

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 1437
(22) Přihlášeno: 27.06.1995
(30) Právo přednosti:
15.11.1994 DE 1994/4440858
(40) Zveřejněno: 12.11.1997
(Věstník č. 11/1997)
(47) Uděleno: 05.06.2003
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.08.2003
(Věstník č. 8/2003)
(86) PCT číslo: PCT/EP95/02491
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 96/015173

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 63/20
C 08 G 63/60
C 08 G 18/42

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Warzelhan Volker Dr., Weisenheim, DE;
Schornick Gunnar Dr., Neuleiningen, DE;
Bruchmann Bernd Dr., Ludwigshafen, DE;
Seeliger Ursula Dr., Ludwigshafen, DE;
Yamamoto Motonori, Mannheim, DE;
Bauer Peter, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16000;

výrobu biologicky odbouratelných směsí, obsahujících polymery podle vynálezu a škroby a pro výrobu biologicky odbouratelných pěn.

(54) Název vynálezu:

Biologicky odbouratelný polymer a biologicky odbouratelná termoplasticky tvářecí hmota a jejich použití

(57) Anotace:

Biologicky odbouratelný polyester P1, připravitelný reakcí směsí, sestávající z (a1) směsí sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a (a2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C₂ až C₆-alkaldiolů a C₃ až C₁₀-cykloalkandiolů. Molární poměr (a1) k (a2) přitom leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1, přičemž polymer P1 vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru P1 při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C s tím, že se pro výrobu polyesteru P1 použije 0,01 až 5 % mol., vztaženo na molární množství použité složky (a1), sloučeniny D s nejméně třemi skupinami schopnými esterové vazby. Biologicky odbouratelné polymery se používají zejména pro výrobu kompostovatelných tvarových těles, pro výrobu lepidel, pro

Biologicky odbouratelný polymer a biologicky odbouratelná termoplasticky tvářecí hmota a jejich použití

5 Oblast techniky

Předložený vynález se týká biologicky odbouratelného polymeru P1, připravitelný reakcí směsi, sestávající z

10 (a1) směsi sestávající ze

45 až 80 mol. % kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí,

20 až 55 mol. % kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a

15 0 až 5 mol. % sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a

20 (a2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C₂ až C₆-alkaldiolů a C₅ až C₁₀-cykloalkandiolů,

přičemž molární poměr (a1) k (a2) leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polymer P1 vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol., viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/ fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 25 0,5 % hmotn. polyesteru P1 při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C a s další podmínkou, že se pro výrobu polyesteru P1 použije 0,01 až 5 % mol., vztaženo na molární množství použité složky (a1), sloučeniny D s nejméně třemi skupinami schopnými esterové vazby.

30 Dále se vynález týká polymerů a biologicky odbouratelné termoplastické tvarovací hmoty podle závislých nároků a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

35 Polymery, které jsou biologicky odbouratelné, tj. rozkládají se pod vlivem životního prostředí během měřitelného a prokazatelného časového období, jsou již nějaký čas známy. Odbourání přitom obvykle probíhá hydrolyticky a/nebo oxidačně, z převážné části však působením mikroorganismů jako jsou bakterie, kvasinky, houby a řasy. Y. Tokiwa a T. Suzuki (Nature, díl 40 270, str. 76–78, 1977) popisují enzymatické odbourávání alifatických polyesterů, například také polyesteru na bázi kyseliny jantarové a alifatického diolu.

V EP-A 565 235 jsou popsány alifatické kopolymery obsahující (N–C(O)O–)skupiny („urethanové jednotky“). Kopolymery podle EP-A 565 235 se získají reakcí prepolyesteru 45 – připravitelného reakcí v podstatě kyseliny jantarové a alifatického diolu s diizokyanátem, výhodně hexamethyldiizokyanátem. Reakce s diizokyanátem, výhodně hexamethyldiizokyanátem. Reakce s diizokyanátem je podle EP-A 565 235 potřebná, protože polykondenzací samotnou je možno získat jen polymery s takovými molekulovými vlastnostmi. Rozhodující nevýhodou je použití kyseliny jantarové nebo jejích esterových derivátů pro výrobu kopolyesteru, 50 protože kyselina jantarová popř. její deriváty jsou drahé a na trhu nejsou dostupné v dostačujícím množství. Mimoto se při použití kyseliny jantarové jako jediné kyselé složky vzniklé polyesteru odbourávají extrémně dlouho.

55 Z WO 92/13019 jsou známy kopolyestery na bázi převážně aromatických dikarboxylových kyselin a alifatických diolů, přičemž nejméně 85 % mol polyesterdiolových zbytků je tvořeno

zbytkem kyseliny tereftalové. Modifikací jako je zabudování 2,5 % mol kovové soli kyseliny 5-sulfoizoftalové nebo etherdiolových segmentů s krátkým řetězcem jako je diethylenglykol se zvýší hydrofilnost kopolyesteru a sníží se krystalinita. Tím je podle WO 92/13019 umožněno biologické odbourání kopolyesteru. Nevýhodou těchto kopolyesterů však je, že biologické odbourávání mikroorganismy nebylo prokázáno, protože bylo zkoumáno pouze chování proti hydrolýze ve vroucí vodě nebo v některých případech také s vodou 60 °C teplou.

Podle údajů Y. Tokiawa-y a T. Suzuki-ho (Nature, díl 270, 1977, str. 76–78 nebo J. of Appl. Polymer Science, díl 26, str. 441–448, 1981) je možno odvodit, že polyestery které jsou ve velkém rozsahu vystavěny z jednotek aromatických dikarboxylových kyselin a alifatických diolů, jako PET (polyethyltereftalát) a PBT (polybutyltereftalát), nejsou enzymaticky odbouratelné. Toto platí také pro kopolyestery, bloky, vystavěné z jednotek aromatických dikarboxylových kyselin a alifatických diolů.

Witt a spol. (vysvětlení k posteru na International Workshop des Roayal Institute of Technology, Stockholm, Švédsko, 21. až 23. 04. 94) popisují biologicky odbouratelný kopolyester na bázi 1,3-propandiolu, esteru kyseliny tereftalové a kyseliny adipové nebo sebakové. Nevýhodou těchto kopolyesterů je, že z nich vyrobená tvarovaná tělesa, zejména fólie, vykazují nevyhovující vlastnosti.

Úlohou předloženého vynálezu proto bylo připravit biologicky, tj. mikroorganismy odbouratelné polymery, které nevykazují tyto nevýhody. Zejména by měly polymery podle vynálezu být vystavěny ze známých a cenově dostupných monomerních stavebních kamenů a být ve vodě nerozpustné. Dále by mělo být možné specifickými modifikacemi jako je prodloužení řetězce, vestavba hydrofilních skupin a rozvětveně působících skupin, získat produkty přizpůsobené požadavkům použití podle vynálezu. Přitom by nemělo biologické odbourávání mikroorganismy být dosahováno na úkor mechanických vlastností, aby počet oblastí použití nebyl omezen.

Podstata vynálezu

Proto byly nalezeny již definované polymery a termoplastické tvarovací hmoty.

Dále byly nalezeny způsoby jejich výroby, jejich použití k výrobě biologicky odbouratelných tvarovaných těles, pěn, směsí se škroby a lepidel, připravitelných z polymerů a tvářecích hmot podle vynálezu.

Polyestery P1 podle vynálezu jsou charakterizovány tím, že mají molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000, výhodně 6000 až 45 000, zvláště výhodně 8000 až 35 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350, výhodně 50 až 300 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu(fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru P1 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 170, výhodně 60 až 160 °C.

Polyester P1 se získá podle vynálezu tak, že se uvede do reakce směs sestávající z

(a1) směsi sestávající ze

45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu, zejména di- C_1 až C_6 -alkylesteru jako je dimethyl-, diethyl-, dipropyl-, dibutyl-, dipentyl- a dihexyladipát nebo jejich směsí,

20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu jako dimethyl-, diethyl-, dipropyl-, dibutyl-, dipentyl- a dihexyltereftalát nebo jejich směsí, výhodně kyseliny tereftalové a dimethyltereftalátu nebo jejich směsí a

0 až 5 výhodně 0 až 3, zvláště výhodně 0,1 až 2 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu,

přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a

5

(a2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C₂ až C₆-alkandiolů a C₅ až C₁₀-cykloalkandiolů,

přičemž se molární poměr (a1) k (a2) volí v oblasti 0,4:1 až 1,5:1, výhodně 0,6:1 až 1,1:1.

10

Jako sloučenina obsahující sulfonátovou skupinu se obvykle používá sůl alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a sulfonovou skupinu obsahující kyseliny dikarboxylové nebo jejího esterotvorného derivátu, výhodně sůl alkalického kovu a kyseliny 5-sulfoizoftalové nebo jejich směsi, zvláště výhodně sodná sůl.

15

Jako dihydroxysloučeniny (a2) podle vynálezu se používají sloučeniny, vybrané ze skupiny, zahrnující C₂ až C₅-alkandiolů a C₅ až C₁₀-cykloalkandiolů jako je ethylenglykol, 1,2-, 1,3-propandiol, 1,2-, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol a 1,4-butandiol, cyklopentandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,2-cyklohexandimethanol, 1,4-cyklohexandimethanol a jejich směsi.

