83-85, 68199 Mann-
heim (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODEGRADABLE POLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN PO-
LYESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of a biodegradable polyester on the basis of ali-
phatic or aliphatic and aromatic dicarboxylic acids and aliphatic dihydroxy compounds. According to said method, a mixture of
the aliphatic dihydroxy compounds, the aliphatic and aromatic dicarboxylic acids and optionally other comonomers (component
C) is mixed to give a paste, without adding a catalyst, or alternatively, the liquid esters of the dicarboxylic acids and the dihydroxy
compound and optionally other comonomers are fed to the mixture, without adding a catalyst, i) the mixture being continuously
esterified or transesterified with the total amount or a partial amount of a titanium catalyst in a first step; ii) the transesterification
or esterification product obtained according to i) being continuously precondensed in a second step in a tower reactor and in a uni-
form flow via a down-flow evaporator, the reaction vapors being removed from the reaction mixture in situ up to a viscosity num-
ber of 20 to 80 cm³/g (DIN 53728); iii) the product obtainable according to ii) being continuously polycondensed in a third step
up to a viscosity number of 100 to 220 cm³/g (DIN 53728).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biologisch ab-
baubaren Polyesters auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydro-
xyverbindungen, wobei eine Mischung aus den aliphatischen Dihydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicar-
bonsäuren und gegebenenfalls weiteren Comonomeren (Komponente C), ohne Zugabe eines Katalysators, zu einer Paste ver-
mischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren
Comonomeren, ohne Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden, wobei i) in eine ersten Stufe diese Mischung zusammen mit
der Gesamtmenge oder einer Teilmenge eines Titankatalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird; ii) in einer zweiten
Stufe kontinuierlich das gemäß i) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in einem Turmreaktor und im Gleichstrom
über einen Fallfilmverdampfer, wobei die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden bis zu einer Visko-
sitätszahl nach DIN 53728 von 20 bis 80 cm³/g vorkondensiert wird; iii) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus ii) erhaltene
Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 100 bis 220 cm³/g polykondensiert wird.

WO 2009/127555 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von biologisch abbaubaren Polyestern

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biologisch abbaubaren Polyesters auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen, wobei
- 10 eine Mischung aus den aliphatischen Dyhydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und gegebenenfalls weiteren Comonomeren (Komponente C), ohne Zugabe eines Katalysators, zu einer Paste vermischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, ohne Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden, wobei
- 15
- i) in einer ersten Stufe diese Mischung zusammen mit der Gesamtmenge oder einer Teilmenge eines Titankatalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird;
 - 20 ii) in einer zweiten Stufe kontinuierlich das gemäß i) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in einem Turmreaktor und im Gleichstrom über einen Fallfilmverdampfer, wobei die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 20 bis 80 cm³/g vorkondensiert wird;
 - 25 iii) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus ii) erhältliche Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 100 bis 220 cm³/g polykondensiert wird.
- Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biologisch abbaubaren Polyesters auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen, wobei
- 30 eine Mischung aus den aliphatischen Dyhydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und gegebenenfalls weiteren Comonomeren (Komponente C), ohne Zugabe eines Katalysators, zu einer Paste vermischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, ohne Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden, wobei
- 35
- 40 i) in einer ersten Stufe diese Mischung zusammen mit der Gesamtmenge oder einer Teilmenge eines Titankatalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird;
 - ii) in einer zweiten Stufe kontinuierlich das gemäß i) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in einem Turmreaktor und im Gleichstrom über einen Fall-

filmverdampfer, wobei die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 30 bis 80 cm³/g vorkondensiert wird;

- 5 iii) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus ii) erhältliche Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 120 bis 180 cm³/g polykondensiert wird.

10 Im Stand der Technik sind zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polyestern auf Basis von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen insbesondere diskontinuierliche (Batch)-Verfahren beschrieben (WO-A 92/09654 und WO-A 96/15173). Diese haben den Nachteil, dass der aliphatisch/aromatische Polyester relativ lange im Reaktionskessel unter hohen Temperaturen verweilen muss, um ein hohes Molekulargewicht aufzubauen - die gewünschte Viskositätszahl nach DIN 53728 liegt bei größer 120 cm³/g. Aufgrund der langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen, werden die empfindlichen aliphatisch/aromatischen Polyester zum Teil wieder abgebaut. Die Säurezahl der Polyester steigt rapide an und kann leicht Werte von größer 1,6 mg KOH/g erreichen. Biologisch abbaubare Polyester mit hoher Säurezahl weisen eine sehr beschränkte Hydrolysestabilität auf.

20 Aus der Literatur sind effiziente, kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polyestern wie PET und PBT beschrieben (siehe beispielsweise WO 03/042278 und DE-A 199 29 790). Diese lassen sich jedoch nicht unmittelbar auf aliphatisch/aromatische Polyester übertragen. Zum einen weisen die aromatischen Polyester häufig höhere Säurezahlen auf und zum anderen ist das Problem der Hydrolyseinstabilität bei aromatischen Polyestern nicht so ausgeprägt wie bei aliphatisch/aromatischen Polyestern.

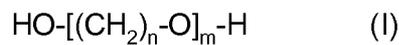
30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach ein großtechnisches Verfahren bereit zu stellen, das die Herstellung von biologisch abbaubaren aliphatisch/aromatischen Polyestern mit Viskositätszahlen nach DIN 53728 von größer 120 und gleichzeitig niedrigen Säurezahlen nach DIN EN 12634 (vorzugsweise von kleiner 1,0 mg KOH/g, insbesondere kleiner 0,9 mg KOH/g ermöglicht. Für ein großtechnisches Verfahren sind weiterhin die Prozessfähigkeit und die Wirtschaftlichkeit (Produktausbeute und Raum/Zeit-Ausbeute) von großer Bedeutung.

35 Überraschenderweise löst das eingangs erwähnte kontinuierliche, 3-Stufige Verfahren die Aufgabe in jeder Hinsicht.

40 Unter biologisch abbaubaren Polyestern werden aliphatisch/aromatische Polyester verstanden - wie sie beispielsweise in der WO-A 96/15173 und DE-A 10 2005053068 beschrieben sind.

