(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119110818 A
(43)申请公布日 2024.12.10

(21)申请号 202380034034.X
(22)申请日 2023.04.14
(30)优先权数据
22168639.7 2022.04.15 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/059740 2023.04.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/198867 EN 2023.10.19
(71)申请人 B4塑料公司
地址 比利时
(72)发明人 斯特凡·德维尔德曼
卢西亚诺·蒙塞格
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 梁笑
(51)Int.Cl.
C08G 63/183(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

可生物降解的共聚物组合物

(57)摘要

本文公开了可生物降解的共聚物组合物,其基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物,其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

CN 119110818 A

1.一种可生物降解的共聚物组合物,基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物,其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

2.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自以下的线性脂族二醇或二胺:1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和/或1,10-癸二胺。

3.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自庚二酸、辛二酸、壬二酸和/或癸二酸的线性脂族二羧酸。

4.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自以下的支化脂族二醇或二胺:烷基化或芳基化的1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和/或1,10-癸二胺。

5.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自以下的支化脂族二羧酸:烷基化丙二酸、烷基化琥珀酸、烷基化戊二酸、烷基化己二酸、烷基化庚二酸、烷基化辛二酸、烷基化壬二酸、烷基化癸二酸、烷基化十一烷二酸、烷基化十二烷二酸、烷基化十三烷二酸、烷基化十六烷二酸和/或二聚脂肪二酸。

6.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自以下的脂族羟基酸:2-羟基-丙酸、3-羟基-丙酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-丁酸、3-羟基-戊酸、4-羟基-戊酸和/或5-羟基-戊酸。

7.根据权利要求1所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述缩聚组分为选自以下的脂族氨基酸:2-氨基-丙酸、3-氨基-丙酸、3-氨基-丁酸、4-氨基-丁酸、4-氨基-戊酸、5-氨基-戊酸、6-氨基-己酸、9-氨基-硬脂酸、9-氨基甲基-硬脂酸、10-氨基-硬脂酸、10-氨基甲基-硬脂酸、11-氨基-十一烷酸、12-氨基-十二烷酸和/或12-氨基-硬脂酸。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的可生物降解的共聚物组合物,其中所述PET组分为来自PET消费后废料来源的PET组分。

9.一种用于制备根据权利要求1至8中任一项所述的可生物降解的共聚物组合物的方法,包括以下步骤:

(a)制备PET预聚物;

(b)制备缩聚预聚物,所述缩聚预聚物选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物;

(c)使所述PET预聚物与所述缩聚预聚物以1:4至4:1的PET与缩聚组分的摩尔比的范围缩聚。

10.根据权利要求9所述的方法,其中步骤(a)通过对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇之间的酯化反应或通过PET向低聚PET预聚物的解聚反应来发生。

11.根据权利要求9或10所述的方法,其中步骤(b)通过酯化反应来发生。

12.根据权利要求9至11中任一项所述的方法,其中步骤(c)包括以下步骤:

(c1)在惰性条件下,使所述PET预聚物在高于其软化点10℃至30℃的范围内熔融;

(c2)向熔融的PET组分中添加所述缩聚预聚物;以及

(c3)在不存在或存在催化剂的情况下,使所述PET组分与所述缩聚预聚物反应。

13.根据权利要求12所述的方法,其中步骤(c3)在催化剂的存在下发生,并且其中所述催化剂为乙酸锌或丁醇钛(IV)。

14.根据权利要求1至8中任一项所述的可生物降解的共聚物组合物或根据权利要求9至13中任一项所述的方法,其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:3至3:1,更优选地为1:2至2:1,并且更优选地在约1:1的范围内。

15.一种包含根据权利要求1至8或14中任一项所述的可生物降解的共聚物组合物的产品,其中所述产品优选地为汽车工业、消费品、医疗器械、建筑和结构以及户外设备中的类橡胶和触感柔软的制品。

