

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5675586号
(P5675586)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 63/78 (2006.01) CO8G 63/78 ZBP
 CO8L 101/16 (2006.01) CO8L 101/16

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-504419 (P2011-504419)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年4月7日 (2009. 4. 7)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-516708 (P2011-516708A)		ア
(43) 公表日	平成23年5月26日 (2011. 5. 26)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/054114		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/127555		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年10月22日 (2009. 10. 22)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成24年4月4日 (2012. 4. 4)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	08154537.8	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成20年4月15日 (2008. 4. 15)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法であって、この場合

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および場合によっては他のモノマー（成分C）からなる混合物は、触媒の添加なしに混合されてペーストを生じるか、または他の選択可能な方法によれば、ジカルボン酸の液状エステルおよびジヒドロキシ化合物、および場合によっては他のモノマーは、触媒の添加なしに供給され、

i) 第1工程で前記混合物は、チタン化合物である触媒の全質量または部分量と一緒に連続的にエステル化されるかまたはエステル交換され；

ii) 第2工程でi)により得られたエステル交換生成物またはエステル化生成物は、塔型反応器中で、および並流で流下薄膜式蒸発器を介して、DIN 53728による粘度数が20~80 cm³/gになるまで連続的に前縮合され、この場合この反応蒸気は現場で(in situ) 反応混合物から除去され；

iii) 第3工程でii)から得られた生成物が100~220 cm³/gのDIN 53728による粘度数になるまで連続的に重縮合され、および工程ii)とiii)の間で、燐酸水素ジナトリウム、次亜燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、燐酸カルシウム、次亜燐酸ナトリウム、亜燐酸ナトリウム、トリフェニルホスフ

アイト、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト及びそれらの混合物からなる群から選択された活性化する燐化合物0.001~1.5質量%が生成物流に添加される、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法。

【請求項2】

生分解可能なポリエステルがつぎのもの：

A)

a 1) 少なくとも1つの脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物 30 ~ 99モル%、

a 2) 少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物 1 ~ 70モル%および

a 3) スルホネート基含有化合物0~5モル%からなる酸成分、

この場合成分 a 1) ~ a 3) のモル%は、全部で100%であり、および

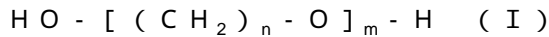
B)

b 1) 成分Aに対して少なくとも当モル量のC₂~C₁₂アルカンジオールまたはその混合物および

b 2) 成分Aおよびb 1)に対して0~2質量%の少なくとも3個の官能基を含有する化合物からなるジオール成分；

C)

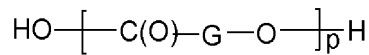
c 1) 式I



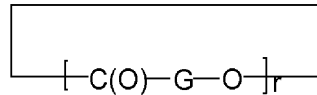
〔式中、nは、2、3または4を表わし、mは、2~250の整数を表わす〕で示されるエーテル官能基を含有する少なくとも1つのジヒドロキシ化合物、

c 2) 式II aまたはII b

【化1】



(IIa)



(IIb)

〔式中、pは、1~1500の整数を表わし、rは、1~4の整数を表わし、Gは、フェニレン、-(CH₂)_q- (この場合、qは、1~5の整数を表わす)、-C(R)H- および -C(R)HCH₂ (この場合、Rは、メチルまたはエチルを表わす) からなる群から選択された基を表わす〕で示される少なくとも1つのヒドロキシカルボン酸、

c 3) 少なくとも1つのアミノ-C₂~C₁₂アルカノールまたは少なくとも1つのアミノ-C₅~C₁₀シクロアルカノール、またはその混合物、

c 4) 少なくとも1つのジアミノ-C₁~C₈アルカン、

c 5) カプロラクタム、1,6-アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1,12-アミノラウリン酸および1,11-アミノウンデカン酸からなる群から選択された少なくとも1つのアミノカルボン酸化合物

またはc 1)~c 5) からなる混合物

から選択された1つ以上の成分0~30質量%、

D) 工程 i i i) 後のポリエステル量に対して0~4質量%の二官能性またはオリゴ官能性のエポキシド、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび/またはカルボジイミドから形成される、請求項1記載の方法。

【請求項3】

生分解可能なポリエステルは、

10

20

30

40

50

脂肪族ジカルボン酸（成分 a 1））としてコハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、そのエステルまたはその混合物；

芳香族ジカルボン酸（成分 a 2））としてテレフタル酸またはそのエステル；

ジオール成分（成分 B）として、1，4 - ブタンジオールまたは1，3 - プロパンジオール、および

成分 b 2）としてグリセリン、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパンを含有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

エステル化 / エステル交換（工程 i）を液体サイクロンの形で、付随する熱交換器を用いて実施する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 5】

工程 i i i）を回転ディスク型反応器またはかご形反応器中で実施する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 i i i）の開始時、工程 i i i）中、または工程 i i i）後に、二官能性またはオリゴ官能性エポキシド、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび / またはカルボジイミドをポリエステル量に対して 0 ~ 4 質量 % 添加する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

活性化する燐化合物が、トリフェニルホスフェートと燐酸水素ジナトリウムの組み合わせである、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法に関し、この場合

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および場合によっては他のモノマー（成分 C）からなる混合物は、触媒の添加なしに混合されてペーストを生じるか、または他の選択可能な方法によれば、ジカルボン酸の液状エステルおよびジヒドロキシ化合物、および場合によっては他のモノマーは、触媒の添加なしに供給され、

30

i）第 1 工程で前記混合物は、チタン触媒の全質量または部分量と一緒に連続的にエステル化されるかまたはエステル交換され；

i i）第 2 工程で i）により得られたエステル交換生成物またはエステル化生成物は、塔型反応器中で、および並流で流下薄膜式蒸発器を介して、D I N 5 3 7 2 8 による粘度数が $20 \sim 80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ になるまで連続的に前縮合され、この場合この反応蒸気は現場で (in situ) 反応混合物から除去され；

i i i）第 3 工程で i i）から得られた生成物が $100 \sim 220 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の D I N 5 3 7 2 8 による粘度数になるまで連続的に重縮合される。

