

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610007107.4

[51] Int. Cl.

C08K 5/10 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C07C 69/34 (2006.01)

C07C 69/708 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年4月30日

[11] 授权公告号 CN 100384922C

[22] 申请日 2003.4.2

[21] 申请号 200610007107.4

分案原申请号 03807845.7

[30] 优先权

[32] 2002.4.2 [33] JP [31] 100337/2002

[73] 专利权人 大八化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 藤田裕规 泽 治

[56] 参考文献

昭 63 - 199794A 1988.8.18

EP1153602A 2001.11.14

JP2001 - 294736A 2001.10.23

US4390594A 1983.6.28

JP2002 - 020589A 2002.1.23

审查员 王 轶

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 林 潮 樊卫民

权利要求书 1 页 说明书 36 页 附图 4 页

[54] 发明名称

酯化合物、用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂、和可生物降解的树脂组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种酯化合物，所述酯化合物具有下式(1)： $R^1OOC-(CH_2)_m-COOR^2$  (1)，其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的，并且各自是具有下式(2)的基团： $-(R^3O)_nR^4$  (2)，其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $m$  是 0 至 8 的整数， $n$  是 0 至 6 的整数。这种化合物适合作为用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂。



1. 酯化合物作为用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂的用途，所述酯化合物为丁二酸苜基甲二甘醇酯或丁二酸苜基丁二甘醇酯。

2. 一种用于增塑可生物降解的脂肪族聚酯树脂的方法，该方法包括将酯化合物加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂中，所述酯化合物为丁二酸苜基甲二甘醇酯或丁二酸苜基丁二甘醇酯。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚乳酸。

4. 根据权利要求2所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸己二酸亚丁酯、或它们的混合物。

酯化合物、用于可生物降解的脂肪族聚酯  
树脂的增塑剂、和可生物降解的树脂组合物

本申请为中国专利申请 No.03807845.7 (PCT/JP03/04202) 的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及一种酯化合物，所述酯化合物用作在薄膜、薄片等需要柔韧性的模型制品中使用的可生物降解脂肪族聚酯树脂的增塑剂；和一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂包括酯化合物。本发明还涉及一种包括增塑剂的可生物降解的树脂组合物，更尤其涉及一种具有极好耐水性的可生物降解的树脂组合物，所述树脂组合物能够被模制成制品，增塑剂很难从所述制品迁移（渗移）到表面上。

### 背景技术

从环境保护观点出发，可生物降解的和其它自然降解的聚合物正引起人们的注意。因此研究者正进行聚（乳酸）、乳酸和其它脂肪族羟基羧酸的共聚物、脂肪族多元醇与脂肪族多羧酸的聚酯等方面的积极研究。

聚（乳酸）尤其是优选的材料，因为它们由用农业产品制造并因此没有资源耗尽问题。最近几年中，用作原料的 L-乳酸可通过发酵被大量地以较低的成本生产。然而，因为聚（乳酸）的高结晶度和刚性分子结构，它们具有刚硬、易碎和缺乏柔韧性的缺点。因此，聚（乳酸）本身不适合需要柔韧性的应用如薄膜和包装。

聚（乳酸）可以被软化，例如通过加入增塑剂、混合软质聚合物

或进行共聚合反应被软化。然而，当混合软质聚合物时，出于生物降解能力的观点，可使用的软质聚合物被限于可生物降解的树脂如聚丁二酸亚丁酯。这种可生物降解的树脂不得被大量地加入以赋予足够的柔韧性，但大量的加入可以削弱聚（乳酸）的这种性质。共聚合由于减小了结晶度和玻璃转化温度而改变了物理性能如熔点和耐热性。

此外，当加入增塑剂时，它们很可能迁移（渗移）到表面上，因此使表面着色或削弱模型制品的透明度。为了解决这个问题，已推荐了如下所述的各种增塑剂。

例如，日本未审查的专利公开文本 No.1992-335060 公开了一种包括聚（乳酸）和增塑剂的组合物，并且公开了己二酸二异丙酯和癸二酸二辛酯作为有效的增塑剂。然而，它们的增塑效果很小，组合物太生硬以致于不能用于通用的薄膜。这篇公开文本还公开了酞酸二乙酯作为邻苯二甲酸增塑剂。然而，酞酸二乙酯具有低的增塑效果，并且很可能渗移和挥发。

日本未审查的专利公开文本 No.1999-35808 和 1999-181262 公开了醚酯增塑剂在乳酸聚合物中的使用，所述乳酸聚合物包括作为主成分的聚（乳酸）。然而，醚酯增塑剂本身没有足够的耐水性，因此当它在薄膜等模型制品中使用时，模型制品具有缺点如拉伸强度低。

日本未审查的专利公开文本 No.2000-136300 公开了一种乳酸聚合物，所述乳酸聚合物包括作为增塑剂的聚二苯甲酸丙二醇酯。然而，由于它和树脂的相容性较差，所以这种增塑剂具有低的增塑效果并且很难在通用的薄膜中使用。

日本未审查的专利公开文本 No.2000-198908 公开了在聚（乳酸）中单独使用柠檬酸乙酰基三丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或己二酸二异癸酯作为增塑剂。然而，这些增塑剂容易渗移，具有差的增塑效果。

日本未审查的专利公开文本 No.2001-294736 公开了在作为脂肪族聚酯树脂的聚(乳酸)中单独使用己二酸双(丁二甘醇)酯等作为增塑剂。然而,这些增塑剂容易渗移,并且具有差的耐水性和低的增塑效果。

因此,还没有符合要求的可生物降解的树脂用的增塑剂被公开。一个观点是可以使用两种或多种增塑剂来补偿彼此的缺点。然而,这种使用使生产过程复杂,并且有些增塑剂由于它们和基础树脂的相容性差使得它们很难均匀地混合。

### 本发明的内容

本发明的第一个目的是提供一种酯化合物,所述酯化合物可以被自由地设计成具有用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂所需的性能;一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂,所述增塑剂包括上述酯化合物;以及一种可生物降解的树脂组合物,所述组合物包括上述酯化合物作为增塑剂。

本发明的第二个目的是提供一种酯化合物,当它被用作用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂时,它使可生物降解的树脂组合物具有高的耐水性并且增塑剂很难从所述组合物中渗移;一种可生物降解的树脂用的增塑剂,所述增塑剂包括上述酯化合物;以及一种可生物降解的树脂组合物,所述组合物具有高的耐水性并且增塑剂很难从所述组合物中渗移。

本发明人为了实现上述目的而进行了广泛的研究,并且发现当在脂肪族聚酯树脂中使用脂肪族多元酸与选自醇和醚醇中的至少两种形成的酯(在下文中称为“混合醇酯”)作为增塑剂时,获得了单独使用或结合使用脂肪族多元酸与一种类型的醇或醚醇形成的酯(在下文中称为“单一醇酯”)不能获得的性能,尤其是耐水性和不渗移性能。

这样本发明被实现。

根据上述发现实现了本发明，并提供酯化合物和下面所述的其它项。

1. 一种酯化合物，所述酯化合物具有下式（1）：

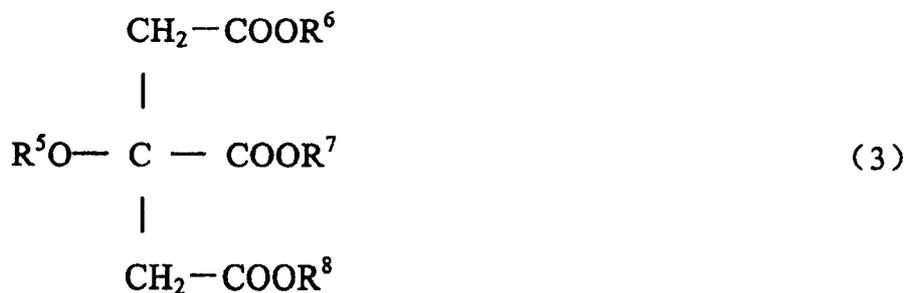


其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的，并且各自是具有下式（2）的基团：



其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $m$  是 0 至 8 的整数， $n$  是 0 至 6 的整数。

2. 一种酯化合物，所述酯化合物具有下式（3）：



其中  $R^5$  是 H、 $C_{1-5}$  的脂肪族酰基或  $C_{6-12}$  的芳香族酰基； $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  各自是具有下式（4）或（5）的基团：



其中  $R^9$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^{10}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $p$  是 0 至 6 的整数；



其中  $R^{11}$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^{12}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $q$  是 0 至 6 的整数；

前提是不包括其中  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  相同的化合物。

3. 一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂

包括脂肪族多元酸与选自醇和醚醇中的至少两种形成的酯。

4. 根据第 3 项所述的用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂, 其中酯是具有下式 (1) 的化合物:

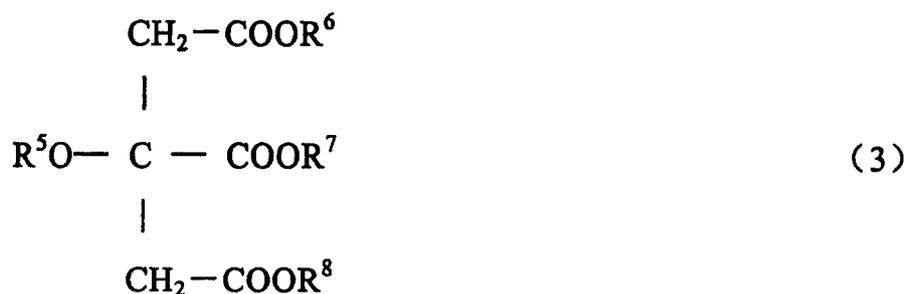


其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的, 并且各自是具有下式 (2) 的基团:



其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基;  $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基;  $m$  是 0 至 8 的整数,  $n$  是 0 至 6 的整数。

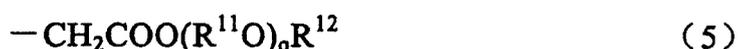
5. 根据第 3 项所述的用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂, 其中酯是具有下式 (3) 的化合物:



其中  $R^5$  是 H、 $C_{1-5}$  的脂肪族酰基或  $C_{6-12}$  的芳香族酰基;  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  各自是具有下式 (4) 或 (5) 的基团:



其中  $R^9$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基;  $R^{10}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基;  $p$  是 0 至 6 的整数;



其中  $R^{11}$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基;  $R^{12}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基;  $q$  是 0 至 6 的整数;

前提是不包括其中  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  相同的化合物。

6. 根据第 1 项所述的化合物作为用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂的用途。

7. 根据第 2 项所述的化合物作为用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂的用途。

8. 一种可生物降解的树脂组合物, 所述组合物包括 (i) 可生物降解的脂肪族聚酯树脂和 (ii) 增塑剂, 所述增塑剂包括脂肪族多元酸与选自醇和醚醇中的至少两种形成的酯。

9. 根据第 8 项所述的可生物降解的树脂组合物, 其中增塑剂是具

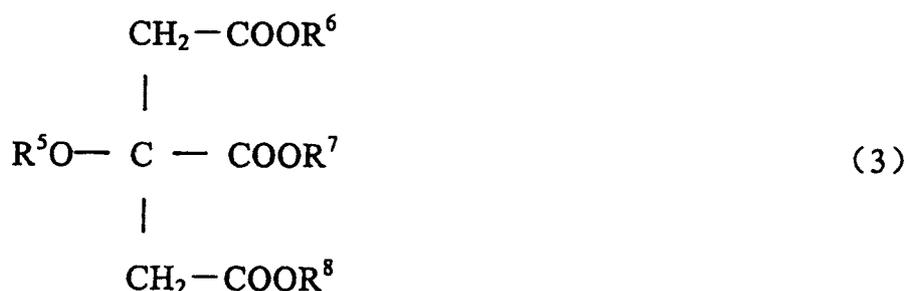


其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的, 并且各自是具有下式 (2) 的基团:

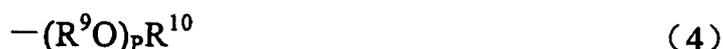


其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基;  $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基;  $m$  是 0 至 8 的整数,  $n$  是 0 至 6 的整数。

10. 根据第 8 项所述的可生物降解的树脂组合物, 其中增塑剂是



其中  $R^5$  是 H、 $C_{1-5}$  的脂肪族酰基或  $C_{6-12}$  的芳香族酰基;  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  各自是具有下式 (4) 或 (5) 的基团:



其中  $R^9$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基;  $R^{10}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基;  $p$  是 0 至 6 的整数;



其中  $R^{11}$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^{12}$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $q$  是 0 至 6 的整数；

前提是不包括其中  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  相同的化合物。

11. 根据第 8、9 和 10 项中任一项所述的可生物降解的树脂组合物，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是至少一种选自由羟基羧酸缩合得到的树脂和由脂肪族二羧酸与脂肪族二醇缩合得到的树脂。

12. 根据第 11 项所述的树脂组合物，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚（乳酸）。

13. 根据第 11 项所述的树脂组合物，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸己二酸亚丁酯或它们的混合物。

14. 一种用于增塑可生物降解的脂肪族聚酯树脂的方法，该方法包括将酯化合物加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂中，所述酯化合物具有下式（1）：



其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的，并且各自是具有下式（2）的基团：

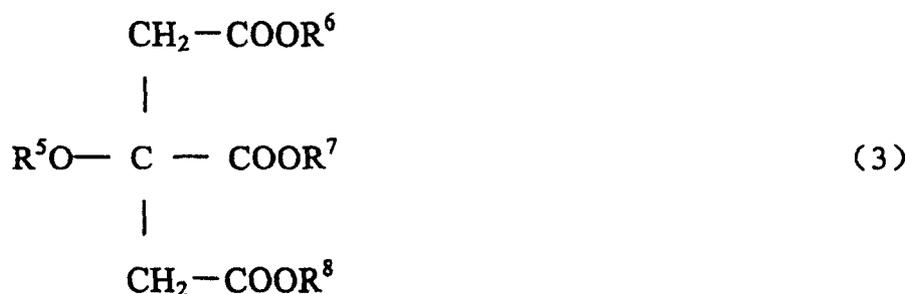


其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $m$  是 0 至 8 的整数， $n$  是 0 至 6 的整数。

15. 根据第 14 项所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚（乳酸）。

16. 根据第 14 项所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸己二酸亚丁酯或它们的混合物。

17. 一种用于增塑可生物降解的脂肪族聚酯树脂的方法，该方法包括将酯化合物加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂中，所述酯化合物具有下式 (3)：



其中  $\text{R}^5$  是 H、 $\text{C}_{1-5}$  的脂肪族酰基或  $\text{C}_{6-12}$  的芳香族酰基； $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  各自是具有下式 (4) 或 (5) 的基团：



其中  $\text{R}^9$  是  $\text{C}_{1-6}$  的亚烷基； $\text{R}^{10}$  是  $\text{C}_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $\text{C}_{6-12}$  的芳基、 $\text{C}_{7-15}$  的芳烷基或  $\text{C}_{7-15}$  的烷芳基；p 是 0 至 6 的整数；



其中  $\text{R}^{11}$  是  $\text{C}_{1-6}$  的亚烷基； $\text{R}^{12}$  是  $\text{C}_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $\text{C}_{6-12}$  的芳基、 $\text{C}_{7-15}$  的芳烷基或  $\text{C}_{7-15}$  的烷芳基；q 是 0 至 6 的整数；

前提是不包括其中  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  相同的化合物。

18. 根据第 17 项所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚（乳酸）。

19. 根据第 17 项所述的方法，其中可生物降解的脂肪族聚酯树脂是聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸己二酸亚丁酯或它们的混合物。

本发明提供一种酯化合物，所述酯化合物可被自由设计成具有用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂的所需性能；一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂包括酯化合物；以及一种可生物降解的树脂组合物，所述组合物包括酯化合物作为增塑剂。

尤其是，本发明提供一种酯化合物，当它被用作用于可生物降解

的脂肪族聚酯树脂的增塑剂时，它使可生物降解的树脂组合物具有高耐水性并且增塑剂很难从所述组合物中渗出；一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂包括上述酯；以及一种可生物降解的树脂组合物，所述组合物具有极好的耐水性并且增塑剂很难从所述组合物中渗移。

更尤其是，本发明的酯化合物是脂肪族多元酸与选自醇和醚醇种的至少两种形成的酯，因此通过选择和结合使用的醇和/或醚醇将它自由设计成具有增塑剂的所需性能。

因此，本发明的酯化合物比使用单一类型的醇或醚醇得到的单一醇酯化合物的混合使用具有更多的优点，因为本发明的酯化合物具有独立的单一醇酯化合物的性质，并且还具混合使用单一醇酯化合物所不能获得的效果。也就是说，本发明的酯化合物具有等同于或高于单一醇酯化合物混合的效果。

尤其是，本发明的酯化合物作为增塑剂具有常规的单一醇酯化合物不能实现的不渗移性能和耐水性。此外，本发明的酯化合物显著改善了包含酯化合物的树脂模型制品的拉伸模量和伸长率，即它具有显著的增塑效果。因此，当添加时，即使少量酯化合物也能赋予相对较硬的可生物降解脂肪族聚酯树脂如聚（乳酸）柔韧性。

此外，为了改善耐水性，可以将芳香族酯基引入二元酸酯（B1）或柠檬酸酯（B2）中。例如，苯甲醇和二甘醇一甲醚与己二酸反应得到己二酸苄基甲二甘醇酯。与单独使用己二酸二苄酯或己二酸双（甲基二甘醇）酯相比，使用己二酸苄基甲二甘醇酯显著改善包含它的树脂模型制品的拉伸模量、伸长率和耐水性。

混合使用两种或多种增塑剂需要复杂的过程。此外，当将两种或多种增塑剂与可生物降解的脂肪族聚酯树脂混合时，可能由于增塑剂

和树脂相容性不同使得它们不会和树脂均匀地混合，因此给所产生的树脂组合物的性能带来不利影响。相反，本发明的酯化合物甚至当单独使用时，也展示了显著的效果，使过程简单并且能够与可生物降解的脂肪族聚酯树脂混合均匀。因为获得的树脂组合物是各向同性的，因而是有利的。

此外，当将本发明的酯化合物加入到透明的基础树脂如聚（乳酸）中时，基础树脂保持透明。

因此，当将本发明的酯化合物作为增塑剂加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂中时，能获得具有极好柔韧性和耐水性并且增塑剂不会渗移的可生物降解的树脂组合物。此外，当本发明的酯化合物与透明的基础树脂混合时，可以获得透明的可生物降解的树脂组合物。因此，包括本发明的酯化合物作为增塑剂的可生物降解的树脂组合物可以被合适地用作薄膜、薄片、包装和模型制品的材料。

