

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5680095号  
(P5680095)

(45) 発行日 平成27年3月4日 (2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 63/78 (2006.01)	C O 8 G 63/78 Z B P
C O 8 G 63/20 (2006.01)	C O 8 G 63/20
C O 8 L 67/02 (2006.01)	C O 8 L 67/02
C O 8 L 69/00 (2006.01)	C O 8 L 69/00
C O 8 L 1/12 (2006.01)	C O 8 L 1/12

請求項の数 12 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-533605 (P2012-533605)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成22年10月12日 (2010.10.12)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2013-507501 (P2013-507501A)		ア
(43) 公表日	平成25年3月4日 (2013.3.4)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/065233		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02011/045293		D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開日	平成23年4月21日 (2011.4.21)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成25年10月9日 (2013.10.9)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	09173193.5	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成21年10月15日 (2009.10.15)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル混合物の連続的な製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 a ) 及び b ) :

a ) 脂肪族の又は脂肪族及び芳香族のジカルボン酸と脂肪族ジヒドロキシ化合物より成る生分解性ポリエステル ( Q ) 1 0 ~ 8 0 質量 %、並びに

b ) ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリプロピレンカーボネート、ポリグリコライド、脂肪族ポリエステル、セルロースアセテート及びポリヒドロキシアлкаノエートから成る群から選択される 1 種以上のポリマー ( T ) 2 0 ~ 9 0 質量 % を含有するポリエステル混合物の連続的な製造法であって、

その際、

i ) 脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族及び芳香族のジカルボン酸、及び場合により更なるモノマー ( 成分 C ) より成る混合物を、触媒を添加せずに、混合してペーストにするか、又は代替的に、ジカルボン酸の液状エステル及びジヒドロキシ化合物、及び場合により更なるモノマーを、触媒を添加せずに送り込み、第一の段階でこの混合物を、触媒の全量又は部分量と一緒に連続的にエステル化又はエステル交換し ;

i i ) 第二の段階で連続的に、 i ) に従って得られたエステル交換反応生成物若しくはエステル化生成物を、 D I N 5 3 7 2 8 に則った 2 0 ~ 7 0 c m <sup>3</sup> / g の粘度数にまで前縮合し ;

i i i ) 第三の段階で連続的に、 i i ) より得られる生成物を、 D I N 5 3 7 2 8 に則った 6 0 ~ 1 7 0 c m <sup>3</sup> / g の粘度数にまで重縮合し、且つ

i v) 第四の段階で連続的に、i i i) より得られる生成物（ポリエステル Q）をポリマー T と スタティックミキサー で混合し、且つ

v) 第五の段階で連続的に、スタティックミキサー で、i v) より得られるポリマー混合物を、D I N 5 3 7 2 8 に則った  $150 \sim 320 \text{ cm}^3/\text{g}$  の粘度数にまで、鎖延長剤 D との重付加反応において反応させる、ポリエステル混合物の連続的な製造法。

【請求項 2】

前記生分解性のポリエステル Q が、

A) 下記 a 1) ~ a 3) より成る酸成分

a 1) 少なくとも 1 種の脂肪族ジカルボン酸又はそのエステル又はそれらの混合物 30 ~ 99 モル%

10

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又はそれらの混合物 1 ~ 70 モル% 及び

a 3) スルホネート基含有化合物 0 ~ 5 モル%、

その際、成分 a 1) ~ a 3) のモル百分率は合計して 100 % である、及び

B) 下記 b 1) ~ b 2) から成るジオール成分

b 1)  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  - アルカンジオール又はそれらの混合物を、成分 A に対して少なくとも等モル量及び

b 2) 少なくとも 3 個の官能基を含有する化合物を、成分 A 及び b 1) を基準として 0 ~ 2 質量%

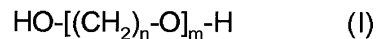
及び場合により、そのうえまた下記 C) ~ E) から選択される 1 種以上の成分

20

C) 下記 c 1) ~ c 5) から選択される成分

c 1) エーテル官能基を含有する式 I

【化 1】

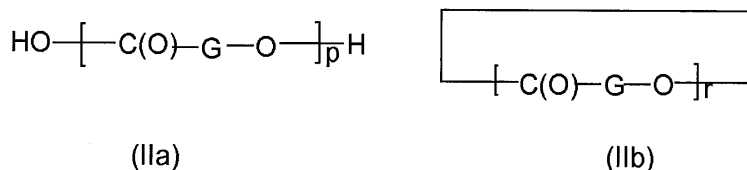


の少なくとも 1 つのジヒドロキシ化合物、

[ 式中、n は 2、3 又は 4 であり、且つ m は 2 ~ 250 の整数である ]、

c 2) 式 I I a 又は式 I I b

【化 2】



30

の少なくとも 1 種のヒドロキシカルボン酸

[ 式中、p は 1 ~ 1500 の整数を意味し、且つ r は 1 ~ 4 の整数を意味し、且つ G は、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_q-$  (式中、q は 1 ~ 5 の整数を意味する)、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  及び  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$  (式中、R はメチル又はエチルである) から成る群から選択されている基である ]、

40

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れらの混合物、

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

c 5) カプロラクタム、1, 6 - アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1, 12 - アミノラウリン酸及び 1, 11 - アミノウンデカン酸から成る群から選択される少なくとも 1 種のアミノカルボン酸化合物、

又は c 1) ~ c 5) より成る混合物

及び

D) 下記の群 d 1) ~ d 4) から選択される少なくとも 1 種の成分を、段階 i v) における又は段階 i v) の後のポリマー混合物を基準として 0.01 ~ 4 質量%、

50

d 1) ジ官能性又はオリゴ官能性のイソシアネート及び / 又はイソシアヌレート、  
 d 2) ジ官能性又はオリゴ官能性のペルオキシド、  
 d 3) ジ官能性又はオリゴ官能性のエポキシド、  
 d 4) ジ官能性又はオリゴ官能性のオキサゾリン、オキサジン、カプロラクタム及び /  
 又はカルボジイミド；

E) 下記の群 e 1) ~ e 2) から選択される成分を、段階 i i i の後のポリエステル量を基準として 0 ~ 10 質量 %、

e 1) 滑剤、

e 2) 核剤、

から構成されている、請求項 1 記載の方法。

10

#### 【請求項 3】

前記生分解性のポリエステル Q が、脂肪族ジカルボン酸（成分 a 1））としてコハク酸、アジピン酸又はセバシン酸、それらのエステル又はこれらの混合物；芳香族ジカルボン酸（成分 a 2））としてテレフタル酸又はそれらのエステル；ジオール成分（成分 B）として 1, 4 - ブタンジオール又は 1, 3 - プロパンジオール、成分 b 2）としてグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及び成分 d 1）としてヘキサメチレンジイソシアネートを含有する、請求項 1 記載の方法。

#### 【請求項 4】

前記エステル化 / エステル交換反応（段階 i）） - 付属の熱交換器を有するハイドロサイクロンの形態で - 及び段階 i）、i i）及び i i i）をチタン触媒の存在において実施する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

#### 【請求項 5】

段階 i i）を塔型反応器中で実施し、且つ生成物流を並流で流下膜式カスケードを通じて導き、且つ反応蒸気を現場で反応混合物から除去する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

#### 【請求項 6】

段階 i i）で、前記エステル交換反応生成物若しくはエステル化生成物を、D I N 5 3 7 2 8 に則った  $25 \sim 55 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の粘度数にまで前縮合する、請求項 5 記載の方法。

#### 【請求項 7】

段階 i i）と段階 i i i）の間で、前記生成物流に、失活させるリン化合物 0.001 ~ 0.1 質量 % 又は色安定させるか若しくは活性化させるリン化合物 0.001 ~ 1.5 質量 % を加える、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

#### 【請求項 8】

段階 i i i の始めに、段階 i i i の間に若しくは段階 i i i の終わりに、段階 i v において又は鎖延長の前の工程において、それぞれのポリマー組成物を基準として 0.01 ~ 2.0 質量 % の、ジ官能性又はオリゴ官能性のエポキシド（d 3）、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタム及び / 又はカルボジイミド（d 4）の群から選択される酸捕捉剤を添加する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

#### 【請求項 9】

段階 i i i）を、回転ディスク反応器又はかご形反応器中で実施する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

