(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102046697 A
(43)申请公布日 2011.05.04

(21)申请号 200980119762.0
(22)申请日 2009.10.06
(30)优先权数据
0856752 2008.10.06 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.11.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2009/051900 2009.10.06
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/040944 FR 2010.04.15
(71)申请人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 F·马莱 G·勒 J·茹阿诺
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄念 林森
(51)Int.Cl.
C08G 69/40(2006.01)
C08G 81/00(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 63/66(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54)发明名称

由可再生材料获得的嵌段共聚物和用于制备这种嵌段共聚物的方法

(57)摘要

本发明涉及由至少一种包含 ^{14}C 的四氢呋喃单体获得的嵌段共聚物。本发明还涉及制备这种嵌段共聚物的方法。

CN 102046697 A

1. 嵌段共聚物，其产生自至少一种包含 ^{14}C 的四氢呋喃单体。

2. 根据权利要求 1 的共聚物，其包含至少一种至少部分地产生自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚嵌段。

3. 根据权利要求 1 或 2 的嵌段共聚物，其包含：

-1-99％至少一种至少部分地来自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚柔性嵌段，和

-1-99％至少一种选自以下的刚性嵌段：聚酰胺嵌段、聚氨酯嵌段、聚酯嵌段和其混合物。

4. 根据权利要求 3 的嵌段共聚物，其中所述至少一种聚醚柔性嵌段包括至少一种至少部分地从可再生材料得到的聚丁二醇 (PTMG)。

5. 根据权利要求 3 或 4 任一项的共聚物，其中相对于该共聚物的总质量：

- 所述至少一种柔性嵌段的质量比例占 5-95％，优选地 5-85％，

- 所述至少一种刚性嵌段的质量比例占 5-95％，优选地 15-95％。

6. 根据权利要求 3-5 任一项的共聚物，其中所述至少一种刚性嵌段至少部分地从可再生的原材料获得。

7. 根据权利要求 3-6 任一项的共聚物，其中所述至少一种聚醚嵌段和 / 或所述至少一种刚性嵌段全部从可再生材料获得。

8. 根据前述权利要求任一项的共聚物，其包含至少 1％的生物碳含量，其对应于至少 1.2×10^{-14} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比。

9. 根据前述权利要求任一项的共聚物，其包含高于 5％，优选地高于 10％，优选地高于 25％，优选地高于 50％，优选地高于 75％，优选地高于 90％，优选地高于 95％，优选地高于 98％，优选地高于 99％，有利地基本等于 100％的生物碳含量。

10. 根据前述权利要求任一项的共聚物，特征在于其包含至少一种聚酰胺嵌段。

11. 根据权利要求 10 的共聚物，其中该聚酰胺包含共聚酰胺。

12. 根据权利要求 10 或 11 的共聚物，其中所述至少一种聚酰胺嵌段包含至少一种以下分子：氨基 -11- 十一烷酸，正 - 庚基氨基 -11- 十一烷酸，琥珀酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，肉豆蔻酸，十四烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸，丁二胺，戊二胺，癸二胺，脂肪二酸，脂肪酸二聚物和其混合物。

13. 根据权利要求 10-12 任一项的共聚物，其中所述至少一种聚酰胺嵌段包含至少一种选自以下聚酰胺单体的单体：11，5.4，5.9，5.10，5.12，5.13，5.14，5.16，5.18，5.36，6.4，6.9，6.10，6.12，6.13，6.14，6.16，6.18，6.36，10.4，10.9，10.10，10.12，10.13，10.14，10.16，10.18，10.36，10.T，12.4，12.9，12.10，12.12，12.13，12.14，12.16，12.18，12.36，12.T 和其混合物。

14. 根据前述权利要求任一项的共聚物，其中所述共聚物是聚醚 - 嵌段 - 酰胺。

15. 根据前述权利要求任一项的共聚物，其中所述共聚物包含至少一种聚酯嵌段。

16. 根据权利要求 15 的共聚物，其中该聚酯包含共聚酯。

17. 根据权利要求 15 或 16 的共聚物，其中所述至少一种聚酯嵌段包含至少一种以下分子：乙二醇，1，3- 丙二醇，1，4- 丁二醇，1，10- 癸二醇，2，5- 呋喃二甲酸，琥珀酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，肉豆蔻酸，十四烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸，脂肪二酸，二聚合脂肪酸。

18. 根据权利要求 15-17 任一项的共聚物，其中所述共聚物是聚醚酯。

19. 根据前述权利要求任一项的共聚物，其中所述共聚物包含至少一种聚氨酯嵌段。

20. 根据权利要求 19 的共聚物，其中聚氨酯包含共聚氨酯。

21. 根据权利要求 19 或 20 的共聚物，其中所述至少一种聚氨酯嵌段由至少一种选自以下多元醇的可再生来源的多元醇制成：由淀粉获得的多元醇；赤藓醇；山梨糖醇；麦芽糖醇；甘露醇；由糖，蔗糖获得的多元醇；异麦芽糖醇；木糖醇；由玉米，大豆，棉，菜籽，向日葵或者花生获得的多元醇；丙三醇；丙二醇；乙二醇；生物柴油制备反应的副产品；聚乙二醇 (PEG)，聚 (1,2- 丙二醇)(PPG)，聚 (1,3- 丙二醇)(PO3G)，聚丁二醇 (PTMG)。

22. 根据权利要求 19-21 任一项的共聚物，其中所述共聚物是聚醚氨酯。

23. 根据权利要求 4-22 任一项的共聚物，特征在于所述至少一种聚醚嵌段另外包含不同于 PTMG 的聚醚，如可再生来源的或者化石来源的 PEG、PPG、PO3G、聚 (3- 甲基四氢呋喃) 和 / 或化石来源的 PTMG。

24. 根据前述权利要求任一项的共聚物，特征在于所述共聚物是包含三种不同嵌段的三嵌段，所述三嵌段选自共聚醚酯酰胺、共聚醚酰胺氨酯、共聚醚酯氨酯，其中：

- 聚醚柔性嵌段的质量百分比高于 20％；

- 聚酰胺刚性嵌段的质量百分比高于 10％；

相对于三嵌段总质量。

25. 制备根据前述权利要求任一项的嵌段共聚物的方法，其包括供应至少部分地来自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚的步骤和通过合成转化为嵌段共聚物。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中所述聚醚包含具有至少 1％的生物碳含量的聚丁二醇。

27. 根据权利要求 25 或 26 的方法，其中所述供应步骤包括从具有至少 1％的生物碳含量的四氢呋喃制备聚醚的步骤。

28. 根据权利要求 27 的方法，其中所述供应步骤包括从糠醛制备所述四氢呋喃的步骤。

29. 根据权利要求 28 的方法，其中供应步骤包括从植物生物质制备所述糠醛的步骤。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中所述糠醛通过戊聚糖的水解进行制备。

31. 根据权利要求 1-24 任一项的嵌段共聚物在汽车、纺织品、编织物、非编织物、服装、鞋、运动制品、休闲制品、电子学、信息器材、健康设备、工业添加剂、包装和 / 或家庭产品中的用途。

32. 根据权利要求 31 的用途，其中根据权利要求 1-24 任一项的嵌段共聚物用于仪表板、气囊、运动鞋鞋底、高尔夫球、医疗用途的管、导液管、血管成形术气球导管、蠕动带、传送带、透气雨衣、抗静电添加剂、皮肤和 / 或合成皮革。

33. 根据权利要求 31 或 32 的用途，其中根据权利要求 1-24 任一项的嵌段共聚物单独或者混合地进行使用，所述共聚物以质量计占 5-100％，优选地 5-70％，优选地 5-30％。

34. 根据权利要求 14 的共聚物，其中所述 PEBA 基于 PA11-PTMG，PA10.10-PTMG，PA10.12-PTMG，PA10.14-PTMG，PA6.10-PTMG，PA6.12-PTMG，和 / 或 PA6.18-PTMG，优选基于 PA11-PTMG。