20

Dále se podle vynálezu používá 0,01 až 5, výhodně 0,05 až 4 % mol. vztaženo na složku (a1) alespoň jedné sloučeniny D s nejméně třemi esterové tvorby schopnými skupinami.

25

Sloučeniny D obsahují výhodně tři až deset funkčních skupin, které jsou schopny vytvoření esterových vazeb. Zvláště výhodně mají sloučeniny D tři až šest funkčních skupin tohoto typu v molekule, zvláště tři až šest hydroxylových skupin a/nebo karboxylových skupin. Jako příklady je možno uvést:

30

kyselinu vinnou, kyselinu citrónovou, kyselinu jablečnou;

trimethylolpropan, trimethylolethan;

pentaerythrit;

polyethertrioly;

glycerin;

kyselinu trimesinovou;

35

kyselinu trimellitovou, -anhydrid;

kyselinu pyromellitovou, -dianhydrid a

kyselinu hydroxyizoftalovou.

40

Při použití sloučenin D, které mají teplotu varu pod 200 °C, může být při výrobě polyesteru P1 oddestilována před reakcí část z polykondenzační směsi. Je přitom výhodné tyto sloučeniny přidávat v dalším z bližších stupňů způsobu jako je stupeň esterifikace popř. reesterifikace, aby se zabránilo obtížím a aby se dosáhlo jejich co možná nejvíce pravidelného rozdělení v polykondenzátu.

45

V případě sloučenin D vroucích nad 200 °C mohou tyto být také použity v některém z pozdějších stupňů výroby.

Přídavkem sloučeniny D může být například měněna požadovaným způsobem viskozita taveniny, zvýšena rázová pevnost a snížena krystalinita polymerů podle vynálezu.

50

Výroby biologicky odbouratelných polyesterů P1 je v zásadě známá (Sorensen a Campbell, „Preparative Methods of Polymer Chemistry“, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, str. 111 až 127; Encyl. of Polym. Science and Eng., sv. 12, 2 vyd., John Wiley & Sons, 1988, str. 1 až 75; Konstoff-Handbuch, sv. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, str. 15 až 23

(Herstellung von Polyestern); WO 92/13019; EP-A 568593; EP-A 565235; EP-A 28687) odkud je možno získat bližší údaje.

5 Například je možno reakci dimethylesterů složky a1 se složkou a2 („reesterifikaci“) provádět při teplotách v rozsahu 160 až 230 °C v tavenině při atmosférickém tlaku výhodně pod atmosférou inertního plynu.

Výhodně se při výrobě biologicky odbouratelného polyesteru P1 používá molární přebytek složky a2, vztaženo na složku a1, například až 2 1/2násobný, výhodně až 1,67 násobný.

10 Obvykle se výroba biologicky odbouratelných polyesterů P1 provádí za přídavku vhodných, o sobě známých katalyzátorů jako jsou kovové sloučeniny na bázi následujících prvků jako Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li a Ca, výhodně organickokovových sloučenin na bázi těchto kovů jako solí organických kyselin, alkoxidů, acetylacetonátů a podobně, zvláště výhodně na bázi zinku, cínu a titanu.

Při použití dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů jako složky (a1) mohou být tyto esterifikovány složkou (a2), současně nebo po reesterifikaci. Ve výhodném způsobu provedení se použije způsob popsaný v DE-A 2 326 026 pro výrobu modifikovaných polyalkylentereftalátů.

20 Po reakci složek (a1) a (a2) se obvykle za sníženého tlaku nebo v proudu inertního plynu, například z dusíku, při dalším zahřívání na teplotu v rozsahu 180 až 260 °C provádí polykondenzace až na požadovanou molekulovou hmotnost. Aby se potlačily nežádoucí odbourávací a/nebo vedlejší reakce mohou se v těchto způsobových stupních popřípadě také přidávat stabilizátory. Takové stabilizátory jsou například sloučeniny fosforu popsané v EP-A 13 461, US 4 328 049 nebo v práci B. Fortunata a spol., Polymersv. 35, č. 18, str. 4006 až 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd. Tyto mohou částečně působit také jako dezaktivátory výše popsaných katalyzátorů. Jako příklady lze uvést: organofosfity, fosfonové a fosforité kyseliny. Jako sloučeniny, které působí jen jako stabilizátory je například možno
25 uvést: trialkylfosfity, trifenyfosfit, trialkylfosfáty, trifenyfosfát a tokoferol (vitamin E; například jako Uvinul®2003AO (BASF).

Při použití biologicky odbouratelných kopolymerů podle vynálezu, například v oblasti obalů např. pro potraviny, je obvykle žádoucí volit obsah použitého katalyzátoru tak nízký jak je to
35 možné, stejně tak jako nepoužívat žádné toxické sloučeniny. Na rozdíl od jiných těžkých kovů jako je olovo, zinek, antimon, kadmium, chrom atd. jsou sloučeniny titanu a zinku obvykle netoxické („Sax Toxic Substance Data Book“, Shizuo Fujiyama, Maruzan K. K., 360 str. (citováno v EP-A 565 235) viz také Rompp Chemie Lexikon sv. 6, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. vydání, 1992, str. 4626 až 4633 a 5135 až 5143). Jako příklady lze uvést:

40 dibutyloxydiacetacetoxytitan, tetrabutylorthotitanát a octan zinečnatý.

Hmotnostní poměr katalyzátoru k biologicky odbouratelnému polyesteru P1 leží obvykle v oblasti 0,01:100 až 3:100, výhodně 0,05:100 až 2100, přičemž při vysoce reaktivních
45 sloučeninách titanu mohou být také použita menší množství jako 0,0001:100.

Katalyzátor může být použit na začátku reakce, bezprostředně krátce před oddělením přebytečného diolu nebo popřípadě také rozdělený na několik částí během výroby biologicky odbouratelného polyesteru P1. Popřípadě mohou být také použity různé katalyzátory nebo také
50 jejich směsi.

Biologicky odbouratelné polyestery P2 jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 5000 až 8000, výhodně 6000 až 4500, zvláště výhodně 10 000 až 40 000 g/mol, viskozitním číslem v oblasti 30 až 450, výhodně 50 až 400 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/-

fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru P2 při teplotě 25 °C) a teplotou varu v oblasti 50 až 235, výhodně 60 až 235 °C.

5 Biologicky odbouratelný polyester P2 se získá podle vynálezu tak, že se uvede do reakce směs sestávající z

(b1) směsi sestávající z

10 25 až 80 % mol., zvláště výhodně 30 až 70 % mol. kyseliny adipové nebo jejího estertvorného derivátu nebo jejich směsí,

20 až 75 % mol., zvláště výhodně 30 až 70 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího estertvorného derivátu nebo jejich směsí a

15 0 až 5, výhodně 0 až 3, zvláště výhodně 0,1 až 2 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátové skupiny,

přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a

20 (b2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C₂ až C₆-alkaldiolů a C₅ až C₁₀-cykloalkandiolů,

přičemž molární poměr (b1) k (b2) se volí v oblasti 0,4:1 až 1,5:1, výhodně 0,6:1 až 1,1:1,

25 (b3) 0,01 až 100, výhodně 0,1 až 80 % hmotn. vztaženo na složku (b1) hydroxykarboxylové kyseliny B1 a

(b4) 0 až 5, výhodně 0 až 4, zvláště výhodně 0,01 až 3,5 % mol. vztaženo na složku (b1) sloučeniny D,

30 přičemž je hydroxykarboxylová kyselina B1 definovaná vzorci Ia nebo Ib



35 Ia Ib

kde p znamená celé číslo od 1 do 1500, výhodně 1 až 1000 a r znamená 1,2,3 nebo 4, výhodně 1 a 2 a G představuje zbytek, volený ze skupiny, zahrnující fenylen, $-(\text{CH}_2)_n-$, kde n znamená celé číslo 1,2,3,4 nebo 5, výhodně 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ a $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, kde R znamená methyl nebo ethyl.

40 Výroba biologicky odbouratelných polyesterů P2 se provádí výhodně analogicky výrobě polyesteru P1, přičemž přidavek hydroxykarboxylové kyseliny B1 může být proveden jak na začátku reakce, tak také po stupni reesterifikace popř. esterifikace.

45 Ve výhodné formě provedení se jako hydroxykarboxylová kyselina B1 použije: kyselina glykolová, D-, L-, D,L-kyselina mléčná, 6-hydroxyhexanová kyselina, jejich cyklické deriváty jako glykolid (1,4-dioxan-2,5-dion), D-, L-dilaktid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), kyselina p-hydroxybenzoová jakož i jejich oligomery a polymery jako kyselina 3-polyhydroxymáselná, kyselina polyhydroxyvalerová, polylaktid (například získatelný jako EcoPLA®
50 (fa. Cargill) jakož i směs kyseliny 3-polyhydroxymáselné a kyseliny polyhydroxyvalerové (posledně uvedená je získatelná od fy Zeneca pod jménem Biopol®), zvláště výhodně pro výrobu polyesteru P2 jejich nízkomolekulární a cyklické deriváty.

55 Podle vynálezu biologicky odbouratelné polyestery Q1 jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 5000 až 100 000, výhodně 8000 až 80 000 g/mol, viskozitním číslem 30

až 450, výhodně 50 až 400 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru Q1 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235, výhodně 60 až 235 °C.