#### 【請求項 10】

ポリエステル Q 40 ~ 75 質量 % 及びポリマー T 25 ~ 60 質量 % を含有するポリエステル混合物を製造するための、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

#### 【請求項 11】

ポリエステル Q 40 ~ 75 質量 % 及びポリ乳酸 25 ~ 60 質量 % を含有するポリエステル混合物を製造するための、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

#### 【請求項 12】

段階 v）で、鎖延長剤としてヘキサメチレンジイソシアネート（成分 d 1））を使用する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、

a) 脂肪族の又は脂肪族及び芳香族のジカルボン酸と脂肪族ジヒドロキシ化合物より成る生分解性ポリエステル(Q) 10 ~ 80 質量%、並びに

b) ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリプロピレンカーボネート、ポリグリコライド、脂肪族ポリエステル、セルロースアセテート及びポリヒドロキシアルカノエートから成る群から選択される1種以上のポリマー(T) 20 ~ 90 質量%

を含有するポリエステル混合物の連続的な製造法に関し、  
その際、

i) 脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族及び芳香族のジカルボン酸、及び場合により更なるモノマー(成分C)より成る混合物を、触媒を添加せずに、混合してペーストにするか、又は代替的に、ジカルボン酸の液状エステル及びジヒドロキシ化合物、及び場合により更なるモノマーを、触媒を添加せずに送り込み、第一の段階でこの混合物を、触媒の全量又は部分量と一緒に連続的にエステル化又はエステル交換し;

ii) 第二の段階で連続的に、i)に従って得られたエステル交換反応生成物若しくはエステル化生成物を、DIN 53728に則った20 ~ 70 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで前縮合し;

iii) 第三の段階で連続的に、ii)より得られる生成物を、DIN 53728に則った60 ~ 170 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで重縮合し、且つ

iv) 第四の段階で連続的に、iii)より得られた生成物(ポリエステルQ)をポリマーTと混合し、且つ

v) 場合により第五の段階で連続的に、iv)より得られるポリマー混合物を、DIN 53728に則った150 ~ 320 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで、鎖延長剤Dとの重付加反応において反応させる。

## 【0002】

特に本発明は、

a) 脂肪族の又は脂肪族及び芳香族のジカルボン酸と脂肪族ジヒドロキシ化合物より成る生分解性ポリエステル(Q) 40 ~ 75 質量%、並びに

b) ポリ乳酸 20 ~ 60 質量%

を含有するポリマー混合物の連続的な製造法に関し、  
その際、

i) 脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族及び芳香族のジカルボン酸、及び場合により更なるモノマー(成分C)より成る混合物を、触媒を添加せずに、混合してペーストにするか、又は代替的に、ジカルボン酸の液状エステル及びジヒドロキシ化合物、及び場合により更なるモノマーを、触媒を添加せずに送り込み、第一の段階でこの混合物を、触媒の全量又は部分量と一緒に連続的にエステル化又はエステル交換し;

ii) 第二の段階で連続的に、i)に従って得られたエステル交換反応生成物若しくはエステル化生成物を、DIN 53728に則った20 ~ 70 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで前縮合し;

iii) 第三の段階で連続的に、ii)より得られる生成物を、DIN 53728に則った20 ~ 60 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで重縮合し、且つ

iv) 第四の段階で連続的に、iii)より得られる生成物(ポリエステルQ)をポリ乳酸と混合し、且つ

v) 場合により第五の段階で連続的に、iv)より得られるポリマー混合物を、DIN 53728に則った150 ~ 320 cm<sup>3</sup>/gの粘度数にまで、鎖延長剤Dとの重付加反応において反応させる。

## 【0003】

従来技術においては、脂肪族及び／又は芳香族のジカルボン酸と脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解性ポリエステルＱ並びにポリマーＴを含有するポリエステル混合物を製造するために、特に不連続的な（バッチ式）方法、すなわち、粒状ポリエステルＱ及び粒状ポリマーＴを熔融し、且つ引き続く混合をそのために適した混合アセンブリ内で行う方法が記載されている（ＷＯ－Ａ０６／０７４８１５及びＷＯ－Ａ９６／１５１７３）。ポリエステルＱ自体も、たいてい不連続的に製造される。後に公開されたＰＣＴ／ＥＰ２００９／０５４１１６においては、不連続的な運転様式において生じる欠点が、段階ⅰ）～ⅱ）の連続的なポリエステル合成により克服することが出来ることが説明される。このようにしてまず、１．０より小さい酸価及び、特に押出用途の対象となっている粘度範囲を有するポリエステルの製造することが出来ていた。ポリマーＴは酸感受性であるので、前述の連続的に製造されたポリエステルの混合物を製造するためにとりわけ良く適している。

10

#### 【０００４】

ＰＣＴ／ＥＰ２００９／０５４１１６において記載された混合物について、ポリエステルはまずペレット化され、次いで再び熔融され、且つＴのポリマー溶液と合－される。この際、水が加えられ、これは加水分解感受性のポリマーＴを損傷させる。さらに、ペレット化及び再熔融の上述の方法によりフィッシュアイが生じる可能性があり、これは薄膜のような用途にとって大きな問題となる。

#### 【０００５】

ところで意外にも、冒頭で述べた本発明による段階ⅰ～ⅱ）の方法、好ましくはⅰ～ⅱ）の方法が、フィッシュアイのない、低含水量のポリエステル混合物の製造に極めて適していることが見出された。

20

#### 【０００６】

生分解性ポリエステルＱは、例えばＷＯ－Ａ９６／１５１７３及びＤＥ－Ａ１０２００５０５３０６８に記載されているように、脂肪族及び半芳香族のポリエステルと解される。

#### 【０００７】

特に、生分解性の脂肪族／芳香族ポリエステルは、以下のように：

A) 下記a 1)～a 3)より成る酸成分

a 1) 少なくとも１種の脂肪族ジカルボン酸又はそのエステル又はそれらの混合物 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又はそれらの混合物 1～70 モル％及び

a 3) スルホネート基含有化合物 0～5 モル％、

その際、成分 a 1)～a 3)のモル百分率は合計して 100％である、及び

B) 下記b 1)～b 2)より成るジオール成分

b 1)  $C_2 \sim C_{12}$ -アルカンジオール又はそれらの混合物を、成分 A に対して少なくとも等モル量及び

b 2) 少なくとも３個の官能基を含有する化合物を、段階ⅱ）後のポリエステル量（分離された反応蒸気を除いた成分 A 及び B の使用される量に相当する）を基準として 0  
～ 2 質量％

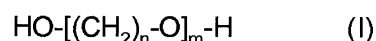
40

及び場合により、そのうえまた下記 C)～E)から選択される１種以上の成分

C) 下記c 1)～c 5)から選択される成分

c 1) エーテル官能基を含有する式 I

#### 【化 1】



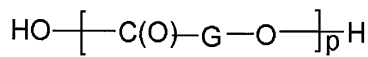
の少なくとも１つのジヒドロキシ化合物、

[ 式中、n は 2、3 又は 4 であり、且つ m は 2～250 の整数である ]、

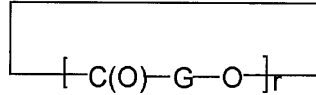
c 2) 式 I I a 又は式 I I b

50

## 【化 2】



(IIa)



(IIb)

の少なくとも 1 種のヒドロキシカルボン酸

[ 式中、 $p$  は 1 ~ 1500 の整数を意味し、且つ  $r$  は 1 ~ 4 の整数を意味し、且つ  $G$  は、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_q-$  ( 式中、 $q$  は 1 ~ 5 の整数を意味する )、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$  及び  $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$  ( 式中、 $R$  はメチル又はエチルである ) から成る群から選択されている基である ]、

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れらの混合物、

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

c 5 ) カプロラクタム、1, 6 - アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1, 12 - アミノラウリン酸及び 1, 11 - アミノウンデカン酸から成る群から選択される少なくとも 1 種のアミノカルボン酸化合物、

又は c 1 ) ~ c 5 ) より成る混合物

及び

D ) 下記の群 d 1 ) ~ d 4 ) から選択される少なくとも 1 種の成分を、段階 i v における又は段階 i v の後のポリエステル量を基準として 0 . 01 ~ 4 質量 %、

d 1 ) ジ官能性又はオリゴ官能性のイソシアネート及び / 又はイソシアヌレート、

d 2 ) ジ官能性又はオリゴ官能性のペルオキシド、

d 3 ) ジ官能性又はオリゴ官能性のエポキシド、

d 4 ) ジ官能性又はオリゴ官能性のオキサゾリン、オキサジン、カプロラクタム及び / 又はカルボジイミド ;