## 发明详述

下面本发明将会被详细地描述。

### (I) 酯化合物

#### 基本构成

本发明的酯化合物是脂肪族多元酸与选自醇和醚醇中的两种或多种形成的酯。

首先，给出单一醇酯的说明。具有单一类型酯基的多元酸酯是通过多元酸与单一类型的醇或醚醇反应得到的。例如，己二酸二甲酯是通过 1mol 己二酸与 2mol 甲醇反应得到的。相反，当在多元酸与醇或醚醇的反应中使用至少一种另外的醇或醚醇时，就可获得具有不同类型酯基的多元酸酯。根据本发明，这种酯化合物被称为“混合醇酯”。例如，己二酸甲基丁基酯（混合醇酯）是由 1mol 己二酸、1mol 甲醇与

1mol 丁醇反应得到的。

在本发明的酯化合物中，脂肪族多元酸可以是但不限于二价或三价直链或支链饱和脂肪族多元酸。脂肪族多元酸具有约 2 至约 20、优选约 4 至约 10、更优选约 4 至约 6 个碳原子。

可用于本发明的醇包括但不限于通常具有约 1 至约 20、优选约 4 至约 10、更优选约 4 至约 8 个碳原子的直链或支链饱和脂肪族醇或芳香族醇。

有用的醚醇包括但不限于前述醇的环氧乙烷加成物、丙烯加成物、丁烯加成物等。这些醚醇的优选碳原子数通常是约 3 至约 20、尤其是约 3 至约 10、更尤其是约 5 至约 8。

根据本发明的酯化合物的典型例子包括具有下式 (1) 的二元酸酯化合物 (B1) 和具有下式 (3) 的柠檬酸酯化合物 (B2)。

### 二元酸酯化合物 (B1)

在混合醇酯内，二元酸酯 (B1) 是具有下式 (1) 的化合物：



其中  $R^1$  和  $R^2$  是彼此不同的，并且各自是具有下式 (2) 的基团：



其中  $R^3$  是  $C_{1-6}$  的亚烷基； $R^4$  是  $C_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $C_{6-12}$  的芳基、 $C_{7-15}$  的芳烷基或  $C_{7-15}$  的烷芳基； $m$  是 0 至 8 的整数， $n$  是 0 至 6 的整数。

可用作二元酸酯 (B1) 起始原料的二元酸的例子包括草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等。在它们之中，丁二酸和己二酸是优选的。

可用作二元酸酯（B1）起始原料的醇的例子包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1,1-二甲基-1-乙醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、酚、苯甲醇、苯乙醇等。在它们之中，甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、苯甲醇、苯乙醇等是优选的，1-丁醇、辛醇、苯甲醇和苯乙醇是特别优选的。

可用作二元酸酯（B1）起始原料的醚醇的例子包括前述醇的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物等。具体的例子包括乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇一丁醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单苄醚、二甘醇一甲醚、二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、二甘醇单苯醚、二甘醇单苄醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚、三甘醇一丁醚、三甘醇单苯醚、三甘醇单苄醚等环氧乙烷加成物；丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇一丁醚、丙二醇单苯醚、丙二醇单苄醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇一丁醚、二丙二醇单苯醚、二丙二醇单苄醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚、三丙二醇一丁醚、三丙二醇单苯醚、三丙二醇单苄醚等环氧丙烷加成物；等等。

在这些之中，二甘醇一甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇一丁醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚、三甘醇一丁醚等是优选的，二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇一丁醚是特别优选的。

通过这些二元酸和醇和/或醚醇之间反应得到的具体化合物是，例如，己二酸甲二甘醇乙二甘醇酯、己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、己二酸乙二甘醇丁二甘醇酯、己二酸苄基甲二甘醇酯、己二酸苄基乙二甘醇酯、己二酸苄基丁二甘醇酯、丁二酸甲二甘醇乙二甘醇酯、丁二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、丁二酸乙二甘醇丁二甘醇酯、丁二酸苄基甲二甘醇酯、丁二酸苄基乙二甘醇酯、丁二酸苄基丁二甘醇酯等二甘醇酯；

己二酸甲基二丙二醇乙基二丙二醇酯、己二酸甲基二丙二醇丁基

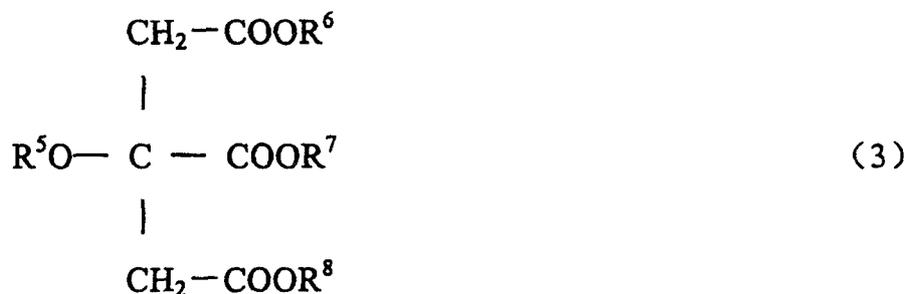
二丙二醇酯、己二酸乙基二丙二醇丁基二丙二醇酯、己二酸苄基甲基二丙二醇酯、己二酸苄基乙基二丙二醇酯、己二酸苄基丁基二丙二醇酯、丁二酸甲基二丙二醇乙基二丙二醇酯、丁二酸甲基二丙二醇丁基二丙二醇酯、丁二酸乙基二丙二醇丁基二丙二醇酯、丁二酸苄基甲基二丙二醇酯、丁二酸苄基乙基二丙二醇酯、丁二酸苄基丁基二丙二醇酯等二丙二醇酯；等等。

在这些之中，二甘醇酯是优选的；己二酸甲二甘醇乙二甘醇酯、己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、己二酸乙二甘醇丁二甘醇酯、己二酸苄基甲二甘醇酯、己二酸苄基乙二甘醇酯、己二酸苄基丁二甘醇酯、丁二酸甲二甘醇乙二甘醇酯、丁二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、丁二酸乙二甘醇丁二甘醇酯、丁二酸苄基甲二甘醇酯、丁二酸苄基乙二甘醇酯、丁二酸苄基丁二甘醇酯是特别优选的。

尤其优选的是己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、己二酸苄基甲二甘醇酯、己二酸苄基丁二甘醇酯、丁二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、丁二酸苄基甲二甘醇酯、丁二酸苄基丁二甘醇酯，以及最优选的是己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯、己二酸苄基甲二甘醇酯和己二酸苄基丁二甘醇酯。

### 柠檬酸酯 (B2)

柠檬酸酯 (B2)是具有下式 (3) 的化合物：



其中  $\text{R}^5$  是  $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$  的脂肪族酰基或  $\text{C}_{6-12}$  的芳香族酰基； $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  不全部一样，各自是具有下式 (4) 或 (5) 的基团：



其中  $\text{R}^9$  是  $\text{C}_{1-6}$  的亚烷基； $\text{R}^{10}$  是  $\text{C}_{1-10}$  的直链或支链烷基、 $\text{C}_{6-12}$  的芳基、

C<sub>7-15</sub> 的芳烷基或 C<sub>7-15</sub> 的烷芳基；p 是 0 至 6 的整数；



其中 R<sup>11</sup> 是 C<sub>1-6</sub> 的亚烷基；R<sup>12</sup> 是 C<sub>1-10</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>6-12</sub> 的芳基、C<sub>7-15</sub> 的芳烷基或 C<sub>7-15</sub> 的烷芳基；q 是 0 至 6 的整数。

如上所述，R<sup>5</sup> 是氢原子、C<sub>1-5</sub> 的脂肪族酰基或 C<sub>6-12</sub> 的芳香族酰基。R<sup>5</sup> 优选是 C<sub>2-4</sub> 的脂肪族酰基或 C<sub>7-10</sub> 的芳香族酰基，特别优选乙酰基或苯甲酰基。

R<sup>9</sup> 和 R<sup>11</sup> 各自是 C<sub>1-6</sub> 的亚烷基，优选是亚乙基、亚丙基或亚丁基；特别优选是亚乙基。

R<sup>10</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自是 C<sub>1-10</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>6-12</sub> 的芳基、C<sub>7-15</sub> 的芳烷基或 C<sub>7-15</sub> 的烷芳基；优选是 C<sub>2-8</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>6-10</sub> 的芳基、C<sub>7-10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7-10</sub> 的烷芳基。R<sup>10</sup> 和 R<sup>12</sup> 的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基等基团；在它们之中，乙基、丙基、丁基等基团是优选的，乙基和丁基是特别优选的。p 和 q 各自是 0 至 6 的整数，优选是 0 至 4 的整数。

柠檬酸酯化合物(B2)的具体例子包括柠檬酸甲氧羰基甲基二甲酯、柠檬酸甲氧羰基甲基二乙酯、柠檬酸甲氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸乙氧羰基甲基二甲酯、柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸乙氧羰基甲基二辛酯、柠檬酸丁氧羰基甲基二甲酯、柠檬酸丁氧羰基甲基二乙酯、柠檬酸丁氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸二甲氧羰基甲基单甲酯、柠檬酸二甲氧羰基甲基单乙酯、柠檬酸二甲氧羰基甲基单丁酯、柠檬酸二乙氧羰基甲基单甲酯、柠檬酸二乙氧羰基甲基单丁酯、柠檬酸二乙氧羰基甲基单辛酯、柠檬酸二丁氧羰基甲基单甲酯、柠檬酸二丁氧羰基甲基单乙酯、柠檬酸二丁氧羰基甲基单丁酯、和下式(3)的那些其中 R<sup>5</sup> 被乙酰化的化合物。

在它们之中，柠檬酸甲氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸丁氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸二甲氧羰基甲基单丁酯、柠檬酸二乙氧羰基甲基单丁酯、柠檬酸二丁氧羰基甲基单丁酯等是优选的；柠檬酸甲氧羰基甲基二丁酯、柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯和柠檬酸丁氧羰基甲基二丁酯是特别优选的；柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯是最优选的。

