

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5334419号
(P5334419)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00	ZBP
CO8K 3/10	(2006.01)	CO8K 3/10	
CO8K 5/49	(2006.01)	CO8K 5/49	
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	
CO8L 101/16	(2006.01)	CO8L 101/16	

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-555604 (P2007-555604)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月15日 (2006.2.15)
 (65) 公表番号 特表2008-530328 (P2008-530328A)
 (43) 公表日 平成20年8月7日 (2008.8.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/050966
 (87) 国際公開番号 W02006/087346
 (87) 国際公開日 平成18年8月24日 (2006.8.24)
 審査請求日 平成20年10月30日 (2008.10.30)
 (31) 優先権主張番号 102005007479.0
 (32) 優先日 平成17年2月17日 (2005.2.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重縮合物の配合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選択された重縮合物を、オリゴマー又はポリマーのエポキシド化合物としてスチレンとグリシジル(メタ)アクリレートとからなるコポリマーの存在下で配合する、生分解性ポリエステル混合物の製造方法において、この配合を、220 以下の温度で、かつ亜鉛化合物としてステアリン酸亜鉛、チタン化合物としてo-チタン酸テトラ-C₁~C₆-アルキル及びハロゲン化C₁~C₁₂-アルキルトリフェニルホスホニウムからなる群から選択された活性剤の存在下で実施することを特徴とし、かつ、

前記重縮合物が、ポリ- -ヒドロキシブチレート、ポリ- -ヒドロキシブチレート
 コアルカノエート及びポリエステルからなる群から選択された1種以上の生分解性ホモポリエステル又はコポリエステルであり、その際、このポリエステルが、以下の組成：

A)

a 1) 少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸又は少なくとも1種の脂環式ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物 30~99モル%

a 2) 少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物 1~70モル%及び

a 3) スルホネート基含有化合物 0~5モル%

からなり、その際、成分a 1)~a 3)のモル%は合計100%である酸成分、及び

B) 少なくとも1種のC₂~C₁₂-アルカンジオール又はC₅~C₁₀-シクロアルカンジオ

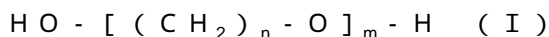
10

20

ール又はその混合物からなるジオール成分
及び、所望の場合は更に

C)

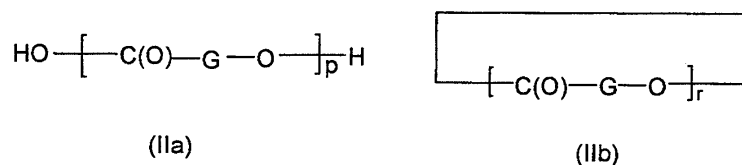
c 1) 式 I



[式中、nは、2、3又は4を表し、かつmは、2～250の整数を表す]の少なくとも1個のエーテル官能基を含有するジヒドロキシ化合物

c 2) 式 I I a 又は I I b

【化 1】



10

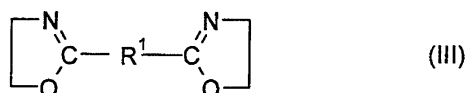
[式中、pは、1～1500の整数を表し、かつrは、1～4の整数を表し、かつGは、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_q-$ (但し、qは1～5の整数を表す)、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ 及び $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$ (但し、Rはメチル又はエチルを表す) からなる群から選択された基を表す]の少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸

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

c 4) 少なくとも1種のアミノ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ - アルカン

c 5) 一般式 I I I

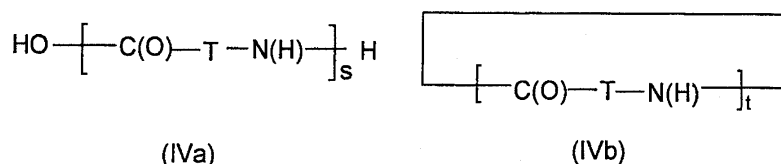
【化 2】



[式中、 R^1 は、単結合、 $(\text{CH}_2)_z$ - アルキレン基 (但し、 $z = 2, 3$ 又は 4) 又はフェニレン基を表す]の少なくとも1種の2, 2' - ビスオキサゾリン

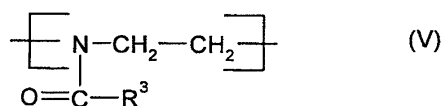
c 6) 天然アミノ酸、4～6個のC原子を有するジカルボン酸と4～10個のC原子を有するジアミンとの重縮合により得られるポリアミド、式 I V a 及び I V b

【化 3】



[式中、sは、1～1500の整数を表し、かつtは、1～4の整数を表し、Tは、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_u-$ (但し、uは1～12の整数を表す)、 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 及び $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$ (但し、 R^2 はメチル又はエチルを表す) からなる群から選択された基を表す]の化合物、及び繰り返し単位 V

【化 4】



[式中、 R^3 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ - シクロアルキル、非置換の又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル基で三箇所まで置換されているフェニル又はテトラヒドロフリルを表す]