E ) 下記の群 e 1 ) ~ e 2 ) から選択される成分を、段階 i i i の後のポリエステル量を基準として 0 ~ 15 質量 %、

e 1 ) 滑剤、例えばエルカ酸アミド又はステアレート、

e 2 ) 核剤、例えば滑石、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、PLLA - PDLA - ステレオコンプレックス、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートから構成されているポリエステルと解される。

## 【0008】

有利な一実施形態において、半芳香族ポリエステルの酸成分 A は、 $a_1$  を 30 ~ 70 モル %、特に 40 ~ 60 モル % 含有し、且つ  $a_2$  を 30 ~ 70 モル %、特に 40 ~ 60 モル % 含有する。とりわけ有利な実施形態において、半芳香族ポリエステルの酸成分 A は、脂肪族ジカルボン酸  $a_1$  ) を 50 モル % より多く含有する。このようなポリエステルは、優れた生分解挙動によって際立っている。

## 【0009】

脂肪酸及び相応する誘導体  $a_1$  として、一般的に、炭素原子 2 ~ 40 個、好ましくは 4 ~ 4 個を有するものが考慮に入れられる。それらは直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい。本発明の範囲内で使用可能な脂環式ジカルボン酸は、一般に、炭素原子 7 ~ 10 個を有するものと、特に炭素原子 8 個を有するものである。しかしながら、原則的に、より多くの炭素原子数を有するジカルボン酸、例えば炭素原子 30 個までを有するものも使用されることが出来る。

## 【0010】

例示的に挙げられるのは：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、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、フマル酸、2, 2 - ジメ

10

20

30

40

50

チルグルタル酸、スベリン酸、ダイマー脂肪酸（例えばCognis社のEmpol<sup>(R)</sup> 1061）、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、無水マレイン酸及び2,5-ノルボルナンジカルボン酸である。

【0011】

同じように使用可能である上述の脂肪族又は脂環式のジカルボン酸のエステル形成誘導体として、特にジ-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-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。ジカルボン酸の無水物も同様に使用されることが出来る。

10

【0012】

その際、ジカルボン酸又はそれらのエステル形成誘導体は、単独又はこれらの2種以上より成る混合物として使用されることが出来る。

【0013】

有利には、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸又はそれらのそれぞれのエステル形成誘導体又はこれらの混合物が使用される。とりわけ有利には、コハク酸、アジピン酸又はセバシン酸又はそれらのそれぞれのエステル形成誘導体又はこれらの混合物が使用される。とりわけ有利には、アジピン酸又はそのエステル形成誘導体、例えばそのアルキルエステル又はそれらの混合物が使用される。例えばポリヒドロキシブチレート又は特にポリラクチドのような"硬質"若しくは"脆性"の成分(i i)を有するポリマー混合物が製造される場合、脂肪族ジカルボン酸として、セバシン酸又はセバシン酸とアジピン酸の混合物が有利には使用される。例えばポリヒドロキシブチレート-co-バレレート又はポリ-3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレートのような"軟質"若しくは"靱性"の成分(i i)を有するポリマー混合物が製造される場合、脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸又はコハク酸とアジピン酸の混合物が有利には使用される。

20

【0014】

そのうえコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸及びブラシル酸は、それらが再生原料として利用可能であるという利点を有する。

【0015】

芳香族ジカルボン酸a2として、一般的に、炭素原子8~12個を有するもの、好ましくは炭素原子8個を有するものが挙げられる。例示的に、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフトエ酸及び1,5-ナフトエ酸並びにこれらのエステル形成誘導体が言挙げされる。その際、特にジ-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-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。同じようにジカルボン酸a2の無水物も適したエステル形成性誘導体である。

30

【0016】

しかしながら、原則的に、より多くの炭素原子数を有する芳香族ジカルボン酸a2、例えば炭素原子20個までを有するものも使用されることが出来る。

40

【0017】

芳香族ジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体a2は、単独又はこれらの2種以上より成る混合物として使用されることが出来る。とりわけ有利には、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が使用される。

【0018】

スルホネート基含有化合物として、通常、スルホネート基含有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が使用され、有利には5-スルホイソフタル酸のアルカリ金属塩又はこれらの混合物、とりわけ有利にはナトリウム塩が使用される。

50

## 【 0 0 1 9 】

有利な実施形態の1つに従って、酸成分Aは、a 1を40～60モル%、a 2を40～60モル%及びa 3を0～2モル%含有する。

## 【 0 0 2 0 】

一般的に、ジオールBは、炭素原子2～12個、有利には炭素原子4～6個を有する分枝鎖状又は直鎖状のアルカンジオールの中から選択される。

## 【 0 0 2 1 】

適したアルカンジオールの例は、エチレングリコール、1, 2 - プロパングリコール、1, 3 - プロパングリコール、1, 2 - ブタングリコール、1, 4 - ブタングリコール、1, 5 - ペタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、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 - プロパングリコール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパングリコール、2 - エチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - プロパングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサングリコール、特にエチレングリコール、1, 3 - プロパングリコール、1, 4 - ブタングリコール及び2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパングリコール（ネオペンチルグリコール）；シクロペンタングリコール、1, 4 - シクロヘキサングリコール、1, 2 - シクロヘキサングリメタノール、1, 3 - シクロヘキサングリメタノール、1, 4 - シクロヘキサングリメタノール又は2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタングリコールである。とりわけ有利なのは、特に成分a 1)としてアジピン酸との組合せにおける、1, 4 - ブタングリコール、及び特に成分a 1)としてセバシン酸との組合せにおける、1, 3 - プロパングリコールである。そのうえ1, 3 - プロパングリコールは、それが再生原料として利用可能であるという利点を有する。種々のアルカンジオールの混合物も使用されることが出来る。

## 【 0 0 2 2 】

一般に、方法段階i)及びii)において、二酸Aに対する成分b 1（ジオール）の比が、1.5～2.5に、好ましくは1.8～2.2に調整される。

## 【 0 0 2 3 】

化合物b 2)は、有利には少なくとも3個の官能基を含有する架橋剤を含有する。とりわけ有利な化合物は、3～6個のヒドロキシル基を有する。例示的に挙げられるのは：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；ペンタエリスリトール；ポリエーテルトリオール及びグリセリン、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸及びピロメリット酸二無水物である。有利なのは、ポリオール、例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及び特にグリセリンである。化合物b 2は、分岐剤として、さもなければ架橋剤として作用し得る。成分b 2を用いて、構造粘性を有する生分解性ポリエステルが合成されることが出来る。溶融物のレオロジー挙動は改善する；この生分解性ポリエステルは、より簡単に加工処理されることが出来、例えば、溶融固化によってより良好にフィルムへと引き延ばされることが出来る。化合物b 2は、剪断減粘効果を持ち、すなわち荷重下での粘性はより僅かである。

## 【 0 0 2 4 】

化合物b 2は、好ましくは、段階iii)の後のポリマー量を基準として0.01～2質量%、有利には0.05～1質量%、特に有利には0.08～0.20質量%の量で使用する。

## 【 0 0 2 5 】

成分A及びB以外に、本発明によるポリエステル混合物が基礎とするポリエステルは、更なる成分を含有してよい。

## 【 0 0 2 6 】

ジヒドロキシ化合物c 1として、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）、とりわけ有利に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が適しており、その際、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）、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則った重合によって、まずエチレンオキシドを重合させ、引き続きポリプロピレンオキシドと重合させることによって得られるポリエチレングリコール、とりわけ有利には、異なる変数  $n$  を有する、ポリエチレングリコールを基礎とするポリマーも使用してよく、その際、エチレンオキシドから形成された単位が大部分を占める。ポリエチレングリコールの分子量（ $M_n$ ）は、一般に、 $250 \sim 8000$  g / モル、有利には  $600 \sim 3000$  g / モルの範囲で選択される。