### 数均分子量

混合醇酯的数均分子量不受限制。通常，分子量越低，增塑效果越好，但稳定性越低，由渗移到模型制品表面引起的粘连和污点出现的可能性越大。因此，混合醇酯优选具有约200至约1500、更优选约300至约1000的数均分子量。

### 用途

本发明的混合醇酯是可生物降解的，并且它与脂肪族聚酯树脂具有良好的相容性，因此可以合适地用作用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂。

## (II) 可生物降解的树脂组合物

### 基本构成

本发明的可生物降解的树脂组合物包括可生物降解的脂肪族聚酯树脂(A)和增塑剂(B)，所述增塑剂包括脂肪族多元酸与选自醇和醚醇中的至少两种形成的酯(即本发明的混合醇酯)。

### 可生物降解的脂肪族聚酯树脂(A)

可生物降解的脂肪族聚酯树脂(A)的例子包括由羟基羧酸脱水缩聚得到的聚合物(A1)；使用脂肪族二羧酸与脂肪族二醇作为主要成分合成得到的脂肪族聚酯(A2)；以及羟基羧酸、脂肪族二羧酸和脂肪族二醇的三元共聚物(A3)。在本发明中，由脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸与脂肪族二醇合成的脂肪族-芳香族聚酯(A4)也可包含在脂

肪族聚酯树脂中。

树脂(A1)至(A4)的任意组合可作为本发明的可生物降解的脂肪族聚酯树脂。尤其是, 聚合物(A1)、聚合物(A2)或它们的混合物是优选的, 聚合物(A1)是尤其优选的。

### <羟基羧酸的聚合物(A1)>

可用作聚合物(A1)起始原料的羟基羧酸的例子包括, 例如羟基乙酸、乳酸、 $\beta$ -羟基丙酸、 $\beta$ -羟基丁酸、羟基戊酸、羟基新戊酸等。当这些化合物具有光学异构体时, 任何D-和L-异构体和外消旋物可被使用。这些化合物被脱水缩聚以获得高聚物。

聚合物(A1)包括由羟基羧酸衍生的酯通过酯交换反应得到的聚合物, 和由羟基羧酸衍生的环酯(内酯)通过开环聚合反应得到的聚合物(聚内酯)。聚内酯的例子包括“Celgreen”(Daicel Chemical Industries, Ltd)、“Tone Polymer”(Union Carbide Corp.)、“CAPA”(Solvay)等。

聚合物(A1)优选是聚羟基丙酸、聚羟基丁酸、聚(乳酸)或聚己内酯; 尤其优选聚(乳酸)或聚己内酯。

### 聚(乳酸)

将给出聚(乳酸)的详细说明。聚(乳酸)起始原料的例子包括L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、它们的混合物和交酯, 也就是乳酸的环状二聚物。因为乳酸可以通过发酵可再生的资源如糖、淀粉等获得, 所以乳酸是有益的可生物降解的脂肪族聚酯树脂。

生产用于本发明的聚(乳酸)的方法不受限制。例如, 聚(乳酸)可以通过进行乳酸的直接脱水聚合被生产; 或通过由乳酸合成丙交酯(环状二聚物), 然后进行开环聚合反应而获得高分子量的聚(乳酸);

或通过在催化剂的存在下进行乳酸和脂肪族羟基羧酸的环状二聚物（例如丙交酯或乙交酯和 $\epsilon$ -己内酯）的开环聚合反应获得；或类似方法。

乳酸可以与其它的羟基羧酸、脂肪族醇、脂肪族多元酸等以不会削弱聚（乳酸）性能的量共聚。此外，少量的增链剂（例如二异氰酸酯化合物、环氧化合物、酸酐等）可以用来增加分子量。

聚（乳酸）的重均分子量（Mw）优选是约10000至约1000000，更优选约30000至约600000，甚至更优选约50000至约400000。重均分子量（Mw）在前述范围之内的聚（乳酸）具有足够的机械强度和极好的加工性。

聚（乳酸）的具体例子包括“LACTY”（Shimadzu Corp.）、“Lacea”（Mitsui Chemicals, Inc.）、“Terramac”（Unitika, Ltd）、“Ecologe”（Mitsubishi Plastics, Inc.）、“CPLA (tentative name)”（Dainippon Ink&Chemicals, Inc）、“eco-PLA”（Cargill-Dow LLC (U.S.)）、“Lactron”（Kanebo Gohsen, Ltd.）等。

### 脂肪族聚酯（A2）

用脂肪族二羧酸和脂肪族二醇作为主成分合成的脂肪族聚酯(A2)可用脂肪族二羧酸和脂肪族二醇的各种结合来生产，它不受限制只要它是可生物降解的。

用作脂肪族聚酯（A2）原料的脂肪族二元醇的例子包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-苯二甲醇等。在这些之中,乙二醇和 1,4- 丁二醇是优选的, 1,4-丁二醇是尤其优选的。脂肪族二元醇可被单独使用或结合使用。

用作脂肪族聚酯(A2)另外主成分的脂肪族二羧酸的例子包括丁二酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等。在这些之中，丁二酸和己二酸是优选的。脂肪族二羧酸可以被单独或组合使用。

脂肪族聚酯(A2)的合成除了使用脂肪族二羧酸和脂肪族二醇之外，还可使用第三种聚合成分如脂肪族羟基羧酸，所述第三种聚合成分的用量以不削弱树脂的物理性能(例如柔韧性)或可生物降解性为准。

可聚合的脂肪族羟基羧酸的例子包括乳酸、羟基乙酸、羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、6-羟基己酸等。当这些化合物具有光学异构体时，任何D-和L-异构体和外消旋物可被使用。脂肪族羟基羧酸的环状酯如 $\epsilon$ -己内酯也可使用。可聚合脂肪族羟基羧酸可以被单独或组合使用。

脂肪族聚酯(A2)的生产可以通过将前述组分进行直接聚合以得到高聚物进行；或通过进行间接聚合，在聚合中前述组分被聚合以形成低聚物，然后用增链剂或类似物将低聚物转变为高聚物。具体地，在直接聚合中，高聚物通常是在去除原料化合物或在聚合期间产生的水的同时获得的。在间接聚合中，将选择的起始原料聚合形成低聚物之后，用少量的增链剂(例如，二异氰酸酯化合物如环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯或二苯甲烷二异氰酸酯)来增加分子量，或用碳酸酯化合物来获得高分子量的脂肪族聚酯碳酸酯。在本发明中可以使用这些方法中的任何一个。

脂肪族聚酯(A2)可以是改性脂肪族聚酯，所述改性脂肪族聚酯是通过与对苯二甲酸、碳酸酯等共聚得到的。

通过与对苯二甲酸共聚得到的改性脂肪族聚酯的具体例子包括

“Ecoflex” (BASF)、 “Easter Bio” (Eastman Chemical Company)、 “Biomax” (DuPONT) 等。通过与碳酸酯共聚得到的改性脂肪族聚酯的例子包括 “IUPEC” (Mitsubishi Gas Chemical Co.,Inc.) 等。

脂肪族聚酯 (A2) 的具体例子包括聚丁二酸亚乙酯、聚丁二酸亚丁酯、聚丁二酸己二酸亚丁酯、聚丁二酸亚己酯、聚己二酸亚乙酯、聚己二酸亚丁酯、聚己二酸亚己酯、聚乙二酸亚乙酯、聚乙二酸亚丁酯、聚乙二酸亚己酯、聚癸二酸亚乙酯、聚癸二酸亚丁酯、聚癸二酸亚己酯等。这些聚酯可以单独使用或组合使用。

从所产生的聚合物的商业利用性和性能 (熔点、可生物降解性) 的观点上看, 聚丁二酸亚乙酯、聚丁二酸亚丁酯和聚丁二酸己二酸亚丁酯是优选的; 聚丁二酸亚丁酯和聚丁二酸己二酸亚丁酯是尤其优选的。

聚丁二酸亚丁酯的具体例子包括 “Bionolle” (Showa High Polymer Co., Ltd.)、 “GS-Pla” (Mitsubishi Chemical Corp.)、 “SKYGREEN” (SK Chemicals) 等。聚丁二酸己二酸亚丁酯的具体例子包括 “Bionolle” (Showa High Polymer Co., Ltd.) 等。聚丁二酸亚乙酯的具体例子包括 “Lunare” (Nippon Shokubai Co., Ltd.) 等。

用于本发明的脂肪族聚酯 (A2) 的重均分子量不受限制, 只要聚酯具有足够实际使用的机械性能即可。通常, 重均分子量优选是约 10000 至约 1000000、更优选约 30000 至约 500000、甚至更优选约 50000 至约 300000。分子量在上述范围内的脂肪族聚酯具有足够的机械性能和极好的模塑加工性, 即容易处理。

此外, 脂肪族聚酯 (A2) 优选具有约 70°C 至约 200°C、更优选约 80°C 至 160°C 的熔点。熔点在上述范围内的脂肪族聚酯 (A2) 具有良好的耐热性, 并且很容易生产脂肪族聚酯 (A2)。

### 三元共聚物 (A3)

如上所述，羟基羧酸、脂肪族二羧酸和脂肪族二醇的三元共聚物 (A3) 也可在本发明中用作脂肪族聚酯树脂。

羟基羧酸、脂肪族二羧酸和脂肪族二醇不受限制，并且可以是那些所述的聚合物 (A1) 和 (A2) 用作起始原料的化合物。羟基羧酸、脂肪族二羧酸和脂肪族二醇优选的组合是，例如，乳酸/丁二酸/乙二醇、乳酸/丁二酸/1,4-丁二醇、乳酸/己二酸/乙二醇、和乳酸/己二酸/1,4-丁二醇。