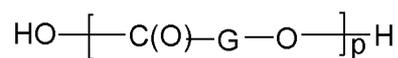
Insbesondere werden unter biologisch abbaubaren Polyestern aliphatisch/aromatische Polyester verstanden, die wie folgt aufgebaut sind,:

- 5 A) einer Säurekomponente aus
- a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Ester oder Mischungen davon
- 10 a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren Ester oder Mischungen davon und
- a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- 15 wobei die Molprozentage der Komponenten a1) bis a3) zusammen 100% ergeben und
- B) einer Diolkomponente aus
- 20 b1) mindestens äquimolare Mengen zur Komponente A eines C₂-bis C₁₂-Alkandiol oder Mischungen davon und
- b2) 0 bis 2 Gew.-% bezogen auf die bezogen auf die Polyestermenge nach Stufe iii (entspricht der eingesetzten Menge der Komponenten A und B abzüglich der abgetrennten Reaktionsdämpfe) einer mindestens 3 funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung,
- 25 C) 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer Komponenten C) ausgewählt aus
- c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der
- 30 Formel I

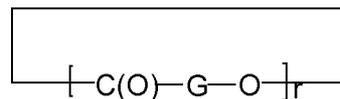


in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen,

- 35 c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure der Formel IIa oder IIb



(IIa)



(IIb)

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(CH_2)_q-$, wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-C(R)H-$ und $-C(R)HCH_2$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht

5

c3) mindestens einem Amino- C_2 - bis C_{12} -alkanol oder mindestens einem Amino- C_5 -bis C_{10} -cycloalkanol oder Mischungen davon

c4) mindestens einem Diamino- C_1 - bis C_8 -Alkan

10

c5) mindestens einer Aminocarbonsäureverbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Caprolactam, 1,6 Aminocapronsäure, Laurinlactam, 1,12-Aminolaurinsäure und 1,11-Aminoundecansäure

15

oder Mischungen aus c1) bis c5),

D) 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Polyestermenge nach Stufe iii) eines di- oder oligofunktionellen Epoxids, Oxazolins, Oxazins, Caprolactams und/oder Carbo-
diimids.

20

Die Säurekomponente A der teilaromatischen Polyester enthält in einer bevorzugten Ausführungsform von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a1 und von 30 bis 70, insbesondere von 40 bis 60 mol-% a2. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Säurekomponente A der teilaromatischen Polyester mehr als
25 50 mol-% an aliphatischer Dicarbonsäure a1). Derartige Polyester zeichnen sich durch ein exzellentes biologisches Abbauverhalten aus.

Als aliphatische Säuren und die entsprechenden Derivate a1 kommen im Allgemeinen solche mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, in
30 Betracht. Sie können sowohl linear als auch verzweigt sein. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind in der Regel solche mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere solche mit 8 Kohlenstoffatomen. Prinzipiell können jedoch auch Dicarbonsäuren mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.
35

Beispielhaft zu nennen sind: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Fumar-säure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, Dimerfettsäure (wie z.B. Empol®
40 1061 der Fa. Cognis), 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure,

1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglykolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und 2,5-Norbornandicarbonsäure.

5 Als esterbildende Derivate der oben genannten aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die ebenso verwendbar sind, sind insbesondere die Di-C₁- bis C₆-Alkylester, wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-isopropyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-, Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Anhydride der Dicarbonsäuren können ebenfalls eingesetzt werden.

10 Dabei können die Dicarbonsäuren oder deren esterbildenden Derivate, einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt.
15 Besonders bevorzugt wird Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure oder deren jeweilige esterbildenden Derivate oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Adipinsäure oder deren esterbildende Derivate, wie deren Alkylester oder deren Mischungen eingesetzt. Als aliphatische Dicarbonsäure werden Sebacinsäure oder Mischungen von Sebacinsäure mit Adipinsäure bevorzugt eingesetzt, wenn Poly-
20 mermischungen mit „harten“ bzw. „spröden“ Komponenten ii) wie beispielsweise Polyhydroxybutyrat oder insbesondere Polylactid hergestellt werden. Als aliphatische Dicarbonsäure werden Bernsteinsäure oder Mischungen von Bernsteinsäure mit Adipinsäure bevorzugt eingesetzt, wenn Polymermischungen mit „weichen“ bzw. „zähen“
25 Komponenten ii) wie beispielsweise Polyhydroxybutyratcovaleriat oder Poly-3-hydroxybutyrat-co-4-hydroxybutyrat hergestellt werden.

Bernsteinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure haben zudem den Vorteil dass sie als nachwachsende Rohstoffe zugänglich sind.

30 Als aromatische Dicarbonsäure a₂ sind im Allgemeinen solche mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 8 Kohlenstoffatomen zu nennen. Beispielhaft erwähnt seien Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthoesäure und 1,5-Naphthoesäure sowie esterbildende Derivate davon. Dabei sind insbesondere die Di-C₁-C₆-Alkylester, z.B. Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-iso-propyl-, Di-n-butyl-, Di-iso-butyl-,
35 Di-t-butyl-, Di-n-pentyl-, Di-iso-pentyl oder Di-n-hexylester zu nennen. Die Anhydride der Dicarbonsäuren a₂ sind ebenso geeignete esterbildende Derivate.

Prinzipiell können jedoch auch aromatische Dicarbonsäuren a₂ mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise bis zu 20 Kohlenstoffatomen, eingesetzt
40 werden.

Die aromatischen Dicarbonsäuren oder deren esterbildende Derivate a2 können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure oder deren esterbildende Derivate wie Dimethylterephthalat, verwendet.

5

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

10

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen enthält die Säurekomponente A von 40 bis 60 mol-% a1, von 40 bis 60 mol-% a2 und von 0 bis 2 mol-% a3. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Säurekomponente A von 40 bis 59,9 mol-% a1, von 40 bis 59,9 mol-% a2 und von 0 bis 1 mol-% a3, insbesondere von 40 bis 59,8 mol-% a1, von 40 bis 59,8 mol-% a2 und von 0 bis 0,5 mol-% a3.

15

Im Allgemeinen werden die Diole B unter verzweigten oder linearen Alkandiolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

20

Beispiele geeigneter Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol); Cyclopentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol, insbesondere in Kombination mit Adipinsäure als Komponente a1) und 1,3-Propandiol, insbesondere in Kombination mit Sebacinsäure als Komponente a1). 1,3-Propandiol hat zudem den Vorteil, dass es als nachwachsender Rohstoff zugänglich ist. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Alkandiole verwendet werden.

25

30

In der Regel wird in den Verfahrensstufen i) und ii) ein Verhältnis von Komponente b1 (Diol) zu Disäuren A von 1,5 bis 2,5 und vorzugsweise 1,8 bis 2,2 eingestellt.