#### 【0027】

有利な実施態様の 1 つに従って、例えば、ジオール B 及びジヒドロキシ化合物 c 1 のモル量を基準として、ジオール B が  $15 \sim 98$  モル%、有利には  $60 \sim 99.5$  モル%及びジヒドロキシ化合物 c 1 が  $0.2 \sim 85$  モル%、有利には  $0.5 \sim 30$  モル%で、半芳香族ポリエステル製造のために使用されることが出来る。

10

#### 【0028】

コポリエステル製造のために使用されることが出来るヒドロキシカルボン酸 c 2 ) は：グリコール酸、D - 、L - 、D , L - 乳酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、これらの環式誘導体、例えばグリコライド（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れらのオリゴマー及びポリマー、例えば 3 - ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリラクチド（例えば Nature Works<sup>(R)</sup>（Cargill 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吉草酸より成る混合物（後者は Biopol<sup>(R)</sup> の名称で Zenecca より入手可能）、とりわけ有利には半芳香族ポリエステルの製造のために、これらの低分子量環式誘導体である。

20

#### 【0029】

例えば、ヒドロキシカルボン酸は、A 及び B の量を基準として  $0.01 \sim 50$  質量%、有利には  $0.1 \sim 40$  質量%の量で使用されることが出来る。

#### 【0030】

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、その際、これらには、4 - アミノメチルシクロヘキサンメタノールも含まれるべきであり、有利にはアミノ -  $C_2 \sim C_6$  - 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が使用される。

30

#### 【0031】

ジアミノ -  $C_1 \sim C_8$  - アルカン（成分 c 4）として、有利にはジアミノ -  $C_4 \sim C_6$  - 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"）が使用される。

#### 【0032】

有利な実施形態に従って、B のモル量を基準として c 3 は  $0.5 \sim 99.5$  モル%、有利には  $0.5 \sim 50$  モル%並びに B のモル量を基準として c 4 は  $0 \sim 50$  モル%、有利には  $0 \sim 35$  モル%が、半芳香族ポリエステルの製造のために使用されることが出来る。

40

#### 【0033】

成分 c 5 として、カプロラクタム、1, 6 - アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1, 12 - アミノラウリン酸及び 1, 11 - アミノウンデカン酸から成る群から選択されるアミノカルボン酸が使用されることが出来る。

#### 【0034】

一般的に、c 5 は、成分 A 及び B の全量を基準として  $0 \sim 20$  質量%、有利には  $0.1 \sim 10$  質量%の量で使用される。

#### 【0035】

成分 d 1 として、イソシアネート又は種々のイソシアネートの混合物が使用される。芳香族又は脂肪族のジイソシアネートが使用されることが出来る。或いはまた、より高官能

50

性のイソシアネートも使用されることが出来る。

【0036】

芳香族ジイソシアネート d 1 は、本発明の範囲内で、なかでもトルイレン - 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、ナフチレン - 1 , 5 - ジイソシアネート又はキシリレンジイソシアネートと解される。

【0037】

それらの中で 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が成分 d 1 として特に有利である。一般的に、後者のジイソシアネートが混合物として使用される。

10

【0038】

三環式のイソシアネート d 1 として、トリ ( 4 - イソシアノフェニル ) メタンも考慮に入れられる。多環式芳香族ジイソシアネートは、例えば単環式又は二環式のジイソシアネートの製造の際に生じる。

【0039】

成分 d 1 の全質量を基準とした僅かな量、例えば 5 質量 % までの量で、成分 d 1 はウレトジオン基も、例えばイソシアネート基をブロックするために含有してよい。

【0040】

脂肪族ジイソシアネート d 1 は、本発明の範囲内で、なかでも、炭素原子 2 ~ 20 個、有利には炭素原子 3 ~ 12 個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。とりわけ有利な脂肪族ジイソシアネート d 1 はイソホロンジイソシアネートであり、特に 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートである。

20

【0041】

有利なイソシアヌレートに数えられるのは、炭素原子 2 ~ 20 個、有利には炭素原子 3 ~ 12 個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 ) から誘導される脂肪族イソシアヌレートである。その際、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。とりわけ有利なのは、n - ヘキサメチレンジイソシアネートを基礎とするイソシアヌレート、例えば 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートの環式の三量体、五量体又はそれより高次のオリゴマーである。

30

【0042】

一般的に、成分 d 1 は、段階 i i i ) の後のポリマー量を基準として 0 . 01 ~ 4 質量 %、有利には 0 . 05 ~ 2 質量 %、とりわけ有利には 0 . 2 ~ 1 . 2 質量 % の量で使用される。

【0043】

ジ官能性又はオリゴ官能性のペルオキシド ( 成分 d 2 ) として、例えば以下の化合物が適している：ベンゾイルペルオキシド、1 , 1 - ビス ( t - ブチルペルオキシ ) - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロドヘキサン、1 , 1 - ビス ( t - ブチルペルオキシ ) メチルシクロドデカン、n - ブチル - 4 , 4 - ビス ( ブチルペルオキシ ) パレレート、ジクミルペルオキシド、t - ブチルペルオキシベンゾエート、ジブチルペルオキシド、 , - ビス ( t - ブチルペルオキシ ) ジイソプロピルベンゼン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキサン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) ヘキシン - 3 及び t - ブチルペルオキシクメン。

40

【0044】

成分 d 2 は、バイオポリマーを基準として 0 . 01 ~ 4 質量 %、有利には 0 . 1 ~ 2 質量 %、とりわけ有利には 0 . 2 ~ 1 質量 % で使用される。

【0045】

50

成分 d 3 として、ジ官能性又はオリゴ官能性のエポキシド、例えば：ヒドロキノン、ジグリシジルエーテル、レゾルシングリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオール - ジグリシジルエーテル及び水素化されたビスフェノール - A - ジグリシジルエーテルが考慮に入れられる。エポキシドの他の例は、ジグリシジルテレフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルジグリシジルフタレート、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル及びポリブチレングリコールジグリシジルエーテルを包含する。

#### 【 0 0 4 6 】

成分 d 3 a として、特に適しているのは、スチレン、アクリル酸エステル及び / 又はメタクリル酸エステルを基礎とするエポキシド基含有コポリマー d 3 a である。エポキシド基を有する単位は、好ましくはグリシジル (メタ) アクリレートである。好ましいと判断したのは、コポリマー中で 2 0 質量 % より大きい、とりわけ有利には 3 0 質量 % より大きい、特に有利には 5 0 質量 % より大きいグリシジ尔蒙タクリレートの割合を有するコポリマーである。これらのポリマー中でのエポキシド当量 (E E W) は、1 5 0 ~ 3 0 0 0 g / 当量、特に有利には 2 0 0 ~ 5 0 0 g / 当量である。ポリマーの平均分子量 (質量平均)  $M_w$  は、好ましくは 2 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0、特に 3 0 0 0 ~ 8 0 0 0 である。ポリマーの平均分子量 (数平均)  $M_n$  は、好ましくは 4 0 0 ~ 6 0 0 0、特に 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 である。多分散性 (Q) は、一般的に 1 . 5 ~ 5 である。上述のタイプのエポキシド基含有コポリマーは、例えば B A S F R e s i n s B . V . より J o n c r y l <sup>(R)</sup> A D R の商標名で販売されている。鎖延長剤としてとりわけ適しているのは、J o n c r y l <sup>(R)</sup> A D R 4 3 6 8、E P 出願番号 0 8 1 6 6 5 9 6 . 0 に記載されているような長鎖アクリレート、及び S h e l l 社の C a r d u r a <sup>(R)</sup> E 1 0 である。

#### 【 0 0 4 7 】

成分 d 3 は、バイオポリマーを基準として 0 . 0 1 ~ 4 質量 %、有利には 0 . 1 ~ 2 質量 %、とりわけ有利には 0 . 2 ~ 1 質量 % で使用される。成分 d 3 は、酸捕捉剤としても使用されることが出来る。好ましくは、d 3 はこの実施形態において、0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % の濃度 (段階 i v の前、段階 i v において又は段階 i v の後) で使用され、引き続き鎖延長が、成分 d 1、d 2 及び / 又は d 3 a (段階 v) を用いて実施され、該成分は、好ましくは 0 . 2 ~ 1 . 2 質量 % の濃度で添加される。