50

〕を有するポリオキサゾリン

からなる群から選択された、少なくとも１種のアミノカルボン酸

又は c 1) ~ c 6) からの混合物

から選択された成分と、

D)

d 1) エステル形成可能である基を少なくとも３個有する、少なくとも１種の化合物

d 2) 少なくとも１種のイソシアネート

d 3) 少なくとも１種のジビニルエーテル

又は d 1) ~ d 3) からの混合物から選択された成分

とから選択された１種以上の成分を有する、前記方法。

10

【請求項 2】

活性剤を、重縮合物に対して 0 . 3 ~ 5 質量 % の濃度で使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

活性剤として臭化エチルトリフェニルホスホニウムを使用する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

20

本発明は、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選択されたホモポリマー又はコポリマー重縮合物を、エポキシド基を含有するスチレン及び／又は（メタ）アクリルモノマー又はエポキシド基を含有する天然油又は脂肪酸エステルの存在下で配合する改善された方法に関する。

【0002】

PET をエポキシド基含有スチレン及び／又は（メタ）アクリルモノマーの存在下で配合する方法は、例えば US 2004 / 0147678 から公知である。一般的な加工温度は、PET の場合、240 ~ 300 である。

【0003】

しかしながら、多くのポリマーはこれより低い温度で配合しなければならない。特にバイオポリマー、例えばポリヒドロキシアルカノエートは、200 より明らかに高い温度では分解する。他のバイオポリマーは、200 より高い温度では顕著に崩壊する。このメルトポリリュームレート（MVR）は増大する。この高粘度の溶融物は所定の用途、例えばブロー成形のために、もはや加工することができない。本発明の課題は、US 2004 / 0147678 から公知の方法の欠点を有さない方法を見出すことであった。

30

【0004】

驚くべきことに、前記課題は、この溶融物に亜鉛化合物、チタン化合物又はハロゲン化 C₁ ~ C₁₂ - アルキルトリフェニルホスホニウムを添加することにより解決される。エポキシド基を含有する相溶化剤は上述の化合物により活性化され、そして 220 未満の温度でも鎖分解を抑制することができる。

40

【0005】

原則的にこの方法は、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選択された重縮合物の配合に好適である。

【0006】

特に、本発明にかかる方法は、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート及び、脂肪族及び／又は芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからのポリエステルからなる群から選択された生分解性のホモポリエステル又はコポリエステルの製造に好適である。

【0007】

更に、脂肪族及び芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジヒドロキシ化合物をベースとする全

50

てのポリエステル、いわゆる部分芳香族ポリエステルが挙げられる。無論、複数種のかかるポリエステルの混合物も重縮合物として好適である。

【0008】

部分芳香族ポリエステルは、本発明によれば、ポリエステル誘導体、例えばポリエーテルエステル、ポリエステルアミド又はポリエーテルエステルアミドとも解されることが望ましい。この好適な部分芳香族ポリエステルには、直鎖状の鎖延長されていないポリエステルが含まれる(WO92/09654)。好ましくは、鎖延長された及び/又は分枝鎖状の部分芳香族ポリエステルである。これらの部分芳香族ポリエステルは、文献WO96/15173~15176、21689~21692、25446、25448又はWO98/12242から公知であり、これらは参照をもって明確に導入されたものとする。種々の部分芳香族ポリエステルの混合物も同様に挙げられる。特に、部分芳香族ポリエステルは、例えばEcoflex^(R)(BASF社製)及びEastar^(R)Bio(Novamont社製)のような製品と解することができる。

【0009】

殊に好ましい部分芳香族ポリエステルには、主な成分として

A)

a1) 少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸又は少なくとも1種の脂環式ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物30~99モル%

a2) 少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物1~70モル%及び

a3) スルホネート基含有化合物0~5モル%

からの酸成分、

B) 少なくとも1種のC₂~C₁₂アルカンジオール及び少なくとも1種のC₅~C₁₀シクロアルカンジオール又はその混合物から選択されたジオール成分

及び所望の場合は更に

C)

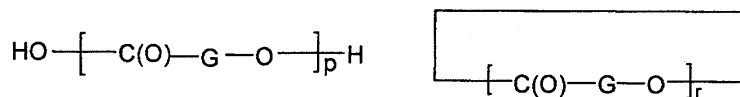
c1) 式I

HO-[(CH₂)_n-O]_m-H (I)

[式中、nは、2、3又は4を表し、かつmは、2~250の整数を表す] の少なくとも1個のエーテル官能基を含有するジヒドロキシ化合物

c2) 式IIa又はIIb

【化1】



(IIa)

(IIb)