40

【0002】

殊に、本発明は、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法に関し、この場合

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および場合によっては他のモノマー（成分 C）からなる混合物は、触媒の添加なしに混合されてペーストを生じるか、または他の選択可能な方法によれば、ジカルボン酸の液状エステルおよびジヒドロキシ化合物、および場合によっては他のモノマーは、触媒の添加なしに供給され、

i）第 1 工程で前記混合物は、チタン触媒の全質量または部分量と一緒に連続的にエステ

50

ル化されるかまたはエステル交換され；

i i) 第2工程で i) により得られたエステル交換生成物またはエステル化生成物は、塔型反応器中で、および並流で流下薄膜式蒸発器を介して、D I N 5 3 7 2 8による粘度数が30 ~ 80 cm³ / gになるまで連続的に前縮合され、この場合この反応蒸気は現場で (in situ) 反応混合物から除去され；

i i i) 第3工程で i i) から得られた生成物が120 ~ 180 cm³ / gのD I N 5 3 7 2 8による粘度数になるまで連続的に重縮合される。

【0003】

公知技術水準において、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステル¹⁰の製造のために、殊に非連続的（バッチ）方法が記載されている（W O - A 9 2 / 0 9 6 5 4およびW O - A 9 6 / 1 5 1 7 3）。前記方法は、高い分子量を形成させるために、脂肪族 / 芳香族ポリエステルを比較的長時間反応釜中に高い温度で滞留させなければならないという欠点を有し、この場合D I N 5 3 7 2 8による望ましい粘度数は、120 cm³ / gを上廻る。敏感な脂肪族 / 芳香族ポリエステルは一部分が、高い温度で長い滞留時間のために再び分解される。ポリエステルの酸価は、急速に上昇し、簡単に1.6 mg KOH / gを上廻る値が達成されうる。高い酸価を有する生分解可能なポリエステルは、極めて制限された加水分解安定性を有する。

【0004】

刊行物からは、芳香族ポリエステル、例えばPETおよびPBTを製造するための効率的な連続的方法が記載されている（例えば、W O 0 3 / 0 4 2 2 7 8およびドイツ連邦共和国特許出願公開第19929790号明細書参照）。しかし、前記方法は、脂肪族 / 芳香族ポリエステルに直接に転用することができない。一面で、芳香族ポリエステルは、しばしば高い酸価を有し、他面、加水分解安定性の問題は、芳香族ポリエステルの場合に脂肪族 / 芳香族ポリエステルの場合のようには顕著にならない。²⁰

【0005】

それに応じて、本発明の課題は、120を上廻るD I N 5 3 7 2 8による粘度数および同時に特に1.0 mg KOH / g未満、殊に0.9 mg KOH / g未満のD I N E N 1 2 6 3 4による低い酸価を有する生分解可能な脂肪族 / 芳香族ポリエステルの製造を可能にする大工業的方法を提供することであった。更に、大工業的方法のためには、³⁰プロセス能および経済性（生成物収量および空時収量）が著しく重要である。

【0006】

意外なことに、冒頭に述べた連続的な3工程法は、全ての点で前記課題を解決する。

【0007】

生分解可能なポリエステルは、脂肪族 / 芳香族ポリエステルであり、これは、例えばW O - A 9 6 / 1 5 1 7 3およびドイツ連邦共和国特許出願公開第1020050503068号明細書中に記載されている。

【0008】

殊に、生分解可能なポリエステルは、脂肪族 / 芳香族ポリエステルであり、これは、以下のもの：⁴⁰

A)

a 1) 少なくとも1つの脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物30 ~ 99モル%、

a 2) 少なくとも1つの芳香族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物1 ~ 70モル%および

a 3) スルホネート基含有化合物0 ~ 5モル%からなる酸成分、

この場合成分a 1) ~ a 3) のモル%は、全部で100%であり、および

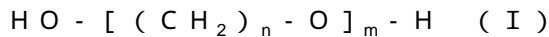
B)

b 1) 成分Aに対して少なくとも当モル量のC₂ ~ C₁₂アルカンジオールまたはその混合物および⁵⁰

b 2) 工程 i i i によるポリエステル量 (分離された反応蒸気を差し引いて成分 A および B の使用された量に相当する) に対して 0 ~ 2 質量% の少なくとも 3 個の官能基を含有する化合物からなるジオール成分、

C)

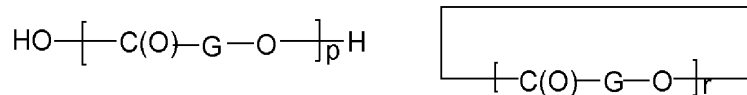
c 1) 式 I



[式中、n は、2、3 または 4 を表わし、m は、2 ~ 250 の整数を表わす] で示される エーテル官能基を含有する少なくとも 1 つのジヒドロキシ化合物、

c 2) 式 I I a または I I b

【化 1】



(IIa)

(IIb)

[式中、p は、1 ~ 1500 の整数を表わし、r は、1 ~ 4 の整数を表わし、G は、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_q-$ (この場合、q は、1 ~ 5 の整数を表わす)、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ および $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ (この場合、R は、メチルまたはエチルを表わす) からなる群から選択された基を表わす] で示される少なくとも 1 つのヒドロキシカルボン酸、

c 3) 少なくとも 1 つのアミノ - $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルカノールまたは少なくとも 1 つのアミノ - $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルカノール、またはその混合物、

c 4) 少なくとも 1 つのジアミノ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカン、

c 5) カプロラクタム、1, 6 - アミノカブロン酸、ラウリンラクタム、1, 12 - アミノラウリン酸および 1, 11 - アミノウンデカン酸からなる群から選択された少なくとも 1 つのアミノカルボン酸化合物

または c 1 ~ c 5) からなる混合物

から選択された 1 つ以上の成分 0 ~ 30 質量%、

D) 工程 i i i) 後のポリエステル量に対して 0 ~ 4 質量% の二官能性またはオリゴ官能性のエポキシド、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび / またはカルボジイミドから形成されている。

【0009】

好ましい実施態様においては、部分芳香族ポリエステルの酸成分 A は、30 ~ 70 モル%、特に 40 ~ 60 モル% の a 1 を有し、かつ 30 ~ 70 モル%、特に 40 ~ 60 モル% の a 2 を有する。特に好ましい実施態様において、部分芳香族ポリエステルの酸成分 A は、50 モル% を上回る脂肪族ジカルボン酸 a 1) を含有する。この種のポリエステルは、優れた生分解挙動を示す。