#### 【 0 0 4 8 】

成分 d 4 として、ジ官能性又はオリゴ官能性のオキサゾリン、オキサジン、カプロラクタム及び / 又はカルボジイミドが考慮に入れられる。

#### 【 0 0 4 9 】

ビスオキサゾリンは、一般的に、A n g e w . C h e m . I n t . E d . , v o l . 1 1 ( 1 9 7 2 ) , p p . 2 8 7 - 2 8 8 に開示された方法によって得られる。とりわけ有利なビスオキサゾリン及びビスオキサジンは、橋かけ要素が単結合、(C H<sub>2</sub>)<sub>z</sub> - アルキレン基 (式中、z = 2、3 又は 4)、例えばメチレン基、エタン - 1, 2 - ジイル基、プロパン - 1, 3 - ジイル基、プロパン - 1, 2 - ジイル基又はフェニレン基を意味するものである。とりわけ有利なビスオキサゾリンとして挙げられるのは、2, 2' - ビス (2 - オキサゾリン)、ビス (2 - オキサゾリニル) メタン、1, 2 - ビス (2 - オキサゾリニル) エタン、1, 3 - ビス (2 - オキサゾリニル) プロパン又は 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

10

20

30

40

50

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

#### 【0050】

特に有利なのは、2,2'-ビス(2-オキサジン)、ビス(2-オキサジニル)メタン、1,2-ビス(2-オキサジニル)エタン、1,3-ビス(2-オキサジニル)プロパン又は1,4-ビス(2-オキサジニル)ブタン、特に1,4-ビス(2-オキサジニル)ベンゼン、1,2-ビス(2-オキサジニル)ベンゼン又は1,3-ビス(2-オキサジニル)ベンゼンである。

#### 【0051】

カルボジイミド及び高分子カルボジイミドは、例えば、Lanxess社よりStabaxol<sup>(R)</sup>の商標名で又はElastogran社よりElastostab<sup>(R)</sup>の商標名で販売されている。

#### 【0052】

例は: N, N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-トリルカルボジイミド、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,6-ジ-t-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-フェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-トリルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジ-o-トリルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-エチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-o-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-p-イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N'-ジ-2,4,6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N'-2,4,6-トリイソプロピルフェニルカ

ルボジイミド、N, N' - 2, 4, 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t - ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ - - ナフチルカルボジイミド及びジ - t - ブチルカルボジイミドである。

【0053】

成分d4は、バイオポリマーを基準として0.01~4質量%、有利には0.1~2質量%、とりわけ有利には0.2~1質量%で使用される。成分d4は、酸捕捉剤としても使用されることが出来る。好ましくは、この実施形態においてd4は、0.01~0.5質量%の濃度で、段階ivにおいて又は段階ivの後で使用され、引き続き鎖延長が、成分d1、d2及び/又はd3a(段階v)を用いて実施され、該成分は、好ましくは0.2~1.2質量%の濃度で添加される。

10

【0054】

本発明による方法の有利な実施形態において、段階iiiとivの間又は段階ivの間で、下記の群：滑剤(e1)、核剤(e2)及び/又は相溶化剤(e3)から選択される成分が加えられる。とりわけ有利には、成分Eの添加は、段階iiiの終わりに行われる。とりわけ有利なのは、1種以上の添加剤、例えば滑剤(e1)、核剤(e2)及び/又は相溶化剤(e2)及び/又は鎖延長剤(d3)及び/又は酸捕捉剤(d4)をポリマーTと混合してマスターバッチにし、且つこのマスターバッチを段階ivで混ぜることである。

【0055】

20

滑剤、さもなければ離型剤(成分e1)として、特に炭化水素、脂肪アルコール、高級カルボン酸、高級カルボン酸の金属塩、例えばステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛、脂肪酸アミド、例えばエルカ酸アミド及びワックス種、例えばパラフィンワックス、ビーズワックス又はモンタンワックスが有効であることがわかった。有利な滑剤は、エルカ酸アミド及び/又はワックス種、とりわけ有利にはこれらの滑剤の組合せである。有利なワックス種は、ビーズワックス及びエステルワックス、特にモノステアリン酸グリセリン又はジメチルシロキサン又はポリジメチルシロキサン、例えばWacker社のBelsil<sup>(R)</sup>DMである。鎖延長の前の滑剤の添加によって、滑剤はポリマー鎖に部分的に結合されることが出来る。このようにして、仕上がったポリマー組成物から滑剤が早期にブリードアウトすることを効果的に阻止することが出来る。

30

【0056】

成分e1は、段階iiiの終わりのポリマー組成物を基準として、一般に0.05~2.0質量%、好ましくは0.1~1.0質量%で加えられる。

【0057】

核剤(成分e2)として、一般に無機化合物、滑石、白亜、雲母、窒化ホウ素、酸化ケイ素又は硫酸バリウム及び有機化合物、例えばγ-シクロデキストリン又はデカメチレンジカルボン酸ジヒドラジドが考慮に入れられる。本発明によるポリエステルにおいて、特に芳香族ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、特にポリブチレンテレフタレート及びPLLA-PDLA-ステレオコンプレックスが好ましいと判明した。意外外にも、核剤e2は、段階ivの後よりも段階iiiの後に添加した方がずっと効果的であることが見出された。核剤の使用量は、例えば迅速な結晶化傾向、粘着性の回避といった技術的效果は同じに、この使用量の約半分に減らすことが出来る。言い換えれば、それらの芳香族ブロックの含有量が低いことに基づき、依然として非常に良好に生分解性であるが、しかし、それにも関わらず、改善された結晶化挙動に基づき、粘着傾向を示さないポリマー組成物が得られる。

40

【0058】

成分e2は、段階iiiの終わりのポリマー組成物を基準として、一般に0.05~10.0質量%、有利には0.05~5.0質量%、特に有利には0.1~1.0質量%で加えられる。

【0059】

50

有利には生分解性の半芳香族ポリエステルQは、脂肪族ジカルボン酸（成分a1））としてコハク酸、アジピン酸又はセバシン酸、それらのエステル又はこれらの混合物；芳香族ジカルボン酸（成分a2））としてテレフタル酸又はそれらのエステル；ジオール成分（成分B）として1,4-ブタンジオール又は1,3-プロパンジオール、成分b2）としてグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン並びに成分d1）としてヘキサメチレンジイソシアネートを含有する。

#### 【0060】

本発明による方法（段階i~iii）は、脂肪族ポリエステルQ'の製造にも適している。脂肪族ポリエステルは、脂肪族C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>-アルカンジオールと脂肪族C<sub>4</sub>~C<sub>36</sub>-アルカンジカルボン酸より成るポリエステル、例えばポリブチレンスクシネート（PBS）、ポリブチレンアジペート（PBA）、ポリブチレンスクシネートアジペート（PSBA）、ポリブチレンスクシネートセバケート（PBSe）、ポリブチレンセバケートアジペート（PBSeA）、ポリブチレンセバケート（PBSe）又は相応するポリエステルアミドと解される。脂肪族ポリエステルは、昭和高分子社よりBionolleの名称で、また三菱よりGSP1aの名称で市販されている。最近の進歩の結果は、EP08165370.1に記載されている。

#### 【0061】

脂肪族ポリエステルは、一般に、DIN53728に則った150~320cm<sup>3</sup>/g、好ましくは150~250cm<sup>3</sup>/gの粘度数を示す。

#### 【0062】

ENISO1133(190、荷重2.16kg)に則ったMVR(メルトポリウムレイト)は、一般的に0.1~70cm<sup>3</sup>/10分、有利には0.8~70cm<sup>3</sup>/10分、特に1~60cm<sup>3</sup>/10分である。

#### 【0063】

DINEN12634に則った酸価は、一般的に0.01~1.2mg KOH/g、好ましくは0.01~1.0mg KOH/g、特に有利には0.01~0.7mg KOH/gである。

#### 【0064】

ポリエステルQは、一般に、段階iiiの後に、1000~100000g/モルの範囲、特に9000~75000g/モルの範囲、有利には2000~50000g/モルの範囲の分子量(M<sub>n</sub>)、50000~300000g/モル、好ましくは75000~200000g/モルの分子量(M<sub>w</sub>)及び1~6、好ましくは2~4のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>の比を有する。融点は、60~170の範囲、有利には80~150の範囲にある。

#### 【0065】

ポリエステルQは、一般に、段階iiiの後に、DIN53728に則った60~170cm<sup>3</sup>/gの粘度数を有する。以下では、粘度数と関連して常に次元(cm<sup>3</sup>/g)を意図している。