可生物降解的共聚物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可生物降解的共聚物组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 塑料和橡胶在工业上被大规模生产,并且同时在日常生活中和在工业领域中被广泛使用,其使用量大大增加。这些合成的聚合物材料由于其包括低成本、易于加工和高机械强度与密度比的特征特性而被用于这些各种应用。期望包含这些塑料和橡胶的产品承受自然力和来自其指定用途的磨损。由于大多数聚合物材料为了改善的机械特性和耐久性而被开发,因此即使在其使用寿命结束之后,它们也保持原始的形状和特性。因此,许多这些类型的材料和产品不会自然分解,并且认为它们会造成一些环境问题。这些问题的解决方案不仅涉及塑料的简单回收,而且可生物降解的聚合物材料也形成解决方案的一部分,所述可生物降解的聚合物材料可以被阳光、水或土壤中的微生物降解成小分子。经常被忽视的是,对于许多磨损的塑料和橡胶应用(形成的微塑料在环境中扩散,并且不能再通过正常的工业手段回收)来说,可降解性是好的策略。这样的微塑料的受控降解对实现向新塑料经济的飞跃变得越来越重要且具有吸引力。

[0003] 因此,存在对与可以在自然环境中生物降解的塑料或橡胶材料相关的材料、产品和方法的不断增长的需求。本文描述了这样的材料、产品和方法。

发明内容

[0004] 因此,在第一方面中,本发明提供了可生物降解的共聚物组合物,其包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分,所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物,其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

[0005] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物,其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

[0006] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定:

[0007] • 缩聚组分为选自以下的线性脂族二醇或二胺:1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺和/或1,12-十

二烷二胺;

[0008] • 缩聚组分为选自庚二酸、辛二酸、壬二酸和/或癸二酸的线性脂族二羧酸;

[0009] • 缩聚组分为选自以下的支化脂族二醇或二胺:烷基化或芳基化的1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和/或1,10-癸二胺;

[0010] • 缩聚组分为选自以下的支化脂族二羧酸:烷基化丙二酸、烷基化琥珀酸、烷基化戊二酸、烷基化己二酸、烷基化庚二酸、烷基化辛二酸、烷基化壬二酸、烷基化癸二酸、烷基化十一烷二酸、烷基化十二烷二酸、烷基化十三烷二酸、烷基化十六烷二酸和/或二聚脂肪二酸;

[0011] • 缩聚组分为选自以下的脂族羟基酸:2-羟基-丙酸、3-羟基-丙酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-丁酸、3-羟基-戊酸、4-羟基-戊酸和/或5-羟基-戊酸;和/或;

[0012] • 缩聚组分为选自以下的脂族氨基酸:2-氨基-丙酸、3-氨基-丙酸、3-氨基-丁酸、4-氨基-丁酸、4-氨基-戊酸、5-氨基-戊酸、6-氨基-己酸、9-氨基-硬脂酸、9-氨基甲基-硬脂酸、10-氨基-硬脂酸、10-氨基甲基-硬脂酸、11-氨基-十一烷酸、12-氨基-十二烷酸和/或12-氨基-硬脂酸。

[0013] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定PET组分为来自PET消费后废料来源的PET组分。

[0014] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:3至3:1,更优选地为1:2至2:1,并且更优选地在约1:1的范围内。

[0015] 在另一个方面中,本发明涉及用于制备如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物的方法,其包括以下步骤:

[0016] (a)制备PET预聚物;

[0017] (b)制备缩聚预聚物,所述缩聚预聚物选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物;

[0018] (c)使PET预聚物与缩聚预聚物以1:4至4:1的PET与缩聚组分的摩尔比的范围缩聚。

[0019] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(a)通过对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇之间的酯化反应或通过PET向低聚PET预聚物的解聚反应来发生。

[0020] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(b)通过酯化反应来发生。

[0021] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(c)包括以下步骤:

[0022] (c1)在惰性条件下,使PET预聚物在高于其软化点10℃至30℃的范围内熔融;

[0023] (c2)向熔融的PET组分中添加缩聚预聚物;以及

[0024] (c3)在不存在或存在催化剂的情况下,使PET组分与缩聚预聚物反应。

[0025] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(c3)在催化剂的存在下发生,并且其中所述催化剂为乙酸锌或丁醇钛(IV)。

[0026] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:3至3:1,更优选地为1:2至2:1,并且更优选地在约1:1的范围内。

[0027] 在另一个方面中,本发明涉及包含如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物的产品。特别地,所述产品为汽车工业、消费品、医疗器械、建筑和结构以及户外设备中的类橡胶和触感柔软的制品。