【0010】

脂肪酸および相応する誘導体 a 1 としては、一般に、2 ~ 40 個の炭素原子、特に 4 ~ 14 個の炭素原子を有するものがこれに該当する。これらは、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。本発明の範囲内で使用可能な脂環式ジカルボン酸は、一般に、7 ~ 10 個の炭素原子、特に 8 個の炭素原子を有するものである。しかしながら、原理的に、これより多い炭素原子、例えば 30 個までの炭素原子を有するジカルボン酸が使用されてもよい。

【0011】

例示的に次のものを挙げるができる：マロン酸、コハク酸、グルタル酸、2 - メチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、フマル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、スペリン酸、二量体脂肪酸 (例えば、Cognis 社の Empol (登録商標) 1061)、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキ

10

20

30

40

50

サンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸および2,5-ノルボルナンジカルボン酸。

【0012】

前記の脂肪族または脂環式ジカルボン酸のエステル形成誘導体も同様に使用することができ、これは、殊にジ-C₁~C₆-アルキルエステル、例えばジメチル-、ジエチル-、ジ-n-プロピル、ジ-イソプロピル、ジ-n-ブチル、ジ-イソ-ブチル、ジ-t-ブチル、ジ-n-ペンチル、ジ-イソ-ペンチルまたはジ-n-ヘキシルエステルを挙げることができる。同様にジカルボン酸無水物も使用することができる。

【0013】

これに関して、ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体は、単独でかまたは2個以上のこれらの混合物として使用することができる。

10

【0014】

好ましくは、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸またはこれらのそれぞれのエステル形成誘導体、またはこれらの混合物が使用される。特に好ましくは、コハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、またはこれらのそれぞれのエステル誘導体またはこれらの混合物が使用される。特に好ましくは、アジピン酸またはこれらのエステル形成された誘導体、例えばこれらのアルキルエステルまたはこれらの混合物が使用される。"硬質"または"脆性"の成分(i i)、例えばポリヒドロキシブチレートまたは殊にポリラクチドを有するポリマー混合物を製造する場合には、脂肪族ジカルボン酸として、セバシン酸またはセバシン酸とアジピン酸との混合物が有利に使用される。"硬質"または"脆性"の成分(i i)を有するポリマー混合物、例えばポリヒドロキシブチレートコバレリエートまたはポリ-3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレートを製造する場合には、脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸またはコハク酸とアジピン酸との混合物が有利に使用される。

20

【0015】

その上、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸およびブラシル酸は、これらの酸が再生する原料として入手可能であるという利点を有する。

【0016】

芳香族ジカルボン酸 a 2 としては、一般に8~12個の炭素原子を有するもの、特に8個の炭素原子を有するものが挙げられる。例示的にテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフトエ酸および1,5-ナフトエ酸ならびにこれらのエステル形成誘導体が言及される。この場合には、殊にジ-C₁~C₆-アルキルエステル、例えばジメチル-、ジエチル-、ジ-n-プロピル-、ジ-イソ-プロピル、ジ-n-ブチル-、ジ-イソ-ブチル、ジ-t-ブチル、ジ-n-ペンチル-、ジ-イソ-ペンチルまたはジ-n-ヘキシルエステルが挙げられる。ジカルボン酸 a 2 の無水物も同様に好適なエステル形成誘導体である。

30

【0017】

しかしながら原理的に、より多くの炭素原子、例えば20個までの炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸 a 2 を使用することも可能である。

【0018】

芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体 a 2 は、単独でかまたは2個以上のこれらの混合物として使用することができる。特に好ましくは、テレフタル酸またはそのエステル形成誘導体、例えばジメチルテレフタレートが使用される。

40

【0019】

スルホネート基を含有する化合物としては、通常は、スルホネートを含有するジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を使用し、好ましくは5-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩またはこれらの混合物、特に好ましくはナトリウム塩を使用する。

【0020】

好ましい実施態様によれば、酸成分 A は40~60モル%の a 1、40~60モル%の

50

a 2 および 0 ~ 2 モル% の a 3 を含有する。更に好ましい実施態様によれば、酸成分 A は、40 ~ 59.9 モル% の a 1、40 ~ 59.9 モル% の a 2 および 0.1 ~ 1 モル% の a 3 を含有し、特に好ましくは 40 ~ 59.8 モル% の a 1、40 ~ 59.8 モル% の a 2 および 0 ~ 0.5 モル% の a 3 を含有する。

【0021】

一般に、ジオール B は、2 ~ 12 個の炭素原子、有利に 4 ~ 6 個の炭素原子を有する分枝鎖状または直鎖状アルカンジオールの中から選択される。

【0022】

適したアルカンジオールの例は、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、殊にエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）；シクロペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールまたは 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールである。特に好ましいのは、1,4-ブタンジオール、成分 a1) としてのアジピン酸と組み合わせた 1,4-ブタンジオールおよび 1,3-プロパンジオール、殊に成分 a1) としてのセバシン酸と組み合わせた 1,3-プロパンジオールである。その上、1,3-プロパンジオールは、この 1,3-プロパンジオールが再生する原料として入手可能であるという利点を有する。種々のアルカンジオールの混合物が使用されてもよい。

【0023】

一般に、処理工程 i) および ii) において、成分 b1 (ジオール) と二酸 A との比は、1.5 ~ 2.5、特に 1.8 ~ 2.2 に調節される。

【0024】

化合物 b2) は、有利に少なくとも 3 個の官能基を有する架橋剤を含有する。特に好ましい化合物は、3 ~ 6 個のヒドロキシル基を有する。例示的には、次のものが挙げられる：酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリット、ポリエーテルトリオールおよびグリセリン、トリメシン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸およびピロメリット酸二無水物。好ましいのは、ポリオール、例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリトリットおよび殊にグリセリンである。化合物 b2 は、分枝化剤として作用することができるか、または架橋剤としても作用することができる。

【0025】

成分 b2 により、構造粘性を有する生分解可能なポリエステルを形成させることができる。熔融液の流動学的挙動は、改善され；生分解可能なポリエステルは、簡単に加工することができる、例えば熔融液を固化してフィルムに変えることによって良好に引き伸ばすことができる。化合物 b2 は、剪断低粘稠化 (scherentzaehend) の作用を有し、即ち負荷下での粘度は、低くなる。