#### 【0066】

高い粘度数以外に所望されていることは、DINEN12634に則った低い酸価を有する脂肪族芳香族コポリエステルを提供することである。脂肪族/芳香族コポリエステルの酸価が低ければ低いほど、それだけポリエステルは単独で又は、バイオポリマー、例えばデンプン(熱可塑化された又は可塑化されていない)、ポリラクチド(PLA)、ポリヒドロキシアルカノエート、脂肪族ポリエステル、例えばBionolle<sup>(R)</sup>、セルロース又はポリカプロラクトンとの混合物において加水分解安定性であると考えられる。ポリエステル(混合物)の貯蔵安定性は相応して改善される。

#### 【0067】

さらに、段階iii)で得られ、DINEN12634に則った<1.2mg KOH/g、有利には<1.0mg KOH/g、とりわけ有利には<0.9mg KOH/gの-低い酸価を有するプレポリエステルは、良好に鎖延長が行われることが出来る。その結果、後続の段階v)での効果的なモル質量の上昇及び酸価のより僅かな増大を伴う短

10

20

30

40

50

い滞留時間がもたらされる。副反応、さもなければ不所望のフィッシュアイの形成は、ほぼ完全に回避されることが出来る。酸価は、好ましくは、段階 i i i ) で得られたポリエステル Q が、酸捕捉剤、例えば d 3 及び / または d 4 と段階 i v で処理され、その時になって初めて鎖延長 v に供される場合には、さらに一層下げられることが出来る。

#### 【 0 0 6 8 】

ポリエステル Q 以外に、ポリマー混合物中では、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリプロピレンカーボネート、ポリグリコライド、脂肪族ポリエステル、セルロースアセート及びポリヒドロキシアルカノエートから成る群から選択されるポリマー T が使用される。

#### 【 0 0 6 9 】

ポリマー T として、例えばポリ乳酸が適している。

#### 【 0 0 7 0 】

以下の特性プロファイルを有するポリ乳酸が、有利には使用される：

- ・ 0 . 5 ~ 2 0 0 m l / 1 0 分、有利には 3 ~ 7 0 m l / 1 0 分、とりわけ有利には 5 ~ 5 0 m l / 1 0 分のメルトポリリュームレイト ( I S O 1 1 3 3 に則った 1 9 0 及び 2 . 1 6 k g における M V R ) ；
- ・ 2 4 0 を下回る融点；
- ・ 5 5 を上回るガラス転移温度 ( T g ) ；
- ・ 1 0 0 0 p p m より小さい含水量；
- ・ 0 . 3 % より小さいモノマー残留含有率 ( ラクチド ) ；
- ・ D I N E N 1 2 6 3 4 に則って測定した、 3 m g K O H / g より小さい、好ましくは 1 m g K O H / g より小さい酸価；
- ・ 5 0 0 0 0 ダルトンより大きい分子量。

#### 【 0 0 7 1 】

有利なポリ乳酸は、用途に応じて、例えば紙コーティングのためには、低粘稠性のもの ( N a t u r e W o r k s <sup>(R)</sup> 6 2 0 1 D、6 2 0 2 D、6 2 5 1 D、3 0 5 1 D 及び特に 3 2 5 1 D ( N a t u r e W o r k s 社のポリ乳酸 ) ) 又は、例えばフィルム用途のためには、より粘性のポリ乳酸、有利には N a t u r e W o r k s <sup>(R)</sup> 4 0 4 2 D である。様々なポリ乳酸の混合物も使用されることが出来る。

#### 【 0 0 7 2 】

ポリヒドロキシアルカノエートは、何よりもポリ - 4 - ヒドロキシブチレート及びポリ - 3 - ヒドロキシブチレートと解され、さらに、前述のヒドロキシブチレートと 3 - ヒドロキシバレレート又は 3 - ヒドロキシヘキサノエートのコポエステルが包含されている。ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 4 - ヒドロキシブチレートは、特に M e t a b o l i x 社より知られている。それらは M i r e l <sup>(R)</sup> の商品名で販売されている。ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - c o - 3 - ヒドロキシヘキサノエートは、P & G 社又はカネカ社より知られている。ポリ - 3 - ヒドロキシブチレートは、例えば、P H B I n d u s t r i a l 社より B i o c y c l e <sup>(R)</sup> の商標名で、また T i a n a n 社より E n m a t <sup>(R)</sup> の名称で販売されている。

#### 【 0 0 7 3 】

ポリヒドロキシアルカノエートは、一般に、1 0 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0、好ましくは 3 0 0 0 0 0 ~ 6 0 0 0 0 0 の分子量 M w を有する。

#### 【 0 0 7 4 】

ポリカプロラクトンは、D a i c e l 社より P l a c c e l <sup>(R)</sup> の製品名で市販されている。

#### 【 0 0 7 5 】

ポリプロピレンカーボネートは、ポリプロピレンオキッドと二酸化炭素の共重合体と解される ( 例えば W O 0 7 / 1 2 5 0 3 9 を参照 ) 。

#### 【 0 0 7 6 】

ポリマー T は、連続的又は不連続的に製造されている脂肪族ポリエステル Q' も包含し

10

20

30

40

50

てよい。有利には、これらは、例えば、段階 i i i の後に連続的に製造された半芳香族ポリエステル Q と段階 i v で混合される。

【 0 0 7 7 】

好ましくは、複数種のポリマー T の混合物も段階 4 で供給されることが出来る。例えば、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル Q' より成る混合物、並びにポリ乳酸及びポリプロピレンカーボネートもポリマー T として適している。

【 0 0 7 8 】

冒頭で述べたポリマー混合物は、高い生分解性と同時に良好なフィルム特性を有する。

【 0 0 7 9 】

本発明による方法により得られる典型的なポリマー混合物は、下記：

10

a) 脂肪族の又は脂肪族及び芳香族のジカルボン酸と脂肪族ジヒドロキシ化合物より成る生分解性ポリエステル ( Q ) 1 0 ~ 8 0 質量 %、好ましくは 4 0 ~ 7 5 質量 %、特に有利には 5 0 ~ 7 0 質量 %、及び

b) ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリプロピレンカーボネート及びポリドロキシアリカノエートから成る群から選択される 1 種以上のポリマー ( T ) 2 0 ~ 9 0 質量 %、好ましくは 2 0 ~ 6 0 質量 %、特に有利には 3 0 ~ 5 0 質量 % を含有する。

【 0 0 8 0 】

上で挙げたポリエステル混合物は生分解性である。

【 0 0 8 1 】

20

本発明の意味において"生分解性"という特徴は、ある物質又はある物質混合物について、この物質又はこの物質混合物が、D I N E N 1 3 4 3 2 に応じて少なくとも 9 0 % の百分率による生分解度を有する場合に満たされている。

【 0 0 8 2 】

一般的に、生分解性は、ポリエステル ( 混合物 ) が、適当な且つ証明可能な期間内に分解するという結果を生ずる。該分解は、酵素的、加水分解的、酸化的に及び / 又は電磁線、例えば紫外線の作用によって行われることが出来、たいてい大部分が、微生物、例えば細菌、酵母菌、カビ類及び藻類の作用によって引き起こされることが出来る。生分解性は、例えば、ポリエステルとコンポストを混合し、且つ一定時間貯蔵することによって定量化されることが出来る。例えば、D I N E N 1 3 4 3 2 に従って、C O<sub>2</sub> 不含の空気がコンポスト化の間に熟成したコンポストに流され、且つこれは定義された温度プログラムに供される。この際、生分解性は、試料の C O<sub>2</sub> 正味放出量 ( 試料無しのコンポストによる C O<sub>2</sub> 放出量の差し引き後 ) と試料の C O<sub>2</sub> 最大放出量 ( 試料の炭素含有率から算出 ) の比によって、百分率による生分解度として定義される。生分解性ポリエステル ( 混合物 ) は、一般に、コンポスト化の数日後には既に、明らかな分解現象、例えばカビの生育、クラッキング及びパーフォレーションを示す。