附图说明

[0028] 图1.与淀粉相比,LM聚合物在30℃下在土壤中的呼吸演变;3次重复的平均值;水平线表示聚合物中易生物降解的化合物的水平。

具体实施方式

[0029] 除非另有定义,否则在公开本发明时使用的所有术语(包括技术和科学术语)均具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。通过进一步的指导,术语定义被包括在内以更好地理解本发明的教导。

[0030] 本说明书中引用的所有参考文献在此被视为通过引用的方式整体并入。

[0031] 如本文所使用的,以下术语具有以下含义:

[0032] 除非上下文另有明确规定,否则如本文所使用的没有数量词修饰的名词是指单数指代物和复数指代物。作为实例,“隔室”是指一个或多于一个隔室。

[0033] 提及例如参数、量、时间长度等可测量值的如本文所使用的“约”,意指涵盖指定值和相对于指定值的+/-20%或更小、特别地+/-10%或更小、更特别地+/-5%或更小、甚至更特别地+/-1%或更小、并且还更特别地+/-0.1%或更小的变化,只要这样的变化适合于在所公开的发明中实施。然而,应理解,修饰语“约”所指的值本身也被明确地公开。

[0034] 如本文所使用的“包含”(“comprise”、“comprising”和“comprises”和“comprised of”)与“包括”(“include”、“including”、“includes”)或“含有”(“contain”、“containing”、“contains”)同义,并且是包括性的或开放式的术语,指定其之后的内容(例如组分)的存在,而不排除或不包括本领域已知的或其中公开的另外的非记载的组分、特征、要素、成员、步骤的存在。

[0035] 通过端点对数值范围的记载包括该范围内包括的所有数字和分数,以及所记载的端点。

[0036] 除非另有定义,否则在此和整个说明书中,表述“重量百分比”、“%wt”或“重量%”是指基于制剂的总重量的各组分的相对重量。

[0037] 鉴于对可以在自然环境中生物降解的塑料或橡胶材料的高需求,本发明人已发现,在将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和特定的缩聚组分以特定的范围合并之后,获得了具有典型的弹性体/类橡胶行为的可生物降解的共聚物组合物。根据所使用的缩聚组分的类型,可以更进一步调整某些特性,例如柔软度。

[0038] 因此,在第一方面中,本发明涉及可生物降解的共聚物组合物,其包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分,所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇

或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物，其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

[0039] 在一个特定的实施方案中，如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成，所述缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物，其中PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1。

[0040] 如本文所使用的，术语“可生物降解的组合物”和类似术语是指可生物降解的材料/组合物。可生物降解的组合物通常是指这样的(共聚)聚合物:其在作为材料的用途中具有与通用塑料几乎相同的物理特性，然而，在废弃之后，那些聚合物在自然环境下(例如活性污泥、土壤、堆肥和水)被自然条件(例如主要是细菌和真菌的微生物、温度、水分和光)快速分解并转化为有价值的产物，其最终分解成二氧化碳和水。生物降解的程度通常可以使用生物降解速率来确定，生物降解速率是指材料生物降解到具体程度的时间。例如，在20天内生物降解30％的材料的生物降解速率高于在20天内生物降解10％的材料。

[0041] 如本文所使用的，术语“共聚物组合物”是指聚合物组合物，其中聚合物为包含两种单体的通过共聚获得的共聚物。此外，如本文所使用的，“塑料制品”是指加工成膜、片材、纤维、泡沫、模制品、非织造织物、弹性体或粘合剂的共聚物组合物。如本文所使用的，如本文所指的共聚物以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分提供。

[0042] 在一个特定的实施方案中，共聚物为线性共聚物(例如交替共聚物、无规共聚物、统计共聚物、或者嵌段或多嵌段共聚物)、或支化共聚物(例如接枝共聚物、具有不同结构的支化共聚物的星形共聚物)。

[0043] 特别地，缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物。

[0044] 更特别地，缩聚组分为具有3至12个碳原子，优选地3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子的线性脂族二醇或二胺。如本文所指，术语“脂族”是指包含以直链(线性)、支化链或非芳族环连接在一起的碳和氢的有机化合物。如本文所指，“脂族二醇”是指含有两个羟基(-OH)基团的脂族化合物。如本文所指，“脂族二胺”是指含有两个氨基的脂族化合物。