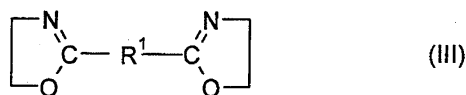
[式中、pは、1~1500の整数を表し、かつrは、1~4の整数を表し、かつGは、フェニレン、-(CH₂)_q- (但し、qは1~5の整数を表す)、-C(R)H- 及び -C(R)HCH₂- (但し、Rはメチル又はエチルを表す) からなる群から選択された基を表す] の少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸

c3) 少なくとも1種のアミノ-C₂~C₁₂-アルカノール又は少なくとも1種のアミノC₅~C₁₀-シクロアルカノール又はその混合物

c4) 少なくとも1種のジアミノ-C₁~C₈-アルカン

c5) 一般式II I

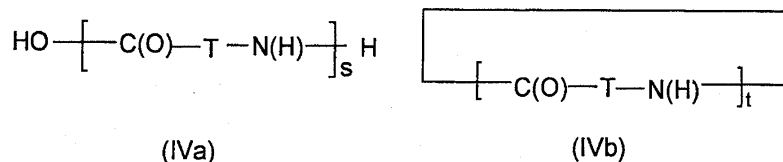
【化 2】



[式中、 R^1 は、単結合、 $(\text{CH}_2)_z$ -アルキレン基（但し、 $z = 2, 3$ 又は 4 ）又はフェニレン基を表す]の少なくとも1種の2, 2'-ビスオキサゾリン

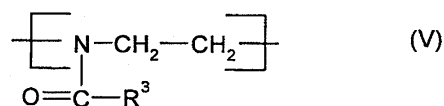
c 6) 天然アミノ酸、4～6個のC原子を有するジカルボン酸と4～10個のC原子を有するジアミンとの重縮合により得られるポリアミド、式IVa及びIVb

【化 3】



[式中、 s は、1～1500の整数を表し、かつ t は、1～4の整数を表し、 T は、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_u-$ （但し、 u は1～12の整数を表す）、 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 及び $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2-$ （但し、 R^2 はメチル又はエチルを表す）からなる群から選択されている基を表す]の化合物、及び繰り返し単位V

【化 4】



[式中、 R^3 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ -シクロアルキル、非置換の又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基で三箇所まで置換されたフェニル又はテトラヒドロフリルを表す]を有するポリオキサゾリン

からなる群から選択された、少なくとも1種のアミノカルボン酸

又はc 1)～c 6)からの混合物

から選択された成分と、

D)

d 1) エステル形成が可能である基を少なくとも3個有する、少なくとも1種の化合物

d 2) 少なくとも1種のイソシアネート

d 3) 少なくとも1種のジビニルエーテル

又はd 1)～d 3)からの混合物

から選択された成分とから選択された1種以上の成分

を含有するポリエステルが含まれる。

【0010】

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。

【0011】

脂肪酸及び相応の誘導体a 1としては、一般的に、2～10個の炭素原子、好ましくは4～6個の炭素原子を有するものが挙げられる。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、一般的に、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、原則的に、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を使用してもよい。

【0012】

10

20

30

40

50

挙げられてもよい例は：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、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、イタコン酸、マレイン酸及び2, 5 - ノルボルナンジカルボン酸である。

【0013】

脂肪族又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、これは特にジ - $C_1 \sim C_6$ - 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 - ペンチル又はジ - n - ヘキシルエステルである。同様にジカルボン酸無水物を使用することもできる。

10

【0014】

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

【0015】

特に好ましくは、アジピン酸、セバシン酸又はこれらのそれぞれのエステル形成性誘導体又はこれらの混合物を使用する。特に好ましくは、アジピン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、例えばこれらのアルキルエステル又はこれらの混合物を使用する。

【0016】

芳香族ジカルボン酸 a 2 としては、一般には8 ~ 12個の炭素原子、好ましくは8個の炭素原子を有するものが挙げられる。例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフトエ酸及び1, 5 - ナフトエ酸並びにこれらのエステル形成誘導体を選択される。これに関して、特にジ - $C_1 \sim C_6$ - 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 - ペンチル又はジ - 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。

20

【0017】

しかしながら原則として、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又はそのエステル形成性誘導体 a 2 は、単独でか又は2種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、テレフタル酸又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を使用する。

30

【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又はそのエステル形成性誘導体のアルカリ金属塩又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又はこれらの混合物、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 a 2 及び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 及び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 及び0.2 ~ 0.5モル%の a 3 を含有する。

40

【0021】

一般に、ジオール B は、2 ~ 12個の炭素原子、好ましくは4 ~ 6個の炭素原子を有する分枝鎖状又は直鎖状のアルカンジオールであるか、あるいは、5 ~ 10個の炭素原子を有するシクロアルカンジオールを選択する。

【0022】

好適な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

50

、 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、 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 - ヘキサジオール、特にエチレングリコール、 1, 3 - プロパンジオール、 1, 4 - ブタンジオール及び 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 - シクロヘキサジオール、 1, 2 - シクロヘキサジメタノール、 1, 3 - シクロヘキサジメタノール、 1, 4 - シクロヘキサジメタノール又は 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。種々のアルカンジオールの混合物を使用してもよい。