三元共聚物 (A3) 的重均分子量不受限制，只要三元共聚物具有足够实际使用的机械性能即可。

### 脂肪族-芳香族聚酯 (A4)

如上所述，脂肪族聚酯树脂 (A) 包含脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂肪族二醇的聚酯。

脂肪族二羧酸和脂肪族二醇不受限制，并且可以是那些所述的聚合物 (A2) 用作起始原料的化合物。芳香族二羧酸不受限制，可使用公知的化合物如 (正) 邻苯二甲酸、异邻苯二甲酸、对苯二酸和萘二羧酸。

脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂肪族二醇的优选组合包括丁二酸/对苯二酸/丁二醇、丁二酸/对苯二酸/乙二醇、丁二酸/异邻苯二甲酸/丁二醇、丁二酸/异邻苯二甲酸/乙二醇、己二酸/对苯二酸/丁二醇、己二酸/对苯二酸/乙二醇、己二酸/异邻苯二甲酸/丁二醇、和己二酸/异邻苯二甲酸/乙二醇。尤其优选的是己二酸/对苯二酸/丁二醇的组合。

脂肪族二羧酸/芳香族二羧酸的共聚比例 (摩尔比) 优选是约 1/0.02

至约1/5、更优选约1/0.05至约1/2。

脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸和脂肪族二醇的聚酯(A4)的具体例子包括“Ecoflex”(BASF)、“Easter Bio”(Eastman Chemical Company)、“Biomax”(DuPONT)等。

聚酯(A4)的重均分子量不受限制,只要聚酯具有足够实际使用的机械性能即可。

### 混合醇酯增塑剂(B)

包括本发明的混合醇酯的增塑剂可被用作混合醇酯增塑剂(B)。

混合醇酯增塑剂的优选加入量相对于100重量份的脂肪族聚酯树脂(A)是约3至约50重量份、尤其是约5至40重量份、更尤其是约8至30重量份。当加入的增塑剂在上述范围之内时,增塑剂展示了足够的增塑效果,并且不可能或不会渗移。

### 其它组分

本发明的可生物降解的树脂组合物如果需要可以包含经常用于可生物降解的树脂组合物的其它组分,组合物中的这些组分以不会削弱本发明效果的含量存在。这些组分包括改性剂、晶体成核剂、香料、抗菌剂、颜料、染料、阻热材料、抗氧化剂、耐气候剂、润滑剂、抗静电剂、稳定剂、填料、增强剂、防粘剂、阻燃剂、其它的增塑剂、其它的聚合物(例如,热塑性树脂如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸亚乙酯、聚对苯二甲酸亚丁酯、聚碳酸酯和聚酰胺)、木粉、淀粉等。

本发明的混合醇酯作为增塑剂即使单独使用性能也十分好,但它还可以和其它的增塑剂结合使用。没有限制,可以使用用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的公知的增塑剂作为这类其它增塑剂。这些公知

的增塑剂包括二元酸酯、柠檬酸酯、聚烷撑二醇二酯、多元醇酯、聚酯增塑剂、聚醚酯增塑剂等。

### 生产方法

可以将增塑剂(B)加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂(A)用的聚合原料中,或在聚酯树脂(A)的聚合过程期间加入,或在聚酯树脂(A)的聚合之后混合。然而,当将增塑剂加入聚合原料中或在聚合过程中加入时,增塑剂(B)可能降解或与聚酯树脂(A)通过酯交换反应共聚,从而不能完全地达到所希望的增塑效果。因此,优选在聚酯树脂(A)聚合之后、成型工艺之前或期间混合增塑剂。

聚酯树脂(A)和混合醇酯增塑剂(B)的混合方法和混合装置不受限制,可以是公知的方法和装置。尤其是,能够连续处理的方法和装置对工业是有利的并且是优选的。例如,聚酯树脂(A)和增塑剂(B)以预定的比例混合,放入挤出成型机的料斗中被熔融和立即挤出。或者,在熔融和混合后,聚酯树脂(A)和增塑剂(B)可以被码垛堆积,然后在必要时熔融并成型。为了使聚酯树脂(A)和混合醇酯增塑剂(B)混合均匀,后面的方法包括码垛堆积是优选的。

在这些熔融和混合方法中,希望基本上防止聚合物降解和性能改变,为此优选在尽可能低的温度和尽可能短的时间内进行混合。考虑到所用树脂的熔点以及树脂(A)和增塑剂(B)的混合比例等来选择熔融挤出温度,通常是约100°C至约250°C。

### (III) 可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑方法

根据本发明的可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑方法包括将具有下式(1)或(3)的化合物加入到可生物降解的脂肪族聚酯树脂中。在这种方法中,可生物降解的脂肪族聚酯树脂(A)可被用作可生物降解的脂肪族聚酯树脂。

混合醇酯的添加量相对于100重量份脂肪族聚酯树脂(A)而言,通常优选是约3至约50重量份,尤其是约5至约40重量份,更尤其是约8至约30重量份。添加量在上述范围内的混合醇酯展示了充分的增塑效果,并且增塑剂不可能或不会渗移。

### 实施例

以下实施例、比较实施例和试验例进一步说明了本发明,但本发明的范围不被它们限制。

#### 1. 组分

在实施例和比较实施例中,使用下述组分。

##### 1) 脂肪族聚酯树脂(A)

聚(乳酸): Shimadzu Corp.生产的“LACTY9030”  
(羟基羧酸聚合物(A1))

脂肪族聚酯: Showa High Polymer Co., Ltd.生产的“Bionolle #3020”

(脂肪族聚酯(A2))

##### 2) 混合醇酯增塑剂(B)

己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯: 混合醇酯1

己二酸苄基丁二甘醇酯: 混合醇酯2

己二酸苄基甲二甘醇酯: 混合醇酯3

柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯: 混合醇酯4

##### 3) 单一醇酯增塑剂(在比较实施例中使用)

己二酸双(丁二甘醇)酯: 单一醇酯 1

Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.生产的“BXA”

己二酸双(甲二甘醇)酯: 单一醇酯 2

Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.生产的“MXA”

己二酸二苄酯：单一醇酯 3

柠檬酸三乙氧羰基甲酯：单一醇酯 4

柠檬酸三丁酯(TBC)：单一醇酯 5

## 2. 合成例

### 合成例 1 (混合醇酯1的合成)

将146.0g (1.0mol) 的己二酸、120.0g (1.0 mol) 的二甘醇一甲醚、178.2 g (1.1 mol) 二甘醇一丁醚、1.9 g对甲苯磺酸和120.0 g甲苯装入配备有搅拌器、温度计、水分离器和回流管的1 L四颈烧瓶中。一边在大气压力下搅拌，一边在30分钟内将混合物加热到118℃。在上述温度(118℃)下开始回流。回流开始6个小时之后，由于酯的生成温度升高到145℃，并回收37.3g (2.1mol) 的水。因为观察到水不再生成，认为反应完成。在反应完成后，将反应产物冷却到60℃，并在相同的温度(60℃)下加入相当于反应产物酸值两倍量的碳酸钠(在合成例1中2.4 g)和120.0 g水中和反应产物。其后，用120.0 g水洗涤有机层，并加热到120℃。回收甲苯直到压力达到约4 kPa。随后在相同的压力和120℃下进行1小时的蒸汽蒸馏以去除反应产物中的低沸点组分，从而得到380.5 g无色透明液体。产率是96.9%，产物的酸值是0.09 (mg KOH/g)。

产物的气相色谱分析是在以下列出的条件下进行的，发现目的产物即己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯的纯度以面积计是51.1%。图1给出了气相色谱分析的结果。在图1中，箭头是指己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯的峰值。

#### <气相色谱分析的条件>

装置：Shimadzu Corp.生产的 GC-17A

柱：DB-1 (J&W生产，100%二甲聚硅氧烷)

0.32mm (直径) ×30 m，膜厚0.25 μm

检测器：FID

载气：He

### 合成例 2 (混合醇酯2的合成)

除了使用108.0 g (1.0mol) 的苯甲醇和166.3 g (1.03mol) 的二甘醇一丁醚作为醇原料之外, 采用和合成例1相同的方法。结果获得369.5 g的无色透明液体。产率是97.1%, 产物的酸值是0.08 (mg KOH/g)。

在与合成例1相同的条件下进行产物的气相色谱分析, 发现目的产物即己二酸苄基丁二甘醇酯的纯度以面积计是47.1%。图2给出了气相色谱分析的结果。在图2中, 箭头是指己二酸苄基丁二甘醇酯的峰值。

### 合成例3 (混合醇酯3的合成)

除了使用114.9 g (1.06mol) 的苯甲醇代替178.2 g (1.1 mol) 二甘醇一丁醚之外, 采用与合成例1相同的方法。结果获得323.0 g的无色透明液体。产率是85.0%, 产物的酸值是0.09 (mg KOH/g)。

在与合成例1相同的条件下进行产物的气相色谱分析, 发现目的产物即己二酸苄基甲二甘醇酯的纯度以面积计是48.1%。图3给出了气相色谱分析的结果。在图3中, 箭头是指己二酸苄基甲二甘醇酯的峰值。