【0026】

化合物 b2 は、特に工程 iii) によるポリマー量に対して 0.01 ~ 2 質量%、有利に 0.05 ~ 1 質量%、特に有利に 0.08 ~ 0.20 質量% の量で使用される。

【0027】

本発明によるポリエステル混合物を基礎とするポリエステルは、成分 A および B と共に、他の成分を含有することができる。

【0028】

ジヒドロキシ化合物 d としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポ

10

20

30

40

50

リエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラヒドロフラン（ポリTHF）、特に好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールが適しており、この場合には、これらの混合物または異なる変数 n を有する化合物（式 I を参照のこと）であってもよく、例えばプロピレン単位（ $n = 3$ ）を含有し、例えば自体公知の方法で最初にエチレンオキシドの重合、次いでプロピレンオキシドとの重合により得られるポリエチレングリコール、特に好ましくは、異なる変数 n を有する、ポリエチレングリコールを基礎とするポリマーであってよく、その際、エチレンオキシドから形成された単位が優勢である。ポリエチレングリコールの分子量（ M_n ）は、一般に 250 ~ 8000、好ましくは 600 ~ 3000 g / モルの範囲内で選択される。

【0029】

10

好ましい実施態様の 1 つによれば、例えばジオール B およびジヒドロキシ化合物 d のモル量に対して 15 ~ 98 モル%、好ましくは 60 ~ 99.5 モル% のジオール B および 0.2 ~ 85 モル%、好ましくは 0.5 ~ 30 モル% のジヒドロキシ化合物 d を、部分芳香族ポリエステル製造のために使用することができる。

【0030】

コポリエステル製造のためには、次のヒドロキシカルボン酸 c 2) を使用することができる：グリコール酸、D -、L -、D, L - 乳酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、その環式誘導体、例えばグリコリド（1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジオン）、D -、L - ジラクチド（3, 6 - ジメチル - 1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジオン）、p - ヒドロキシ安息香酸ならびにそのオリゴマーおよびポリマー、例えば 3 - ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリラクチド（例えば、NatureWorks（登録商標）（Cargill）として入手可能）ならびに 3 - ポリヒドロキシ酪酸とポリヒドロキシ吉草酸との混合物（後者のポリヒドロキシ吉草酸は、Biopol（登録商標）の名称でZeneca社から入手可能である）、部分芳香族ポリエステルの製造のために特に好ましいのは、前記酸の低分子量誘導体および環式誘導体である。

20

【0031】

ヒドロキシカルボン酸は、A および B の量に対して、例えば 0.01 ~ 50、好ましくは 0.1 ~ 40 質量% の量で使用することができる。

【0032】

アミノ - $C_2 \sim C_{12}$ - アルカノールまたはアミノ - $C_5 \sim C_{10}$ - シクロアルカノール（成分 c 3）として、この場合この中には、4 - アミノメチルシクロヘキサンメタノールも含まれ、好ましくはアミノ - $C_2 \sim C_6$ - アルカノール、例えば 2 - アミノエタノール、3 - アミノプロパノール、4 - アミノブタノール、5 - アミノペンタノール、6 - アミノヘキサノールならびにアミノ - $C_5 \sim C_6$ - シクロアルカノール、例えばアミノシクロペンタノールおよびアミノシクロヘキサノールまたはこれらの混合物が使用される。

30

【0033】

ジアミノ - $C_1 \sim C_8$ - アルカン（成分 c 4）として、好ましくはジアミノ - $C_4 \sim C_6$ - アルカン、例えば 1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタンおよび 1, 6 - ジアミノヘキサン（ヘキサメチレンジアミン、「HMD」）が使用される。

【0034】

40

好ましい実施態様によれば、B のモル量に対して 0.5 ~ 99.5 モル%、有利に 0.5 ~ 50 モル% の c 3 および B のモル量に対して 0 ~ 50 モル%、有利に 0 ~ 35 モル% の c 4 は、部分芳香族ポリエステルの製造に使用される。

【0035】

成分 c 5 として、カプロラクタム、1, 6 - アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1, 12 - アミノラウリン酸および 1, 11 - アミノウンデカン酸からなる群から選択されたアミノカルボン酸化合物を使用することができる。

【0036】

一般に、c 5 は、成分 A および B の全体量に対して 0 ~ 20 質量%、有利に 0.1 ~ 10 質量% の量で使用される。

50

【 0 0 3 7 】

本方法の好ましい実施態様において、工程 *i i i* の開始時、工程 *i i i* 中、または特に工程 *i i i* の終結時に、二官能性またはオリゴ官能性エポキシド、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび/またはカルボジイミドからなる群から選択された酸捕捉剤（成分 D）が追加され、一般に 220 ~ 270 で添加される。成分 D は、バイオポリマーに対して 0.01 ~ 4 質量%、有利に 0.1 ~ 2 質量%、特に有利に 0.2 ~ 1 質量% で使用される。

【 0 0 3 8 】

成分 d として、二官能性またはオリゴ官能性エポキシドは、例えば次のものがこれに該当する：ヒドロキノン、ジグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオール-ジグリシジルエーテルおよび水素化ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル。エポキシドの別の例は、ジグリシジルトレフタレート、ジグリシジルトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルジグリシジルフタレート、フェレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ポリグリセリン-ポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリット-ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール-ポリグリシジルエーテル、グリセロール-ポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン-ポリグリシジルエーテル、レソルシノール-ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール-ジグリシジルエーテル、エチレングリコール-ジグリシジルエーテル、ジエチレングリコール-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール-ジグリシジルエーテル、プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール-ジグリシジルエーテルおよびポリブチジエングリコール-ジグリシジルエーテルを含む。

【 0 0 3 9 】

成分 d として、殊にスチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを基礎とするエポキシド含有コポリマーが適している。エポキシド基を有する単位は、特にグリシジル（メタ）アクリレートである。コポリマーに対して 20 質量% を上廻る、特に有利に 30 質量% を上廻る、殊に有利に 50 質量% を上廻るグリシジルのメタクリレート含量を有するコポリマーは、好ましいことが証明された。前記ポリマー中のエポキシ当量（EEW）は、特に 150 ~ 3000 g / 当量、殊に有利に 200 ~ 500 g / 当量である。前記ポリマーの平均分子量（質量平均）は、特に 2000 ~ 25000、殊に 3000 ~ 8000 である。前記ポリマーの平均分子量（数平均）は、特に 400 ~ 6000、殊に 1000 ~ 4000 である。多分散性（Q）は、一般に 1.5 ~ 5 である。上記タイプのエポキシ基含有コポリマーは、例えば BASF Resin B.V. 社から Joncry（登録商標）ADR の商品名で販売されている。鎖長延長剤として、Joncry（登録商標）ADR 4368、欧州特許出願第 08166596.0 号に記載されたような鎖状アクリレートおよび Shell 社の Cardura（登録商標）E10 は、特に好適である。