5 Polyester Q1 je podle vynálezu připravitelný reakcí směsi, sestávající z

(c1) polyesteru P1 a /nebo polyesteru PWD,

10 (c2) 0,01 až 50, výhodně 0,1 až 40 % hmotn. hydroxykarboxylové kyseliny B1, vztaženo na (c1),
a

15 (c3) 0 až 5, výhodně 0 až 4 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby P1 a/nebo PWD, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100.

20 Biologicky odbouratelný polyester PWD je obecně připravitelný reakcí vpředu definovaných složek (a1) a (a2), přičemž se molární poměr (a1) k (a2) volí v oblasti 0,4:1 až 1,5:1, výhodně 0,6:1 až 1,25:1, s podmínkou, že polyester PWD vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000, výhodně 6000 až 35 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350, výhodně 50 až 300 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru PWD při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C, výhodně 60 až 160 °C.

25 Reakce polyesteru P1 a/nebo PWD s hydroxykarboxylovými kyselinami B1, popřípadě za přítomnosti sloučeniny D se provádí výhodně v tavenině při teplotách v oblasti od 120 do 260 °C pod atmosférou inertního plynu, popřípadě také za sníženého tlaku. Může se provádět jak diskontinuálně, tak také kontinuálně, například v míchaném reaktoru nebo (reakčních-) extrudérech.

30 Reakce může být popřípadě urychlena přidavkem o sobě známých reesterifikačních katalyzátorů (popsány výše při výrobě polyesteru P1).

35 Jedna z výhodných forem provedení se týká polyesteru Q1 s blokovými strukturami vytvořenými ze složek P1 a B1: při použití cyklických derivátů B1 (sloučenina Ib) mohou při reesterifikaci s biologicky odbouratelným polyesterem P1 takzvanou „polymerací otevírající kruh“, vyřešenou koncovými skupinami P1, získán o sobě známým způsobem polyester Q1 s blokovými strukturami (k „polymeraci, otevírající kruh“ viz Encycl. of Polym. Science and Eng. sv. 12, 2. vyd. John Wiley & Sons, 1988, str. 36 až 41). Reakce se může popřípadě provádět za přidavku běžných katalyzátorů jako jsou katalyzátory popsané výše pro reesterifikaci, zvláště je výhodný cín-oktanoát (viz také Encycl. of Polym. Science and Eng. sv. 12, 2. vyd. John Wiley & Sons, 1988, str. 36 až 41).

45 Při použití složek B1 s vyššími molekulovými hmotnostmi například s p větším než 10 (deset), mohou být reakcí s polyesterem P1 v míchaných kotlích nebo extrudérech, získány požadované blokové struktury volbou reakčních podmínek jako je teplota, doba prodlení, přidavek reesterifikačních katalyzátorů jak je uvedeno výše. Je známo z J. of Appl. Polym. Sci., sv. 32, str. 6191 až 6207, John Wiley & Sons, 1986 jakož i z Makromol. Chemie, sv. 136, str. 311 až 50 313, 1970, že při reakci polyesterů v tavenině ze směsi mohou být získány reesterifikační reakcí nejprve blokové kopolymery a pak statistické kopolymery.

55 Biologicky odbouratelné polyester Q2 podle vynálezu jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 6000 až 60 000, výhodně 8000 až 50 000, zvláště výhodně 10 000 až 40000 g/mol, viskozitním číslem v oblasti 30 až 350, výhodně 50 až 300 g/ml (měřeno

v dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru Q2 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 170, výhodně 60 až 160 °C.

Polyester Q2 je podle vynálezu připravitelný reakcí směsi sestávající z

(d1) 95 až 99,9, výhodně 96 až 99,8, zvláště výhodně 97 až 99,65 % hmotn. polyesteru P1 a/nebo vpředu definovaného polyesteru PWD,

(d2) 0,1 až 5, výhodně 0,2 až 4, zvláště výhodně 0,35 až 3 % hmotn. diizokyanátu C1 a

(d3) 0 až 5, výhodně 0 až 4 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby P1 a/nebo PW, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100.

Jako diizokyanát C1 se mohou podle dosavadních zjištění použít všechny běžné a komerčně dostupné diizokyanáty. Výhodně se používá diizokyanát, který je volen ze skupiny zahrnující tolulylen-2,4-diizokyanát, tolulylen-2,6-diizokyanát, 4,4 - 2,4-difenylnmethandiizokyanát, naftilylen-1,5-diizokyanát, xylylendiizokyanát a methylen-bis(4-izokyanátocyklohexan), zvláště výhodně hexamethylendiizokyanát.

V zásadě se mohou také použít trifunkční izokyanát-sloučeniny, které mohou obsahovat izokyanurátové a/nebo biuretové skupiny s funkcí ne menší než tři nebo diizokyanát-sloučeniny C1 částečně nahrazené tri- nebo polyizokyanáty.

Reakce polyesteru P1 a/nebo PWD s diizokyanátem C1 se provádí výhodně v tavenině, přičemž je třeba dbát na to, aby docházelo k co možná nejmenším vedlejším reakcím, které by mohly vést k zesílení nebo tvorbě gelu. Ve zvláště výhodné formě provedení se reakce obvykle provádí při teplotách v oblasti 130 až 240, výhodně 140 až 220 °C, přičemž se přídavek diizokyanátu výhodně provádí ve více dávkách nebo kontinuálně.

Popřípadě se může reakce polyesteru P1 a/nebo PWD s diizokyanátem C1 také provádět za přítomnosti běžných rozpouštědel jako je toluen, methylethylketon nebo dimethylformamid („DMF“) nebo jejich směsí, přičemž se reakční teplota obvykle volí v rozsahu 80 až 200, výhodně 90 až 150 °C.

Reakce s diizokyanátem C1 se může provádět diskontinuálně nebo kontinuálně, například v míchaných kotlích, reakčních extrudérech nebo přes mísicí hlavu.

Je možno při reakci polyesteru P1 a/nebo PWD s diizokyanáty C1 použít také běžné katalyzátory, které jsou známy ze stavu techniky (například katalyzátory popsané v EP-A 534 295) nebo katalyzátory použitelné při výrobě polyesterů P1 a Q1 a v případě, že se při výrobě polyesteru Q2 postupuje tak, že se polyester P1 a/nebo PWD neizoluje, může být dále použit.

Jako příklady je možno uvést: terc.aminy jako triethylamin, dimethylcyklohexylamin, N-methyl-morfolin, N,N'-dimethylpiperazin, diazabicyklo-[2.2.2]oktan a podobně jakož i zejména organické kovové sloučeniny jako sloučeniny titanu, sloučeniny železa, sloučeniny zinku, např. dibutoxydiacetoacetytan, tetrabutylorthotitanát, diacetát zinku, jeho dioktoát, dilaurát nebo zinečnaté dialkylsole alifatických karboxylových sloučenin jako dibutylcindiaceát, dibutylcindilaurát nebo podobně, přičemž je opět třeba dbát na to, aby nebyly použity pokud možno žádné toxické sloučeniny.

I když teoretické optimum pro reakci P1 a/nebo PWD s diizokyanáty C1 leží při molárním poměru izokyanátové funkce k P1-(popř. PWD)-koncové skupině (výhodně jsou polyestery P1

a/nebo PWD s převažujícími hydroxy-koncovými skupinami) 1:1, může být reakce bez technických problémů také provedena při molárních poměrech 1:3 až 1,5:1. Při molárních poměrech $> 1:1$ může být popřípadě během reakce nebo také po reakci proveden přídavek činidlo, prodlužujícího řetězce, zvoleného ze složek (a2), výhodně C_2 až C_6 -diolu.

5

Podle vynálezu biologicky odbouratelné polymery T1 jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000, výhodně 11 000 až 80 000, zvláště výhodně 11 000 až 50 000 g/mol, viskozitním číslem v oblasti 30 až 450, výhodně 50 až 400 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru T1 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235 °C, výhodně 60 až 235 °C.

10

Biologicky odbouratelné polymery T1 se získají podle vynálezu tak, že se uvede do reakce polyester Q1 podle nároku 3 s

15

(e1) 0,1 až 5, výhodně 0,2 až 4, zvláště výhodně 0,3 až 2,5 % hmotn., vztaženo na polyester Q1, diizokyanátu C1, jakož i

20

(e2) 0 až 5, výhodně 0 až 4 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby polyesteru Q1 přes polyester P1 a/nebo PWD, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100,

25

Tímto způsobem se obvykle dosáhne prodloužení řetězce, přičemž získané polymerové řetězce vykazují blokovou strukturu.

Reakce se obvykle provádí analogicky jako při výrobě polyesteru Q2.

30

Biologicky odbouratelné polymery T2 podle vynálezu jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000, výhodně 11 000 až 80 000, zvláště výhodně 11 000 až 50 000 g/mol, viskozitním číslem v oblasti 30 až 450, výhodně 50 až 400 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru Q2 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235, výhodně 60 až 235 °C.

35

Biologicky odbouratelné polymery T2 podle vynálezu jsou připravitelné reakcí shora uvedeného polyesteru Q2 s

40

(f1) 0,01 až 50, výhodně 0,1 až 40 % hmotn. hydroxykarboxylové kyseliny B1, vztaženo na polyester Q2, jakož i

45

(f2) 0 až 5, výhodně 0 až 4 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby polyesteru Q2 přes polyester P1 a/nebo PWD sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100,

přičemž se výhodně postupuje analogicky jako u reakce polyesteru P1 s hydroxykarboxylovou kyselinou B1 na polyester Q1.