[0045] 更特别地，缩聚组分为具有7至10个碳原子，优选地7、8、9或10个碳原子的线性脂族二羧酸。如本文所指，“脂族二羧酸”是指含有两个羧基(-COOH)基团的脂族化合物。

[0046] 更特别地，缩聚组分为具有3至12个碳原子，优选地3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子的支化脂族二醇或二胺，和/或其乙酰化改性物，乙酰化改性物优选地选自乙酰化多元醇例如山梨糖醇。

[0047] 更特别地，缩聚组分为具有3至36个碳原子，优选地3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳原子的支化脂族二

羧酸,和/或其乙酰化改性物,乙酰化改性物优选地选自乙酰化二羧酸酯例如酒石酸和半乳糖二酸。

[0048] 更特别地,缩聚组分为具有2至5个碳原子,优选地2、3、4或5个碳原子的脂族羟基酸和/或其乙酰化改性物。如本文所指,“脂族羟基酸”是指含有脂族侧链官能团的羟基酸。

[0049] 更特别地,缩聚组分为具有2至20个碳原子,优选地3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物,乙酰化改性物优选地选自乙酰化氨基酸例如二羟基-赖氨酸。如本文所指,“脂族氨基酸”是指含有侧链官能团的脂族氨基酸。

[0050] 在一个特定的实施方案中,PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:4至4:1,更特别地为1:3至3:1,更特别地为1:2至2:1,并且更特别地,PET与缩聚组分的摩尔比为约1:1。

[0051] 在另一个特定的实施方案中,共聚物还包含酰胺氢键位点。

[0052] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自以下的线性脂族二醇或二胺:1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和/或1,10-癸二胺。在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,其中所述缩聚组分为1,5-戊二醇和/或1,6-己二醇。

[0053] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自庚二酸、辛二酸、壬二酸和/或癸二酸的线性脂族二羧酸。在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,其中所述缩聚组分为壬二酸和/或癸二酸。

[0054] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自以下的支化脂族二醇或二胺:烷基化或芳基化的1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和/或1,10-癸二胺。在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,其中所述缩聚组分是烷基化或芳基化的优选2-甲基-1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1-苯乙烷-1,2-二醇和/或2-甲基-1,5-戊二胺。

[0055] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自以下的支化脂族二羧酸:烷基化丙二酸、烷基化琥珀酸、烷基化戊二酸、烷基化己二酸、烷基化庚二酸、烷基化辛二酸、烷基化壬二酸、烷基化癸二酸、烷基化十一烷二酸、烷基化十二烷二酸、烷基化十三烷二酸、烷基化十六烷二酸和/或二聚脂肪二酸。如本文所指,术语“二聚脂肪二酸”(也称为二聚脂肪酸)在本领域中是公知的,并且是指单不饱和脂肪酸或多不饱和脂肪酸和/或其酯的二聚产物。在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物基本上由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组分和缩聚组分组成,其中所述缩聚组分为烷基化或芳基化的琥珀酸,例如2-甲基-琥珀酸酯。

[0056] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自以下的脂族羟基酸:2-羟基-丙酸、3-羟基-丙酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-丁酸、3-羟基-戊酸、4-羟基-戊酸和/或5-羟基-戊酸。

[0057] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定缩聚组分为选自以下的脂族氨基酸:2-氨基-丙酸、3-氨基-丙酸、3-氨基-丁酸、4-氨基-丁酸、4-氨基-戊酸、5-氨基-戊酸、6-氨基-己酸、9-氨基-硬脂酸、9-氨基甲基-硬脂酸、10-氨基-硬脂酸、10-氨基甲基-硬脂酸、11-氨基-十一烷酸、12-氨基-十二烷酸和/或12-氨基-硬脂酸。

[0058] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定PET组分来源于PET废料,例如PET消费后废料。在PET回收成本发明的材料期间,使用通常已知的回收和链增长技术将PET废料洗涤、粉碎、干燥并进一步回收,并且最终进行链增长。

[0059] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物的特征在于,PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:3至3:1,更优选地为1:2至2:1,并且更优选地在约1:1的范围内。

[0060] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物规定所述聚合物的特征在于,Mw大于10kDa,更优选地大于20kDa,并且最优选地大于30kDa。