【 0 0 4 0 】

ビスオキサゾリンは、一般に Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 11 (1972)、第 287 ~ 288 に記載の方法によって得られる。特に好ましいビスオキサゾリンおよびビスオキサジンは、架橋員が単結合、 $(CH_2)_z$ -アルキレン基（この場合、 $z = 2, 3$ または 4 ）、例えばメチレン、エタン-1,2-ジイル、プロパン-1,3-ジイル、プロパン-1,2-ジイルまたはフェニレン基を意味するものである。特に好ましいビスオキサゾリンとして、2,2-ビス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニル)メタン、1,2-ビス(2-オキサゾリニル)エタン、1,3-ビス(2-オキサゾリニル)プロパンまたは 1,4-ビス(2-オキサゾリニル)ブタン、殊に 1,4-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼン、1,2-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼンまたは 1,3-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼンが挙げられる。更に、例は、次の

10

20

30

40

50

通りである：2, 2 - ビス(2 - オキサゾリン, 2, 2 - ビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - エチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4, 4 - ジエチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - プロピル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ブチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ヘキシル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - フェニル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - シクロヘキシル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ビス(4 - ベンジル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレン - ビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - p - フェニレン - ビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - m - フェニレン - ビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - m - フェニレン - ビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - ヘキサメチレン - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - オクタメチレン - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - デカメチレン - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - エチレンビス(4 - メチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - テトラメチレン - ビス(4, 4 - ジメチル - 2 - オキサゾリン)、2, 2 - 9, 9 - ジフェノキシエタン - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2 - シクロヘキレン - ビス(2 - オキサゾリン)および2, 2 - ジフェニレン - ビス(2 - オキサゾリン)。

10

【0041】

好ましいビスオキサゾリンは、2, 2 - ビス(2 - オキサゾリン)、ビス(2 - オキサゾリニル)メタン、1, 2 - ビス(2 - オキサゾリニル)エタン、1, 3 - ビス(2 - オキサゾリニル)プロパンまたは1, 4 - ビス(2 - オキサゾリニル)ブタン、殊に1, 4 - ビス(2 - オキサジニル)ベンゼン、1, 2 - ビス(2 - オキサジニル)ベンゼンまたは1, 3 - ビス(2 - オキサジニル)ベンゼンである。

20

【0042】

カルボジイミドおよびポリマーのカルボジイミドは、例えばLanxess社によってStabaxol(登録商標)の商品名で販売されているかまたはElastogran社によってElastostab(登録商標)の商品名で販売されている。

【0043】

例は、次の通りである：N, N - ジ - 2, 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - o - トリルカルボジイミド、N, N - ジフェニルカルボジイミド、N, N - ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N - トリル - N - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 6 - ジ - 第三ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリル - N - フェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N - ジ - p - トリルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジ - o - トリルカルボジイミド、p - フェニレン - ビス - ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン - ビス - ジシクロヘキシルカルボジイミド、4, 4 - ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、エチレン - ビス - ジフェニルカルボジイミド、N, N - ベンジルカルボジイミド、N - オクタデシル - N - フェニルカルボジイミド、N - ベンジル - N - フェニルカルボジイミド、N - オクタデシル - N - トリルカルボジイミド、N - シクロヘキシル - N - トリルカルボジイミド、N - フェニル - N - トリルカルボジイミド、N - ベンジル - N - トリルカルボジイミド、N, N - ジ - o - エチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - エチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - o - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - o - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 6 - ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2 - イソブチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N -

30

40

50

ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N , N - ジ - 2 , 4 , 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t - ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ - - ナフチルカルボジイミドおよびジ - t - ブチルカルボジイミド。

【 0 0 4 4 】

成分 d は、工程 i i i によるポリエステルに対して 0 . 0 1 ~ 4 質量%、有利に 0 . 1 ~ 2 質量%、特に有利に 0 . 2 ~ 1 質量% で使用される。

【 0 0 4 5 】

殊に、生分解可能な部分芳香族ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸（成分 a 1 ）としてコハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、そのエステルまたはその混合物が好ましく；芳香族ジカルボン酸（成分 a 2 ）としてテレフタル酸またはそのエステルが好ましく；ジオール成分（成分 B ）として、1 , 4 - ブタンジオールまたは 1 , 3 - プロパンジオールが好ましく、および成分 b 2 ）としてグリセリン、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパンが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明による方法は、脂肪族ポリエステルの製造に使用することもできる。脂肪族ポリエステルは、脂肪族 C₂ ~ C₁₂ アルカンジオールと脂肪族 C₄ ~ C₃₆ アルカンジカルボン酸とからなるポリエステル、例えばポリブチレンスクシネート（P B S）、ポリブチレンアジペート（P B A）、ポリブチレンスクシネートアジペート（P B S A）、ポリブチレンスクシネートセバケート（P B S S e）、ポリブチレンセバケートアジペート（P B S e A）、ポリブチレンセバケート（P B S e）または相応するポリエステルアミドである。脂肪族ポリエステルは、Showa High Polymers 社によって Bionolle の名称で市場に出され、および Mitsubishi によって GSP Ia の名称で市場に出されている。新たな開発は、欧州特許出願第 0 8 1 6 5 3 7 0 . 1 号中に記載されている。

【 0 0 4 7 】

本発明による方法を用いて製造された脂肪族ポリエステルは、一般に 1 0 0 ~ 2 0 0 c m³ / g、特に 1 5 0 ~ 2 5 0 c m³ / g の D I N 5 3 7 2 8 による粘度数を有する。E N I S O 1 1 3 3 による M V R（溶融体積速度 Schmelzvolumenrate）（1 9 0、2 . 1 6 k g の質量）は、一般に 0 . 1 ~ 7 0 c m³ / 1 0 分、有利に 0 . 8 ~ 7 0 c m³ / 1 0 分、殊に 1 ~ 6 0 c m³ / 1 0 分である。