由可再生材料获得的嵌段共聚物和用于制备这种嵌段共聚物的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及热塑性弹性体聚合物 (TPE),尤其用于不同领域 (如电子学、汽车或者运动) 的高附加值 (valeur ajoutée) 的工程聚合物。本发明更特别地涉及由可再生原材料获得的热塑性弹性体聚合物。本发明目的还为制备所述来自可再生材料的热塑性弹性体聚合物的方法。

[0002] 在传统的热塑性弹性体中,我们基本上找到石油来源的成分或者合成来源的成分。它们的获得方式有时认为是对环境污染性的。

[0003] 实际上,用于这些成分的合成的原材料通过石油馏分的蒸汽裂化或者催化裂化获得。这些材料的使用促进温室效应的增大。由于世界石油储量的降低,这些原材料的来源逐渐耗尽。

[0004] 由生物质获得的原材料是可再生来源的并且对环境具有降低的影响。它们不需要任何消耗能量的石油产品的精炼步骤。减少 CO2 的产生,使得它们对全球变热贡献更小。

[0005] 它因此显示出需要提出不依赖于化石来源的原材料而使用可再生来源的原材料的合成方法。

[0006] 现在,使用 TPEs 的制备商越来越多地采用生态措施并且研究植物来源的高附加值的塑料。

[0007] 而且,在竞争市场 (如运动或者汽车工业) 中,制备商必须满足消费者对结合了技术和环境性能的聚合物材料的要求。然而,所述性能依赖于使用的原材料和方法。

[0008] 本发明的目的因此为提供同时在机械性能、耐化学性或者耐老化性方面和在生态学和生物学方面满足这些要求的 TPE。

现有技术

[0009] 热塑性弹性体聚合物 (TPE) 表示包括交替的被称为硬的或者刚性的 (更确切地具有热塑性能的) 嵌段或者链段和被称为柔性的或者挠性的 (更确切地具有弹性体性能的) 嵌段或者链段的嵌段聚合物。柔性嵌段通常基于聚醚 (PE),其选自聚 (乙二醇) (PEG),聚 (1,2- 丙二醇) (PPG),聚 (1,3- 丙二醇) (PO3G),聚 (丁二醇) (PTMG) 和其共聚物或者混合物。刚性嵌段通常基于聚酰胺、聚氨酯、聚酯或者这些聚合物的混合物。

[0010] 作为具有刚性嵌段和具有柔性嵌段的共聚物的实例,可以分别地提及 (a) 具有聚酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物 (还被称为 COPE 或者共聚醚酯),(b) 具有聚氨酯嵌段和聚醚嵌段的共聚物 (还被称为 TPU,是热塑性聚氨酯的缩写) 和 (c) 具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物 (根据 IUPAC 还被称为 PEBA)。

[0011] 在热塑性弹性体 (如 TPU 或者 COPE) 领域中,制备的产品部分地来自最近销售的可再生来源的原材料。举例来说,由 Merquinsa 以商标名称Pearlthane® ECO-D12T95 销售的 TPU 声称根据 ASTM-D6866 的可再生碳比例为 38%。我们还可以提及由 Dupont 以商标名称Hytrel® RS 销售的 COPE 系列。这种 COPE 包括替换石化多元醇的由可再生资源获得

的 PO3G。

[0012] 至于 PEBA，它们主要地从化石来源的原材料获得，其仅仅可以获得在某些应用所要求的成本 / 性能折衷。

[0013] 实际上，PEBA 或者聚醚 - 嵌段 - 酰胺，如由 Arkema 公司以名称Pebax®销售的那些，是不含增塑剂的热塑性弹性体，其属于工程聚合物种类。它们可以通过型材或者膜的注塑和挤压容易地进行处理。它们还可以以用于编织物和非编织物的丝、线和纤维形式进行使用。它们用于高附加值的应用中，特别地：

[0014] - 高水平运动，尤其作为用于短跑、足球、橄榄球、网球、篮球、跑步、高山或者北欧滑雪的鞋的鞋底元件，以及在高尔夫球中和在许多其它运动制品中的元件；

[0015] - 在工业中，尤其作为传送带，作为透气雨衣或者作为抗静电添加剂；

[0016] - 在医学领域中，尤其作为导液管、血管成形术气球导管 (ballond'angioplastie)、蠕动带；

[0017] - 汽车，尤其作为合成皮革、皮肤 (peaux)、仪表板、气囊部件等等。

[0018] 它们可以在同一聚合物中使无出其右的机械性能和很好的耐热老化性或者耐 UV 老化性以及密度低结合。它们因此可以生产重量轻的部件。特别地，在相当的硬度，它们消耗比其它材料更低的能量，其赋予给它们很好的抗弯曲或者拉伸动态应力性，它们具有特别的弹性回弹性质。

[0019] 自从 2007，由 Arkema 销售的" Pebax® Rnew" 系列是唯一提供工程热塑性弹性体系列，根据在热塑性弹性体中可再生来源的聚酰胺的含量，其可再生来源的碳的比例为约 20％ -95％。实际上，传统的 PEBA 是从用于刚性嵌段的聚酰胺 12（或者从聚酰胺 6）和从用于柔性嵌段的 PTMG 获得的热塑性弹性体，其中这两种嵌段由化石来源的材料制成。

[0020] 对于刚性嵌段，获得可再生原材料的第一步在于选择由植物来源的原材料（如氨基 11- 十一烷酸）制成的聚酰胺。事实上，氨基 -11- 十一烷酸从处理蓖麻油获得，该蓖麻油从同名的植物 (Ricin commun，蓖麻）、从蓖麻的种子提取。在制备 PEBA 中用通过氨基 -11- 十一烷酸的缩聚获得的 PA 11 代替 PA 12 提供（除了减少的环境影响）这样的材料，该材料的某些性质优于化石来源的材料的性质。特别地，基于 PA 11 制备的 PEBA 当经受应力时不再具有可塑性阈值，这可以不仅改善低温冲击强度而且改善弯曲疲劳强度。耐热性还得到改善，以及低温硬度得到改善。

[0021] 然而，对于聚醚柔性嵌段，目前不存在 PTMG 的可再生替换物，不同于最近由 Dupont 以商标名称Cerenol®出售的 PO3G 聚醚，或者由 Uniqema 以商标名称Priplast®销售的基于二聚合脂肪酸的柔性聚酯。然而，使用单独的所述 PO3G 聚醚嵌段或者单独的Priplast®聚酯以制备 PEBA 不可以获得与使用 PTMG 嵌段一样的在密度、吸水和 / 或机械性质方面的性能。

[0022] 本发明的目的因此为设计一种可再生来源的并且高性能的新型 TPE。本发明的目的尤其为提供可再生来源的 TPE，但是具有的性能至少等于传统的化石来源的 TPE 的性能。

[0023] 本发明的目的还为提供制备所述 TPE 的方法，该方法是简单，易于实施、快速的（具有尽可能最少的步骤），其不需要进行繁重的、消耗能量或者污染的化学或者工艺操作，以便具有尽可能最小的环境影响。

[0024] 擅长在制备高性能的生物来源的聚合物中的专业知识，本申请人现在能证明可以

生产 TPE：

[0025] - 其聚醚柔性嵌段是可再生来源的，这是由于使用包含 ^{14}C 的四氢呋喃，尤其由于使用由生物质制成的 PTMG 嵌段，和

[0026] - 其性能是至少与其聚醚嵌段是化石来源的对应 TPE 的性能一致。

[0027] 发明概述

[0028] 本发明涉及由至少一种包含 ^{14}C 的四氢呋喃单体获得的嵌段共聚物。有利地，所述共聚物包括至少一种由至少部分地来自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚嵌段。

[0029] 有利地，根据本发明的嵌段共聚物包括：

[0030] -1-99％至少一种至少部分地来自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚柔性嵌段，和