[0061] 在另一个方面中,本文公开了用于制备如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物的方法,其包括以下步骤:

[0062] (a)制备PET预聚物;

[0063] (b)制备缩聚预聚物,所述缩聚预聚物选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物;

[0064] (c)使PET预聚物与缩聚预聚物以1:4至4:1的PET与缩聚组分的摩尔比的范围缩聚。

[0065] 在一个特定的实施方案中,共聚物为线性共聚物(例如交替共聚物、无规共聚物、统计共聚物、或者嵌段或多链段共聚物)、或支化共聚物(例如接枝共聚物、具有不同结构的支化共聚物的星形共聚物)。

[0066] 特别地,缩聚组分选自具有3至12个碳原子的线性脂族二醇或二胺、具有7至10个碳原子的线性脂族二羧酸、具有3至12个碳原子的支化脂族二醇或二胺、具有3至32个碳原子的支化脂族二羧酸、具有2至5个碳原子的脂族羟基酸、具有2至20个碳原子的脂族氨基酸和/或其乙酰化改性物。

[0067] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(a)通过对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇之间的酯化反应或通过PET向低聚PET预聚物的解聚反应来发生。

[0068] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(b)通过缩聚来发生。特别地,缩聚聚合物实现允许缠结结构的链长。更特别地,聚合物的特征在于Mw大于10kDa,更优选地大于20kDa,并且最优选地大于30kDa。

[0069] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定步骤(c)包括以下步骤:

[0070] (c1)在惰性条件下,使PET预聚物在高于其软化点10℃至30℃的范围内熔融;

[0071] (c2)向熔融的PET组分中添加缩聚预聚物;以及

[0072] (c3)在不存在或存在催化剂的情况下,使PET组分与缩聚预聚物反应。

[0073] 特别地,步骤(c1)在N_2气氛下在230℃至260℃的温度下,更特别地,在约245℃的

温度下进行。

[0074] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定其中步骤(c3)在催化剂的存在下发生,并且其中所述催化剂为乙酸锌或丁醇钛(IV)。

[0075] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定其中步骤(c3)在催化剂的存在下发生,并且其中所述催化剂为$Ti(BuO)_4$。更特别地,步骤(c3)在220℃至250℃的温度下进行3小时至8小时的时间段,更特别地,在约235℃的温度下进行3小时至8小时的时间段。

[0076] 在一个特定的实施方案中,如本文所公开的方法规定PET与缩聚组分的摩尔比的范围为1:3至3:1,更优选地为1:2至2:1,并且更优选地在约1:1的范围内。

[0077] 在另一个方面中,本发明涉及包含如本文所公开的可生物降解的共聚物组合物的产品。特别地,所述产品为汽车工业中(发动机盖下的软管、按钮、仪表板面板)、消费品(钻头、剃须装置、厨房工具、时钟腕带)、医疗器械、建筑和结构(窗户衬里、隔热板)以及户外设备(减震器、鞋底、背包上的按钮和条)的类橡胶和触感柔软的制品。

[0078] 实施例

[0079] 实施例1

[0080] 经由通过以下制备聚(癸烯甲基琥珀酸酯)预聚物来制造根据本发明的可生物降解的共聚物组合物(LM092):将2-甲基琥珀酸(0.66mol)和1,10-癸二醇(0.69mol)装入到反应器中,在机械搅拌和N_2气氛下将混合物加热至135℃,并将温度逐渐升高至200℃至225℃用于酯化反应,同时连续去除水3小时(直到不再有水被去除)。通过以下来制备PET预聚物:将对苯二甲酸(1mol)和乙二醇(1.3mol)装入到反应器中,并在190℃下在5MPa压力下进行酯化反应3小时至4小时。

[0081] 通过以下来将所制备的预聚物缩聚成共聚酯:将PET预聚物装入到烧瓶中,并使其在N_2流和搅拌下在245℃下熔融,向烧瓶中添加缩聚物预聚物,在10分钟之后添加$Ti(BuO)_4$催化剂,并且使所制备的混合物在235℃下在0.5mmHg真空下反应3小时至8小时。