【 0 0 4 8 】

D I N E N 1 2 6 3 4 による酸価は、一般に 0 . 0 1 ~ 1 . 5 m g K O H / g、特に 0 . 0 1 ~ 1 . 0 m g K O H / g、殊に有利に 0 . 0 1 ~ 0 . 7 m g K O H / g である。

【 0 0 4 9 】

記載された脂肪族ポリエステルおよび部分芳香族ポリエステル、および本発明によるポリエステル混合物は、生分解可能である。

【 0 0 5 0 】

1 つの物質または物質混合物に対する "生分解可能" の特徴は、本発明の範囲内で、この物質または物質混合物が D I N E N 1 3 4 3 2 に相応して少なくとも 9 0 % の百分率での生分解度を有する場合に満たされる。

【 0 0 5 1 】

一般に、生分解性は、ポリエステル（混合物）が、測定されかつ検出可能な時間中に分解することをもたらす。この分解は、酵素的、加水分解的、酸化的に行なわれ、および / または電磁線、例えば U V 光線の作用によって行なわれ、かつ大抵は大部分が微生物、例えば細菌類、酵母類、真菌類および藻類の作用によって影響を及ぼされる。この生分解性は、例えばポリエステルと堆肥を混合し、そして所定時間にわたって貯蔵することによって定量化することができる。例えば、D I N E N 1 3 4 3 2 により、C O₂ 不含の空

10

20

30

40

50

気は、堆肥を施こす間に熟成された堆肥に貫流させることができ、この堆肥は、定義された温度プログラムに掛けられる。この場合、生分解性は、試料の正味のCO₂放出量（試料を有しない堆肥によるCO₂-放出量を差引くことによる）と試料の最大CO₂-放出量（試料の炭素含量から算出した）との比により、百分率での生分解度として規定される。生分解性ポリエステル（混合物）は、一般には既に堆肥を施した数日後において、顕著な分解現象、例えば真菌類の生長、亀裂および孔の形成を示す。

【0052】

生分解性を測定するための別の方法は、例えばASTM D 5338およびASTM D 6400に記載されている。

【0053】

部分芳香族ポリエステルは、一般にランダムなコポリエステルであり、即ち芳香族二酸単位および脂肪族二酸単位は、全く偶然に組み込まれる。個々のブロックの長さの分布は、B. Vollmet, Grundriss der makromolekulare Chemieにより算出することができる。Witt他、In J. Environ. Pol. Degradation, 第4巻、No. 1 (1996)、第9頁の記載と同様に、芳香族モデルオリゴマーの堆肥中での分解は、 $n > 3$ で通常、極めて遅速である。しかし、部分芳香族ポリエステルの場合には、ブロック構造も急速に分解される。

【0054】

好ましい部分芳香族ポリエステルは、一般に1000~80000 g/molの範囲内、殊に9000~60000 g/molの範囲内、有利に20000~40000 g/molの範囲内の分子量(Mn)、50000~250000、特に75000~180000 g/molの分子量(Mw)および1~5、特に2~4のMw/Mn比を有する。融点は、60~170の範囲内、有利に80~150の範囲内にある。

【0055】

MVR（工程iiiによる溶融体積速度）は、一般に1.0~15.0 cm³/10分、有利に2.5~12.0 cm³/10分、特に有利に3.5~10.0 cm³/10分である。

【0056】

高い粘度数と共にDIN EN 12634による低い酸価を有する脂肪族/芳香族コポリエステルを準備することは、望ましい。脂肪族/芳香族コポリエステルの酸価が低ければ低いほど、ポリエステルは、それ自体単独で選ばれたかまたはバイオポリマー、例えば澱粉、ポリラクチド(PLA)またはポリヒドロキシアルカノエートとの混合物で選ばれてますます加水分解安定性になる。ポリエステル（混合物）の貯蔵安定性は、相応して改善される。

【0057】

次に、本発明による方法は、詳細に記載される。

【0058】

前段階で成分A、Bおよび場合によりCは、混合される。一般に、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とからなる混合物またはこれらの酸のエステル1.0モル当量（成分A）、脂肪族ジヒドロキシカルボン酸1.2~1.4モル当量（成分b1）、工程iiiのポリマー量に対して化合物b2 0~2質量%、特に0.01~0.5質量%および場合によっては他のモノマー（成分C）は、前混合される。

【0059】

好ましい処理形式において、ジカルボン酸は、遊離酸（成分A）として使用される。この場合、上記混合比での混合物は、触媒の添加なしに、混合され、通常、20~70に温度調節されたペーストに変わる。

【0060】

これに対して、他の選択可能な1つの方法として、ジカルボン酸の液状エステル（成分A）およびジヒドロキシ化合物および場合によっては他のモノマーは、上記の混合比で触媒の添加なしに、一般に140~200の温度で混合される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

更に、他の選択可能な1つの方法において、1つまたは2つのジカルボン酸は、脂肪族ジヒドロキシ化合物でエステル化され、前段階の純粋な脂肪族または芳香族ポリエステルに変わり、さらにこの純粋な脂肪族または芳香族ポリエステルは、それぞれ別のジカルボン酸および他の脂肪族ジヒドロキシ化合物ならびに場合によっては化合物 b 2 と混合される。例えば、ポリブチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンアジピネートは、この前段階で使用されることができる。

【 0 0 6 2 】

工程 i) で、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸 (A)、および脂肪族ジヒドロキシ化合物 (b 1)、場合によっては化合物 (b 2) および他のモノマー (成分 C) からなる前記のペースト、懸濁液および/または液体 (前段階) は、工程 i i i) によるポリマー量に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 質量%、特に 0 . 0 2 ~ 0 . 2 質量%の触媒の存在下で一般に $5 \sim 15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の D I N 5 3 7 2 8 による粘度数になるまでエステル化される。

10

【 0 0 6 3 】

過剰のジオール成分は、一般に留去され、例えば蒸溜による後精製後に再び循環路に供給される。

【 0 0 6 4 】

工程 i) には、触媒の全体量または部分量、特に 5 0 ~ 8 0 部が供給される。触媒として、殊にチタン化合物が使用される。チタン触媒、例えばテトラブチルオルトチタネートまたはテトラ (イソプロピル) オルトチタネートは、刊行物中でしばしば使用される錫化合物、アンチモン化合物、コバルト化合物および鉛化合物、例えば錫ジオクタノエートと比較して、生成物中に残留する、触媒の残量または触媒の最終生成物が殆んど毒性でないという利点を有する。この状況は、生分解可能なポリエステルの場合に特に重要である。それというのも、この生分解可能なポリエステルは、複合袋またはマルチシートとして直接に環境中に到達するからである。