### 合成例4 (混合醇酯4的合成)

将192.0g (1.0mol) 的无水柠檬酸和148.0g (2.0 mol) 的丁醇装入配备有搅拌器、温度计、水分分离器和回流管的1 L四颈烧瓶中。一边在大气压力下搅拌, 一边在30分钟内将混合物加热到110℃, 然后反应6个小时温度达到115℃。将反应产物冷却到60℃, 并在相同的温度(60℃)下慢慢加入相当于反应产物酸值两倍量的碳酸钠(即80.0 g)和170.0 g水的混合物中和反应产物。然后, 在大气压下进行脱水, 从而回收100 g水。随后, 把水分分离器连接到烧瓶, 将147.0 g (1.2 mol) 一氯代醋酸乙酯、1.0 g三乙胺和100.0 g 甲苯加入到烧瓶。一边在约67kPa减压下搅拌, 一边在30分钟内将混合物加热到100℃。在开始反应后10小时后, 已经回收124.0 g水, 反应完成。在反应完成后, 将反应产物冷却到40

℃，加入340.0g 1%的盐酸水溶液，作为副产品形成的氯化钠和三乙胺的季铵盐被去除。随后加入相当于有机层酸值两倍量的碳酸钠（即5.0 g）和340.0 g水中和有机层。随后，用340.0 g水洗涤有机层，并加热到120℃，回收甲苯直到压力达到约4 kPa，然后在相同的压力和120℃下进行1小时的蒸汽蒸馏以去除反应产物中的低沸点组分。结果得到270.0 g红黄透明液体。产率是69.1%，产物的酸值是0.025（mg KOH/g）。

在与合成例1相同的条件下进行产物的气相色谱分析，发现目的产物即柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯的纯度以面积计是62.5%。图4给出了气相色谱分析的结果。在图4中，箭头是指柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯的峰值。

#### 合成参考例1（单一醇酯3的合成）

将146.0g（1.0mol）的己二酸、237.6g（2.2 mol）的苯甲醇、1.9 g对甲苯磺酸和100.0 g甲苯装入配备有搅拌器、温度计、水分离器和回流管的1 L四颈烧瓶中。一边在约67kPa减压下搅拌，一边在20分钟内将混合物加热到95℃。在上述温度（95℃）下开始回流。回流开始6个小时之后，由于酯的生成温度升高到125℃，并回收36.0g（2.0mol）的水。因为观察到水不再生成，认为反应完成。在反应完成后，采用与合成例1相同的方式处理反应产物。因此得到319.2 g无色透明液体。产率是97.8%，产物的酸值是0.09（mg KOH/g）。

#### 合成参考例2（单一醇酯4的合成）

将294.1g（1.0mol）的柠檬酸三钠二水合物、404.3g（3.3mol）的一氯代醋酸乙酯、0.3 g 三乙胺和77.5 g甲苯装入配备有搅拌器、温度计、水分离器和回流管的1 L四颈烧瓶中。一边在约53kPa减压下搅拌，一边在30分钟内将混合物加热到110℃。甲苯在相同的温度（110℃）下开始回流，当回流达到稳定状态后，在10个小时内加入11.8 g三乙胺。反应开始16个小时后，回收了36.0g（2.0mol）柠檬酸三钠二水合物的结晶水。因为观察到水不再生成，将反应混合物在相同的温度和压力

下搅拌1小时，认为反应完成。在反应完成后，将反应混合物冷却到40℃，加入560.0g 1%的盐酸水溶液，作为副产品形成的氯化钠和三乙胺的季铵盐被去除。随后加入相当于有机层酸值两倍量的碳酸钠（即14.2g）和185.0 g水中和有机层。随后，用185.0 g水洗涤有机层，然后加热到120℃。回收甲苯直到压力达到约5 kPa，然后在相同的压力下进行1小时的蒸汽蒸馏以去除反应产物中的低沸点组分。结果得到412.4 g 红黄透明液体。产率是91.5%，产物的酸值是0.126（mg KOH/g）

### 合成参考例3（单一醇酯5的合成）

将192.0g（1.0mol）的无水柠檬酸、267.0g（3.6mol）的丁醇和1.9g 硫酸装入配备有搅拌器、温度计、冷凝器和蒸馏接收器的1 L四颈烧瓶中。一边在大气压力下搅拌，一边在20分钟内将混合物加热到95℃。一边在接收器中回收作为酯化作用副产品产生的丁醇和水，一边继续搅拌3个小时直到反应温度达到105℃。随后，一边在接收器中回收作为酯化作用副产品产生的丁醇和水，一边在反应温度101至143℃下和3小时内加入222.0 g（3.0mol）另外的丁醇以完成反应。在反应完成后，将反应产物冷却到60℃，在相同的温度下（60℃）加入相当于反应产物酸值两倍量的碳酸钠（即2.0g）和120.0 g水中和反应产物。随后，用120.0 g水洗涤有机层，并加热到120℃。除去多余的丁醇直到压力达到约4 kPa，然后在相同的压力和120℃下进行1小时的蒸汽蒸馏以去除反应产物中的低沸点组分，结果得到329.0 g无色透明液体。产率是94.1%，产物的酸值是0.025（mg KOH/g）。

## 3.评价方法

### 1) 试验片的制备

#### (1) 聚（乳酸）

相对100重量份聚（乳酸）而言，加入15、20或30重量份的增塑剂。所产生的混合物在辊捏合温度为160至165℃下混合10分钟形成薄片，然后将其在压塑机（加热：155℃，150kg/cm<sup>2</sup>，3min；冷却：50 kg/cm<sup>2</sup>，3min）中压缩至厚度为0.5mm。使用薄片制备宽度为25mm和长度为

115mm的矩形哑铃试验片（JIS K7127/5：试验片类型5）。

## （2）脂肪族聚酯

使用脂肪族聚酯代替聚（乳酸），除了辊的温度是95至100℃和压机中的加热温度为95℃之外，采用上述过程。

## 2) 渗移试验

将薄片切成试验片（3cm×4cm），在恒温炉中干燥并在80℃下熟化24小时。此后，视觉观察试验片的表面状态，按下列标准评价不渗移性能：

- A: 增塑剂无渗移
- B: 增塑剂轻微渗移
- C: 增塑剂部分渗移

## 3) 耐水性试验

将薄片切成试验片（3cm×4cm），测量重量后室温下在水中浸渍48个小时。取出试验片，彻底擦去水，在含有硅胶的干燥器中干燥12个小时，然后称重并由失重（%）按以下标准评价耐水性。

- A: 重量变化小于0.50%
- B: 重量变化0.50%至小于1.0%
- C: 重量变化至少1.0%

## 4) 拉伸试验

拉伸模量（kgf/cm<sup>2</sup>）和伸长率（%）根据JIS K7127测定。

哑铃宽度：6.85 mm

膜厚：0.55±0.1 mm

测压元件：50 kg

卡盘距离：50 mm

试验速度：5 mm/min（聚（乳酸））

300 mm/min（Bionolle）

试验片类型：5

#### 4. 试验片的生产实施例和评价结果

##### 1) 聚(乳酸)

###### 实施例1 (聚(乳酸))

相对于作为脂肪族聚酯树脂(A)的100重量份“LACTY 9030”(Shimadzu Corp.生产的聚(乳酸))而言,使用20重量份的混合醇酯1作为混合醇酯增塑剂(B),通过前述方法来制备试验片。

###### 实施例2 (聚(乳酸))

除了使用混合醇酯2代替混合醇酯1之外,采用与实施例1相同的方法制备试验片。

###### 实施例3 (聚(乳酸))

除了使用混合醇酯3代替混合醇酯1之外,采用与实施例1相同的方法制备试验片。

###### 实施例4 (聚(乳酸))

除了使用30重量份的混合醇酯4作为混合醇酯增塑剂(B)之外,采用与实施例1相同的方法制备试验片。

###### 比较实施例1

除了不使用增塑剂之外,采用与实施例1相同的方法制备试验片。

###### 比较实施例2至6

除了使用混合物醇酯1至5中的一种醇酯代替混合醇酯1之外,采用与实施例1相同的方法制备试验片。

表1示出了实施例1至3以及比较实施例1至4制备的试验片的组成和试验结果。表2示出了实施例4以及比较实施例1、5和6制备的试验片的组成和试验结果。

表 1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3	比较实施例 4
组成 (份)	聚(乳酸)	100	100	100	100	100	100	100
	混合醇 1	20	—	—	—	—	—	—
	混合醇 2	—	20	—	—	—	—	—
	混合醇 3	—	—	20	—	—	—	—
	单一醇 1	—	—	—	—	20	—	—
	单一醇 2	—	—	—	—	—	20	—
性能	单一醇 3	—	—	—	—	—	—	20
	不渗移性能	A	A	A	—	C	A	B
	耐水性	A	A	A	—	C	C	A
	拉伸模量 kgf/cm <sup>2</sup>	278	456	5733	24820	4926	1817	3557
	伸长率 %	>300	>300	275	3	16	23	200
			(混合醇: 混合醇酯, 单一醇: 单一醇酯)					

从表 1 可明显看出, 使用单一醇酯作为增塑剂制备的比较实施例 2、3 和 4 的试验片不能满足不渗移性能和耐水性。此外, 这些试验片具有高的拉伸模量和低伸长率, 显示了差的增塑效果。

相反, 分别使用己二酸甲二甘醇丁二甘醇酯(混合醇酯 1)和己二酸苄基丁二甘醇酯(混合醇酯 2)作为混合醇酯增塑剂(B)的实施例 1 和 2 显示了极好的不渗移性能和耐水性。此外, 这些试验片具有低的拉伸模量和高伸长率, 显示了极好的增塑效果。这些结果优于分别使用己二酸双(丁二甘醇)酯(单一醇酯 1)、己二酸双(甲二甘醇)酯(单一醇酯 2)和己二酸二苄酯(单一醇酯 3)作为增塑剂的比较实施例 2、3 和 4 中制备的试验片的结果。