30

【 0 0 8 3 】

生分解性を測定するための他の方法は、例えば、A S T M D 5 3 3 8 及び A S T M D 6 4 0 0 に記載される。

【 0 0 8 4 】

40

以下では、本発明による方法を詳説する。

【 0 0 8 5 】

前段階において、成分 A、B 及び場合により C が混合される。一般に、脂肪族及び芳香族のジカルボン酸又はそれらのエステル ( 成分 A ) より成る混合物 1 . 0 モル当量、脂肪族ジヒドロキシ化合物 ( 成分 b 1 ) 1 . 1 ~ 1 . 5 モル当量、好ましくは 1 . 2 ~ 1 . 4 モル当量、段階 i i i の後のポリマー量を基準として 0 ~ 2 質量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % の化合物 b 2 及び場合により更なるモノマー ( 成分 C ) が予混合される。

【 0 0 8 6 】

有利な手法において、ジカルボン酸は遊離酸 ( 成分 A ) として使用される。この際、混

50



合物は、上述の混合比で - 触媒を添加せずに - 通常 20 ~ 70 に調温されたペーストへと混合される。

【0087】

この代わりに、ジカルボン酸（成分 A）の液状エステル及びジヒドロキシ化合物及び場合により更なるモノマーが、上述の混合比で - 触媒を添加せずに - 一般に 140 ~ 200 の温度で混合される。

【0088】

更なる代替案では、1つ又は2つのジカルボン酸が脂肪族ジヒドロキシ化合物と前段階においてエステル化され、純粋に脂肪族又は芳香族のポリエステルにされ、次いでこれはそれぞれ他のジカルボン酸及び更なる脂肪族ジヒドロキシ化合物並びに場合により化合物 b2 と混合される。例えば、ポリブチレンテレフタレート及び / 又はポリブチレンアジピネートが、この前段階において使用されることが出来る。

10

【0089】

段階 i) では、脂肪族及び芳香族のジカルボン酸（A）並びに脂肪族ジヒドロキシ化合物（b1）、場合により化合物（b2）及び更なるモノマー（成分 C）より成る前述のペースト、スラリー及び / 又は液体（前段階）が、段階 i ii の後のポリマー量を基準として 0.001 ~ 1 質量%、好ましくは 0.03 ~ 0.2 質量%の触媒の存在において、DIN 53728 に従った一般に 5 ~ 15 cm<sup>3</sup> / g の粘度数にまでエステル化される。

【0090】

過剰のジオール成分は、一般に留去され、例えば蒸留による精製後に再び循環供給される。

20

【0091】

段階 i) では、触媒の全量又は部分量 - 好ましくは 50 ~ 80 部が計量供給される。触媒として、通常、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、及び特にチタン化合物が使用される。そのうちチタン触媒、例えばテトラブチルオルトチタネート又はテトラ（イソプロピル）オルトチタネートは、文献中で頻繁に用いられる錫化合物、アンチモン化合物、コバルト化合物及び鉛化合物、例えばジオクタン酸錫と比べて、生成物中に残っている触媒の残量又は触媒の一連の生成物の毒性が比較的低いという利点を有する。この状況は生分解性ポリエステルにおいてとりわけ重要であり、それというのも、生分解性ポリエステルは、例えばコンポスト化袋又はマルチシートとして直接環境の中へ入っていくからである。

30

【0092】

同時に、段階 i) では、180 ~ 260 の温度、好ましくは 220 ~ 250 の温度並びに 0.6 ~ 1.2 bar の圧力、好ましくは 0.8 ~ 1.1 bar の圧力に調整される。段階 i) は、混合アセンブリ、例えばハイドロサイクロン内で実施されることが出来る。典型的な滞留時間は 1 ~ 2 時間である。

【0093】

好ましくは、段階 i) 及び i ii) は、ただ一つの反応器、例えば塔型反応器中で実施され（例えば WO 03 / 042278 及び DE - A 19929790 を参照）、その際、該反応器は、それぞれの段階に適した内部構造物を有している。

【0094】

場合により段階 i) 及び / 又は i ii) に、更なる成分 b1 並びに任意の成分 c) が加えられることが出来る。一般的に、段階 i) では、二酸 A に対する成分 B（ジオール）の比が、1.5 ~ 2.5 に、好ましくは 1.8 ~ 2.2 に調整される。

40

【0095】

段階 i ii) では、段階 i（エステル化）で得られた液体が、場合により触媒の残留量と一緒に、前縮合に適した反応器に送り込まれる。前縮合のために、反応器、例えば管束反応器、反応器カスケード又は気泡塔、特にダウンフロー型カスケードであって、場合により脱気ユニットを有するものが適していると判明した（運転様式 i ii a）。一般に反応温度は、230 ~ 270、好ましくは 240 ~ 260 に調整され、また圧力は、段階 i ii) の始めには 0.1 ~ 0.5 bar、好ましくは 0.2 ~ 0.4 bar に、且つ段階 i

50

i) の終わりには  $5 \sim 100 \text{ mbar}$ 、好ましくは  $5 \sim 20 \text{ mbar}$  に調整される。 $60 \sim 160$  分の滞留時間の場合、D I N 5 3 7 2 8 に則った  $20 \sim 60 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは  $22 \sim 55 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の粘度数を有する脂肪族 / 芳香族プレポリエステルが製造されることが出来る。D I N E N 1 2 6 3 4 に則ったプレポリエステルの酸価は、段階 i i) の後に、製造様式に依存して依然として大きく変動する可能性がある。前段階において遊離ジカルボン酸から出発した場合、酸価は、段階 i i) の終わりに依然として比較的高い；しかしながら、酸価は、段階 i i i) でさらに低下する。前段階において相応するジカルボン酸エステルから出発した場合、酸価は、段階 i i) の終わりに割と小さい。しかしながら、この場合、酸価は、段階 i i i) の過程で上昇する。一般に、段階 i i) の終わりの D I N E N 1 2 6 3 4 に則った酸価は、 $0.7 \sim 2 \text{ mg KOH} / \text{g}$  である。

10

#### 【0096】

前縮合 i i) のためにとりわけ好ましいと判明したのは、W O - A 0 3 / 0 4 2 2 7 8 及び W O - A 0 5 / 0 4 2 6 1 5 に詳しく記載されている塔型反応器であり、該反応器中では、生成物流が並流で単段若しくは多段の流下膜式蒸発器に通され、その際、反応蒸気 - 特に水、T H F、及びジカルボン酸を使用した場合はアルコール - が、反応器全体に分布した複数の箇所て抜き出される（運転様式 i i b）。W O - A 0 3 / 0 4 2 2 7 8 及び W O - A 0 5 / 0 4 2 6 1 5 に記載される連続的な - 少なくとも複数の箇所で行われる - 反応蒸気の排出を、ここで明示的に引き合いに出す。この運転様式は、特に以下の利点を有する：

- 生成物流を運搬するためのポンプを実質的に省くこと出来る；生成物の進行が重量流れとしてより簡単に制御されることが出来る；反応器は、少しばかり過圧、常圧又は僅かに減圧して（上記参照）運転されることが出来る。

20

#### 【0097】

- 反応混合物からの現場における反応蒸気の連続的な排出は、既に非常に注意深い運転様式の場合には、平衡を反応生成物の側にシフトする。反応蒸気を素早く排出することによって、さらに副反応が回避若しくは少なくとも抑制される；

- 一般に、上記の運転様式により、D I N 5 3 7 2 8 に則った  $22 \sim 55 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の粘度数を有する脂肪族 / 芳香族プレポリエステルが製造されることが出来る。さらに、これらのプレポリエステルは、D I N E N 1 2 6 3 4 に則った非常に低い酸価を有する。

#### 【0098】

本質的に水から成り、及びジカルボン酸が使用される場合にはアルコールから成り - ジオールの 1, 4 - ブタンジオールが使用される場合には - 過剰のジオールと副生成物 T H F から成る反応蒸気は、通常の方法に則って蒸留により精製され、且つプロセスに再び返送される。

30

#### 【0099】

重縮合工程 i i i) では、前縮合されたポリエステルに、場合により触媒の失活剤が混ぜられる失活剤として、特にリン化合物：オルガノホスファイト、例えば亜ホスホン酸又は亜リン酸のいずれかが考慮に入れられる。失活剤の使用は、高反応性のチタン触媒が使用される場合にとりわけ有益である。失活剤は、段階 i i i) の後のポリマー量を基準として  $0.001 \sim 1$  質量%、好ましくは  $0.01 \sim 0.05$  質量%の量で添加されることが出来る。好ましくは、T i / P 比は、 $1.3 \sim 1.5 : 1$ 、特に有利には  $1.1 \sim 1.3 : 1$  に調整される。