35

Die Verbindungen b2) enthalten bevorzugt mindestens drei funktionelle Gruppen enthaltende Vernetzer. Besonders bevorzugte Verbindungen haben drei bis sechs Hydroxylgruppen. Beispielfhaft seien genannt: Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure; Trimethylolpropan, Trimethylolethan; Pentaerythrit; Polyethertriole und Glycerin, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäure und Pyromellitsäuredianhydrid. Bevorzugt sind Polyole wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit und insbesondere Glycerin. Die Verbindungen b2 können als Verzweiger oder auch Vernetzer wirken.

40

Mittels der Komponenten b2 lassen sich biologisch abbaubare Polyester mit einer strukturellen Viskosität aufbauen. Das rheologische Verhalten der Schmelzen verbessert sich; die biologisch abbaubaren Polyester lassen sich leichter verarbeiten, beispielsweise besser durch Schmelzeverfestigung zu Folien ausziehen. Die Verbindungen b2 wirken scherentzähend, d.h. die Viskosität unter Belastung wird geringer.

Die Verbindungen b2 werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge nach Stufe iii) eingesetzt.

Neben den Komponenten A und B können die Polyester, auf denen die erfindungsgemäßen Polyestermischungen basieren, weitere Komponenten enthalten.

Als Dihydroxyverbindungen c1 eignen sich Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wobei man auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche Variablen n aufweisen (siehe Formel I), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten (n = 3) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen Variablen n, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen. Das Molekulargewicht (M_n) des Polyethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können beispielsweise von 15 bis 98, bevorzugt 60 bis 99,5 mol-% der Diole B und 0,2 bis 85, bevorzugt 0,5 bis 30 mol-% der Dihydroxyverbindungen c1, bezogen auf die molare Menge von B und c1, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester verwendet werden.

Zur Herstellung von Copolyestern kann Hydroxycarbonsäure c2) eingesetzt werden: Glykolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie deren Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als NatureWorks® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (letzteres ist unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von teilaromatischen Polyestern sind die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

Die Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 50, bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Menge an A und B verwendet werden.

Als Amino-C₂-C₁₂-alkanol oder Amino-C₅-C₁₀-cyloalkanol (Komponente c3), wobei hierunter auch 4-Aminomethylcyclohexanmethanol fallen soll, setzt man bevorzugt Amino-C₂-C₆-alkanole wie 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 5-Aminopentanol, 6-Aminohexanol sowie Amino-C₅-C₆-cyloalkanole wie Aminocyclopentanol und Aminocyclohexanol oder Mischungen davon ein.

Als Diamino-C₁-C₈-alkan (Komponente c4) setzt man bevorzugt Diamino-C₄-C₆-alkane ein wie 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin, "HMD").

Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann von 0,5 bis 99,5 mol-%, bevorzugt 0,5 bis 50 mol-%, c3, bezogen auf die Molmenge von B, und von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 35 mol-%, c4, bezogen auf die Molmenge von B, für die Herstellung der teilaromatischen Polyester eingesetzt werden.

Als Komponente c5 können Aminocarbonsäureverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Caprolactam, 1,6 Aminocaprinsäure, Laurinlactam, 1,12-Aminolaurinsäure und 1,11-Aminoundecansäure verwendet werden.

Im Allgemeinen wird c5 in Mengen von 0 bis 20, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird zu Beginn, während oder vorzugsweise am Ende der Stufe iii ein Säurefänger (Komponente D) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus eine di- oder oligofunktionellem Epoxids, Oxazolins, Oxazins, Caprolactams und/oder Carbodiimids hinzugefügt und bei in der Regel 220 bis 270°C zugegeben. Die Komponente D wird in 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt in 0,1 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt in 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Biopolymer eingesetzt.

Als Komponente d kommen difunktionelle oder oligofunktionelle Epoxide in Frage wie: Hydrochinon, Diglycidylether, Resorcindiglycidylether, 1,6-Hexandiol-diglycidylether und hydrierter Bisphenol-A-Diglycidylether. Andere Beispiele von Epoxiden umfassen Diglycidylterephthalat, Diglycidyltetrahydrophthalat, Diglycidylhexahydrophthalat, Dimethyldiglycidylphthalat, Phenylendiglycidylether, Ethylendiglycidylether, Trimethyldiglycidylether, Tetramethyldiglycidylether, Hexamethyldiglycidylether, Sorbitoldiglycidylether, Polyglycerin-polyglycidylether, Pentaerythrit-polyglycidylether, Diglycerol-polyglycidylether, Glycerol-polyglycidylether, Trimethylolpropan-polyglycidylether, Resorcinol-diglycidylether, Neopentylglycol-diglycidylether, Ethylenglycol-diglycidylether, Diethylenglycol-diglycidylether, Polyethylenglycol-diglycidylether, Pro-

pylenglycol-diglycidylether, Dipropylenglycol-diglycidylether, Polypropylenglycol-diglycidylether und Polybutydienglycol-diglycidylether.

- Als Komponente d ist insbesondere geeignet ein Epoxidgruppen-haltiges Copolymer auf Basis Styrol, Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester. Die Epoxidgruppen tragenden Einheiten sind vorzugsweise Glycidyl(meth)acrylate. Als vorteilhaft haben sich Copolymere mit einem Glycidylmethacrylat-Anteil von größer 20, besonders bevorzugt von größer 30 und insbesondere bevorzugt von größer 50 Gew.-% des Copolymers erwiesen. Das Epoxid-Äquivalentgewicht (EEW) in diesen Polymeren beträgt vorzugsweise 150 bis 3000 und insbesondere bevorzugt 200 bis 500 g/Äquivalent. Das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel) M_w der Polymere beträgt vorzugsweise 2000 bis 25.000, insbesondere 3000 bis 8.000. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n der Polymere beträgt vorzugsweise 400 bis 6.000, insbesondere 1000 bis 4.000. Die Polydispersität (Q) liegt im Allgemeinen zwischen 1.5 und 5. Epoxidgruppen-haltige Copolymere des obengenannten Typs werden beispielsweise von der BASF Resins B.V. unter der Marke Joncryl® ADR vertrieben. Als Kettenverlängerer besonders geeignet sind Joncryl® ADR 4368, langkettige Acrylate wie in der EP Anm. Nr. 08166596.0 beschrieben und Cardura® E10 der Fa. Shell.
- Bisoxazoline sind im Allgemeinen erhältlich durch das Verfahren aus Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972), S. 287–288. Besonders bevorzugte Bisoxazoline sind solche, in denen das Brückenglied eine Einfachbindung, eine $(CH_2)_z$ -Alkylengruppe, mit $z = 2, 3$ oder 4 wie Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,2-diyl, oder eine Phenylengruppe bedeutet. Als besonders bevorzugte Bisoxazoline seien 2,2'-Bis(2-oxazolin), Bis(2-oxazoliny)methan, 1,2-Bis(2-oxazoliny)ethan, 1,3-Bis(2-oxazoliny)propan oder 1,4-Bis(2-oxazoliny)butan, insbesondere 1,4-Bis(2-oxazoliny)benzol, 1,2-Bis(2-oxazoliny)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazoliny)benzol genannt. Weitere Beispiele sind: 2,2'-Bis(2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-ethyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4,4'-diethyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-propyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-butyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-hexyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-phenyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-cyclohexyl-2-oxazolin), 2,2'-Bis(4-benzyl-2-oxazolin), 2,2'-p-Phenylen-bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-p-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-m-Phenylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-Hexamethylen-bis(2-oxazolin), 2,2'-Octamethylen-bis(2-oxazolin), 2,2'-Decamethylen-bis(2-oxazolin), 2,2'-Ethylenbis(4-methyl-2-oxazolin), 2,2'-Tetramethylen-bis(4,4'-dimethyl-2-oxazolin), 2,2'-9,9'-Diphenoxyethan-bis(2-oxazolin), 2,2'-Cyclohexylen-bis(2-oxazolin) und 2,2'-Diphenylen-bis(2-oxazolin).
- Bevorzugte Bisoxazine sind 2,2'-Bis(2-oxazin), Bis(2-oxaziny)methan, 1,2-Bis(2-oxaziny)ethan, 1,3-Bis(2-oxaziny)propan oder 1,4-Bis(2-oxaziny)butan, insbesondere