10

【 0 0 2 3 】

酸 - 又は OH - 末端基の過剰量が好ましい場合にはこれに応じて、成分 A 又は成分 B を過剰量で使用することができる。好ましい実施態様によれば、使用された成分 A と B とのモル比は 0 . 4 : 1 ~ 1 . 5 : 1、好ましくは 0 . 6 : 1 ~ 1 . 1 : 1 の範囲であってよい。

【 0 0 2 4 】

本発明にかかるポリエステル混合物をベースとするポリエステルは、成分 A 及び B の他に、他の成分を含有してよい。

【 0 0 2 5 】

ジヒドロキシ化合物 c 1 としては、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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及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及びポリエチレングリコールを使用することができ、その際、更にこれらの混合物又は異なる変数 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により最初にエチレンオキシドの重合、次いでポリプロピレン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ベースとするポリマーを使用し、その際、その単位は主としてエチレンオキシドから形成されている。ポリエチレングリコールの分子量（ M_n ）は、一般には 2 5 0 ~ 8 0 0 0、好ましくは 6 0 0 ~ 3 0 0 0 g / モルの範囲で選択される。

20

30

【 0 0 2 6 】

好ましい実施態様の 1 つによれば、例えば B 及び c 1 のモル量に対して 1 5 ~ 9 8、好ましくは 6 0 ~ 9 9 . 5 モル%のジオール B 及び 0 . 2 ~ 8 5、好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 モル%のジヒドロキシ化合物 c 1 を、部分芳香族ポリエステルの製造のために使用することができる。

【 0 0 2 7 】

好ましい実施態様において、ヒドロキシカルボン酸 c 2) として：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並びにそのオリゴマー及び 3 - ポリヒドロキシアリカン酸、例えば 3 - ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシバレリアン酸、ポリラクチド（例えば E c o P L A ^(R) 2 0 0 0 D（C a r g i l l 社）として入手可能）並びに 3 - ポリヒドロキシ酪酸とポリヒドロキシバレリアン酸との混合物（これは B i o p o l ^(R) の名称で Z e n e c a から入手可能）又は 3 - ポリヒドロキシ酪酸とポリヒドロキシアリカン酸、例えばポリヒドロキシヘキサン酸又はポリヒドロキシオクタン酸とその他のコポリマーが使用され、特に好ましくは、部分芳香族ポリエステルの製造のためにこれらの低分子環式誘導体を使用する。

40

【 0 0 2 8 】

ヒドロキシカルボン酸は、A 及び B の量に対して、例えば 0 . 0 1 ~ 5 0、好ましくは 0 . 1 ~ 4 0 質量%の量で使用することができる。

50

【 0 0 2 9 】

アミノ - $C_2 \sim C_{12}$ - アルカノール又はアミノ - $C_5 \sim C_{10}$ - シクロアルカノール (成分 c 3) として、特に 4 - アミノメチルシクロヘキサメタノールが含まれ、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並びにアミノ - $C_5 \sim C_6$ - シクロアルカノール、例えばアミノシクロペンタノール及びアミノシクロヘキサノール又はこれらの混合物を使用する。

【 0 0 3 0 】

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 - ジアミノペンタン及び 1, 6 - ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン、「HMD」) を使用する。

10

【 0 0 3 1 】

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%、好ましくは 0.5 ~ 50 モル% の c 3 及び B のモル量に対して 0 ~ 50、好ましくは 0 ~ 35 モル% の c 4 を、部分芳香族ポリエステル製造に使用する。

【 0 0 3 2 】

一般式 I I I の 2, 2' - ビスオキサゾリン c 5 は、一般には Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), S. 287-288 からの方法によって得ることができる。特に好ましいビスオキサゾリンは、式中、 R^1 が単結合、 $(CH_2)_z$ - アルキレン基 (式中、 $z = 2, 3$ 又は 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 - ジイル又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)プロパン又は 1, 4 - ビス(2 - オキサゾリニル)ブタン、特に 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)ベンゼン又は 1, 3 - ビス(2 - オキサゾリニル)ベンゼンを挙げるができる。

20

【 0 0 3 3 】

部分芳香族ポリエステルを製造するために、例えばそれぞれ成分 B、c 3、c 4 及び c 5 のモル量の合計に対して、70 ~ 98 モル% の B、30 モル% までの c 3 及び 0.5 ~ 30 モル% の c 4 及び 0.5 ~ 30 モル% の c 5 を使用することができる。他の好ましい実施態様によれば、A 及び B の全質量に対して 0.1 ~ 5、好ましくは 0.2 ~ 4 質量% の c 5 を使用することができる。

30

【 0 0 3 4 】

成分 c 6 としては、天然のアミノカルボン酸を使用することができる。これに関しては、バリン、ロイシン、イソロイシン、トレオニン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、プロリン、セリン、チロシン、アスパラギン又はグルタミンが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