20

【 0 0 6 5 】

同時に工程 i) で温度は、 $180 \sim 260$ 、特に $220 \sim 250$ に調節され、ならびに圧力は、 $0.6 \sim 1.2$ バール、特に $0.8 \sim 1.1$ バールに調節される。工程 i) は、混合装置中、例えばハイドロシロン (Hydrocylon) 中で実施されることができる。典型的な滞留時間は、1 ~ 2 時間である。

30

【 0 0 6 6 】

好ましくは、工程 i) および i i) は、唯一の反応器中、例えば塔型反応器中で実施され (例えば、W O 0 3 / 0 4 2 2 7 8 およびドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 9 9 2 9 7 9 0 号明細書参照)、この場合この反応器は、それぞれの工程に適した取付け物を有する。

【 0 0 6 7 】

場合によっては、工程 i) および/または i i) で他の成分 b 1 ならびに場合による成分 c) が添加されてよい。一般に、工程 i) において、成分 B (ジオール) と二酸 A との比は、 $1.5 \sim 2.5$ 、特に $1.8 \sim 2.2$ に調節される。

40

【 0 0 6 8 】

工程 i i) において、工程 i (エステル化) で得られた液体は、場合によっては触媒の残量と一緒に前縮合に適した反応器中に供給される。前縮合のためには、反応器、例えば管束反応器、釜型カスケードまたは気泡塔および殊に場合によっては脱ガスユニットを有する落下流式カスケード (Fallstromkaskade) が適していることが証明された。一般に、反応温度は、 $230 \sim 270$ 、特に $240 \sim 260$ に調節され、圧力は、工程 i i) の開始時に $0.1 \sim 0.5$ バール、特に $0.2 \sim 0.4$ バールに調節され、工程 i i) の終結時に $5 \sim 100$ ミリバール、特に $5 \sim 20$ ミリバールに調節される。 $60 \sim 160$ 分の滞留時間の際に、 $30 \sim 80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、特に $40 \sim 60 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の D I N 5 3 7 2 8 による粘度数を有する脂肪族/芳香族プレポリエステルを製造することができる。プレ

50

ポリエステル(DIN EN 12634)による酸価は、工程 i i) の後で製造法に依存してなお著しく変動することができる。前段階において、遊離ジカルボン酸を用いて開始した場合には、酸価は、工程 i i) の終結時になお比較的に高く；しかし、この酸価は、工程 i i i) でなお減少する。前段階において、相応するジカルボン酸エステルを用いて開始した場合には、酸価は、工程 i i) の終結時に比較的に低い。しかし、この場合、酸価は、工程 i i i) の経過中に上昇する。一般に、DIN EN 12634による酸価は、工程 i i) の終結時に 0.7 ~ 2 mg KOH / g である。

【0069】

前縮合 i i) の本質的な特徴は、生成物流が並流で一段または数段の流下薄膜式蒸発器上に導かれる塔型反応器中での WO - A 03 / 042278 および WO - A 05 / 42615 中に詳説された運転形式にあり、この場合、反応蒸気、殊に水、THF、およびジカルボン酸エステルを使用した際にアルコールは、複数の位置で反応器上に分布されて排出される(運転形式 i i b)。この場合、少なくとも複数の位置で行なわれる、反応蒸気の連続的な導出を伴う、WO - A 03 / 042278 および WO - A 05 / 042615 中に記載された並流での運転形式は、明らかに引き合いに出される。この運転形式は、殊に次の利点を有する：

生成物流を搬送するためのポンプをできる限り省略することができ；生成物の流出は、重量測定による流れとして簡単に制御することができ；反応器は、弱い過圧、常圧または僅かな低圧で(上記参照)運転されることができ、

反応混合物からの現場で(in situ)の反応蒸気の連続的な導出は、平衡を既に極めて穏和な運転形式で反応生成物の側に移行する。更に、反応蒸気の急速な導出によって、副反応は、回避されるか、または少なくとも抑制される。

一般に、上記の運転形式で 30 ~ 80 cm³ / g の DIN 53728 による粘度数を有する脂肪族 / 芳香族プレポリエステルは、製造することができる。更に、プレポリエステルは、DIN EN 12634 による極めて低い酸価を有する。

【0070】

本質的に水からなり、ジカルボン酸エステルを使用した際にアルコールからなり、ジオール 1, 4 - ブタンジオールを使用した際に過剰のジオールと副生成物 THF からなる反応蒸気は、通常の方法により蒸留により後処理され、プロセス中に再び返送される。

【0071】

重縮合工程 i i i) において、前縮合されたポリエステルには、場合によっては触媒のために不活性剤が添加される。不活性剤としては、殊に燐化合物の有機ホスフィット、例えばホスホン酸(Phosphonige Saeure)または亜燐酸がこれに該当する。高反応性のチタン触媒を使用する場合には、不活性剤の使用は、特に適切である。不活性剤は、工程 i i i) 後のポリマー量に対して 0.001 ~ 0.1 質量%、特に 0.01 ~ 0.05 質量%の量で添加されてよい。特に、Ti / P 比は、1.3 ~ 1.5 : 1、殊に有利に 1.1 ~ 1.3 : 1 に調節される。

【0072】

重縮合工程 i i i) において、前縮合されたポリエステルには、場合によっては触媒のために色安定剤が添加される。色安定剤としては、殊に燐化合物がこれに該当する。例は、燐酸、亜燐酸、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、イルガホス PEPQ (IrgafosPEPQ) および次亜燐酸ナトリウムおよび亜燐酸ナトリウムである。この燐化合物は、混合物として使用されてもよい。色安定剤の使用は、一般に縮合速度の減速を生じる。特に好適な色安定剤は、トリフェニルホスフェートである。それというのも、縮合速度は、妨害されないからである。

【0073】

色安定剤は、工程 i i i) 後のポリマー量に対して 0.001 ~ 1.5 質量%、特に 0.01 ~ 1.0 質量%の量で添加されてよい。特に、Ti / P 比(モル / モル)は、1.0 : 0.3 ~ 1.0、殊に有利に 1.0 : 0.5 ~ 1.0 に調節される。