re 1,4-Bis(2-oxazinyl)benzol, 1,2-Bis(2-oxazinyl)benzol oder 1,3-Bis(2-oxazinyl)benzol.

Carbodiimide und polymere Carbodiimide werden beispielsweise von der Fa. Lanxess unter dem Markennamen Stabaxol® oder von der Fa. Elastogran unter dem Markennamen Elastostab® vertrieben.

Beispiele sind: N,N'-Di-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-o-tolylcarbodiimid, N,N'-Diphenylcarbodiimid, N,N'-Diocetyldecylcarbodiimid, N,N'-Di-2,6-dimethylphenylcarbodiimid, N-Tolyl-N'-cyclohexylcarbodiimid, N,N'-Di-2,6-tert-butylphenylcarbodiimid, N-Tolyl-N'-phenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-nitrophenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-aminophenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-hydroxyphenylcarbodiimid, N,N'-Di-cyclohexylcarbodiimid, N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid, p-Phenylen-bis-di-o-tolylcarbodiimid, p-Phenylen-bis-dicyclohexylcarbodiimid, Hexamethylen-bis-dicyclohexylcarbodiimid, 4,4'-Dicyclohexylmethancarbodiimid, Ethylenbis-diphenylcarbodiimid, N,N'-Benzylcarbodiimid, N-Octadecyl-N'-phenylcarbodiimid, N-Benzyl-N'-phenylcarbodiimid, N-Octadecyl-N'-tolylcarbodiimid, N-Cyclohexyl-N'-tolylcarbodiimid, N-Phenyl-N'-tolylcarbodiimid, N-Benzyl-N'-tolylcarbodiimid, N,N'-Di-o-ethylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-ethylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-o-isopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-isopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-o-isobutylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-p-isobutylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2,6-diethylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2-ethyl-6-isopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2-isobutyl-6-isopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2,4,6-trimethylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2,4,6-triisopropylphenylcarbodiimid, N,N'-Di-2,4,6-triisobutylphenylcarbodiimid, Diisopropylcarbodiimid, Dimethylcarbodiimid, Diisobutylcarbodiimid, Diocetylcarbodiimid, t-Butylisopropylcarbodiimid, Di-β-naphthylcarbodiimid und Di-t-butylcarbodiimid.

Die Komponente d wird in 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt in 0,1 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt in 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Polyester nach Stufe iii eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt werden biologisch abbaubare teilaromatische Polyester, die als aliphatische Dicarbonsäure (Komponente a1)) Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure, deren Ester oder Mischungen davon; als aromatische Dicarbonsäure (Komponente a2)) Terephthalsäure oder deren Ester; als Diolkomponente (Komponente B) 1,4-Butandiol oder 1,3-Propandiol, und als Komponente b2) Glycerin, Pentaerytrit, Trimethylolpropan.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auch zur Herstellung von aliphatischen Polyestern verwenden. Unter aliphatischen Polyestern werden Polyester aus aliphatischen C₂-C₁₂-Alkandiolen und aliphatischen C₄-C₃₆-Alkandicarbonsäuren wie Polybutylensuccinat (PBS), Polybutylenadipat (PBA), Polybutylensuccinatadipat (PBSA), Poly-

butylensuccinatsebacat (PBSSe), Polybutylensebacatadipat (PBSeA), Polybutylensebacat (PBSe) oder entsprechende Polyesteramide verstanden. Die aliphatischen Polyester werden von den Firmen Showa Highpolymers unter dem Namen Bionolle und von Mitsubishi unter dem Namen GSPla vermarktet. Neuere Entwicklungen sind in der
5 EP08165370.1 beschrieben.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aliphatischen Polyester weisen in der Regel Viskositätszahlen nach DIN 53728 von 100 bis 220 cm³/g und vorzugsweise 150 bis 250 cm³/g auf.

10 Der MVR (Schmelzvolumenrate) nach EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg Gewicht) liegt im Allgemeinen bei 0,1 bis 70, bevorzugt bei 0,8 bis 70 und insbesondere bei 1 bis 60 cm³/10 min.

Die Säurezahlen nach DIN EN 12634 liegen im Allgemeinen bei 0,01 bis 1,5 mg KOH/g, vorzugsweise bei 0,01 bis 1,0 mg KOH/g und insbesondere bevorzugt bei 0,01
15 bis 0,7 mg KOH/g.

Die genannten aliphatischen und teilaromatischen Polyester und die erfindungsgemäßen Polyestermischungen sind biologisch abbaubar.