50

Podle vynálezu biologicky odbouratelné polymery T3 jsou charakterizovány molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000, výhodně 11 000 až 80 000, viskozitním číslem v oblasti 30 až 450, výhodně 50 až 400 g/ml (měřeno v o-dichlormethanu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru T3 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235 °C, výhodně 60 až 235 °C.

55

Biologicky odbouratelné polymery T3 se získají podle vynálezu tak, že se uvede do reakce (g1) polyester P2 nebo (g2) směs, sestávající v podstatě z polyesteru P1 a 0,01 až 50, výhodně 0,1 až 40 % hmotn. vztaženo na polyester P1, hydroxykarboxylové kyseliny B1, nebo (g3) směs, sestávající v podstatě z polyesterů P1, které vykazují vzájemně rozdílné složení, s

0,1 až 5, výhodně 0,2 až 4, zvláště výhodně 0,3 až 2,5 % hmotn., vztaženo na množství použitého polyesteru, diizokyanátu C1, jakož i

s 0 až 5, výhodně 0 až 4 % mol., vztaženo na přítomná molární množství složky (a1), která byla použita pro výrobu použitého polyesteru (g1) až (g3), sloučeniny D, přičemž se reakce výhodně provádí analogicky výrobě polyesteru Q2 z polyesterů P1 a/nebo PWD a diizokyanátů C1.

Ve výhodné formě provedení se použije polyester P2, jehož opakující se jednotky jsou v molekule statisticky rozděleny.

Mohou se však také použít polyester P2, jejichž polymerové řetězce vykazují blokové struktury. Takové polyester P2 jsou obecně přístupné odpovídající volbou, zejména molekulové hmotnosti hydroxykarboxylové kyseliny B1. Podle dosavadních zjištění tak probíhá obecně při použití vysokomolekulárních hydroxykarboxylových kyselin B1, zejména s p větším než 10, neúplná esterifikace, například také za přítomnosti výše popsaných deaktivátorů (viz J. of Appl. Polym. Sc. sv. 32, str. 6191 až 6207, John Wiley & Sons, 1986, a Makrom. Chemie, sv. 136, str. 311 až 313, 1970). Popřípadě se může také reakce provádět v roztoku s rozpouštědly uvedenými při výrobě polymerů T1 z polyesterů Q1 a diizokyanátů C1.

Biologicky odbouratelné termoplastické tvářecí hmoty T4 podle vynálezu jsou připravitelné o sobě známým způsobem mísením, výhodně za přídavku běžných aditiv jako jsou stabilizátory, čínidla napomáhající zpracování, plniva atd. (viz J. of Appl. Polym. Sc., sv. 32, str. 6191 až 207, John Wiley & Sons, 1986, WO 92/0441, EP 515203, Kunststoff-Handbuch, díl 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, str. 24 až 28).

(h1) 99,5 až 0,5 % hmotn. vpředu definovaného polyesteru P1 nebo shora uvedeného polyesteru Q2 nebo již uvedeného polyesteru PWD s

(h2) 0,5 až 99,5 % hmotn. kyseliny hydroxykarboxylové B1.

V jedné z výhodných forem provedení se nechají reagovat vysokomolekulární hydroxykarboxylové kyseliny B1 jako polykaprolakton nebo polylaktid nebo polyglykolid nebo polyhydroxyalkanoát jako 3-polyhydroxymáselná kyselina s molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 150 000, výhodně 10 000 až 100 000 g/mol, nebo směs kyseliny 3-polyhydroxymáselné a kyseliny polyhydroxyvalerové.

Z WO 92/0441 a EP-A 515 203 je známo, že vysokomolekulární polylaktid bez přídavku změkčovadel je pro většinu použití příliš křehký. V jedné z výhodných forem provedení se může vyrobit směs skládající se z 0,5 až 20, výhodně 0,5 až 10 % hmotn. shora uvedených polyesteru P1 nebo polyesteru Q2 nebo polyesteru PWD a 99,5 až 80, výhodně 99,5 až 90 % hmotn. polylaktidu, která vykazuje výrazné zlepšení mechanických vlastností, například zvýšení pevnosti v rázové pevnosti proti čistému polylaktidu.

Další výhodná forma provedení zahrnuje směs získatelnou smísením 99,5 až 40, výhodně 99,5 až 60 % hmotn. již uváděných polyesteru P1 nebo polyesteru Q2 nebo polyesteru PWD a 0,5 až 60, výhodně 0,5 až 40 % hmotn. vysokomolekulární hydroxykarboxylové kyseliny B1, zvláště výhodně polylaktidu, polyglykolidu, kyseliny 3-polyhydroxymáselné a polykaprolaktonu. Takové směsi mohou být plně biologicky odbourávány a vykazují podle dosavadních zjištění velmi dobré mechanické vlastnosti.

Pódlé dosavadních zjištění se získají termoplastické tvářecí hmoty T4 podle vynálezu výhodně tak, že se udržují krátké doby mísení, například při provedení mísení v extrudéru. Volbou parametrů mísení, zejména doby mísení, a popřípadě použitím deaktivátorů, jsou také dostupné tvářecí hmoty, které převážně vykazují směsné struktury, tj. že může být řízen předstupěň mísení tak, aby alespoň částečně mohla také probíhat esterifikační reakce.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se může nahradit 0 až 50, výhodně 0 až 30 % mol. kyseliny adipové nebo jejich esterotvorných derivátů nebo jejich směsí alespoň jednou jinou alifatickou C₄ až C₁₀ – nebo cykloalifatickou C₅ až C₁₀ –dikarboxylovou kyselinou nebo dimerní mastnou kyselinou jako je kyselina jantarová, kyselina glutarová, kyselina pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová nebo kyselina sebaková nebo esterový derivát jako jejich di-C₁ až C₆-alkylester nebo jejich anhydridy jako anhydrid kyseliny jantarové nebo jejich směsí, výhodně kyselina jantarová, kyselina sebaková, dimer-mastná kyselina a jejich di-C₁ až C₆-alkylester jako dimethyl-, diethyl-, di-n-propyl-, diizobutyl-, di-n-pentyl-, dineopentyl-, di-n-hexyl-ester, zejména dimethylesterkyseliny jantarové.

Zvláště výhodná forma provedení se týká použití jako složky (a1) směsi popsané v EP-A 7445 z kyseliny jantarové, kyseliny adipové a kyseliny glutarové jakož i jejich C₁-C₆-alkylesteru, zejména dimethylesteru a diizobutylesteru.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se může nahradit 0 až 50, výhodně 0 až 40 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu, nebo jejich směsí, alespoň jednou další aromatickou dikarboxylovou kyselinou jako je kyselina izoftalová, kyselina ftalová nebo kyselina 2,6-naftalendikarboxylová, výhodně kyselina izoftalová nebo esterový derivát jako di-C₁ až C₆-alkylester, zejména dimethylester, nebo jejich směsí.

Obecně je možno uvést, že se rozdílné polymery podle vynálezu mohou zpracovávat jak je obvyklé, kdy se polymery izolují nebo, zejména, když se polyester P1, P2, Q1 a Q2 dále nechává reagovat a tehdy se polymery neizolují, ale hned zpracovávají dále.

Polymery podle vynálezu mohou být na povrstvovaný podklad nanášeny válcováním, natíráním, stříkáním nebo litím. Výhodné povrstvované podklady jsou ty, které jsou kompostovatelné nebo práchnivějící jako tvarovaná tělesa z papíru, celulózy nebo škrobu.

Polymery podle vynálezu mohou mimoto být použity pro výrobu tvarovaných těles, která jsou kompostovatelná. Jako tvarovaná tělesa je možno například uvést: jednorázově použitelné předměty jako nádoby, přístroje, odpadové sáčky, fólie pro zemědělství k urychlení sklizně, obalové fólie a nádoby pro pěstování květin,

Dále se mohou polymery podle vynálezu o sobě známým způsobem zvláknovat na vlákna. Vlákna se mohou je-li to žádoucí běžnými metodami dloužit, dloužením skanovat, dloužením snovat, dloužením šlichtovat a dloužením texturovat. Dloužení tak zvané hladké příze se přitom může provádět v jednom a tom samém pracovním kroku (fully drawn yarn nebo fully oriented yarn) nebo v odděleném pracovním kroku. Snování dloužením šlichtování dloužením a texturování dloužením se obecně provádí v pracovním kroku oddělením od spřádání. Vlákna se mohou o sobě známým způsobem dále zpracovat na nitě. Z nití jsou dostupné ploché útvary tkaním, proplétáním nebo pletením.

Výše popsaná tvarovaná tělesa, povrstvovací prostředek a vlákna atd. mohou popřípadě také obsahovat plniva, která mohou být zpracována během polymeračního předstupně jakýmkoliv způsobem nebo být posléze, například v tavenině zapracovány do polymerů podle vynálezu.