[0031] -1-99％至少一种选自以下的刚性嵌段：聚酰胺嵌段、聚氨酯嵌段、聚酯嵌段和其混合物。

[0032] 有利地，所述至少一种聚醚柔性嵌段包括至少一种至少部分地从可再生材料得到的聚丁二醇 (PTMG)。

[0033] 有利地，所述至少一种柔性嵌段的质量比例占该共聚物总质量的 5-95％，优选地 5-85％，所述至少一种刚性嵌段的质量比例占该共聚物总质量的 5-95％，优选地 15-95％。

[0034] 有利地，所述至少一种刚性嵌段至少部分地从可再生的原材料获得。

[0035] 有利地，所述至少一种聚醚嵌段和 / 或所述至少一种刚性嵌段完全地从可再生材料获得。

[0036] 有利地，根据本发明的共聚物包含至少 1％的生物碳含量，其对应于至少 1.2×10^{-14} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比。

[0037] 有利地，根据本发明的共聚物包含高于 5％，优选地高于 10％，优选地高于 25％，优选地高于 50％，优选地高于 75％，优选地高于 90％，优选地高于 95％，优选地高于 98％，优选地高于 99％，有利地基本等于 100％的生物碳含量，其相当于 1.2×10^{-12} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比。

[0038] 有利地，根据本发明的共聚物包括至少一种聚酰胺嵌段。有利地，所述聚酰胺包括共聚物，即共聚酰胺。有利地，根据本发明的共聚物包括至少一种包含至少一种以下分子的聚酰胺嵌段：氨基 -11- 十一烷酸，正 - 庚基氨基 -11- 十一烷酸，琥珀酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，肉豆蔻酸，十四烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸，丁二胺，戊二胺，癸二胺，脂肪二酸，脂肪酸二聚物和其混合物。有利地，所述至少一种聚酰胺嵌段包含至少一种选自以下聚酰胺单体的单体：11，5.4，5.9，5.10，5.12，5.13，5.14，5.16，5.18，5.36，6.4，6.9，6.10，6.12，6.13，6.14，6.16，6.18，6.36，10.4，10.9，10.10，10.12，10.13，10.14，10.16，10.18，10.36，10.T，12.4，12.9，12.10，12.12，12.13，12.14，12.16，12.18，12.36，12.T 和其混合物或者共聚物。有利地，根据本发明的嵌段共聚物是聚醚 - 嵌段 - 酰胺（缩写：PEBA）。

[0039] 有利地，所述 PEBA 基于 PA11-PTMG，PA10.10-PTMG，PA10.12-PTMG，PA10.14-PTMG，PA 6.10-PTMG，PA 6.12-PTMG，和 / 或 PA 6.18-PTMG，优选地基于 PA11-PTMG。

[0040] 有利地，根据本发明的共聚物包括至少一种聚酯嵌段。有利地，所述聚酯包含共聚物，即共聚多酯。

[0041] 有利地，所述至少一种聚酯嵌段包含至少一种以下分子：乙二醇，1，3- 丙二醇，1，4- 丁二醇，1，10- 癸二醇，用于获得对应的二醇的还原的二聚合脂肪酸，2，5- 呋喃二甲酸，

琥珀酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，肉豆蔻酸，十四烷二酸，十六烷二酸，十八烷二酸，和 / 或二聚合脂肪酸。

[0042] 有利地，根据本发明的所述共聚物是聚醚酯。

[0043] 有利地，根据本发明的共聚物包括至少一种聚氨酯嵌段。有利地，所述聚氨酯包含共聚物，即共聚氨酯。有利地，所述至少一种聚氨酯嵌段由至少一种选自以下多元醇的可再生来源的多元醇制成：由淀粉获得的多元醇；赤藓醇；山梨糖醇；麦芽糖醇；甘露醇；由糖，蔗糖获得的多元醇；异麦芽糖醇 (isomalt)；木糖醇；由玉米，大豆，棉 (coton)，菜籽，向日葵或者花生获得的多元醇；丙三醇；丙二醇；乙二醇；生物柴油制备反应的副产品；聚乙二醇 (PEG)，聚 (1,2- 丙二醇)(PPG)，聚 (1,3- 丙二醇)(PO3G)，聚丁二醇 (PTMG)。

[0044] 有利地，根据本发明的所述共聚物是聚醚氨酯。

[0045] 有利地，所述至少一种聚醚嵌段另外包含不同于 PTMG 的聚醚，如可再生来源的或者化石来源的 PEG、PPG、PO3G、聚 (3- 甲基四氢呋喃) 和 / 或化石来源的 PTMG。

[0046] 有利地，根据本发明的共聚物是包含三种不同类型嵌段的链段化嵌段共聚物 (copolymère segmentéàblocs)(在下文中被称为三嵌段)，所述三嵌段选自共聚醚酯酰胺、共聚醚酰胺氨酯、共聚醚酯氨酯，其中：

[0047] - 聚醚柔性嵌段的质量百分比高于 20％；

[0048] - 聚酰胺刚性嵌段的质量百分比高于 10％；

[0049] 相对于三嵌段总质量。

[0050] 本发明还涉及用于制备如先前定义的嵌段共聚物的方法，包括至少部分地来自包含 ^{14}C 的四氢呋喃的聚醚的供应步骤和通过合成转化为嵌段共聚物。

[0051] 有利地，所述聚醚包括具有至少 1％的生物碳含量的聚丁二醇。

[0052] 有利地，根据本发明的共聚物包括从具有至少 1％的生物碳含量的四氢呋喃制备聚醚的步骤。

[0053] 有利地，供应步骤包括从糠醛制备所述四氢呋喃的步骤。

[0054] 有利地，供应步骤包括从植物生物质制备所述糠醛的步骤。有利地，所述糠醛通过戊聚糖的水解进行制备。

[0055] 本发明还涉及根据先前定义的嵌段共聚物在汽车、纺织品、编织物、非编织物、服装、鞋、运动制品、休闲制品、电子学、信息器材、健康设备、工业添加剂、包装和 / 或家庭产品中的用途。

[0056] 有利地，根据本发明的嵌段共聚物用于仪表板、气囊、运动鞋鞋底、高尔夫球、用于医疗用途的管、导液管、血管成形术气球导管、蠕动带、传送带、透气雨衣、抗静电添加剂、皮肤和 / 或合成皮革。

[0057] 有利地，本发明的嵌段共聚物单独或者混合地进行使用，所述共聚物以质量计占 5-100％，优选地 5-70％，优选地 5-30％。

[0058] 发明的详细说明

[0059] 本发明使用天然来源的产品作为用于制备热塑性弹性体的起始产物。

[0060] 生物材料的碳来自植物的光合作用并因此来自大气的 CO2。这些材料降解 (“降解”还理解为在寿命结束时的燃烧 / 焚化) 至 CO2，因此不促进全球变热，因为释放在大气中的碳没有增加。生物材料的 CO2 平衡因此明显更好并且促进获得的产物的碳足迹的降低

（仅仅必须考虑用于制备的能量）。与此相反，当化石来源的材料也被降解为 CO2 时，它将促进 CO2 的比例的增大并因此促进气候变暖。

[0061] 根据本发明的化合物因此将具有比从化石来源获得的化合物更好的碳足迹。

[0062] 本发明因此还改善在制备 TPE 期间的生态平衡。

[0063] 术语″生物碳″如在下面指出地显示该碳是可再生来源的，或者天然来源的并且来自生物材料。生物碳含量和生物材料的含量为表示相同值的表述。

[0064] 可再生来源的材料（还称为生物材料）是其中来自最近（在人类尺度上）通过从大气的光合作用固定的 CO2 的碳的有机材料。在陆地上，这种 CO2 被植物捕获或者固定。在海中，CO2 由进行光合作用的细菌或者浮游生物捕获或者固定。生物材料（100％天然来源的碳）具有大于 10^{-12}，典型地大约 1.2×10^{-12} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比，而化石材料具有为零的比率。事实上，在最多几十年的时间尺度上，^{14}C 同位素在大气中形成然后通过光合作用被结合。^{14}C 的半衰期是 5730 年。因此由光合作用获得的材料，即通常植物，必然具有最大的同位素 ^{14}C 含量。