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

25 Im Allgemeinen führt die biologische Abbaubarkeit dazu, dass die Polyester(mischungen) in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen. Der Abbau kann enzymatisch, hydrolytisch, oxidativ und/oder durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen und meist zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen bewirkt werden. Die biologische Abbaubarkeit lässt sich beispielsweise
30 dadurch quantifizieren, dass Polyester mit Kompost gemischt und für eine bestimmte Zeit gelagert werden. Beispielsweise wird gemäß DIN EN 13432 CO₂-freie Luft durch gereiften Kompost während des Kompostierens strömen gelassen und dieser einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Hierbei wird die biologische Abbaubarkeit über das Verhältnis der Netto-CO₂-Freisetzung der Probe (nach Abzug der CO₂-Freisetzung durch den Kompost ohne Probe) zur maximalen CO₂-Freisetzung der Probe (berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt der Probe) als prozentualer Grad des biologischen Abbaus definiert. Biologisch abbaubare Polyester(mischungen) zeigen in der Regel schon nach wenigen Tagen der Kompostierung deutliche Abbauerscheinungen
35 wie Pilzbewuchs, Riss- und Lochbildung.
40

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

5 Die teilaromatischen Polyester sind in der Regel statistische Copolyester, d.h. der Einbau der aromatischen und aliphatischen Disäureeinheiten erfolgt rein zufällig. Die Verteilung der Länge der einzelnen Blöcke lässt sich nach B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen Chemie berechnen. Wie von Witt et al. In J. Environ. Pol. Degradation, Band 4, Nr. 1 (1996), s. 9 beschrieben, ist der Abbau im Kompost von aromatischen Modeligomeren mit $n \geq 3$ normalerweise sehr langsam. Bei teilaromatischen Polyester-
10 tern werden jedoch auch Blockstrukturen rasch abgebaut.

Die bevorzugten teilaromatischen Polyester weisen in der Regel ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 1000 bis 80000, insbesondere im Bereich von 9000 bis 60000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 20000 bis 40000 g/mol, ein Molekulargewicht (M_w)
15 von 50000 bis 250000, vorzugsweise 75000 bis 180000 g/mol und ein M_w/M_n -Verhältnis von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 60 bis 170, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.

Der MVR (Schmelzevolumenrate nach Stufe iii) liegt in der Regel bei 1,0 bis 15,0
20 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ bevorzugt bei 2,5 bis 12,0 und besonders bevorzugt bei 3,5 bis 10,0 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

Neben einer hohen Viskositätszahl ist es wünschenswert, aliphatisch aromatische Copolyester bereitzustellen, die eine niedrige Säurezahl nach DIN EN 12634 aufweisen.
25 Je niedriger die Säurezahl der aliphatisch/aromatischen Copolyester, desto hydrolysestabiler sind die Polyester für sich alleine genommen oder in Mischungen mit Biopolymeren wie Stärke, Polylactid (PLA) oder Polyhydroxyalkanoaten. Die Lagerstabilität der Polyester(mischungen) verbessert sich entsprechend.

30 Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben.

In einer Vorstufe werden die Komponenten A, B und gegebenenfalls C gemischt. In der Regel werden 1,0 mol-Äquivalente einer Mischung aus aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester (Komponente A), 1,1 bis 1,5, vorzugsweise 1,2 bis
35 1,4 mol-Äquivalente aliphatischen Dyhydroxyverbindungen (Komponente b1), 0 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf Polymermenge nach Stufe iii einer Verbindung b2 und gegebenenfalls weitere Comonomere (Komponente C) vorgemischt.

40 In einer bevorzugten Verfahrensweise werden die Dicarbonsäuren als freie Säuren (Komponente A) eingesetzt. Hierbei wird die Mischung in den oben genannten Mi-

schungsverhältnissen - ohne Zugabe eines Katalysators - zu einer üblicherweise auf 20 – 70°C temperierten Paste vermischt.

5 Alternativ hierzu werden die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren (Komponente A) und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, in den oben genannten Mischungsverhältnissen - ohne Zugabe eines Katalysators – in der Regel bei einer Temperatur von 140 – 200 °C vermischt.

10 In einer weiteren Alternative wird eine oder beide Dicarbonsäuren mit der aliphatischen Dyhydroxyverbindungen zu einem rein aliphatischen oder aromatischen Polyester in einer Vorstufe verestert und dieser dann mit der jeweils anderen Dicarbonsäure und weiterer aliphatischen Dyhydroxyverbindung sowie gegebenenfalls Verbindung b2 gemischt. Beispielsweise kann Polybutylenterephthalat und/oder Polybutylenadipinat in diese Vorstufe eingesetzt werden.

15 In Stufe i) wird die zuvor beschriebene Paste, Aufschlämmung und/oder Flüssigkeit (Vorstufe) aus aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren (A) und einer aliphatischen Dihydroxyverbindung (b1), gegebenenfalls Verbindung (b2) und weiteren Comonomeren (Komponente C) in Gegenwart von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise
20 0,03 bis 0,2 bezogen auf Polymermenge nach Stufe iii eines Katalysators bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von in der Regel 5 bis 15 cm³/g verestert.

Die überschüssige Diolkomponente wird in der Regel abdestilliert und nach beispielsweise destillativer Aufreinigung wieder dem Kreislauf zugeführt.

25 In Stufe i) wird entweder die Gesamtmenge oder eine Teilmenge – vorzugsweise 50 bis 80 Teile des Katalysators zudosiert. Als Katalysatoren werden insbesondere Titan-Verbindungen eingesetzt. Titan-Katalysatoren wie Tetrabutylorthotitanat oder Tetra(isopropyl)orthotitanat haben gegenüber den in der Literatur häufig verwendeten Zinn, Antimon, Kobalt und Blei-Verbindungen wie Zinn-dioctanat zudem den Vorteil, dass im
30 Produkt verbleibende Restmengen des Katalysators oder Folgeprodukte des Katalysators weniger toxisch sind. Dieser Umstand ist bei den biologisch abbaubaren Polyestern besonders wichtig, da sie beispielsweise als Kompostierbeutel oder Mulchfolien unmittelbar in die Umwelt gelangen.

35 Gleichzeitig werden in Stufe i) eine Temperatur von 180 und 260 °C und vorzugsweise 220 bis 250°C sowie ein Druck von 0,6 bis 1,2 bar und vorzugsweise 0,8 bis 1,1 bar eingestellt. Die Stufe i) kann in einem Mischaggregat wie beispielsweise einem Hydrocylon durchgeführt werden. Typische Verweilzeiten liegen bei 1 bis 2 Stunden.

40

Vorteilhaft werden Stufe i) und ii) in einem einzigen Reaktor wie beispielsweise einem Turmreaktor durchgeführt (siehe beispielsweise WO 03/042278 und DE-A 199 29 790) wobei der Reaktor die für die jeweilige Stufe geeigneten Einbauten aufweist.