[0082] 经由通过以下制备聚(癸烯甲基琥珀酸酯)预聚物来制造另一种根据本发明的可生物降解的共聚物组合物(LM086):将琥珀酸(0.66mol)和1,10-癸二醇(0.69mol)装入到反应器中,在机械搅拌和N_2气氛下将混合物加热至135℃,并将温度逐渐升高至200℃至225℃用于酯化反应,同时连续去除水3小时(直到不再有水被去除)。通过以下来制备PET预聚物:将对苯二甲酸(1mol)和乙二醇(1.3mol)装入到反应器中,并在190℃下在5MPa压力下进行酯化反应3小时至4小时。

[0083] 通过以下来将所制备的预聚物缩聚成共聚酯:将PET预聚物装入到烧瓶中,并使其在N_2流和搅拌下在245℃下熔融,向烧瓶中添加缩聚物预聚物,在10分钟之后添加$Ti(BuO)_4$催化剂,并使所制备的混合物在235℃下在0.5mmHg真空下反应3小时至8小时。

[0084] 表1提供了所制备的共聚物的特性。

[0085]

表1	样品	熔点(℃)	玻璃化转变温度(℃)
	LM086	195	-30
	LM092	90	-30

[0086] 使用用于塑料的生物降解的ASTMD5988-18测试方法在土壤条件下测量LM086和LM092组合物的生物降解。

[0087] 聚合物LM086在19周内平均生物降解15％(范围10％至20％),之后生物降解似乎停止。聚合物LM092在6个月的时间内平均降解46％(范围38％至56％),并且降解仍在进行。这个46％的平均生物降解性接近淀粉的生物降解性(约57％)。在图1中可以看出,LM092的生物降解在重复试验1中与淀粉的生物降解非常相似。土壤呼吸试验表明,聚合物LM092是高度可生物降解的,在相同条件下其生物降解性接近淀粉的生物降解性。

[0088] 实施例2

[0089] 根据实施例1中的缩聚方法,通过加热PET和聚(琥珀酸丁二醇酯-共聚-己二酸丁二醇酯)预聚物来制造根据本发明的可生物降解的共聚物组合物。

[0090] 样品A1和A2是已由PET:PBSA的2:3的预聚物在280℃至290℃下分别反应1小时和1.65小时的共聚物。样品B1和B2是已由PET:PBSA的1:1预聚物在280℃至290℃下分别反应0小时和1.5小时的共聚物。

[0091] 表2提供了所制备的共聚物的特性。

[0092]

表2	样品	熔点（℃）	肖氏硬度A	拉伸强度（MPa）	断裂拉伸应变（％）
	A1	168	89	5.72	75
	A2	128	86	3.92	65
	B1	230	96.5	20.1	153
	B2	159	90	5.98	110

[0093] 从肖氏硬度A参数可以得出结论,所制备的共聚物组合物具有明显的弹性体热塑性行为。

[0094] 实施例3

[0095] 经由通过以下制备聚(癸二酸新戊酯)预聚物来制造根据本发明的可生物降解的共聚物组合物(LMP03):将癸二酸(0.66mol)和新戊二醇(0.69mol)装入到反应器中,在机械搅拌和N_2气氛下将混合物加热至135℃,并将温度逐渐升高至200℃至225℃用于酯化反应,同时连续去除水3小时(直到不再有水被去除)。根据实施例1制备PET预聚物。

[0096] 通过以下来将所制备的预聚物缩聚成共聚酯:将PET预聚物装入到烧瓶中,并使其在N_2流和搅拌下在245℃下熔融,向烧瓶中添加缩聚物预聚物,在10分钟之后添加$Ti(BuO)_4$催化剂,并使所制备的混合物在235℃下在0.5mmHg真空下反应3小时至8小时。

[0097] 实施例4

[0098] 经由通过以下制备聚(6-羟基-己酸酯)预聚物来制造根据本发明的可生物降解的共聚物组合物(LMP04):将1mol 6-己内酯和0.1mol癸醇装入到反应器中,在机械搅拌和N_2气氛下将混合物加热至150℃,并将温度逐渐升高至200℃持续30分钟。根据实施例1制备PET预聚物。

[0099] 通过以下来将所制备的预聚物等摩尔缩聚成共聚酯:将PET预聚物装入到烧瓶中,并使其在N_2流和搅拌下在245℃下熔融,向烧瓶中添加聚(6-羟基-己酸酯)预聚物,添加20mol％琥珀酸酐,在10分钟之后添加250ppm的$Ti(BuO)_4$催化剂,并使所制备的混合物在235℃下在0.5mmHg真空下反应3小时至8小时。