一般式 I V a 及び I V b の好ましいアミノカルボン酸は、その式中、s が 1 ~ 1000 の整数であり、かつ t が 1 ~ 4、好ましくは 1 又は 2 の整数を示し、かつ T がフェニレン及び $-(CH_2)_u-$ (式中、u は 1、5 又は 12 を意味する) の群から選択されたものである。

40

【 0 0 3 6 】

更に c 6 は、一般式 V のポリオキサゾリンであってもよい。しかしながら、更に c 6 は、異なるアミノカルボン酸及び/又はポリオキサゾリンの混合物であってもよい。

【 0 0 3 7 】

好ましい実施態様によれば、c 6 は成分 A 及び B の全質量に対して 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。

【 0 0 3 8 】

50

場合により部分芳香族ポリエステルを製造するために使用することができる他の成分は、少なくとも3個のエステル形成可能な基を含有する化合物d 1が挙げられる。

【0039】

化合物d 1は、好ましくは3個～10個のエステル結合形成可能な官能基を有する。特に好ましい化合物d 1は、分子中に3個～6個までのこれらの種の官能基を有し、特に3個～6個のヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を有する。これらは例えば、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；グリセリン；トリメシン酸；トリメリット酸、トリメリット酸無水物；ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、及びヒドロキシイソフタル酸が挙げられる。

【0040】

化合物d 1は、一般には成分Aに対して0.01～15、好ましくは0.05～10、特に好ましくは0.1～4モル%の量で使用する。

【0041】

成分d 2として、1種以上の種々のイソシアネートの混合物を使用することができる。芳香族又は脂肪族ジイソシアネートを使用することができる。更に高官能性イソシアネートを使用することができる。

【0042】

芳香族ジイソシアネートd 2は、本発明の範囲内においては、とりわけ、トルイレン-2,4-ジイソシアネート、トルイレン-2,6-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート又はキシレン-ジイソシアネートと解される。

【0043】

特に、2,2'-、2,4'-並びに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを成分d 2として使用することが好ましい。一般には、後者のジイソシアネートを混合物として使用する。

【0044】

3核のイソシアネートd 2としては、更にトリ(4-イソシアノフェニル)メタンが挙げられる。多核の芳香族ジイソシアネートは、例えば1又は2核のジイソシアネートの製造の際に生じる。

【0045】

成分d 2は、成分d 2の全質量に対して副次的量、例えば5質量%までの量で、例えばイソシアネート基をキャップするためのウレチオン(urethane)基をも含有している。

【0046】

脂肪族ジイソシアネートd 2は、本発明の範囲内では、特に2～20個の炭素原子、好ましくは3～12個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキレンジイソシアネート又はシクロアルキレンジイソシアネート、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート又はメチレン-ビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)と解される。特に好ましい脂肪族ジイソシアネートd 2は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートである。

【0047】

好ましいイソシアヌレートに関して、脂肪族イソシアヌレートが挙げられてもよく、この場合、これらは2～20個の炭素原子、好ましくは3～12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアネート又はシクロアルキレンジイソシアネート、例えばイソホロンジイ

10

20

30

40

50

ソシアネート又はメチレン - ビス (4 - イソシアナトシクロヘキサン) から誘導される。この場合、アルキレンジイソシアネートは、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。特に好ましくは、 n - ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするイソシアヌレートであり、例えば n - ヘキサメチレンジイソシアネートの環式トリマー、ペンタマー又は高分子オリゴマーである。

【 0 0 4 8 】

一般に、成分 d_2 は、 A 及び B の全モル量に対して $0.01 \sim 5$ 、好ましくは $0.05 \sim 4$ モル%、特に好ましくは $0.1 \sim 4$ モル%の量で使用する。

【 0 0 4 9 】

ジビニルエーテル d_3 としては、一般には常用及び市販の全てのジビニルエーテルを使用することができる。好ましくは 1, 4 - ブタンジオール - ジビニルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオール - ジビニルエーテル又は 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール - ジビニルエーテル又はこれらの混合物を使用する。

10

【 0 0 5 0 】

好ましくは、ジビニルエーテルを A 及び B の全質量に対して $0.01 \sim 5$ 、好ましくは $0.2 \sim 4$ 質量%の量で使用する。

【 0 0 5 1 】

典型的な好ましい部分芳香族ポリエステルは、以下の成分をベースとするものである。

A 、 B 、 d_1

A 、 B 、 d_2

20

A 、 B 、 d_1 、 d_2

A 、 B 、 d_3

A 、 B 、 c_1

A 、 B 、 c_1 、 d_3

A 、 B 、 c_3 、 c_4

A 、 B 、 c_3 、 c_4 、 c_5

A 、 B 、 d_1 、 c_3 、 c_5

A 、 B 、 c_3 、 d_3

A 、 B 、 c_3 、 d_1

A 、 B 、 c_1 、 c_3 、 d_3

30

A 、 B 、 c_2

【 0 0 5 2 】

これらの中では、 A 、 B 、 d_1 、又は A 、 B 、 d_2 、又は A 、 B 、 d_1 、 d_2 をベースとする部分芳香族ポリエステルが特に好ましい。他の好ましい実施態様によれば、部分芳香族ポリエステルは、 A 、 B 、 c_3 、 c_4 、 c_5 、又は A 、 B 、 d_1 、 c_3 、 c_5 をベースとする。