使用己二酸苄基甲二甘醇酯(混合醇酯 3)作为混合醇酯增塑剂(B)的实施例 3 的试验片显示了极好的不渗移性能、耐水性和伸长率。这些结果优于分别使用己二酸双(甲二甘醇)酯(单一醇酯 2)和己二酸二苄酯(单一醇酯 3)作为增塑剂的比较实施例 3 和 4 中制备的试验片的结果。

表 2

			实施例 4	比较实施 例 1	比较实施 例 5	比较实施 例 6
组成 (份)	(A) 树脂 组分	聚(乳酸)	100	100	100	100
		(B) 增塑剂 组分	混合醇 4	30	—	—
	单一醇 4		—	—	20	—
	单一醇 5		—	—	—	20
性能	不渗移性能		A	—	A	C
	耐水性		A	—	A	A
	拉伸模量	kgf/cm <sup>2</sup>	28	24820	9257	5274
	伸长率	%	300	3	200	100

(混合醇: 混合醇酯, 单一醇: 单一醇酯)

从表 2 可明显看出, 使用单一醇酯 4 作为增塑剂制备的比较实施

例 5 的试验片具有高的拉伸模量和稍微低的伸长率，显示了差的增塑效果。此外，使用单一醇酯 5 作为增塑剂制备的比较实施例 6 的试验片具有差的不渗移性能并拥有高拉伸模量和低的伸长率，显示了差的增塑效果。

相反，使用柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯（混合醇酯 4）作为混合醇酯增塑剂（B）制备的实施例 4 的试验片具有极好的不渗移性能和耐水性，并且具有小的拉伸模量和大的伸长率，显示了极好的增塑效果。

## 2) 脂肪族聚酯 (A2)

### 实施例 5 (脂肪族聚酯)

相对于作为脂肪族聚酯 (A) 的 100 重量份 “Bionolle #3020” ( Showa High Polymer Co., Ltd. 生产的脂肪族聚酯) 而言，使用 15 重量份的混合醇酯 2 作为混合醇酯增塑剂 (B)，通过前述方法来制备试验片。

### 实施例 6 (脂肪族聚酯)

除了使用混合醇酯 3 代替混合醇酯 2 之外，采用与实施例 5 相同的方法制备试验片。

### 实施例 7 (脂肪族聚酯)

除了使用 30 重量份的混合醇酯 4 代替混合醇酯 2 之外，采用与实施例 5 相同的方法制备试验片。

### 比较实施例 7 (脂肪族聚酯)

除了不使用增塑剂之外，采用与实施例 5 相同的方法制备试验片。

### 比较实施例 8 (脂肪族聚酯)

除了使用单一醇酯 1 代替混合醇酯 2 之外，采用与实施例 5 相同的方法制备试验片。

#### 比较实施例9（脂肪族聚酯）

除了使用单一醇酯2代替混合醇酯2之外，采用与实施例5相同的方法制备试验片。

#### 比较实施例10（脂肪族聚酯）

除了使用单一醇酯3代替混合醇酯2之外，采用与实施例5相同的方法制备试验片。

#### 比较实施例11（脂肪族聚酯）

除了使用30重量份的单一醇酯4代替混合醇酯2之外，采用与实施例5相同的方法制备试验片。

#### 比较实施例12（脂肪族聚酯）

除了使用单一醇酯5代替混合醇酯2之外，采用与实施例5相同的方法制备试验片。

表3示出了实施例5和6以及比较实施例7至10制备的试验片的组成和试验结果。表4示出了实施例7以及比较实施例7、11和12制备的试验片的组成和试验结果。

表 3

		实施例 5	实施例 6	比较实施例 7	比较实施例 8	比较实施例 9	比较实施例 10
组成 (份)	(A) 树脂组分	100	100	100	100	100	100
	聚酯	100	100	100	100	100	100
	混合醇 2	15	—	—	—	—	—
	混合醇 3	—	15	—	—	—	—
	(B) 增塑剂组分	—	—	—	15	—	—
	单一醇 1	—	—	—	—	—	—
单一醇 2	—	—	—	—	20	—	
单一醇 3	—	—	—	—	—	15	
性能	不渗透性能	A	A	—	B	A	B
	耐水性	A	B	—	C	C	A
	拉伸模量	1754	1829	3640	1933	1914	1895
	伸长率	250	250	200	300	280	250

(混合醇：混合醇酯，单一醇：单一醇酯)

从表 3 可明显看出, 分别使用己二酸双(丁二甘醇)酯(单一醇酯 1)、己二酸双(甲二甘醇)酯(单一醇酯 2)和己二酸二苄酯(单一醇酯 3)作为增塑剂制备的比较实施例 8、9 和 10 的试验片不能满足实现不渗移性能和耐水性。

相反, 使用己二酸苄基丁二甘醇酯(混合醇酯 2)作为混合醇酯增塑剂(B)制备的实施例 5 的试验片显示了极好的不渗移性能和耐水性。尤其是, 实施例 5 的试验片在不渗移性能方面优于比较实施例 8 和 10 的试验片。

此外, 使用己二酸苄基甲二甘醇酯作为混合醇酯增塑剂(B)制备的实施例 6 的试验片显示了极好的不渗移性能和满意的耐水性。这些结果优于比较实施例 9 制备的试验片的结果。此外, 实施例 6 的试验片比较实施例 10 的试验片具有较好的不渗移性能。

表 4

			实施例 7	比较实施例 7	比较实施例 11	比较实施例 12
组成 (份)	(A) 树脂 组分	聚酯	100	100	100	100
	(B) 增塑剂 组分	混合醇 4	30	—	—	—
		单一醇 4	—	—	30	—
		单一醇 5	—	—	—	15
性能	不渗移性能		A	—	B	C
	耐水性		A	—	C	A
	拉伸模量	kgf/cm <sup>2</sup>	1359	3640	1330	1879
	伸长率	%	500	200	500	500

(混合醇: 混合醇酯, 单一醇: 单一醇酯)

从表 4 可明显看出, 使用柠檬酸乙氧羰基甲基二丁酯(混合醇酯 4)作为混合醇酯增塑剂(B)制备的实施例 7 的试验片具有极好的不渗移性能和耐水性。这些结果优于分别使用柠檬酸三乙氧羰基甲酯(单一醇酯 4)和柠檬酸三丁酯(单一醇酯 5)作为增塑剂制备的比较实施

例 11 和 12 试验片的结果。此外，实施例 7 的试验片比比较实施例 12 的试验片具有较低的拉伸模量。

### 工业适用性

本发明提供一种酯化合物，所述酯化合物可被自由设计成具有用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂所需的性能；一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂包括酯化合物；以及一种可生物降解的树脂组合物，所述组合物包括酯化合物作为增塑剂。

更尤其是，本发明提供一种酯化合物，当它被用作用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂时，它使可生物降解的树脂组合物具有极好的耐水性并且增塑剂很难从所述组合物渗出；一种用于可生物降解的脂肪族聚酯树脂的增塑剂，所述增塑剂包括所述酯化合物；以及一种可生物降解的树脂组合物，所述组合物具有极好的耐水性并且增塑剂很难从所述组合物渗出。