- 5 Gegebenenfalls kann in Stufe i) und/oder ii) weitere Komponente b1 sowie die optionale Komponente c) zugefügt werden. Im Allgemeinen wird in Stufe i) ein Verhältnis von Komponente B (Diol) zu Disäuren A von 1,5 bis 2,5 und vorzugsweise 1,8 bis 2,2 eingestellt.
- 10 In Stufe ii) wird die in Stufe i) (Veresterung) erhaltene Flüssigkeit zusammen mit gegebenenfalls der Restmenge an Katalysator in einen für die Vorkondensation geeigneten Reaktor eingespeist. Für die Vorkondensation haben sich Reaktoren wie ein Rohrbündelreaktor, eine Kesselkaskade oder eine Blasensäule und insbesondere eine Fallstromkaskade gegebenenfalls mit Entgasungseinheit als geeignet erwiesen (Fahrweise
- 15 iia). In der Regel werden Reaktionstemperaturen von 230 bis 270°C, vorzugsweise 240 bis 260°C und Drucke zu Beginn der Stufe ii) von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 bar und am Ende der Stufe ii) von 5 bis 100 mbar, vorzugsweise 5 bis 20 mbar eingestellt. Es lassen sich bei Verweilzeiten von 60 bis 160 Minuten aliphatisch/aromatische
- 20 Präpolyester mit einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 30 bis 80 und vorzugsweise 40 bis 60 cm³/g herstellen. Die Säurezahlen nach DIN EN 12634 der Präpolyester können nach Stufe ii) in Abhängigkeit von der Herstellungsweise noch stark variieren. Startet man in der Vorstufe mit den freien Dicarbonsäuren, so liegen die Säurezahlen am
- 25 Ende der Stufe ii) noch relativ hoch; sie sinken jedoch in Stufe iii) noch ab. Ist man in der Vorstufe mit den entsprechenden Dicarbonsäureester gestartet, so ist die Säurezahl m Ende der Stufe ii) vergleichsweise klein. Hier steigen jedoch die Säurezahlen im Verlauf der Stufe iii) an. In der Regel liegen die Säurezahlen nach DIN EN 12634 am
- Ende der Stufe ii) bei 0,7 bis 2 mg KOH/g.

- Ein wesentliches Merkmal der Vorkondensation ii) ist die in WO-A 03/042278 und WO-
- 30 A 05/042615 detailliert beschriebene Fahrweise in einem Turmreaktor, bei denen der Produktstrom im Gleichstrom über einen ein- oder mehrstufigen Fallfilmverdampfer geführt wird, wobei die Reaktionsdämpfe – insbesondere Wasser, THF und bei Einsatz von Dicarbonsäureestern Alkohole – an mehreren Stellen über den Reaktor verteilt
- abgezogen werden (Fahrweise iib). Auf die in WO-A 03/042278 und WO-A 05/042615
- 35 beschriebene Gleichstromfahrweise mit einer kontinuierlichen – mindestens an mehreren Stellen erfolgenden - Abführung der Reaktionsdämpfe wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Diese Fahrweise hat insbesondere die folgenden Vorteile:

- 40 - man kann auf Pumpen zur Beförderung des Produktstroms weitgehend verzichten; der Produktablauf lässt sich als gravimetrischer Fluss einfacher steuern; Der Reaktor kann bei leichtem Überdruck, Normaldruck oder mit einem geringen Unterdruck (siehe oben) gefahren werden

- die kontinuierliche Abführung der Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch schiebt das Gleichgewicht bei bereits sehr schonender Fahrweise auf die Seite der Reaktionsprodukte. Durch die rasche Abführung der Reaktionsdämpfe werden weiterhin Nebenreaktionen vermieden bzw. zumindest unterdrückt;
- In der Regel lassen sich mit der oben beschriebenen Fahrweise aliphatisch/aromatische Präpolyester mit einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 30 bis 80 cm³/g herstellen. Weiterhin weisen diese Präpolyester sehr niedrige Säurezahlen nach DIN EN 12634 auf.

10

Die Reaktionsbrüden, die im wesentlichen aus Wasser und bei Einsatz von Dicarbonsäureestern aus Alkohol, aus überschüssigem Diol und Nebenprodukt THF – bei Einsatz des Diols 1,4-Butandiol – bestehen, werden nach üblichen Verfahren destillativ aufgereinigt und in den Prozess wieder zurückgefahren.

15

Im Polykondensationsschritt iii) wird der vorkondensierte Polyester gegebenenfalls mit einem Deaktivator für den Katalysator versetzt. Als Deaktivatoren kommen insbesondere Phosphor-Verbindungen entweder Organophosphite wie phosphonige Säure oder phosphorige Säure in Betracht. Der Einsatz von Deaktivatoren ist besonders ratsam, wenn hochreaktive Titankatalysatoren eingesetzt werden. Die Deaktivatoren können in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 Gew.-% bezogen auf die Polymermenge nach Stufe iii), zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Ti/P Verhältnis von 1,3-1,5 : 1 und insbesondere bevorzugt 1,1-1,3 : 1 eingestellt.

20

25

Im Polykondensationsschritt iii) wird der vorkondensierte Polyester gegebenenfalls mit einem Farbstabilisator für die Kondensation versetzt. Als Farbstabilisator kommen insbesondere Phosphorverbindungen in Betracht. Beispiele sind Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Triphenylphosphit, Triphenylphosphat, IrgafosPEPQ und Natriumhydrophosphit und Natriumphosphit. Diese Phosphorverbindungen können auch als Gemisch verwendet werden. Der Einsatz von Farbstabilisatoren führt im Allgemeinen zu einer Verlangsamung der Kondensationsgeschwindigkeit. Ein besonderes geeigneter Farbstabilisator ist Triphenylphosphat, da die Kondensationsgeschwindigkeit nicht beeinträchtigt wird.

30

35

Die Farbstabilisatoren können in einer Menge von 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Polymermenge nach Stufe iii), zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Ti/P Verhältnis (mol/mol) von 1,0 : 0,3-1,0 und insbesondere bevorzugt 1,0 : 0,5-1,0 eingestellt.

40

Im Polykondensationsschritt iii) wird der vorkondensierte Polyester gegebenenfalls mit einem Aktivator für die Kondensation versetzt. Als Aktivator kommen insbesondere Phosphorverbindungen in Betracht. Beispiele sind di-Natriumhydrogenphosphat, Calci-

umhypophosphit, Calciumphosphit, Calciumphosphat, Natriumhypophosphit, Natriumphosphit, Triphenylphosphit, Triphenylphosphat, Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Irgafos 168. Diese Phosphorverbindungen können auch als Gemische eingesetzt werden. Besonders geeignete Aktivatoren sind di-

5 Natriumhydrogenphosphat und Natriumphosphit.

Die Aktivatoren können in einer Menge von 0,001 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Polymermenge nach Stufe iii), zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Ti/P Verhältnis (mol/mol) von 1,0-1,5 : 1 und insbesondere bevorzugt 1,1-1,3 : 1 eingestellt.