[0065] 生物材料的含量或者生物碳的含量通过应用标准 ASTM D6866(ASTM D 6866-06) 和 ASTM D 7026(ASTM D 7026-04) 进行测定。标准 ASTM D 6866 涉及″ Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis″，而标准ASTM D 7026涉及″ Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis″。第二个标准在它的第一款中参考第一个标准。

[0066] 第一个标准描述了测量样品的 $^{14}C/^{12}C$ 比率的测试并把它与 100％可再生来源的参考样品的 $^{14}C/^{12}C$ 比率相比较，以提供在样品中可再生来源的 C 的相对百分比。该标准基于与 ^{14}C 年代测定相同的概念，但是不运用年代测定方程式。

[0067] 如此计算的比率被指定为″ pMC″（现代碳的百分比）。如果待分析的材料是生物材料和化石材料（没有放射性同位素）的混合物，那么获得的 pMC 的值与存在于样品中的生物材料的量直接相关。用于使用 ^{14}C 年代测定的参考值是来自 1950 年的年代测定值。选择这一年是因为在大气中存在过核实验，在该时期后其使大量同位素引入到大气中。该基准 1950 相当于 100 的 pMC 值。考虑热核测试，采用的当前值大约 107.5（其相当于 0.93 的校正因数）。现今植物的放射性碳信号 (signature en carbone radioactif) 因此是 107.5。54pMC 和 99pMC 的信号因此相当于分别 50％和 93％的在样品中生物材料的量。

[0068] 标准 ASTM D 6866 提出三种测量同位素 ^{14}C 含量的方法：

[0069] -LSC（液体闪烁计数）液体闪烁光谱法。这种技术在于计数由 ^{14}C 的衰变产生的 β 粒子。在某一时间内测量来自已知质量（已知 C 原子数）的样品的 β 射线。该″放射性″与 ^{14}C 原子数目成正比例，其因此能被测定。存在于样品中的 ^{14}C 发射 β 射线，其一经与闪烁流体（闪烁剂）接触产生光子。这些光子具有不同的能量 (0-156keV) 并形成所谓的 ^{14}C 光谱。根据这种方法的两种变型，该分析涉及由在适当的吸收溶液中的用含碳样品预先制备的 CO2，或者涉及在含碳样品预先转化为苯之后的苯。标准 ASTM D6866 因此基于这种 LSC 方法给出两种方法 A 和 C。

[0070] -AMS/IRMS（与稳定同位素比例质谱法联用的加速质谱法）。这种技术基于质谱学。样品被还原成石墨或者气态的 CO2，其在质谱仪中分析。这种技术使用加速器和质谱仪

以分离 ^{14}C 离子与 ^{12}C 离子，并因此测定这两种同位素的比。

[0071] 根据本发明的化合物至少部分地来自生物材料并因此具有至少 1％的生物材料含量，其相当于至少 1.2×10^{-14} 的 ^{14}C 的含量。这种含量有利地是更高的，尤其最高至 100％，其相当于 1.2×10^{-12} 的 ^{14}C 含量。根据本发明的化合物因此可以包含 100％生物碳或者相反地获自与化石来源的混合物。

[0072] 根据本发明的化合物如上所述地是至少部分地获自可再生来源的原材料的热塑性弹性体 (TPE)。

[0073] 更确切地说，本发明涉及热塑性弹性体 (TPE)、嵌段共聚物，其包含至少一种由至少一种包含 ^{14}C 的四氢呋喃单体 (THF) 获得的聚醚嵌段。

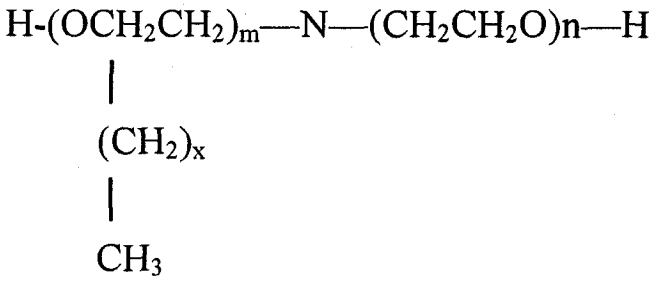
[0074] 作为可以由包含 ^{14}C 的 THF 制备的聚醚的实例，可能提及聚丁二醇 (PTMG)，也被称为聚四氢呋喃；聚 (3- 烷基四氢呋喃) 和特别地聚 (3- 甲基四氢呋喃 (聚 (3MeTHF))。因此，这些聚醚至少部分地获自可再生来源的原材料。

[0075] 聚醚嵌段 (在下文缩写成 PE) 在本发明意义上表示聚亚烷基醚多元醇，尤其聚亚烷基醚二醇。优选地，本发明的共聚物的所述至少一种 PE 嵌段至少包含至少部分可再生来源的聚 (丁二醇)(PTMG)。本发明的共聚物的 PE 嵌段可以另外包含其它可再生来源的 PE 或者化石来源的 PE，其选自聚 (乙二醇)(PEG)，聚 (1,2- 丙二醇)(PPG)，非可再生来源的聚四亚甲基醚二醇 (PTMG)，聚己二醇，聚 (1,3- 丙二醇)(PO3G)，聚 (3- 烷基四氢呋喃)，特别地聚 (3- 甲基四氢呋喃 (聚 (3MeTHF))，和其混合物。还可以考虑包含上述至少两个类型 PE 的链的嵌段或者无规 " 共聚多醚 " 类型的 PE 嵌段。

[0076] 聚醚嵌段还可以包含通过双酚 (例如双酚 A) 的乙氧基化获得的嵌段。这些最后的产物描述在专利 EP613919 中。

[0077] 聚醚嵌段还可以包含乙氧基化伯胺。有利地还使用这些嵌段。作为乙氧基化伯胺的实例，可以提及下式的产物：

[0078]



[0079] 其中 m 和 n 为 1-20 和 x 为 8-18。这些产物可以商标名称NORAMOX®从 CECA 公司和以商标名称GENAMIN®从 CLARIANT 公司商业获得。

[0080] 因此，PE 嵌段的链端根据它们的合成方法可以是 diOH、diNH2、二异氰酸酯或者二酸。

[0081] 具有 NH2 链端的 PE 嵌段可以通过脂族二羟基化 α-ω 聚氧化烯序列 (被称为聚醚二醇) 的氰基乙酰化获得，如来自 Huntsman 公司的Jeffamines® D300，D400，D2000，ED-600，ED-900，ED2003，Elastamines® RP-409，RP-2009，RT-1000，RE-600，RE-900，RE-2000，HT-1700，HE-180。所述嵌段描述在专利 JP2004346274，JP2004352794 和 EP1482011 中。

[0082] 聚丁二醇，还被称为 α-氢-ω-羟基聚（氧-1,4-丁二基）或者聚氧四亚甲基二醇，还可以缩写为 PTMG 或者 PTHF 或者 PTMEG 或者 PO4G，缩写 PTMG 用于本说明书中。因此，根据本发明的 TPE 的聚醚嵌段包含至少一个单元 -O-(CH2)4-，其中碳是生物碳。

[0083] 有利地，由至少一种包含 ^{14}C 的 THF 单体获得的所述至少一种聚醚（例如 PTMG）由四氢呋喃合成，四氢呋喃本身由为各种农业副产品（如玉米、燕麦麸和麦麸和锯屑）的衍生物的糠醛（还被称为 2-糠醛或者糠醛）合成。