因此，使用本发明的酯化合物作为增塑剂制备的可生物降解的树脂组合物适合于用作薄膜、薄片、包装、模型制品等的材料。

### 附图概述

图 1 是合成例 1 获得的产品的的气相色谱图。

图 2 是合成例 2 获得的产品的的气相色谱图。

图 3 是合成例 3 获得的产品的的气相色谱图。

图 4 是合成例 4 获得的产品的的气相色谱图。

图1

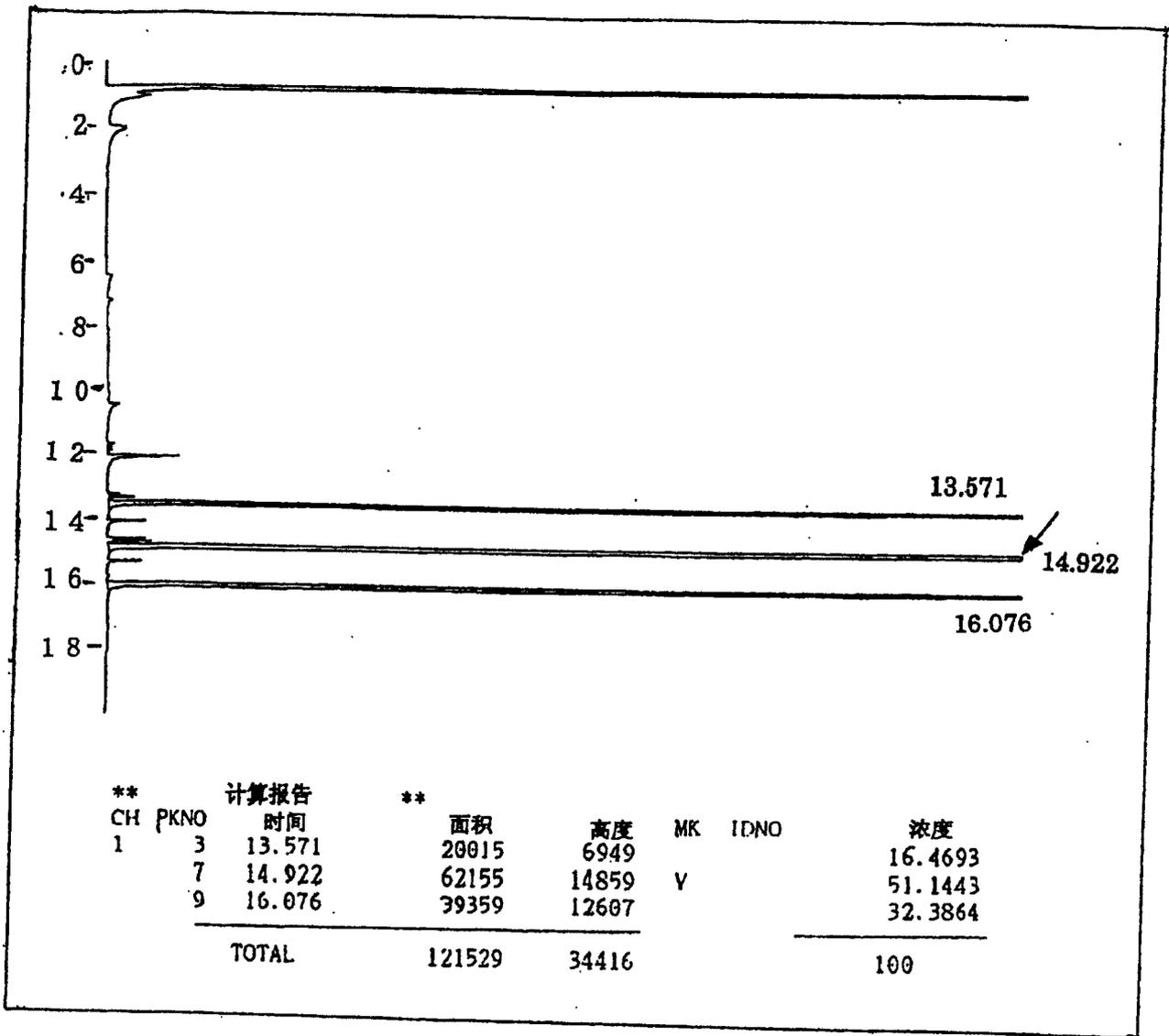


图2

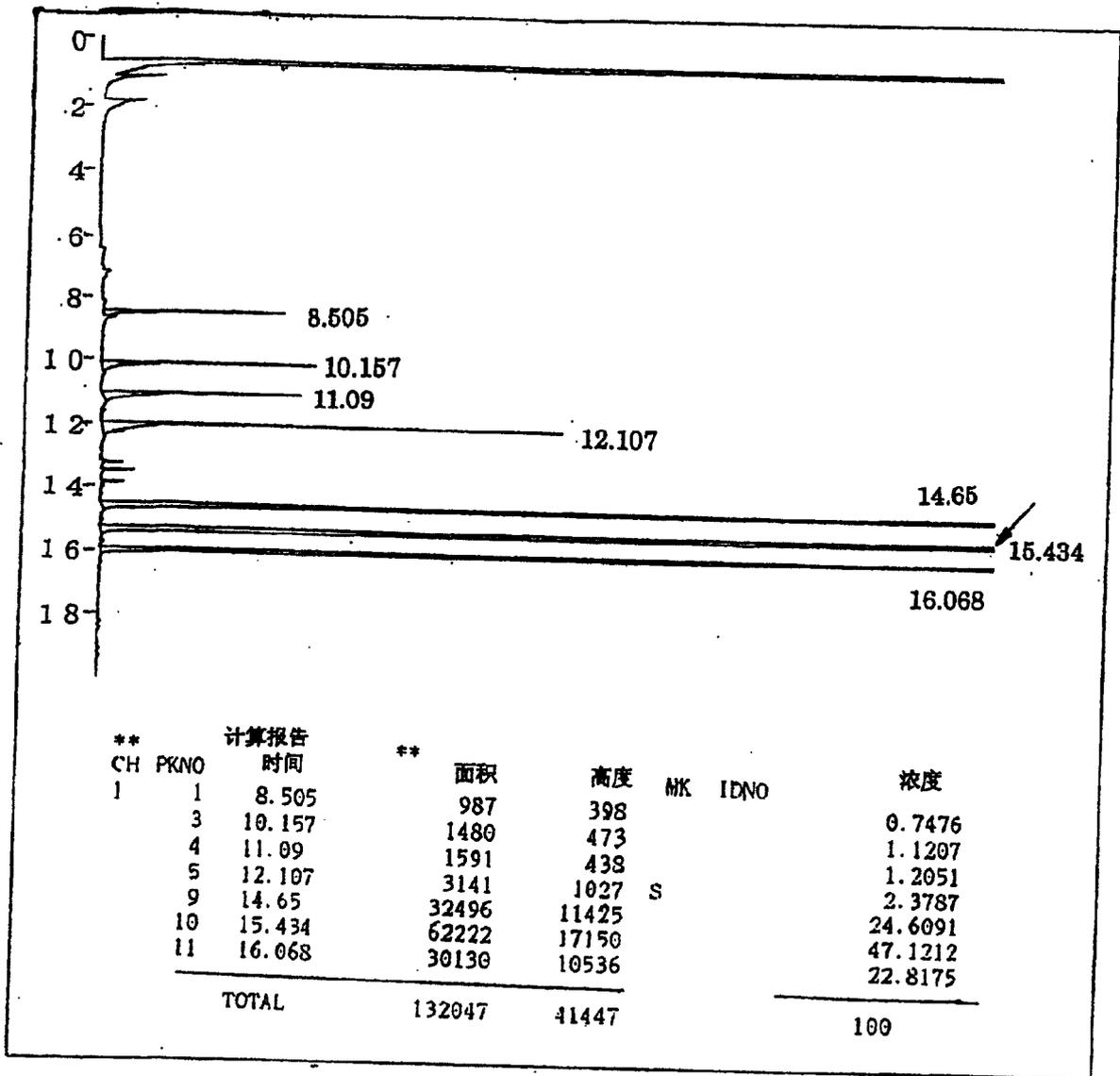


图3

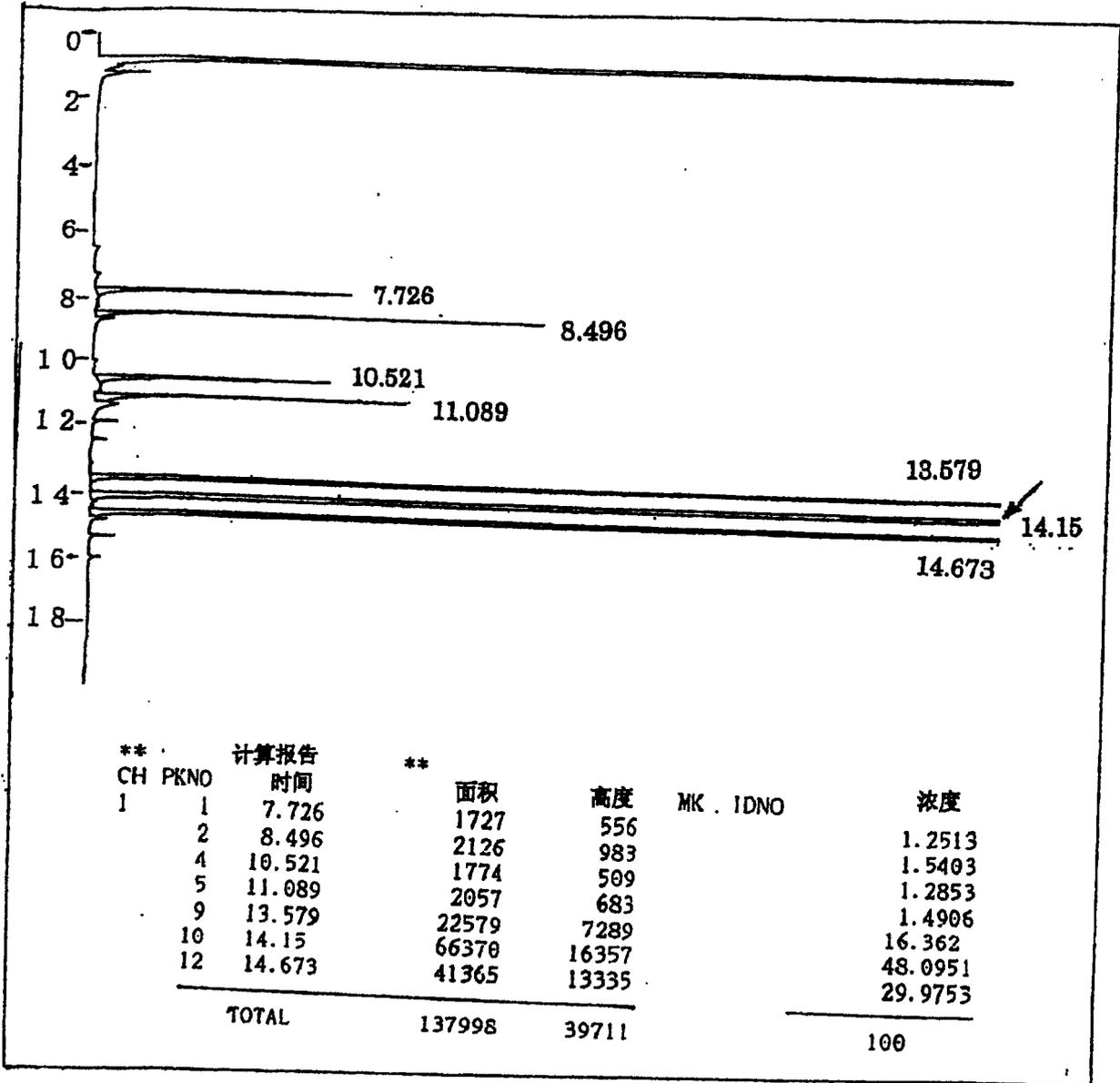


图4