【0074】

10

20

30

40

50

重縮合工程 *i i i*) において、前縮合されたポリエステルには、場合によっては触媒のために活性剤が添加される。活性剤として、殊に燐化合物がこれに該当する。例は、燐酸水素ジナトリウム、次亜燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、燐酸カルシウム、次亜燐酸ナトリウム、亜燐酸ナトリウム、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、イルガホス 168 (Irgafos168) である。この燐化合物は、混合物として使用されてもよい。特に好適な活性剤は、燐酸水素ジナトリウムおよび亜燐酸ナトリウムである。

【0075】

活性剤は、工程 *i i i* 後のポリマー量に対して 0.001 ~ 1.5 質量%、特に 0.01 ~ 1.0 質量% の量で添加されてよい。特に、*T i / P* 比 (モル/モル) は、1.0 ~ 1.5 : 1、殊に有利に 1.1 ~ 1.3 : 1 に調節される。

10

【0076】

次の組み合わせられた使用は、特に重要である：色安定剤および活性剤、例えばトリフェニルホスフェート/燐酸水素ジナトリウム。

【0077】

重縮合は、いわゆるフィニッシャ (Finisher) 中で行なわれる。フィニッシャ (Finisher) としては、殊に米国特許第 5779986 号明細書および欧州特許第 719582 号明細書中に記載されているような反応器、例えば回転ディスク型反応器またはかご形反応器が適していることが証明された。殊に、後者のかご形反応器は、反応時間が増加するにつれてポリエステルの粘度が増加することを考慮に入れている。一般に、反応温度は、220 ~ 270、特に 230 ~ 250 に調節され、圧力は、0.2 ~ 5 ミリバール、特に 0.5 ~ 3 ミリバールに調節される。

20

【0078】

30 ~ 90 分、特に 40 ~ 80 分の滞留時間の場合、 $120 \sim 180 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の *D I N 53728* による粘度数および $0.5 \sim 1.2 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、特に $0.6 \sim 0.9 \text{ mg KOH} / \text{g}$ の *D I N EN 12634* による酸価を有する脂肪族/芳香族ポリエステルは、製造することができる。典型的な分子量 (*M n*) は、9000 ~ 60000 であり、分子量 (*M w*) は、50000 ~ 250000 である。*M V R* (溶融体積速度) は、一般に $1.0 \sim 15.0 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 、有利に $2.5 \sim 12.0 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 、特に有利に $3.5 \sim 10.0 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である。

30

【0079】

測定法：

酸価は、1998年10月の *D I N EN 12634* により測定された。溶剤混合物として、*D M S O* 1 体積部、プロパン - 2 - オール 8 体積部およびトルエン 7 体積部からなる混合物が使用された。試料は、50 に加熱され、塩化カリウム充填物を有する棒電極と結合された。基準溶液として、テトラメチルアンモニウム - ヒドロキシド基準溶液が使用された。

【0080】

粘度数の測定は、*D I N 53728* 第3部、1985年1月3日により行なわれた。溶剤として、次の混合物が使用された：質量比 50 / 50 のフェノール/ジクロロベンゼン。

40

【0081】

溶融体積速度 (*M V R*) の測定は、*I S O 1133* により行なわれた。試験条件は、190、2.16 kg であった。溶融時間は、4 分間であった。*M V R* は、前記条件下で次のように規定された長さおよび規定された直径の押出工具による溶融されたプラスチック成形部材の押出速度を生じる：ピストンの温度、負荷量および長さ。規定された時間で押出された体積は、押出プラストメーターのシリンダー中で測定される。

【実施例】

【0082】

50

実施例

1. ポリブチレンアジペート - コ - テレフタレートの連続的製造

生分解可能なポリエステル製造のために、テレフタル酸 19 kg/h、アジピン酸 19 kg/h、1,4-ブタンジオール 32 kg/h およびグリセリン 0.05 kg/h を 35 で物理的に混合し、引き続きこの混合物を連続的にエステル化釜中（例えば WO 03/042278 A1 の記載と同様に液体サイクロンとして設計された）に移行させる。更に、1,4-ブタンジオール 16 kg/h およびテトラブチルオルトチタネート 0.022 kg/h (TBOT) の添加下に、前記混合物を 240 の温度、2.0 時間の滞留時間および 0.85 パールの圧力でエステル化し、生じる生成物の水、ならびに過剰量のブタンジオールの一部分を留去した。こうして得られた低分子量のポリエステルは、14 cm³/g の粘度数を有していた。

10

【0083】

引き続き、この反応混合物を TBOT 0.012 kg/時間の添加下に 250 から 265 へ上昇する温度、2.5 時間の滞留時間および 250 ミリパールから 10 ミリパールへ減少する圧力で落下流式カスケード（例えば、WO 03/042278 A1 の記載と同様）上に導き、過剰量のブタンジオールの主要部を留去した。こうして得られたポリエステルは、56 cm³/g の粘度数 (VZ) を有していた。

【0084】

亜磷酸 0.01 kg/h の添加後に、反応混合物を重縮合反応器（例えば、欧州特許第 0719582 号明細書の記載と同様）中に移行させ、255 の温度および 1 ミリパールの圧力でさらに 70 分間重縮合させ、残留する過剰量のブタンジオールを留去した。こうして得られたポリエステルは、158 cm³/g の VZ および 0.70 mg KOH/g の酸価 (SZ) を有していた。MVR は、12.0 cm³/10 分であった (190、質量 2.16 kg)。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ウーヴェ ヴィット
ドイツ連邦共和国 ムターシュタット ガルテンシュトラッセ 33ツェー
- (72)発明者 山本 基儀
ドイツ連邦共和国 マンハイム タンホイザーリング 83 - 85

審査官 北澤 健一

- (56)参考文献 特開2008 - 045117 (JP, A)
特表2005 - 519141 (JP, A)
特開昭62 - 260823 (JP, A)
特表2006 - 507377 (JP, A)
特開平11 - 236442 (JP, A)
特開2009 - 155556 (JP, A)
特表2002 - 543227 (JP, A)
特開2000 - 309631 (JP, A)
特開2003 - 073466 (JP, A)
特開平08 - 073581 (JP, A)
特開2004 - 137455 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/00 - 63/91