[0100] 实施例5

[0101] 经由通过以下制备聚(6-氨基-己酸酯)预聚物来制造根据本发明的可生物降解的共聚物组合物(LMP05):将1.0mol 6-氨基-己酸和0.05mol乙酸装入到反应器中,在机械搅拌和N_2气氛下将混合物加热至180℃,并逐渐将温度升高至260℃用于酰胺化,同时连续去除水8小时。根据实施例1制备PET预聚物。

[0102] 通过以下来使所制备的预聚物等摩尔缩聚:将PET预聚物装入到烧瓶中,并使其在N_2流和搅拌下在245℃下熔融,向烧瓶中添加聚(6-氨基-己酸酯)预聚物,添加20mol%己二酸酐,在10分钟之后添加250ppm的$Ti(BuO)_4$催化剂,并使所制备的混合物在235℃下在0.5mmHg真空下反应3小时至8小时。

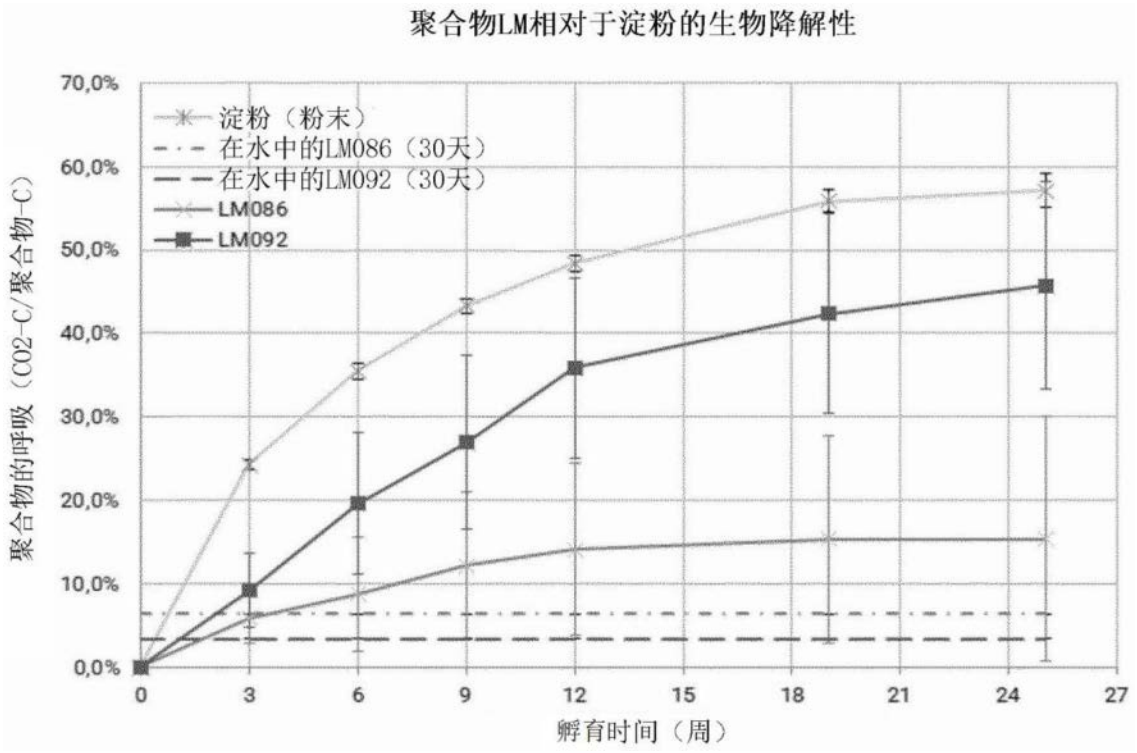
聚合物LM相对于淀粉的生物降解性
聚合物的呼吸（CO2-C/聚合物-C）
70,0%
60,0%
50,0%
40,0%
30,0%
20,0%
10,0%
0,0%
淀粉（粉末）
在水中的LM086（30天）
在水中的LM092（30天）
LM086
LM092
0
3
6
9
12
15
18
21
24
27
孵育时间（周）

图1