[0084] 根据本发明的热塑性弹性体 (TPE) 另外可以包含其它不是基于聚醚的柔性嵌段。我们尤其可以提及基于聚酯（如聚（己内酯）或者**Priplast®**类型的聚酯）、基于聚二甲硅氧烷或者 PDMS、基于脂族聚碳酸酯、基于聚烯烃（如聚丁二烯、聚异丁烯等等）的嵌段。

[0085] 而且，根据本发明的热塑性弹性体 (TPE) 包含呈嵌段或者无规共聚物形式的至少一种选自聚酰胺嵌段、聚氨酯嵌段、聚酯嵌段和其混合物的刚性嵌段。

[0086] 刚性嵌段可以来自于可再生材料和 / 或来自于化石来源的材料。有利地，所述刚性嵌段还至少部分地来自于可再生材料。根据本发明的特别有利的实施方案，聚醚嵌段和 / 或聚酰胺嵌段和 / 或聚氨酯嵌段和 / 或聚酯嵌段完全地来自于可再生材料。

[0087] 因此，根据柔性的和刚性嵌段的组分的选择，本发明的共聚物的生物碳含量是至少 1%，其相当于至少 1.2×10^{-14} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比。本发明的共聚物的生物碳含量优选高于 5%，优选高于 10%，优选高于 25%，优选高于 50%，优选高于 75%，优选高于 90%，优选高于 95%，优选高于 98%，优选高于 99%。有利地它基本等于 100%，其相当于至少 1.2×10^{-12} 的 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比。

[0088] 根据优选的实施方案，本发明的嵌段共聚物包含至少一种至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF 的聚醚柔性嵌段，优选地至少一种至少部分地获自可再生来源的原材料的聚丁二醇和聚酰胺嵌段。

[0089] 在本发明意义上，聚酰胺表示均聚酰胺和共聚酰胺；即内酰胺、氨基酸或者二酸与二胺的缩合产物，通常地，由通过酰胺基彼此连接的单元形成的任何聚合物。

[0090] 在根据本发明共聚物中可以包括的完全可再生来源的聚酰胺表示：

[0091] -从内酰胺或者氨基酸获得的脂族聚酰胺（例如通过氨基-11-十一烷酸的缩聚反应获得的 PA 11）

[0092] -二羧酸与二胺的缩合产物（例如 PA 10.10，癸二胺与癸二酸的缩合产物，或者 PA 10.12，癸二胺与十二烷二酸的缩合产物，或者 PA 10.36，癸二胺与脂肪酸二聚物的缩合产物）；

[0093] -由各种单体的聚合产生的共聚酰胺，如上述的那些，例如以下共聚酰胺：PA 11/10.10，PA 11/10.12，PA 10.10/10.12，PA 11/10.36，PA10.12/10.36，PA 10.10/10.36，氨基-11-十一烷 / 正-庚基-11-氨基十一烷共聚酰胺等等。包含至少两种单体的可再生来源的共聚酰胺更特别地描述在法国专利申请 No.07.53319 中。

[0094] 在共聚酰胺的描述中的术语＂单体＂必须在“重复单元＂意义上进行理解。事实上，其中 PA 的重复单元由二酸与二胺的组合构成的情况是特殊的。据认为，它是二胺和二酸的组合，即对应于该单体的二胺二酸偶合物（等摩尔量）。这分别地通过以下事实进行解释：二酸或者二胺仅仅是一种结构单位，其本身不足以聚合。

[0095] 作为可再生来源的氨基酸的实例，可以提及：例如从蓖麻油制备的 11-氨基十一

酸，例如从通过油酸的置换作用获得的癸烯酸制备的 10- 氨基癸酸、例如从油酸制备的 9- 氨基壬酸。

[0096] 作为可再生来源的二酸的实例，根据在分子 (Cx) 中的碳数目 x，可以提及：

[0097] -C4：例如来自葡萄糖的琥珀酸；

[0098] -C6：例如来自葡萄糖的己二酸；

[0099] -C7：来自蓖麻油的庚二酸；

[0100] -C9：例如来自油酸的壬二酸（臭氧分解）；

[0101] -C10：例如来自蓖麻油的癸二酸；

[0102] -C11：来自蓖麻油的十一烷二酸；

[0103] -C12：例如来自十二烷酸＝月桂酸（富油：菜棕油和椰子油）的生物发酵的十二烷二酸；

[0104] -C13：例如来自在菜籽中存在的芥子酸（臭氧分解）的十三烷二酸；

[0105] -C14：例如通过肉豆蔻酸（富油：菜棕油和椰子油）的生物发酵的十四烷二酸；

[0106] -C16：例如通过棕榈酸（主要地棕榈油）的生物发酵产生的十六烷二酸；

[0107] -C18：例如通过硬脂酸（在所有植物油中少量，而主要地在动物脂肪中）的生物发酵得到的十八烷二酸；

[0108] -C20：例如通过花生酸（主要地在菜籽油中）的生物发酵获得的二十烷二酸；

[0109] -C22：例如通过十一碳烯酸（蓖麻油）的置换作用获得的二十二烷二酸；

[0110] -C36：主要地从油酸和亚油酸产生的脂肪酸二聚物。

[0111] 作为可再生来源的二胺的实例，可以提及，根据在分子 (Cx) 中碳数目 x：

[0112] -C4：通过琥珀酸的胺化，通过生物发酵获得的丁二胺；

[0113] -C5：戊二胺（来自赖氨酸）；等等

[0114] 如此继续，对于前面讨论的通过可再生来源的的二酸的胺化获得的二胺。

[0115] ″部分地可再生来源的聚酰胺″，即仅仅部分地来自可再生材料（在本文献中被称为″混合″聚酰胺）表示：

[0116] - 二羧酸与二胺的缩合产物，其中两种（二酸或者二胺）中仅一种是可再生来源的。这是例如 PA 6.10 的情况，因为在单体 6.10 中，仅仅该癸二酸是可再生来源的，而己二胺从石油化学获得。

[0117] - 由如上述那些的各种单体的聚合产生的共聚酰胺（可再生的、非可再生的或者混合的）。这是例如 CoPA 6.6/10.10 的情况，其中单体″ 6.6″是非可再生来源的，而单体″ 10.10″是可再生来源的。这还是例如 PA 11/10.T 的情况，其包含可再生来源的单体（″ 11″）和部分地可再生来源的混合单体（″ 10.T″），因为仅仅癸二胺是可再生来源的，而对苯二酸 (T) 不是。

[0118] ″化石来源的聚酰胺″表示所有的在地球上的不包括在上述两种类别内的其它聚酰胺，即其不是由可再生的有机原材料制成。

[0119] 有利地，本发明的嵌段共聚物形成聚醚嵌段酰胺，缩写成 PEBA。

[0120] 根据本发明的 PEBA 因此包括任何包含至少一种聚醚嵌段的 TPE（后者至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF，如至少部分地获自可再生材料的聚丁二醇或者 PTMG）和至少一种由化石材料获得的或完全地或者部分地（在混合聚酰胺的情况下）从可再生的原材料获得的 PA

嵌段（均聚酰胺或者共聚酰胺）。

[0121] PEBA 由具有反应性端基聚酰胺嵌段与具有反应性端基的聚醚嵌段的缩聚产生，尤其如：

[0122] 1) 具有二胺链端的聚酰胺嵌段与具有二羧基链端的聚氧化烯嵌段。

[0123] 2) 具有二羧基链端的聚酰胺嵌段与具有二胺链端的聚氧化烯嵌段，其通过脂族二羟基化 α-ω 聚氧化烯嵌段（被称为聚醚二醇）的氰乙基化和氢化作用获得

[0124] 3) 具有二羧基链端的聚酰胺嵌段与聚醚二醇，获得的产物在此特定情况下是聚醚酯酰胺。

[0125] 具有二羧基链端的聚酰胺嵌段，例如来自在二羧酸链限制剂 (limiteur de **chaîne**) 存在下的聚酰胺的前体的缩合。

[0126] 具有二胺链端的聚酰胺嵌段例如来自在二胺链限制剂存在下的聚酰胺的前体的缩合。聚酰胺嵌段的数均摩尔质量 Mn 为 400-20000g/mol，优选地 500-10000g/mol，更优选地 600-6000g/mol。