Vztaženo na polymery podle vynálezu se může přidat 0 až 80 % hmotn. plniv. Vhodná plniva jsou například saze, škroby, ligninový prášek, celulózová vlákna, přírodní vlákna jako sisal a konopí, oxidy železa, tónovací minerály, rudy, uhličitán vápenatý, síran vápenatý, síran barnatý

a oxid titaničitý. Plniva mohou také zčásti obsahovat stabilizátory jako tokoferol (vitamin E), organické sloučeniny fosforu, mono-, di- a polyfenoly, hydrochinon, diarylaminy, thioether, UV-stabilizátory, nukleární činidla jako talek jakož i kluzná činidla a činidla napomáhající oddělení od formy na bázi uhlovodíků, mastných alkoholů, vyšších karboxylových kyselin, kovových solí vyšších karboxylových kyselin jako je stearát vápenatý a zinečnatý a montánních vosků. Takové stabilizátory atd. jsou popsány v Kunststoff-Handbuch, díl 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, str. 24 až 28.

Polymery podle vynálezu mohou mimoto podle požadavku být zabarveny přídavkem organických nebo anorganických barviv. Barviva mohou v širším smyslu sloužit jako plniva.

Zvláštní oblast použití polymerů podle vynálezu se týká použití jako kompostovatelné fólie nebo kompostovatelného potahu plen. Potah plen účinně brání průniku kapaliny, která se absorbuje ve vnitřku pleny z výplně a superabsorbérů, výhodně bioodbouratelných superabsorbérů, například na bázi zesítené kyseliny polyakrylové nebo zesíteného polyakrylamidu. Jako vnitřní obklad pleny se může použít vláknitý vlis z celulózového materiálu. Vnější obklad popsaných plen je biologicky odbouratelný a proto kompostovatelný. Rozpadá se při kompostování, takže celá plena zpráchniví, zatímco například vnějším obkladem z polyethylenu opatřené pleny nemohou být kompostovány bez předchozího rozmělnění nebo nákladného oddělení polyethylenové fólie.

Další výhodné použití polymerů a tvářecích hmot podle vynálezu se týká výroby lepidel o sobě známým způsobem (viz např. Encycl. of Polym. Sc. and Eng. sv. 1, „Adhesive Compositions“, str. 547 až 577). Analogicky poznatkům EP-A 21042 se mohou polymery a tvářecí hmoty podle vynálezu také zpracovat s lepivými termoplastickými pryskyřicemi, výhodně přirozenými pryskyřicemi, metodami tam popsanými. Analogicky poznatkům DE-A 4 234 305 se mohou polymery a tvářecí hmoty podle vynálezu také dále zpracovávat na lepidlové systémy prosté rozpouštědel jako jsou hot-melt fólie.

Další výhodná oblast použití se týká výroby plně odbouratelných směsí se škrobovými směsmi (výhodně s termoplastickými škroby jak jsou popsány ve WO 90/05161) analogicky způsobu popsanému v DE-A 4 237 535. Polymery podle vynálezu mohou být smíseny přitom jako granulát nebo jako tavenina polymeru se škrobovými směsmi, přičemž přimísení tavenina polymeru je výhodné, protože je možno zde ušetřit jeden krok způsobu (granulaci) (přímé zpracování). Polymery a termoplastické tvářecí hmoty podle vynálezu se mohou podle dosavadních poznatků výhodně použít jako syntetické směsné složky na základě jejich hydrofobního charakteru, jejich mechanických vlastností, jejich plně bioodbouratelnosti, jejich dobré snášenlivosti s termoplastickými škroby a ne naposledy díky jejich vhodné surovinové bázi.

Další oblasti použití se týkají například použití polymerů podle předloženého vynálezu v zemědělském mulčování, obalovém materiálu pro sadbu a hnojiva, substrátu v lepicích fóliích, dětských kalhotkách, taškách, prostěradlech, lahvích kartonech, sáčkích na prach, etiketách, povlacích na polštáře, ochranném oblečení, hygienických výrobcích, kapesnících, hračkách a utěrkách.

Další použití polymerů a tvářecích hmot podle předloženého vynálezu se týká výroby pěn, přičemž se postupuje obecně podle o sobě známých metod (viz EP-A 372846; Handbook of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, München, 1991, str. 375 až 408). Obvykle se přitom polymery popř. tvářecí hmoty podle vynálezu roztaví, popřípadě po přídavku až 5 % hmotn. sloučeniny D, výhodně dianhydridu kyseliny pyromellitové a anhydridu kyseliny trimellitové, potom se smísí se hnacím prostředkem a takto získaná směs se vytlačuje extruzí za sníženého tlaku přičemž dochází ke tvorbě pěny.

Přednost polymerů podle vynálezu proti známým bioodbouratelným polymerům spočívá v příznivé surovinové bázi s dobře dostupnými výchozími látkami jako je kyselina adipová,

kyselina tereftalová a běžné dioly, v zajímavých mechanických vlastnostech kombinací „tvrdých“ (tvořených aromatickými dikarboxylovými kyselinami jako například kyselina tereftalová) a „měkkých“ (tvořených alifatickými dikarboxylovými kyselinami jako například kyselinou adipovou) segmenty v polymerovém řetězci a variacemi použití jednoduchými modifikacemi, v dobré odbouratelnosti mikroorganismy, zejména v kompostu a v půdě, a v určité rezistenci proti mikroorganismům ve vodných systémech při teplotě místnosti, což je pro mnoho oblastí použití výhodné. Statistickou vestavbou aromatických dikarboxylových kyselin složek (a1) do různých polymerů se umožní biologické napadení a tím se dosáhne biologické odbouratelnosti.

Zvláště výhodné u polymerů podle vynálezu je, že je možno optimalizovat přizpůsobením receptury jak biologickou odbouratelnost, tak mechanické vlastnosti pro každý účel použití.

Dále mohou být získány podle způsobu výroby výhodně polymery s převládajícím statistickým rozdělením monomerních stavebních kamenů, polymery s převládajícími blokovými strukturami jakož i polymery s převážně směsnými strukturami nebo směsi.

Příklady provedení vynálezu

Enzym-test

Polymery se ochladí ve mlýnu s kapalným dusíkem nebo suchým ledem a jemně se rozemelou (čím větší je povrch mletého výrobku, tím rychlejší je enzymatické odbourání). Pro vlastní provedení enzy-testů se 30 mg jemně mletého polymerového prášku a 2 ml 20 mmol vodného K_2HPO_4/KH_2PO_4 –pufrového roztoku (hodnota pH: 7,2) se přidá do Eppendorfovy reakční nádoby (2 ml) a 3 h se při 37 °C ekvilibruje na třepačce. Potom se přidá 100 jednotek lipasy buď z *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, nebo *Pseudomonas* pl. a 16 h se na třepačce inkubuje při 37 °C za míchání (250 ot.min^{-1}). Potom se reakční směs zfiltruje přes Pilipore®-membránu (0,45 μm) a měří se DOS (dissolved organic carbon) filtrátu. Analogicky tomu se vždy provede každé měření jen s pufrém a enzymem (jako enzymová kontrola) a jedno s pufrém a vzorkem (jako slepá hodnota).

Stanovené deltaDOC-hodnoty ($\text{DOC}(\text{vzorek} + \text{enzym}) - \text{DOC}(\text{enzymový kontrola}) - \text{DOC}(\text{slepá hodnota})$) mohou být považovány za míru enzymatické odbouratelnosti vzorků. Jsou vždy uvedeny v porovnání s měřením s práškem Polykaprolaktonu® Tone P 787 (Union Carbide). Při vyhodnocení je třeba dbát na to, že se jedná o absolutně kvantifikovatelné údaje. Na souvislosti mezi povrchem pletého výrobku a rychlostí enzymatického odbourání bylo dříve již poukázáno. Dále se mohou enzymatické aktivity také rozcházet.

Propustnost a permeabilita ke kyslíku se stanoví podle DIN 53380 stejně tak jako pro vodní páru podle DIN 53122.

Molekulové hmotnosti se měří pomocí gelové permeační chromatografie (GPC):

stacionární fáze: 5 MIXED B–Polystyrenové kolony (7,5 x 300 mm, PL-gel 10 μm), fy Polymer Laboratories; temperování: 35 °C.

mobilní fáze: tetrahydrofuran (průtok 1,2 ml/min)

cejchování: molekulová hmotnost 500 až 10 000 000 g/mol pomocí PS–cejchovacího kitu fy Polymer Laboratories.

V oligomerové oblasti

ethylenbenzen/1,3-difenylobutan/1,3,5-trifenylohexan/1,3,5,7-tetrafenyloktan/13,5,7,9-pentafenyl-dekan

5

detekce: RI (index lomu) Waters 410
UV (při 254 nm) Spectro Physics 100

10

Stanovení hydroxylového čísla (OH-čísla) a čísla kyselosti (CK) se provádějí podle následujících metod:

(a) stanovení hydroxylového čísla

15

K asi 1 až 2 g exaktně navážené zkoušené substance se přidá 10 ml toluenu a 9,8 ml acetylačního činidla (viz výše) a 1 h se zahřívá na 95 °C za míchání. Potom se přidá 5 ml dest. vody. Po ochlazení na teplotu místnosti se přidá 50 ml tetrahydrofuranu (THF) a ethanolickým měrným KOH-roztokem se potenciograficky titruje do bodu obratu.

20

Pokus se opakuje bez zkoušené substance (slepý pokus).