10

Besonderes interessant ist der kombinierte Einsatz: Farbstabilisator und Aktivator wie beispielsweise Triphenylphosphat / di-Natriumhydrogenphosphat.

15 Die Polykondensation erfolgt in einem sogenannten Finisher. Als Finisher haben sich insbesondere Reaktoren wie ein Ringscheibenreaktor oder ein Käfigreaktor, wie sie in der US 5779986 und EP 719582 beschrieben sind, als geeignet erwiesen. Insbesondere letzterer trägt der mit zunehmender Reaktionsdauer zunehmenden Viskosität des Polyesters Rechnung. In der Regel werden Reaktionstemperaturen von 220 bis 270°C,

20 vorzugsweise 230 bis 250°C und Drucke von 0,2 bis 5 mbar, vorzugsweise 0,5 bis 3 mbar eingestellt.

Es lassen sich bei Verweilzeiten von 30 bis 90 Minuten, vorzugsweise 40 bis 80 Minuten aliphatisch/aromatische Polyester mit einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von

25 120 bis 180 cm³/g und Säurezahlen nach DIN EN 12634 von 0,5 bis 1,2 vorzugsweise 0,6 bis 0,9 mg KOH/g herstellen. Typische Molekulargewichte (Mn) liegen bei 9000 bis 60000, Molekulargewichte (Mw) bei 50000 bis 250000. Der MVR (Schmelzevolumenrate) liegt in der Regel bei 1,0 bis 15,0 cm³/10 min bevorzugt bei 2,5 bis 12,0 und besonders bevorzugt bei 3,5 bis 10,0 cm³/10 min.

30 Messmethoden:

Die Säurezahl wurde nach DIN EN 12634 vom Oktober 1998 bestimmt. Als Lösemittelgemisch wurde eine Mischung aus 1 Volumenteil DMSO, 8 Volumenteile Propan-2-ol

35 und 7 Volumenteile Toluol verwendet. Die Probe wurde auf 50°C erhitzt und mit einer Einstabelektrode mit Kaliumchlorid Füllung verknüpft. Als Maßlösung wurde eine Tetramethylammonium-Hydroxid-Maßlösung verwendet.

Die Bestimmung der Viskositätszahl erfolgt nach DIN 53728 Teil 3, 3. Januar 1985. Als Lösungsmittel wurde das Gemisch: Phenol/Dichlorbenzol im Gewichtsverhältnis 50/50 verwendet.

40

Die Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) erfolgte nach ISO 1133. Die Prüfbedingungen betragen 190°C, 2,16 kg. Die Aufschmelzzeit betrug 4 Minuten. Der MVR gibt die Geschwindigkeit der Extrusion eines geschmolzenen Kunststoff-Formteils durch ein Extrusionswerkzeug von festgelegter Länge und festgelegtem Durchmesser unter den vorbeschriebenen Bedingungen: Temperatur, Belastung und Lage des Kolbens. Bestimmt wird das in einer festgelegten Zeit extrudierte Volumen im Zylinder eines Extrusionsplastometers.

Beispiele

10

1. Kontinuierliche Herstellung von Polybutylenadipat-co-terephthalat

Zur Herstellung des biologisch abbaubaren Polyesters wurden 19 kg/h Terephthalsäure, 19 kg/h Adipinsäure, 32 kg/h 1,4-Butandiol und 0,05 kg/h Glycerin bei 35°C physikalisch gemischt und anschließend das Gemisch kontinuierlich in einen Veresterungskessel (z.B. ausgelegt als Hydrozyklon, wie z.B. beschrieben in WO 03/042278 A1) übergeführt. Unter Zugabe von weiteren 16 kg/h 1,4-Butandiol und 0,022 kg/h Tetrabutylorthotitanat (TBOT) wurde das Gemisch bei einer Temperatur von 240°C, einer Verweilzeit von 2,0 h und einem Druck von 0,85 bar verestert und das entstehende Kondensationsprodukt Wasser, sowie Teile des Überschusses an Butandiol abdestilliert. Der so erhaltende niedermolekulare Polyester wies eine Viskositätszahl (VZ) von 14 cm³/g auf.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Zugabe von weiteren 0,012 kg TBOT/h, bei einer von 250 auf 265 °C ansteigenden Temperatur, einer Verweilzeit von 2,5 h und einem von 250 mbar auf 10 mbar sinkendem Druck über eine Fallstromkaskade (wie z.B. beschrieben in WO 03/042278 A1) geführt und der überwiegende Teil an überschüssigem Butandiol abdestilliert. Der so erhaltende Polyester wies eine Viskositätszahl (VZ) von 56 cm³/g auf.

Nach Zugabe von 0,01 kg/h phosphoriger Säure wurde das Reaktionsgemisch in einen Polykondensationsreaktor (wie z.B. beschrieben in EP 0719582) übergeführt, und bei einer Temperatur von 255°C und einem Druck von 1 mbar für weitere 70 Minuten polykondensiert und der verbleibende Überschuss an Butandiol abdestilliert. Der so erhaltene Polyester wies eine VZ von 158cm³/g und eine Säurezahl (SZ) von 0,70 mg KOH/g auf. Der MVR betrug 12,0 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg Gewicht).

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biologisch abbaubaren Polyesters auf Basis von aliphatischen oder aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Dihydroxyverbindungen, wobei
- 5 eine Mischung aus den aliphatischen Dihydroxyverbindungen, den aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und gegebenenfalls weiteren Comonomeren (Komponente C), ohne Zugabe eines Katalysators, zu einer Paste vermischt werden oder alternativ die flüssigen Ester der Dicarbonsäuren und die Dihydroxyverbindung und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, ohne Zugabe eines Katalysators, eingespeist werden
- 10
- i) in eine ersten Stufe diese Mischung zusammen mit der Gesamtmenge oder einer Teilmenge eines Titankatalysators kontinuierlich verestert bzw. umgeestert wird;
- 15
- ii) in einer zweiten Stufe kontinuierlich das gemäß i) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in einem Turmreaktor und im Gleichstrom über einen Fallfilmverdampfer, wobei die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 20 bis 80 cm³/g vorkondensiert wird;
- 20
- iii) in einer dritten Stufe kontinuierlich das aus ii) erhältliche Produkt bis zu einer Viskositätszahl nach DIN 53728 von 100 bis 220 cm³/g polykondensiert wird.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der biologisch abbaubare Polyester aufgebaut ist aus:
- A) einer Säurekomponente aus
- 30
- a1) 30 bis 99 mol-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Ester oder Mischungen davon
- a2) 1 bis 70 mol-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure oder deren Ester oder Mischungen davon und
- 35
- a3) 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- wobei die Molprozentanteile der Komponenten a1) bis a3) zusammen 100% ergeben und
- 40
- B) einer Diolkomponente aus:

- 5
- b1) mindestens äquimolare Mengen zur Komponente A eines C₂-bis C₁₂-Alkandiol oder Mischungen davon und
 - b2) 0 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Komponenten A und b1) einer mindestens 3 funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung;

C) 0 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer Komponenten ausgewählt aus

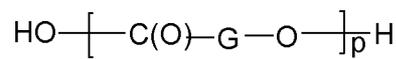
- 10
- c1) mindestens einer Etherfunktionen enthaltenden Dihydroxyverbindung der Formel I



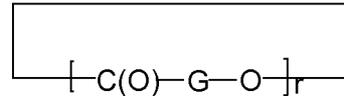
15

in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen,

- c2) mindestens einer Hydroxycarbonsäure der Formel IIa oder IIb



(IIa)



(IIb)

20

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, -(CH₂)_q-, wobei q eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, -C(R)H- und -C(R)HCH₂, wobei R für Methyl oder Ethyl steht

25

- c3) mindestens einem Amino-C₂- bis C₁₂-alkanol oder mindestens einem Amino-C₅-bis C₁₀-cycloalkanol oder Mischungen davon

30

- c4) mindestens einem Diamino-C₁- bis C₈-Alkan

- c5) mindestens einer Aminocarbonsäureverbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Caprolactam, 1,6 Aminocaprinsäure, Laurinlactam, 1,12-Aminolaurinsäure und 1,11-Aminoundecansäure

35

oder Mischungen aus c1) bis c5),

- D) 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Polyestermenge nach Stufe iii) eines di- oder oligofunktionellen Epoxids, Oxazolins, Oxazins, Caprolactams und/oder Carbodiimids.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der biologisch abbaubare Polyester als aliphatische Dicarbonsäure (Komponente a1)) Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure, deren Ester oder Mischungen davon; als aromatische Dicarbonsäure (Komponente a2)) Terephthalsäure oder deren Ester;
- 10 als Diolkomponente (Komponente B) 1,4-Butandiol oder 1,3-Propanediol, und als Komponente b2) Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Veresterung /Umesterung (Stufe i)) - in Form eines Hydrozyklons mit anhängendem Wärmetauscher
- 15 durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei zwischen Stufe ii) und iii) dem Produktstrom 0,001 bis 0,1 Gew.-% einer deaktivierenden Phosphorverbindung oder 0,001 bis 1,5 Gew.-% einer farbstabilisierenden oder aktivierenden
- 20 Phosphorverbindung zugefügt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Stufe iii) in einem Ringscheibenreaktor oder Käfigreaktor durchgeführt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei zu Beginn, während oder nach Stufe iii) 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Polyestermenge eines di- oder oligofunktionellen Epoxids, Oxazolins, Oxazins, Caprolactams und/oder Carbodiimids zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054114A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | DE 10 2005 053068 A1 (BASF AG [DE]) 10 May 2007 (2007-05-10) cited in the application paragraph [0098] | 1-7 |
| Y | ----- WO 2007/140925 A (UHDE INVENTA FISCHER GMBH [DE]; SCHULZ VAN ENDERT EIKE [DE]) 13 December 2007 (2007-12-13) claims 1,8,10 page 4, lines 5-15 page 6, lines 26-35 page 8, lines 16-27 page 16, lines 10-31 | 1-7 |
| A | ----- WO 03/042278 A (INVENTA FISCHER GMBH & CO KG [DE]; SCHULZ ENDERT VAN EIKE [DE]; HAGEN) 22 May 2003 (2003-05-22) cited in the application claims | 1-7 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

22/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|--|
| International application No PCT/EP2009/054114 |
|--|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 102005053068 A1 | 10-05-2007 | NONE | |
| ----- | | | |
| WO 2007140925 A | 13-12-2007 | DE 102006025942 A1 | 06-12-2007 |
| | | EP 2029271 A1 | 04-03-2009 |
| | | KR 20090020647 A | 26-02-2009 |
| | | US 2009117013 A1 | 07-05-2009 |
| ----- | | | |
| WO 03042278 A | 22-05-2003 | AT 388184 T | 15-03-2008 |
| | | CN 1612907 A | 04-05-2005 |
| | | DE 10155419 A1 | 28-05-2003 |
| | | EP 1448658 A1 | 25-08-2004 |
| | | ES 2300491 T3 | 16-06-2008 |
| | | JP 2005519141 T | 30-06-2005 |
| | | MX PA04004426 A | 16-05-2005 |
| | | TW 593408 B | 21-06-2004 |
| | | US 2007066790 A1 | 22-03-2007 |
| | | US 2005163679 A1 | 28-07-2005 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054114

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G63/78

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G B01J

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | DE 10 2005 053068 A1 (BASF AG [DE]) 10. Mai 2007 (2007-05-10) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0098] | 1-7 |
| Y | WO 2007/140925 A (UHDE INVENTA FISCHER GMBH [DE]; SCHULZ VAN ENDERT EIKE [DE]) 13. Dezember 2007 (2007-12-13) Ansprüche 1,8,10 Seite 4, Zeilen 5-15 Seite 6, Zeilen 26-35 Seite 8, Zeilen 16-27 Seite 16, Zeilen 10-31 | 1-7 |
| A | WO 03/042278 A (INVENTA FISCHER GMBH & CO KG [DE]; SCHULZ ENDERT VAN EIKE [DE]; HAGEN) 22. Mai 2003 (2003-05-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche | 1-7 |

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054114

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|--|--|
| DE 102005053068 A1 | 10-05-2007 | KEINE | |
| WO 2007140925 A | 13-12-2007 | DE 102006025942 A1 EP 2029271 A1 KR 20090020647 A US 2009117013 A1 | 06-12-2007 04-03-2009 26-02-2009 07-05-2009 |
| WO 03042278 A | 22-05-2003 | AT 388184 T CN 1612907 A DE 10155419 A1 EP 1448658 A1 ES 2300491 T3 JP 2005519141 T MX PA04004426 A TW 593408 B US 2007066790 A1 US 2005163679 A1 | 15-03-2008 04-05-2005 28-05-2003 25-08-2004 16-06-2008 30-06-2005 16-05-2005 21-06-2004 22-03-2007 28-07-2005 |