[0127] 具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物还可以包含随机地分布的单元。

[0128] 聚酰胺嵌段可以包含均聚酰胺或者共聚酰胺。

[0129] 三种类型聚酰胺可以存在于这些 PA 嵌段的组合物。

[0130] 根据第一种类型，聚酰胺嵌段来自于至少一种二羧酸（脂族的、脂环族的或者芳族的）和至少一种二胺（脂族的、脂环族的或者芳族的）的缩合，所述二羧酸特别地为具有 4-36 个碳原子，优选地具有 6-18 个碳原子的那些，所述二胺特别地选自具有 2-20 个碳原子，优选地具有 6-15 个碳原子的那些。

[0131] 作为脂族二酸的实例，可以提及丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二甲酸、肉豆蔻酸、十四烷二甲酸、十六烷二甲酸、十八烷二甲酸和二聚脂肪酸。

[0132] 作为脂环族二酸的实例，可以提及 1,4- 环己基二甲酸。

[0133] 作为芳族二酸的实例，可以提及对苯二酸 (T) 和间苯二酸 (I)。

[0134] 作为脂族二胺的实例，可以提及丁二胺、己二胺、1,10- 癸二胺、十二烷二胺、三甲基己二胺。

[0135] 作为脂环族二胺的实例，可以提及双 -(4- 氨基环己基)- 甲烷 (BACM 或者 PACM)，双 (3- 甲基 4- 氨基环己基)- 甲烷 (BMACM 或者 MACM)，和 2-2- 双 (3- 甲基 -4- 氨基环己基)- 丙烷 (BMACP)，异佛尔酮二胺 (IPDA)，2,6- 双（氨甲基)- 降冰片烷 (BAMN) 和哌嗪 (Pip) 的异构体。

[0136] 有利地，根据本发明的共聚物包含至少一种 PA 嵌段，其基于 PA4.4，PA4.6，PA4.9，PA4.10，PA4.12，PA4.14，PA4.16，PA4.18，PA4.36，PA 6.4，PA 6.6，PA 6.9，PA 6.10，PA 6.12，PA 6.13，PA 6.14，PA 6.16，PA 6.18，PA 6.36，PA9.4，PA9.6，PA9.10，PA9.12，PA9.14，PA9.18，PA9.36，PA 10.4，PA 10.6，PA 10.9，PA 10.10，PA 10.12，PA 10.13，PA 10.14，PA 10.16，PA 10.18，PA 10.36，PA 10.T，PA BMACM.4，PA BMACM.6，PA BMACM.9，PA BMACM.10，PA BMACM.12，PABMACM.14，PA BMACM.16，PA BMACM.18，PA BMACM.36，PAPACM.4，PA PACM.6，PA PACM.9，PA PACM.10，PA PACM.12，PAPACM.14，PA PACM.16，PA PACM.18，PA PACM.36，PA Pip.4，PA Pip.6，PA Pip.9，PA Pip.10，PA Pip.12，PA Pip.14，PA Pip.16，PA Pip.18 和 / 或 PA Pip.36，和其混合物。

[0137] 根据第二种类型，聚酰胺嵌段由在具有 4-12 个碳原子的二羧酸或者二胺存在下，一种或多种 α-ω 氨基羧酸和 / 或一种或多种具有 6-12 个碳原子的内酰胺的缩合而产生。

[0138] 作为内酰胺的实例，我们可以提及己内酰胺、庚内酰胺和十二内酰胺。

[0139] 作为 α-ω 氨基羧酸的实例，可以提及氨基己酸、氨基 -7- 庚酸、氨基 -11- 十一烷酸和氨基 -12- 十二烷酸。

[0140] 有利地，第二类型的聚酰胺嵌段由聚酰胺 11、聚酰胺 12 或者聚酰胺 6 构成。

[0141] 根据第三种类型，聚酰胺嵌段由至少一种第一类型单体与至少一种第二类型单体的缩合产生。换句话说，聚酰胺嵌段由至少一种 α-ω 氨基羧酸（或者内酰胺）与至少一种二胺和二羧酸的缩合产生。

[0142] 在这种情况下，PA 嵌段通过以下缩聚进行制备：

[0143] - 一种或多种具有 X 个碳原子的脂族的、脂环族的或者芳族二胺；

[0144] - 一种或多种具有 Y 个碳原子的二羧酸；和

[0145] - 一种或多种共聚单体 {Z}，其选自内酰胺和具有 Z 个碳原子的 α-ω 氨基羧酸；

[0146] - 在选自二羧酸或者二胺的链限制剂或者过量的用作结构单元的二酸或者二胺存在下。

[0147] 有利地，作为链限制剂，使用具有 Y 个碳原子的二羧酸，其以相对于一种或多种二胺的化学计量过量地引入。

[0148] 根据另一实施方案（在共聚物情况下，即共聚酰胺），在链限制剂存在下，聚酰胺嵌段由至少两种不同的 α-ω 氨基羧酸或者至少两种不同的具有 6-12 个碳原子的内酰胺或者内酰胺和不具有相同的碳原子数的氨基羧酸的缩合产生。

[0149] 作为第三种类型的聚酰胺嵌段的实例，可以提及由以下聚酰胺（共聚酰胺）形成的那些：

[0150] .PA 6/6.6，其中 6 表示己内酰胺和 6.6 表示由己二胺与己二酸缩合产生的单体。

[0151] .PA 6.6/Pip.10/12，其中 6.6 表示由己二胺与己二酸缩合产生的单体。Pip.10 表示由哌嗪与癸二酸的缩合产生的单体。12 表示十二内酰胺。

[0152] .PA 6.6/6.10/11/12，其中 6.6 表示由己二胺与己二酸的缩合产生的单体。6.10 表示由己二胺与癸二酸的缩合产生的单体。11 表示氨基 -11- 十一烷酸。12 表示十二内酰胺。

[0153] 作为实例，还可以提及 PA 10.10/11，PA 6.10/11，PA 10.12/11，PA10.10/11/12，PA 6.10/10.10/11，PA 6.10/6.12/11，PA 6.10/6.12/10.10。

[0154] 聚醚嵌段可以占具有聚酰胺和聚醚嵌段的共聚物的 1-99 重量%，优选地 5-90 重量%。聚醚嵌段的摩尔质量 Mn 为 100-6000g/mol，优选地 200-3000g/mol，更加优选地 250-2000g/mol。

[0155] 根据本发明的具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物的制备包括将根据本发明的聚酰胺嵌段（PA 嵌段）和聚醚嵌段（PE 嵌段）连接的任何方法。在实践中，基本上使用两种方法：一种为两步法和另一种为一步法。

[0156] 在一步法中，将聚酰胺前体，链限制剂和聚醚混合在一起。因此，在一步法中还制备聚酰胺嵌段。聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的前体的同时缩聚优选地在 180-300℃的温度下进行。这时获得基本上具有非常不同长度的聚醚嵌段、聚酰胺嵌段的聚合物，而且已经随机反

应的不同反应剂统计地（随机地）沿着聚合物链分布。

[0157] 无论使用一步法或者两步法，有利地在催化剂存在下工作。"催化剂"表示可以促进通过酯化反应或者通过酰胺化反应使聚酰胺嵌段和聚醚嵌段连接的任何产品。酯化催化剂有利地是选自钛、锆和铪的金属的衍生物或者如磷酸或者硼酸的强酸。可以使用在下面的专利中描述的催化剂：US4331786，US4115475，US4195015，US4839441，US4864014，US4230838 和 US4332920，WO04037898，EP1262527，EP1270211，EP1136512，EP1046675，EP1057870，EP1155065，EP506495 和 EP504058.