【 0 0 5 3 】

挙げられた部分芳香族ポリエステル及び本発明にかかるポリエステル混合物は、原則として生分解性である。

【 0 0 5 4 】

40

したがって本発明の範囲内において、材料又は材料混合物に関する「生分解性」の用語は、これらの材料又は材料混合物が、少なくとも 1 個 DIN V 54900 - 2 (Vornorm, Stand September 1998) 中に定義された 3 つの方法のうち少なくとも 1 つの方法で、少なくとも 60% の生分解度の % を示す場合に該当するものとする。

【 0 0 5 5 】

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、酸化的及び / 又は電磁線、例えば UV 光線的作用に行われ、かつ大抵は大部分が微生物、例えば細菌、酵母、カビ類及び藻類の作用を受ける。この生分解性は、例えばポリエステルとコンポストを混合し、そして所定時間にわたって放置することによって定量することができる。例えば、DIN

50

EN 13432又はDIN V 54900 - 2 方法3により、CO₂不含の空気を、コンポストイングの間に熟成したコンポストに通し、かつこれを規定の温度プログラムにかける。その際、生分解性を、試料の正味のCO₂放出量（試料を有さないコンポストによるCO₂ - 放出量を差引くことによる）と試料の最大CO₂ - 放出量（試料の炭素含有率から算出）との比を介して、生分解度を%で規定する。生分解性ポリエステル（混合物）は、一般には既にコンポストイングの数日後において、顕著な分解現象、例えば菌類の生長、割れ及び孔の形成が生じる

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

【0056】

部分芳香族ポリエステルの製造は自体公知であるか、あるいは公知の方法によって実施することができる。

【0057】

好ましい部分芳香族ポリエステルは、1000～100000、好ましくは9000～75000、特に好ましくは10000～50000g/molの範囲内の分子量（M_n）及び60～170、好ましくは80～150の融点を特徴とする。

【0058】

挙げられた部分芳香族ポリエステルは、ヒドロキシ - 及び/又はカルボキシ末端基をそれぞれ任意の比で有していてもよい。これらの部分芳香族ポリエステルは末端基変性されていてもよい。したがって、例えばOH末端基をフタル酸、フタル酸無水物、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸又はピロメリット酸無水物との反応によって酸変性することができる。

【0059】

好ましくは、重縮合物としては更に以下の、ポリラクチド、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからのポリエステルからなる群から選択された、生分解性ポリエステル混合物、ホモポリエステル又はコポリエステルが好適である。

【0060】

好ましい重縮合物は、更にポリラクチド（PLA）及びポリヒドロキシアルカノエート、この場合特にポリヒドロキシブチレート（PHB）及びポリヒドロキシブチレートコバリレート（Polyhydroxybutyrate covaleriat）（PHBV）である。特に、Nature Works^(R)（Fa. Cargill Dow社製のポリラクチド）、Biocycle^(R)（Fa. PHB Ind.社製のポリヒドロキシブチレート）；Enmat^(R)（Fa. Tianan社製のポリヒドロキシブチレートコバリレート）のような製品が含まれる。

【0061】

好ましい相溶化剤は、例えばエポキシド基含有スチレン及び/又は（メタ）アクリルモノマーである。一般に、この化合物はその分子内に2個以上のエポキシド基を有する。特に、オリゴマー又はポリマーのエポキシド化合物、特に、ジ - 又はポリカルボン酸のジ - 又はポリグリシドエステル（Polyglycidester）又はジ - 又はポリオール（ジ - 又はポリグリシドエーテル（Polyglycidether）、又はスチレン及びグリシジル（メタ）アクリレートからのコポリマー、例えばFa. Johnson Polymer社により商標Joncryl^(R)ADR4367又はJoncryl^(R)ADR4368のもとで販売されているもの；又は、ビスフェノールAのグリシジルエーテル、例えばFa. Resolution Performance Products社によりEpokote^(R)828として販売されているものが好適である。

【0062】

更に好ましい相溶化剤は、少なくとも1つの炭素 - 炭素 - 二重結合又は三重結合及び少なくとも1個のエポキシド基を分子内に含有する化合物である。グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートが特に好適である。

10

20

30

40

50

【0063】

エポキシド基を含有する（エポキシド化された）天然油又は脂肪酸エステルからなる相溶化剤も好ましい。天然油は、例えばオリーブ油、亜麻仁油、大豆油、パーム油、落花生油、ヤシ油、海藻油、肝油又はこれらの化合物の混合物と解する。特に好ましくは、エポキシド化された大豆油（例えば、Hobum社（ハンブルク）のMerginat^(R)ESBO又はCognis社（デュッセルドルフ）のEdenol^(R)B316）又はエポキシド化された亜麻仁油（例えば、Hobum社（ハンブルク）のMerginat^(R)ELO）である。