Zdánlivé OH-číslu se pak stanoví na základě následujícího vzorce:

zdánlivé OH-číslu c.t. $56,1 \cdot (V_2 - V_1) / m$ (v KOH/g)

25

kde znamená

c = množství koncentrace látky v ethanolickém měrném roztoku v mol/l,

t = titr ethanol. KOH-měrného roztoku

30

m = navážka zkoušené složky v mg

V_1 = spotřeba měrného roztoku se zkoušenou substancí v ml

35

V_2 = spotřeba měrného roztoku bez zkoušené substance v ml.

Použité reagenty:

40

ethanol. KOH-měrný roztok, $c = 0,5$ mol/l, titr 0,9933 (Merck, výr.č. 1.09114)

anhydrid kyseliny octové p.a. (Merck, výr.č. 42)

pyridin p.a. (Riedel de Haen, výr.č. 33638)

45

kyseliny octové pa. (Merck, výr.č. 1.00063)

acetylační činidlo: 810 ml pyridinu, 100 ml anhydridu kyseliny octové a 9 ml kyseliny octové

voda, deionizovaná

50

THF a toluen

(b) Stanovení čísla kyselosti (CK)

- 5 Asi 1 až 1,5 g exaktně navážené zkoušené substance se smísí s 10 ml toluenu a 10 ml pyridinu a pak se zahřívá na 95 °C. Potom se přidá 5 ml dest. vody. Po rozpuštění se ochladí na teplotu místnosti, přidá se 5 ml vody a 50 ml THF a titruje se 0,1N ethanolickým měrným KOH roztokem.

- 10 Pokus se opakuje bez zkoušené substance (slepý pokus).

Číslo kyselosti se pak stanoví na základě následujícího vzorce:

$$\text{CK} = c \cdot t \cdot 56,1 \cdot (V_1 - V_2) / m \quad (\text{v mg KOH/g})$$

15

kde znamená

c = množství koncentrace látky v ethanolickém měrném roztoku v mol/l,

- 20 t = titr ethanol. KOH–měrného roztoku

m = navážka zkoušené složky v mg

V_1 = spotřeba měrného roztoku se zkoušenou substancí v ml

25

V_2 = spotřeba měrného roztoku bez zkoušené substance v ml.

Použité reagensy:

- 30 ethanol. KOH–měrný roztok, $c = 0,1$ mol/l, titr 0,9913 (Merck, výr.č. 9115)

pyridin p.a. (Riedel de Haen, výr. č. 33638)

voda, deionizovaná

35

THF a toluen

(c) Stanovení OH–čísla

- 40 OH–číslo se stanoví ze součtu zdánlivých OH–čísel a CK: OH–číslo = zdánlivé OH–číslo + CK

Použité zkratky:

DOC: dissolved organic carbon

- 45 DMT: dimethyltereftalát

PLC: Polycaprolacton® Tone P 787 (Union Carbide)

PMDA: dianhydrid kyseliny pyromellitové

ČK: číslo kyselosti

TBOT: tetrabutylorthotitanát

- 50 VČ: viskozitní číslo (měřeno v o–dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru při teplotě 25 °C

T_m : „teplota tání“ = teplota, při které dochází k maximálnímu endothermnímu tepelnému toku (extrém DSC–křivek)

T_g : teplota skelného přechodu (midpoint DSC–křivek)

55

DSC měření se provádějí v DSC-zařízení 912+Thermal Analyzer 990 fy DuPont. Teplotní a ethalpická kalibrace se provádí obvyklým způsobem. Navážka vzorku činí typicky 13 mg tepelné a chladicí rychlosti – pokud není uvedeno jinak – 20 k/min. Vzorky se měří za následujících podmínek: 1. Zahřívací fáze vzorku ve stavu poskytnutí, 2. rychlé ochlazení z taveniny, 3. zahřívací fáze vzorků ochlazených z taveniny (vzorky ze 2). Současně probíhající dva DSC slouží k tomu, aby umožnily, po vyhodnocení jednotlivých tepelných předstupňů, porovnání mezi různými vzorky.

Výroba polyesteru P1

Příklad 1

4672 kg 1,4-butandiolu, 7000 kg kyseliny adipové a 50 g dioktoátu zinečnatého se uvede do reakce pod atmosférou dusíku při teplotě v oblasti 230 až 240 °C. Po oddestilování hlavního množství vody vytvořené při reakci se k reakční směsi přidá 10 g TBOT. Poté, co číslo kyselosti klesne pod hodnotu 1 oddestilovává se za sníženého tlaku přebytečný 1,4-butandiol tak dlouho až se dosáhne OH-čísla 56.

Příklad 2

360,4 g polymeru vyrobeného v příkladu 1, 227,2 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu a 1 g TBOT se za pomalého míchání pod atmosférou dusíku zahřívá na 180 °C. Přitom se oddestilovává během esterifikační reakce vytvořený methanol. Během 2 h se zahřeje na 230 °C, potom se přidá dianhydrid kyseliny pyromellitové a po další hodině 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité. Potom se tlak sníží během 1 h na 500 Pa a při 240 °C se ještě další hodinu udržuje při tlaku pod 200 Pa, přičemž se oddestilovává použitý 1,4-butandiol.

OH-čísl: 16 mg KOH/g
 ČK-čísl: <1 mg KOH/g
 VČ: 134,5 g/ml
 T_m : 94 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : -41 °C (DSC, počáteční stav)
 Enzym-test s *Rhizopus arrhizus*, deltaDOC: 571 mg/l pro srovnání s PCL: deltaDOC: 4044 mg/l

Příklad 3

Analogicky příkladu 2 se nechá reagovat 372,4 g polymeru z příkladu 1, 215,6 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu, 5,8 g 1,2-anhydridu kyseliny 1,2,4-benzentrikarboxylové, 1,0 g TBOT a 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité, přičemž se přidavek 1,2-anhydridu kyseliny 1,2,4-benzentrikarboxylové provede již na začátku reakce.

OH-čísl: 16 mg KOH/g
 ČK-čísl: 0,8 mg KOH/g
 VČ: 71,4 g/ml
 T_m : 89 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : -43 °C (DSC, počáteční stav)

Příklad 4

5 Analogicky příkladu 3 se nechá reagovat 372,4 g polymeru z příkladu 1, 215,6 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu, 6,3 g 1,3,5-benzentrikarboxylové kyseliny, 1,0 g TBOT a 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité.

OH-číslo: 18 mg KOH/g
 ČK-číslo: 1,3 mg KOH/g
 VČ: 61,3 g/ml
 10 T_m : 89 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : -43,5 °C (DSC, počáteční stav)

Příklad 5

15 Analogicky příkladu 3 se nechá reagovat 360,4 g polymeru z příkladu 1, 221,4 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu, 11,5 g 1,2-anhydridu 1,2,4-benzentrikarboxylové kyseliny, 1,0 g TBOT a 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité.

20 OH-číslo: 18 mg KOH/g
 ČK-číslo: 1,3 mg KOH/g
 VČ: 80,4 g/ml
 T_m : 89 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : -42 °C (DSC, počáteční stav)
 25

Příklad 6

30 Analogicky příkladu 3 se nechá reagovat 360 g polymeru z příkladu 1, 233 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu, 4,1 g směsi 85 až 92 % hmotn. pentaerythritu a 8 až 15 % hmotn. Dipentaerythritu, 1,0 g TBOT a 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité.

35 OH-číslo: 22 mg KOH/g
 ČK-číslo: 0,8 mg KOH/g
 VČ: 68,24 g/ml
 T_m : 88,5 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : -44 °C (DSC, počáteční stav)

Příklad 7

40 Analogicky příkladu 3 se nechá reagovat 360 g polymeru z příkladu 1, 340 g 1,4-butandiolu, 8,0 g sodné soli kyseliny sulfoizoftalové, 0,65 g PMDA, 1,0 g TBOT a 0,4 g 50% vodného roztoku kyseliny fosforité, přičemž se přídavek sodné soli kyselina sulfoizoftalové provede již na začátku reakce.
 45

OH-číslo: 10 mg KOH/g
 ČK-číslo: 2,4 mg KOH/g
 VČ: 64,56 g/ml
 50 T_m : 92 °C (DSC, stav počáteční)
 T_g : 40 °C (DSC, počáteční stav)

Příklad 8

341,2 g DMT, 646 g 1,4-butandiolu, 0,65 g PMDA, 1,0 g TBOT se vloží do tříhrdlé baňky a pod atmosférou dusíku se za pomalého míchání zahřívá na 180 °C. Přitom se oddestilovává methanol
 5 vytvořený během esterifikační reakce. Po přidavku 313 g kyseliny adipové se během 2 h za zvyšování rychlosti míchání zahřívá na 23 °C, přičemž se oddestilovává voda vytvořená během esterifikace. Po další hodině se ještě přidá 0,4 g 50% vodné kyseliny fosforité. Potom se během jedné hodiny sníží tlak na 500 Pa a při 240 °C se ještě jednu hodinu zahřívá při tlaku <200 Pa, přičemž se oddestilovává přebytek použitého 1,4-butandiolu.