[0158] 在两步法中，首先制备聚酰胺嵌段，然后在第二步中使聚酰胺嵌段和聚醚嵌段连接。根据本发明的聚醚二醇嵌段原样进行使用并且与具有羧基端基的聚酰胺嵌段共缩聚合，或者它们被胺化以被转化为聚醚二胺并且与具有羧基端基的聚酰胺嵌段缩合。在 PA 嵌段和 PE 嵌段之间具有酯键的 PEBA 共聚物的两步制备的一般方法是已知的并且描述在例如法国专利 FR2846332 中。在 PA 嵌段和 PE 嵌段之间具有酰胺键的本发明的 PEBA 共聚物的一般制备方法是已知的并且描述在例如欧洲专利 EP1482011 中。

[0159] PA 嵌段的生成反应通常在 180-300℃，优选地 200-290℃进行，反应器的压力被设置在 5-30 巴，并且它维持约 2-3 个小时。压力被慢慢地降低，使反应器处在大气压力下，然后蒸馏过量水分，例如蒸馏 1 小时或 2 小时。

[0160] 一旦制备了具有羧酸端基的聚酰胺，加入聚醚和催化剂。可以一次或者逐步加入聚醚，对于催化剂也同样。根据有利的实施方案，首先加入一部分或者所有聚醚；聚醚的 OH 端基和聚酰胺的 COOH 端基的反应以形成酯键并且脱水开始。通过蒸馏从反应介质除去尽可能多的水，然后引入催化剂以使聚酰胺嵌段和聚醚嵌段连接。该第二步在搅拌下，优选地在最多 100 毫巴，优选地最多 50 毫巴，优选地最多 20 毫巴，优选地最多 10 毫巴的真空下，在使得反应剂和获得的共聚物为熔融状态的温度下进行。举例来说，温度可以为 100-300℃，通常为 200-250℃。该反应通过测量由熔融聚合物在搅拌器上施加的扭矩或者通过测量该搅拌器消耗的电功率进行监测。该反应的结束通过扭矩或者功率的目标值进行确定。

[0161] 还可以在合成期间，在判断最适当的时刻加入一种或多种分子（用作抗氧化剂），例如**Irganox®** 1010 或**Irganox®** 245。

[0162] 有利地，PEBA 共聚物包含 PA 嵌段，其包含以下 PA 11，PA 10.10，PA 10.12，PA 10.14，PA 10.18，PA 6.10，PA 6.12，PA 6.14，PA 6.18 聚酰胺至少一种（作为主要组分）（质量百分比高于该 PA 总质量的 50％）和包含可再生来源的 PTMG 的 PE 嵌段（作为主要组分）（质量百分比高于该 PE 总质量的 50％），任选地可再生来源的 PO3G 作为本发明的 PEBA 的 PE 嵌段的其它组分。

[0163] 本发明的特别优选的嵌段共聚物是 PA 11-PTMG，PA10.10-PTMG，PA 10.12-PTMG，PA 10.14-PTMG，PA 6.10-PTMG，PA6.12-PTMG，和 / 或 PA 6.18-PTMG。特别地，根据本发明的完全地可再生来源的 PA 11-PTMG 是优选的。

[0164] 根据第二实施方案，本发明的嵌段共聚物包含至少一种聚醚柔性嵌段，其包含至少一种至少部分地获自可再生来源的原材料和至少一种聚酯嵌段。

[0165] 在本发明意义上，聚酯表示二羧酸与二醇的缩合产物，通常地，任何其大分子主链包含含有酯化学官能的重复单元的聚合物。

[0166] 聚酯嵌段（在下文缩写为 PES 嵌段）通常通过二羧酸和二醇之间的缩聚进行制

备。合适的羧酸包括用于形成聚酰胺嵌段的上述那些。合适的二醇包括直链脂族二醇，如乙二醇，1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇，1,6- 已二醇，支链二醇（如新戊基二醇，3- 甲基戊烷二醇，1,2- 丙二醇，和环状二醇（如 1,4- 双（羟甲基）环已烷）和 1,4- 环已烷 - 二甲醇。

[0167] 有利地，本发明的嵌段共聚物形成共聚醚酯（缩写 COPE），即具有聚酯和聚醚嵌段的共聚物。

[0168] 根据本发明的 COPE 因此包括任何包含至少一种聚醚嵌段 (PE) 和至少一种聚酯嵌段 PES（均聚物或者共聚多酯）的 TPE，其中所述聚醚嵌段至少部分地至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF，优选地包含聚丁二醇（或 PTMG），所述聚酯嵌段来自化石材料或完全地或者部分地（在混合聚酯情况下）来自可再生的原材料。

[0169] 该 COPE 包括来自聚醚二醇的聚醚柔性嵌段和聚酯刚性嵌段，其由至少一种二羧酸与至少一种链增长剂短链二醇 (diol court) 单元的反应产生。聚酯嵌段和聚醚嵌段通过由该二羧酸的酸官能与该聚醚二醇的 OH 官能的反应产生的酯键相连。聚醚和二酸的键合形成柔性嵌段，而乙二醇或者丁二醇与二酸的键合形成该共聚醚酯的刚性嵌段。链增长剂短链二醇可以选自新戊基二醇、环已烷二甲醇和式 $HO(CH_2)nOH$ 的脂族二醇，其中，n 是 2-10 的整数。

[0170] 有利地，该二酸是具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸。最高 50 摩尔％的芳族二羧酸可以用至少一种其它具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸替换，和 / 或最高 20 摩尔％可以用具有 2-14 个碳原子的脂族二羧酸替换。

[0171] 作为芳族二羧酸的实例，我们可以提及对苯二酸，间苯二酸，联苯甲酸，萘二甲酸，4,4′ - 联苯二甲酸，双（对 - 羧基苯基）甲酸，乙烯 - 双 - 对苯甲酸，1,4- 四亚甲基 - 双（对 - 羟苯甲）酸，乙烯 - 双（对 - 羟苯甲）酸，1,3- 三亚甲基 - 双（对 - 羟苯甲）酸。

[0172] 作为二醇的实例，我们可以提及乙二醇，1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇，1,6- 已二醇，1,3- 丙二醇，1,8- 亚辛基二醇，1,10- 十亚甲基二醇和 1,4- 亚环已基二甲醇。

[0173] 具有聚酯和聚醚嵌段的共聚物是具有聚醚单元的共聚物（该聚醚单元来自如先前定义的聚醚二醇），例如聚乙二醇 (PEG)，聚丙二醇 (PPG)，聚三亚甲基二醇 (PO3G) 或者聚丁二醇 (PTMG)，二羧酸单元，如对苯二酸和二醇单元（乙二醇）或者 1,4- 丁二醇。所述共聚醚酯描述在专利 EP402883 和 EP405227 中。这些聚醚酯还可以包含增塑剂及其它本领域的技术人员熟知的其它添加剂。

[0174] 根据第三种实施方案，本发明的嵌段共聚物包含至少一种至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF 的聚醚柔性嵌段（优选地包含至少一种至少部分地获自可再生来源的原材料的聚丁二醇）和至少一种聚氨酯刚性嵌段。

[0175] 聚氨酯（缩写 PU）在本发明意义上表示由至少一种二异氰酸酯与至少一种短链二醇的反应产生的产物，所述二异氰酸酯可以选自芳族二异氰酸酯（例如 MDI，TDI）和 / 或脂族二异氰酸酯（例如 HDI 或者六亚甲基二异氰酸酯）。这种链增长剂短链二醇可以选自上面在共聚醚酯的描述中描述的二醇。在根据本发明的共聚物的组合物中包括的聚氨酯可以包含所有类型的多元醇，特别地可再生来源的那些，如来自淀粉的多元醇（赤藓醇、山梨糖醇、麦芽糖醇、甘露醇），来自糖（如蔗糖）的多元醇（异麦芽糖醇、木糖醇），来自玉米、大豆、棉、菜籽、向日葵或者花生的多元醇（丙三醇、丙二醇、乙二醇、生产生物柴油的反应的副产品）。作为可以在这些聚氨酯的组合物中包括的多元醇的其它实例，还可以提及聚乙二