【0064】

好ましくは、本発明にかかる方法は、例えばEcoflex^(R)を成分iとして含有し、かつ例えばBiocycle^(R)、NatureWorks^(R)、Biopol^(R)又はEnmat^(R)を成分iiとして含有する生分解性ポリエステル混合物の製造に好適である。慣用的に、この混合物は、5～90質量%、好ましくは10～70質量%、特に好ましくは15～60質量%、特に20～50質量%の成分i、及び10～95質量%、好ましくは30～90質量%、特に好ましくは40～85質量%、殊に好ましくは50～80質量%の成分iiを含有し、その際、これらの質量%はそれぞれ成分i～iiの全質量に対するものであり、かつ合計100質量%となる。

10

【0065】

シートの製造のためには、バブル安定性が非常に重要である。成分iが連続相を形成し、かつ成分iiがこの相中に別個の領域内に埋め込まれた混合物が、良好なバブル安定性を有することを目下のところ見出した。成分iが連続相を形成するために、この混合物は一般的に、成分i及びii（重縮合物）の全質量に対してそれぞれ45質量%より多くの、好ましくは50質量%より多くの成分iを有する。

20

【0066】

本発明にかかる方法は更に、慣用的に、0.1～5質量%、好ましくは0.1～2質量%、特に好ましくは0.3～1質量%の相溶化剤の存在下で実施し、その際、これらの質量%はそれぞれ重縮合物の全質量に対するものである。

【0067】

活性剤は、本発明にかかる方法の意味においては、亜鉛化合物、チタン化合物又はハロゲン化C₁～C₂-アルキルトリフェニルホスホニウムである。特に、活性剤としては、ステアリン酸亜鉛、o-チタン酸テトラ-C₁～C₆-アルキル、例えばo-チタン酸テトラブチル又は臭化エチルトリフェニルホスホニウムが挙げられる。

30

【0068】

これらの活性剤は、重縮合物に対して0.1～10質量%、好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～1質量%の濃度で使用する。

【0069】

本発明にかかる溶融配合においては、当業者に公知であるが本発明の本質ではない内容物質、例えばプラスチック技術において慣用の添加剤、例えば安定剤、中和剤、滑剤及び離型剤、粘着防止剤、着色剤又は充填剤を添加してよい。安定剤としては、例えば酸化防止剤、例えば立体障害アミンが挙げられる。従って、更なる重縮合物の酸化による分解を抑制することができる。

40

【0070】

本発明にかかる、個々の成分からの生分解性ポリエステル混合物の製造は、公知の方法により実施する（EP792309及びUS5883199）。

【0071】

例えば、全ての成分i、ii及び相溶化剤を1つの工程段階において、当業者に公知の混合装置、例えばニーダ又は押出機内で、高められた温度、例えば120～220で混合し、そして反応をもたらすことができる。

【0072】

本発明にかかる方法を用いれば、問題なく（バブル安定性により）破壊耐性シートに加

50

工することができる生分解性ポリマー混合物が得られる。

【0073】

実施例

応用技術的測定：

部分芳香族ポリエステルの分子量 M_n を、以下のとおりに測定した：

15 mg の部分芳香族ポリエステルを、10 ml のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 中に溶解させた。この溶液それぞれ 125 μ l を、ガスパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により分析した。この測定を室温で実施した。溶出のために、HFIP + 0.05 質量% のトリフルオロ酢酸カリウム塩を使用した。溶出速度は、0.5 ml / 分であった。この場合、以下のカラム組合せ物を使用した (全てのカラムは Fa. Showa Denko Ltd. (日本) 社製である)：Shodex^(R) HFIP - 800 P (直径 8 mm、長さ 5 cm)、Shodex^(R) HFIP - 803 (直径 8 mm、長さ 30 cm)、Shodex^(R) HFIP - 803 (直径 8 mm、長さ 5 cm)。部分芳香族ポリエステルを、RI 検出器 (屈折率差測定 (Differential-Refraktometrie)) により検出した。この較正は、 $M_n = 505$ ないし $M_n = 2740000$ の分子量を有する狭い分布のポリメチルメタクリレート標準物を用いて実施した。この間隔の外に存在する溶出範囲は、外挿法により決定した。

10

【0074】

この部分芳香族ポリエステルの熔融温度を、Fa. Seiko 社製の装置 Exstet DSC 6200 R を用いた DSC 測定により測定した：

20

それぞれの試料の 10 ~ 15 mg を窒素雰囲気下で 20 / 分の加熱速度で -70 から 200 に加熱した。この試料の融点は、この場合に観察された溶融ピークのピーク温度であった。対照として、それぞれ空の試料用つばを使用した。