10

OH-číslo: 19 mg KOH/g
 ČK-číslo: 0,2 mg KOH/g
 VČ: 48,6 g/ml
 T_m: 109 °C (DSC, stav počáteční)
 15 T_g: -28 °C (DSC, počáteční stav)

Příklad 9

20 Výroba polyesteru P2

372 g ethylenglykolu, 388 g DMT, 1,0 g TBOT a 12 g sodné soli kyseliny sulfoizoftalové se vloží do trojhrdlé baňky a pod atmosférou dusíku se za pomalého míchání zahřívá na 180 °C. Oddestilovává se přitom esterifikací vzniklý methanol. Potom se přidá 75 g kyseliny adipové
 25 a 43,5 g 91 % hmotn. vodného roztoku kyseliny mléčné. Během 2 h se za zvýšení rychlosti míchání zahřívá na 200 °C. Potom se tlak postupně sníží na 500 Pa a ještě 1 hodinu se zahřívá na 210 °C při tlaku < 200 Pa, přičemž se během kondenzační reakce vytvořená voda a v přebytku použitý ethylenglykol oddestilovává.

30 OH-číslo: 13 mg KOH/g
 ČK-číslo: 2,6 mg KOH/g
 T_m: 176,4 °C (DSC, stav počáteční)

35 Příklad 10

(a) Analogicky příklad 2 se nechá reagovat 362 g polymeru z příkladu 1, 234 g DMT, 340 g 1,4-butandiolu, 1 g TBOT a 0,4 g 50% hmotn. vodné kyseliny fosforité.

40 OH-číslo: 20 mg KOH/g
 ČK-číslo: 0,8 mg KOH/g
 VČ: 42 g/ml

(b) 120 g polymeru z příkladu 10(a) se zahřívá se 60 g polylaktidu a 0,75 g PMDA pod atmosférou dusíku na 180 °C a míchá se 2 h. Potom se během 15 min přidá 1,68 g hexamethylen-
 45 diizokyanátu („HDI“) a ještě se míchá dalších 30 min.

Produkt před přidavkem HDI:

50 VČ: 48 g/ml

Produkt po přidavku HDI:

- 5 VČ: 65 g/ml
 T_m: 95,5 °C, 143 °C, 151,8 °C
 (DSC, od 200 °C rychle ochlazováno)
 T_g: -30 °C, 48,5 °C (DSC, od 200 °C rychle ochlazováno)

Příklad 11

- 10 30 g polymerů z příkladu 10(a) se zahřívá se 120 g polykaprolaktonu a 0,75 g dianhydridu kyseliny pyromellitové pod atmosférou dusíku na 180 °C a míchá se 2 hodiny. Potom se během 15 min přidá 1,74 g hexamethyldiizokyanátu a ještě se míchá 30 min.

- 15 Produkt před přidavkem HDI:

VČ: 76 g/ml

Produkt po přidavku HDI:

- 20 VČ: 213 g/ml
 T_g: -48 °C (DSC, původní stav)
 T_m: 53,3 °C, 91,5 °C (DSC, původní stav)

- 25 Příklad 12

- 30 1,81 kg polymeru z příkladu 1, 1,17 kg DMT, 1,7 kg 1,4-butandiolu, 4,7 g TBOT, 6,6 g PMDA a 1,9 g 50% vodné kyseliny fosforité se nechá reagovat analogicky příkladu 2, přičemž se po ukončení reakce tavenina za míchání a pod atmosférou dusíku ochladí na 200 °C. Potom se provede přidavek 15 g hexamethyldiizokyanátu ve 4 dílech během 40 minut. Polyester může být granulován a zpracováván na vyfukované fólie.

- 35 OH-číslo: 2 mg KOH/g
 ČK: 5,5 mg KOH/g
 GPC: M_n = 14,320, M_w = 98350 (UV detektor, 254 nm, Spectroa Physics 100)
 T_m: 98 °C, T_g: -31 °C (DSC, od 190 °C se rychle ochlazuje)

- 40 Enzym-test s Rhizopus arrhizus: deltaDOC: 264 mg/l
 (fólie)/deltaDOC- (PCL-prášek: 2588 mg/l

Vlastnosti fólie:

- 45 - tloušťka fólie: asi 50 μm, poměr vyfukovatelnosti 1:2
 - pevnost v trhu (DIN 53455) podél: 27,9/napříč: 28,2 N/mm²
 - prodloužení při přetržení (DIN 53455) podél: 733 %/napříč: 907 %.

5	Vzorek č.	tloušťka fólie μm	H ₂ O-propustnost	H ₂ O-permeabilita
			q ve q	p ve $q \cdot 100 \mu\text{m}$
			$\frac{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$	$\frac{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$
			23 °C / 85 %	-----> 0 % r.v.
10	1	37	366	135
	2	42	304	128

15	Vzorek č.	tloušťka fólie μm	O ₂ -propustnost	H ₂ O-permeabilita
			q v cm^3	p v $\text{cm}^3 \cdot 100 \mu\text{m}$
			$\frac{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}}$	$\frac{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}}$
			23 °C / 0 % r.v.	23 °C / 0 % r.v.
20	3	49	1500	735
	4	48	1560	749

r.v. = relativní vlhkost

25

Příklad 13

30 16,52 kg polymeru z příkladu 1, 13,1 kg DMT, 17 kg 1,4-butandiolu, 47 g TBOT, 16,5 g PMDA a 19 g 40% vodné kyseliny fosforité se nechá reagovat analogicky příkladu 2, přičemž se po ukončení reakce taveniny za míchání a pod atmosférou dusíku ochladí na 200 °C. Potom se provede přidavek 290 g hexamethylen-diizokyanátu v 5 dílech během 40 minut. Polyester mohl být granulován.

35 OH-číslo: 2 mg KOH/g
ČK: 4,1 mg KOH/g

GPC: $M_n = 17589$, $M_w 113550$ (UV detektor, 254, Spectra Physics 100)

40 T_m : 108,3 °C
 T_g : -25,6 °C (DSC, od 190 °C rychle chladne)

Příklad 14

45

Výroba směsi ze škrobu a polyesteru z příkladu 13 se provádí v stejnosměrně se otáčejícím dvouhřídelovém extrudéru (d/p-poměr: 37) s prosazením asi 30 kg/h při 50 až 220 °C. Nejprve se nativní bramborový škrob plastifikuje s glycerinem a získaný, destrukturalizovaný, termoplastický škrob se odplyní. Přimísením polymeru z příkladu 13 jako granulátu se získá přes
50 stejnosměrně se otáčející dvojhřídelový boční extrudér (d/p-poměr: 21) škrobová směs, která mohla být granulována a zpracována na vyfukované fólie.

Složení škrobové směsi:

- 10 kg/h Perfectamyl D 6 (fy. AVEBE; nativní bramborový škrob s obsahem vody 6 až 10 % hmotn.)
- 5 – 6 kg/h glycerinu
- 14 kg/h polymeru z příkladu 13
- 0,15 kg/h amidu kyseliny erukové
- 0,15 kg/h Loxiolu G 31

10 LoxiolG 31: kapalný neutrální ester mastné kyseliny, teplota tuhnutí < 19 °C

hustota: 0,853 až 0,857 g/cm³ (20 °C), fa Henkel

Vlastnosti fólie:

15

- tloušťka fólie: asi 100 µm, poměr vyfukovatelnosti asi 1:2
- pevnost v trhu (DIN 53455) podél: 16,6/napříč: 10,0 N/mm²
- prodloužení při přetržení (DIN 53455) podél: 789 %/napříč: 652 %.

20	Vzorek č.	tloušťka fólie µm	H ₂ O-propustnost	H ₂ O-permeabilita
			$\frac{q \text{ ve } q}{m^2 \cdot d}$	$\frac{p \text{ ve } q \cdot 100 \mu m}{m^2 \cdot d}$
25			23 °C / 85 %	-----> 0 % r.v.
	5	97	275	267
30	6	106	211	224

	Vzorek č.	tloušťka fólie µm	H ₂ O-propustnost	H ₂ O-permeabilita
35			$\frac{q \text{ v } cm^3}{m^2 \cdot d \cdot bar}$	$\frac{p \text{ v } cm^3 \cdot 100 \mu m}{m^2 \cdot d \cdot bar}$
40			23 °C / 0 % r.v.	23 °C / 0 % r.v.
	7	105	78	82
	8	103	77	79

45

Příklad 15

120 kg polymeru z příkladu 1, 77,68 kg DMT, 112,5 kg 1,4-butandiolu a 311 g TBOT se vloží do reaktoru a pod atmosférou dusíku se pomalu zahřívá na 180 °C. Přitom se oddestilovává
 50 během esterifikační reakce vytvořený methanol. Během 2 h se za zvýšené rychlosti míchání zahřeje na 230 °C, přidá se 110 g dianhydridu kyseliny pyromellitové a po další hodině ještě 125 g 50% vodné kyseliny fosforité. Během 1,5 h se tlak sníží na 500 Pa a při 240 °C se ještě udržuje 2 g < 200 Pa, přičemž se oddestiluje přebytek použitého 1,4-butandiolu. Po ukončení

reakce se tavenina za míchání pod atmosférou dusíku ochladí na 200 °C. Provede se kontinuální přidavek 2,3 kg hexamethylendiizokyanátu během 60 min. Po dalších 30 min se vyjme polyester.