醇 (PEG)，聚 (1,2- 丙二醇)(PPG)，聚 (1,3- 丙二醇)(PO3G)，聚丁二醇 (PTMG)，无论它们是石化来源或者可再生来源的。有利地，将使用从包含 ^{14}C 的 THF 获得的 PTMG，特别地从糠醛获得的 PTMG。

[0176] 有利地，本发明的嵌段共聚物形成热塑性聚氨酯 (缩写 TPU)，即具有聚氨酯和聚醚嵌段的共聚物，还被称为聚醚氨酯。

[0177] 根据本发明的 TPU 因此包括任何包含聚醚嵌段的 TPE，聚醚嵌段至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF，例如包括至少部分地来自可再生材料的聚丁二醇或者 PTMG ；和来自化石材料或完全地或者部分地 (在混合聚氨酯情况下) 来自可再生原材料的 PU 嵌段 (均聚物或者共聚氨酯)，所述 PU 嵌段还可以从包含 ^{14}C 的 THF 获得，并且包含例如至少部分地来自可再生材料的聚丁二醇 (PTMG)。

[0178] 聚醚氨酯由聚醚柔性嵌段 (其是聚醚二醇) 和聚氨酯刚性嵌段的缩合产生。聚氨酯嵌段和聚醚嵌段通过由该聚氨酯的异氰酸酯官能与该聚醚二醇的 OH 官能的反应产生的键进行连接。

[0179] 如果上面描述的嵌段共聚物通常包含至少一种聚醚柔性嵌段和至少一种刚性嵌段，显然本发明事实上包括所有的包含两、三、四 (甚至更多) 种不同的选自在本说明书描述的那些的嵌段的共聚物，如果这些嵌段中至少一种来自于至少一种包含 ^{14}C 的四氢呋喃单体的话。

[0180] 有利地，根据本发明的共聚物是包含三种不同类型嵌段的链段化嵌段共聚物 (在本发明说明书中被称为 " 三嵌段 ")，其由多种上面描述的嵌段的缩合产生。所述三嵌段优选地选自共聚醚酯酰胺、共聚醚酰胺氨酯、共聚醚酯氨酯，其中 ：

[0181] - 聚醚柔性嵌段的质量百分比高于 20％ ；

[0182] - 聚酰胺刚性嵌段的质量百分比高于 10％ ；

[0183] 基于三嵌段总质量。

[0184] 本发明的嵌段共聚物还可以单独或者作为混合物进行使用，所述共聚物以质量计占该混合物总质量的 5-100％，优选地 5-70％，优选地 5-30％。

[0185] 根据本发明共聚物可以加入稳定剂，增塑剂，润滑剂，天然的或者有机填料，染料，颜料，珍珠母，抗微生物剂，防燃剂，抗静电剂，改变该共聚物粘度的试剂，和 / 或在热塑性聚合物领域中的技术人员熟知的任何其它添加剂。

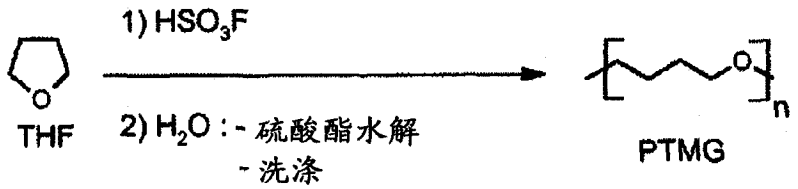
[0186] 本发明还涉及制备如上面所定义的共聚物的方法。根据本发明的方法包括提供至少部分地来自包含 ^{14}C 的 THF 的 PE 的步骤，和通过合成转化为根据本发明的嵌段共聚物。

[0187] 优选地，所述 PE 包含具有至少 1％的生物碳含量的 PTMG，所述通过合成的转化产生包括至少一种至少部分地可再生来源的 PTMG 嵌段的嵌段共聚物。

[0188] 根据一种实施方案，所述在本发明的方法中提供 PE 的步骤进一步包括从具有至少 1％生物碳含量的四氢呋喃 (THF) 产生 PE(优选地 PTMG) 的初始步骤。

[0189] 这种 PE(在这里 PTMG) 的生产包括 THF 的开环聚合步骤，其通过氟磺酸催化，包括水解和用水萃取的步骤以除去与聚合物连接的硫酸酯基体团、剩余的酸和水溶性的短聚醚链。

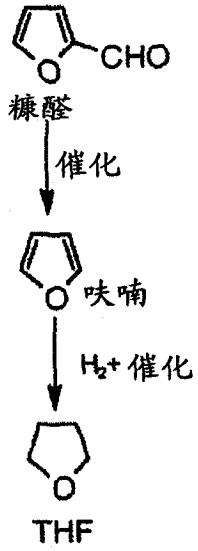
[0190]



[0191] 或者，更通常地，THF 环可以通过酸催化打开然后与乙酸酐起反应以形成 PTMG 的二乙酸酯，其然后通过醇解作用被转化为聚醚多元醇。

[0192] 根据另一实施方案，在本发明的方法中从 THF 提供 PE（如 PTMG）的所述步骤还包括从糠醛（2- 糠醛）生产所述四氢呋喃的预先步骤。根据以下反应，从糠醛生产 THF 涉及催化脱羰基为呋喃和使获得的呋喃氢化成 THF：

[0193]

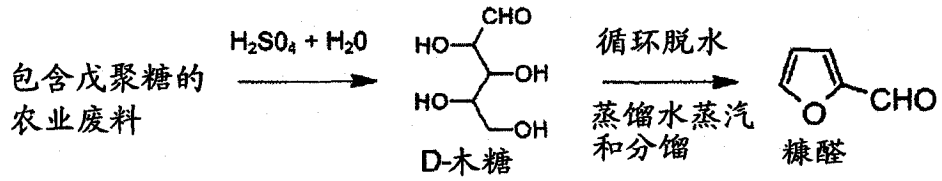


[0194] 根据又一个实施方案，所述从糠醛提供 PE 的步骤（在这里 PTMG）在本发明的方法中还包括从植物生物质生产所述糠醛的预先步骤。糠醛从包含戊聚糖的植物材料获得。

[0195] 包含使用的戊聚糖的原料可以包含各种植物废料，如玉米秆和玉米穗轴，燕麦壳、米糠、棉包，或者其它农业来源的残余物，或者具有刚性结构的植物材料，如木材，或者锯木厂废料，如锯木厂边角料，切屑，锯屑，木屑。

[0196] 根据以下反应，戊聚糖在酸介质中的水解产生戊糖，其通过脱水得到糠醛：

[0197]



[0198] 这种制备糠醛的方法的操作条件以及变型是本领域的技术人员熟知的，并且例如描述在专利文件 US1735084，FR1181953，DE719704，DE740602，FR720424，GB922685，EP0033323 中和文献中" ProcédéAgrifurane" 在" Techniques de l' ingénieur-Génie Chimique"，Vol.4，第 J.6020-1501 页。

[0199] 用作催化剂的酸可以是例如或多或少稀释的硫酸、磷酸、烷烃 - 磺酸、盐酸。

[0200] 在酸存在下，在植物材料中包含的戊聚糖的水解产生戊糖溶液。在蒸汽的作用下使这种戊糖溶液脱水以获得糠醛。根据本发明，使获得的糠醛经受适当的净化过程以获得

纯的糠醛。

[0201] 根据本发明的方法可以从可再生来源的 THF 获得嵌段共聚物，其具有与相应的但是化石来源的共聚物（相同的化学式）相同的（甚至更好的）性能。

[0202] 最后，本发明的嵌段共聚物的制备方法可以降低，甚至完全地去除石油来源的原材料的消耗，并且使用从植物种植物获得的原材料。而且，它可以降低温室气体的排放。