【0075】

この成分 i、ii 及び相溶化剤の混合物並びに比較用に製造された混合物の均質性を、これらの混合物を 190 でそれぞれ 30 μ m の厚さのシートにプレスすることにより測定した。このシート中で分散されずに存在する成分 ii の分画が視覚的に評価された。

【0076】

使用物質：

成分 i：

30

i - 1：ポリエステル i - 1 の製造のために、87.3 kg のジメチルテレフタレート、80.3 kg のアジピン酸、117 kg の 1,4 - ブタンジオール及び 0.2 kg のグリセリンと一緒に 0.028 kg のオルトチタン酸テトラブチル (TBOt) と混合し、その際、アルコール成分と酸成分とのモル比は 1.30 であった。この反応混合物を 180 の温度に加熱し、そしてこの温度で 6 時間にわたって反応させた。次いで、この温度を 240 に高め、そして過剰のジヒドロキシ化合物を真空下で 3 時間の時間にわたって留去した。次いで、240 で 0.9 kg のヘキサメチレンジイソシアネートを 1 時間以内にゆっくりと計量供給した。

【0077】

こうして得られたポリエステル i - 1 は、119 の融点及び 23000 g / モルの分子量 (M_n) を有していた。

40

【0078】

成分 ii：

ii - 1：PHB / V (3 %) (Enmat^(R))

相溶化剤：

Fa. Johnson Polymer 社製の Joncryl^(R) ADR 4368

【0079】

ESBO：エポキシ化大豆油 (例えば、Hobum 社 (ハンブルク) 製の Merginat^(R) ESBO 又は Cognis 社 (デュッセルドルフ) 製の Edenol^(R) B316。

50

【 0 0 8 0 】

例 1 ~ 4)

60質量%のEcoflex^(R)と40質量%のPHB/V(3%)Enmat^(R)とのブレンド(混合物)を調査した。

【 0 0 8 1 】

試験の実施：

このポリマー(Ecoflex-Enmat-ブレンド)を分析秤上でガラス容器中に秤量した。次いでこれに相溶化剤(安定試験の場合、付加的に安定剤)を中央に添加し、次いで活性剤を添加した。比較例においては、活性剤を用いない配合又は安定剤のみを用いる配合を行った。

【 0 0 8 2 】

液体として存在する触媒を最初にこの充填過程の前に短く滴加した。この混合物を、自社の円筒形装入用付属物の漏斗中に装入し、そしてこの円筒体中のダイにより押出機中に入れた。この融解物を3分にわたって回路中を循環させ、次いで押出機から排出した。

【 0 0 8 3 】

温度：170~171、回転数：80rpm、滞留時間：3分、質量：17g(ポリマー/相溶化剤、ポリマー/相溶化剤/活性剤、ポリマー/安定剤、ポリマー/相溶化剤/活性剤/安定剤からの混合物)、MVR測定：170/2.16kg。

【 0 0 8 4 】

【表1】

例	重縮合物 [質量%]	相溶化剤 [質量%]	活性剤 [質量%]	安定剤 [質量%]	流量 MVR [cm ³ /10分] 170°C/2.16kg
比較例 1	99 (Ecoflex F/ Enmat- ブレンド)	1 (Joncryl [®] ADR 4368)	-- ステアリン酸亜鉛	--	51.4
例 2	98.5	1	0.5 ステアリン酸亜鉛	--	20.1
例 3	97.5	1	0.5 ステアリン酸亜鉛	1 Irganox 1010	20.0
例 4	98.5	1	0.5 ローチタン酸 テトラブチル	--	29.2
例 5	98.5	1	0.5 臭化エチル トリフェニル ホスホニウム	--	18.0
例 6	94.5	5 (Merginat [®])	0.5 ステアリン酸亜鉛		39.3
例 7	98.5	1 (Epikote [®] 828)	0.5 ステアリン酸亜鉛	--	31.0

【 0 0 8 5 】

相溶化剤の他に活性剤をも含有するこれらの例2~7は、相溶化剤を含有するが活性剤を含有しない比較例1と比べて顕著に小さい流量(MVR)を示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (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 ディートリヒ シェルツァー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ドクトル - ゼメルヴァイス - シュトラーセ 3 8
- (72)発明者 アンドレアス アイパー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン フォン シュトゥルムフェーダーシュトラーセ
3 0 アー
- (72)発明者 カルステン ヴァイス
シンガポール国 シンガポール ホランド グローヴ ビュー 1 0 2
- (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 8 3 - 8 5
- (72)発明者 ガブリエル スクーピン
ドイツ連邦共和国 シュパイアー シュヴェアトシュトラーセ 4 6
- (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 ガルテンシュトラーセ 3 3 ツェー

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 9 0 0 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 2 3 5 5 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 9 5 6 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 1 7 7 6 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 1 0 1 6 4 2 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 0 1 0 6 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 7 6 7 1 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 9 3 0 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6