5 OH-číslo: 3 mg KOH/g
ČK: 3,7 mg/KOH/g

GPC: $M_n = 15892$, $M_w = 77920$ (UV-detektor, 254 nm, Spectra Physics 100)

10 T_m : 97,6 °C
 T_g : -29,3 °C (DSC, od 190 °C rychle chladne)

Příklad 16

15 Výroba směsi ze škrobu a polymeru z příkladu 15 se provádí ve stejnosměrně se otáčejícím dvouhřídelovém extrudéru (d/p-poměr: 37) s prosazením asi 20 kg/h při 50 až 220 °C. Nejprve se nativní bramborový škrob plastifikuje se směsí glycerin-MSA a získaný destrukturalizovaný, termoplastický škrob se odplyní. Přímým přimísením polymeru z příkladu 15 jako taveniny polymeru (bez předchozí izolace jako granulát atd.) se přes stejnosměrně se otáčející
20 dvouhřídelový boční extrudér (d/p-poměr: 22, pracovní teplota 50 až 150 °C) se získá škrobová směs, která mohla být granulována a zpracována na vyfukované fólie.

Výhody: ušetření způsobového kroku, zejména vysoká odolnost fólie vůči vodě způsobená morfologií směsi.

25 Složení škrobové směsi:

- 10 kg/h Perfectamyl D 6 (fy. AVEBE; nativní bramborový škrob s obsahem vody 6 až 10 % hmotn.)
- 30 - 6 kg/h směsi: glycerin + 0,5 % hmotn. anhydridu kyseliny maleinové
- 14 kg/h polymeru z příkladu 15
- 0,15 kg/h amidu kyseliny erukové
- 0,15 kg/h Loxiolu G 31

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Biologicky odbouratelný polyester P1, připravitelný reakcí směsi, sestávající z

(a1) směsi sestávající ze

- 45 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí,
20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a
0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu,
50 přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a

(a2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C_2 až C_6 -alkaldiolů a C_3 až C_{10} -cykloalkandiolů,

55

příčemž molární poměr (a1) k (a2) leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polymer P1 vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol., viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru P1 při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C a s další podmínkou, že se pro výrobu polyesteru P1 použije 0,01 až 5 % mol., vztaženo na molární množství použité složky (a1), sloučeniny D s nejméně třemi skupinami schopnými esterové vazby.

2. Biologicky odbouratelný polyester P2, připravitelný reakcí směsi, sestávající ze

(b1) směsi sestávající z

25 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí,

20 až 75 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a

0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátové skupiny,

příčemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, a

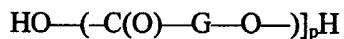
(b2) dihydroxysloučeniny, zvolené ze skupiny, sestávající z C_2 až C_6 -alkaldiolů a C_5 až C_{10} -cykloalkandiolů,

příčemž molární poměr (b1) k (b2) se volí v oblasti 0,4:1 až 1,5:1,

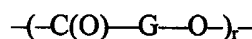
(b3) 0,01 až 100 % hmotn. vztaženo na složku (b1) hydroxykarboxylové kyseliny B1 a

(b4) 0 až 5 % mol. vztaženo na složku (b1) sloučeniny D,

příčemž je hydroxykarboxylová kyselina B1 definovaná vzorci Ia nebo Ib



Ia



Ib

kde p znamená celé číslo od 1 do 1500 a r znamená 1 až 4 a G představuje zbytek, volený ze skupiny, zahrnující fenylen, $-(\text{CH}_2)_n-$, kde n znamená celé číslo 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ a $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, kde R znamená methyl a ethyl,

příčemž polyester P2 vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 8000 g/mol., viskozitní číslo v oblasti 30 až 450 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru P2 při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 235 °C.

3. Biologicky odbouratelný polyester Q1, připravitelný reakcí směsi, sestávající z

(c1) polyesteru P1 a/nebo polyesteru PWD,

(c2) 0,01 až 50 % hmotn. hydroxykarboxylové kyseliny B1, vztaženo na (c1), a

(c3) 0 až 5 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby P1 a/nebo PWD, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, příčemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, příčemž polyester PWD je připravitelný reakcí složek (a1) a (a2)

podle nároku 1, přičemž molární poměr (a1) k (a2) leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polyestery PWD vykazují molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru PWD při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C, přičemž polyester Q1 vykazuje molekulovou hmotnost v rozmezí 5000 až 100 000 g/mol., viskozitní číslo v oblasti 30 až 450 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru Q1 při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 235 °C.

4. Biologicky odbouratelný polyester Q2 s molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 6000 až 60 000 g/mol., viskozitním číslem v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru Q2 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 170 °C, připravitelný reakcí směsi sestávající z

(d1) 95 až 99,9 % hmotn. polyesteru P1 a/nebo polyesteru PWD,

(d2) 0,1 až 5 % hmotn. diizokyanátu C1 a

(d3) 0 až 5 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby P1 a/nebo PW, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, přičemž polyester PWD je připravitelný reakcí složek (a1) a (a2) podle nároku 1, přičemž molární poměr (a1) k (a2) leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polyestery PWD vykazují molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru PWD při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C.

5. Biologicky odbouratelný polymer T1 s molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000 g/mol., viskozitním číslem v oblasti 30 až 450 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru T1 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235 °C, výhodně 60 až 235 °C, připravitelný reakcí polyesteru Q1 podle nároku 3 s

(e1) 0,1 až 5 % hmotn. diizokyanutu C1, vztaženo na polyester Q1, jakož i

(e2) 0 až 5 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby polyesteru Q1 přes polyester P1 a/nebo PWD, sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, přičemž polyester PWD je připravitelný reakcí složek (a1) a (a2) podle nároku 1, přičemž se molární poměr (a1) k (a2) volí v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polyestery PWD vykazují molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru PWD při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C.

6. Biologicky odbouratelný polymer T2 s molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000 g/mol., viskozitním číslem v oblasti 30 až 450 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru T2 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235 °C, připravitelný reakcí polyesteru Q2 podle nároku 4 s

(f1) 0,01 až 50 % hmotn. hydroxykarboxylové kyseliny B1, vztaženo na polyester Q2, jakož i

(f2) 0 až 5 % mol. sloučeniny D, vztaženo na směs z výroby polyesteru Q2 přes polyester P1 a/nebo PWD sestávající ze 45 až 80 % mol kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, přičemž polyester PWD je připravitelný reakcí složek (a1) a (a2) podle nároku 1, přičemž molární poměr (a1) k (a2) leží v oblasti 0,4:1 až 1,5:1 s podmínkou, že polyester PWD vykazuje molekulovou hmotnost (M_n) v oblasti 5000 až 50 000 g/mol, viskozitní číslo v oblasti 30 až 350 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (hmotn. poměr 50/50) při koncentraci 0,5 % hmotn. polyesteru PWD při teplotě 25 °C) a teplotu tání v oblasti 50 až 170 °C.

7. Biologicky odbouratelný polymer T3 s molekulovou hmotností (M_n) v oblasti 10 000 až 100 000 g/mol., viskozitním číslem v oblasti 30 až 450 g/ml (měřeno v o-dichlorbenzenu/fenolu (50/50 % hmotn.) při koncentraci 0,5 % hmotn. polymeru T3 při teplotě 25 °C) a teplotou tání v oblasti 50 až 235 °C, výhodně 60 až 235 °C, připravitelný reakcí

(g1) polyesteru P2 podle nároku 2 nebo

(g2) směsi, sestávající z polyesteru P1 podle nároku 1 a 0,01 až 50 % hmotn. Hydroxykarboxylové kyseliny B1, vztaženo na polyester P1, nebo

(g3) směsi sestávající z polyesterů P1, které vykazují vzájemně rozdílné složení s

0,1 až 5 % hmotn. diizokyanátu C1, vztaženo na množství použitého polyesteru, a s jakož i

0 až 5 % mol. sloučeniny D, vztaženo na přítomná molární množství směsi sestávající ze 45 až 80 % mol. kyseliny adipové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí, 20 až 55 % mol. kyseliny tereftalové nebo jejího esterotvorného derivátu nebo jejich směsí a 0 až 5 % mol. sloučeniny obsahující sulfonátovou skupinu, přičemž součet jednotlivých hodnot molárních procent činí 100, která byla použita k výrobě použitých polyesterů (g1) až (g3).

8. Biologicky odbouratelná termoplastická tvářecí hmota T4, připravitelná smísením

(h1) 99,5 až 0,5 % hmotn. polyesteru P1 podle nároku 1 nebo polyesteru Q2 podle nároku 4 nebo polyesteru PWD podle nároku 3 s

(h2) 0,5 až 99,5 % hmotn. kyseliny hydroxykarboxylové B1.

9. Použití biologicky odbouratelných polymerů podle nároků 1 až 7 nebo termoplastických tvářecích hmot podle nároku 8 pro výrobu kompostovatelných tvarových těles.

10. Použití biologicky odbouratelných polymerů podle nároků 1 až 7 nebo termoplastických tvářecích hmot podle nároku 8 pro výrobu lepidel.

11. Použití biologicky odbouratelných polymerů podle nároků 1 až 7 nebo termoplastických tvářecích hmot podle nároku 8 pro výrobu biologicky odbouratelných směsí, obsahujících polymery podle vynálezu a škroby.

12. Použití biologicky odbouratelných polymerů podle nároků 1 až 7 nebo termoplastických tvářecích hmot podle nároku 8 pro výrobu biologicky odbouratelných pěn.

Konec dokumentu