40

#### 【0100】

重縮合工程 i i i) では、前縮合されたポリエステルに、場合により色安定剤が縮合用に混ぜられる。色安定剤として、特にリン化合物が考慮に入れられる。例は、リン酸、亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、I r g a f o s P E P Q 及び次亜リン酸ナトリウム及び亜リン酸ナトリウムである。これらのリン化合物は、混合物としても使用されることが出来る。色安定剤の使用は、一般的に縮合速度を減速させる。とりわけ適した色安定剤はトリフェニルホスフェートであり、それというのも、これは縮合速度を損ねないからである。

50

## 【0101】

色安定剤は、段階iii)の後のポリマー量を基準として0.001~1.5質量%、好ましくは0.01~1.0質量%の量で添加されることが出来る。好ましくは、Ti/P比(モル/モル)は、1.0:0.3~1.0、特に有利には1.0:0.5~1.0に調整される。

## 【0102】

重縮合工程iii)では、前縮合されたポリエステルに、場合により活性化剤が縮合用に混ぜられる。活性化剤として、特にリン化合物が考慮に入れられる。例は、リン酸水素二ナトリウム、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、Irgafos 168である。これらのリン化合物は、混合物としても使用されることが出来る。とりわけ適した活性化剤は、リン酸水素二ナトリウム及び次亜リン酸ナトリウムである。活性化剤は、段階iii)の後のポリマー量を基準として0.001~1.5質量%、好ましくは0.01~1.0質量%の量で添加されることが出来る。好ましくは、Ti/P比(モル/モル)は、1.0~1.5:1、特に有利には1.1~1.3:1に調整される。

## 【0103】

とりわけ興味深いのは組合せ使用である：色安定剤と活性化剤、例えばトリフェニルホスフェート/リン酸水素二ナトリウムである。

## 【0104】

重縮合は、いわゆるフィニッシャー内で行われる。フィニッシャーとして特に、US 5 779 986及びEP 7 195 82に記載されているような反応器、例えば回転ディスク反応器又はかご形反応器が適していると判明した。特に後者は、反応継続時間の増大とともに増大するポリエステルの粘性を顧慮する。一般に、反応温度は、220~270、好ましくは230~250に調整され、且つ圧力は、0.2~5 mbar、好ましくは0.5~3 mbarに調整される。30~90分、好ましくは40~80分の滞留時間の場合、DIN 53 728に則った70~130 cm<sup>3</sup>/g粘度数及びDIN EN 12634に則った0.5~1.2、好ましくは0.6~0.9 mg KOH/gの酸価を有する脂肪族/芳香族プレポリエステルが製造されることが出来る。典型的な分子量(Mn)は10000~25000であり、分子量(Mw)は、35000~70000である(この段階の場合)。

## 【0105】

段階ivでは、2つのポリマー流Q及びTが、そのために適した混合アセンブリ内で一緒にされる。これには、例えば、リスト反応器(List-Raktor)、押出機又はスタティックミキサーが適している。

## 【0106】

とりわけ有利には、1種以上の添加剤、例えば滑剤(e1)、核剤(e2)及び/又は相溶化剤(e2)及び/又は鎖延長剤(d3)及び/又は酸捕捉剤(d4)がポリマーTと混合されてマスターバッチにされ、且つこのマスターバッチが段階ivで混ぜられる。

## 【0107】

本発明による四段階の方法により、良好な加工性を有し、且つ、例えば紙コーティングのような低粘性の用途にとって重要なポリエステル混合物が効率的に製造されることが出来る。

## 【0108】

数多くの押出用途、例えばフィルム用途及びフォーム用途には、比較的粘性のポリマー混合物が必要とされる。この場合、段階vに加えることが考えられる。

## 【0109】

鎖延長(任意の段階v)では、ポリマー混合物と一緒に、ポリエステルの基準として0.01~4質量%、好ましくは0.1~2質量%、特に有利には0.5~1.2質量%で

10

20

30

40

50

、押出機、連続混練機（L i s t 反応器）又はスタティックミキサーに送り込まれる。例示的に、以下の内部構造物が挙げられる：スタティックミキサーの場合、S u l z e r C h e m t e c h A G 社製（スイス）の S M R、S M X、S M X L エlement 又はそれらからの組合せ物を使用されることが出来る。リスト反応器の例は、適用分野に応じて：単軸 D I S C O T H E R M B 又は二軸 C R P - 及び O R P 反応器である。押出機として、一軸押出機又は二軸押出機が考慮の対象になる。

#### 【0110】

鎖延長剤として、前述のイソシアネート又はイソシアヌレート d 1、ペルオキシド d 2 及びエポキシド d 3 a が考慮の対象になる。例えば、これらは、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、4, 4' - 及び 2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタ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及びメチレン - ビス（4 - イソシアナトシクロヘキサン）から成る群から選択されるジイソシアネートである。とりわけ有利なのはヘキサメチレンジイソシアネートである。

#### 【0111】

要求される粘度範囲にあって且つ同時に低い酸価を有するポリエステルを製造するために、いわゆる酸捕捉剤、例えば冒頭に記載した成分 d 3 及び d 4 を添加することが好ましくあり得る。好ましくは、これは、ポリマー混合物を基準として 0.01 ~ 2.0 質量%、特に 0.02 ~ 1.0 質量% 濃度で行われる。酸捕捉剤の添加は、有意義には、段階 i i i の初め、段階 i i i ) の間若しくは段階 i i i の終わりに、又は先立つ工程において段階 i v での混合プロセスと一緒にされる。鎖延長剤として、成分 d 1、d 2 及び d 3 a が特に良く適している。しかしながら、酸捕捉剤 d 3 及び d 4 は、鎖延長剤 d 1 及び d 2 の添加後にも添加されることが出来る。

#### 【0112】

鎖延長（重付加、段階 v）は、220 ~ 270、好ましくは 230 ~ 250 の反応温度で、且つ過圧又は常圧にて、使用される系に応じて行われる。2 ~ 30 分、好ましくは 4 ~ 15 分の滞留時間の場合、D I N 5 3 7 2 8 に則った 160 ~ 320 cm<sup>3</sup> / g 粘度数及び D I N E N 1 2 6 3 4 に則った 0.5 ~ 1.2、特に有利には 0.6 ~ 1.0 mg K O H / g の酸価を有するポリエステル混合物が実現されることが出来る。

#### 【0113】

E N I S O 1 1 3 3 ( 1 9 0、荷重 2.16 kg ) に則った段階 v の後の M V R (メルトポリウムレイト) は、混合物中での使用されるポリ乳酸型及びポリ乳酸の含有量に依存して、一般的に 0.5 ~ 6.0 cm<sup>3</sup> / 10 分、有利には 1.0 ~ 5.0 cm<sup>3</sup> / 10 分、特に有利には 1.5 ~ 3 cm<sup>3</sup> / 10 分である。

#### 【0114】

化合物 b 2 が前述のように特に架橋剤として作用する一方で、イソシアネートは低い温度で特に線状鎖延長剤として作用する。鎖延長（段階 i v）が比較的高い温度で、特に 120 を上回る温度で実施される場合、アロファネート形成が起こる。その時、鎖延長剤は分岐剤としても作用し、且つ生分解性ポリエステルの構造粘性に直接影響を及ぼす。熔融物のレオロジー挙動は改善する；この生分解性ポリエステルは、より簡単に加工処理されることが出来、例えば、熔融固化によってより良好にフィルムへと引き延ばされることが出来る。イソシアネート d 1 は、剪断減粘効果を持ち、すなわち荷重下での粘性はより僅かである。

#### 【0115】

連鎖反応が実施される反応器は、前述の内部構造物を有し、これらは生成物流の良好な混合をもたらす。

#### 【0116】

鎖延長に際しての著しい粘度増大に基づき、反応器中での鎖延長を、鎖延長剤が 1 個の官能単位と少なくとも完全に反応するまでの限りにおいてのみ行うことが好ましくあり得

る。鎖長の増大は、例えば、別個の攪拌槽又は管内で内部構造物抜きに成し遂げられることが出来る。このようにして、目詰まり及び壁の堆積物が回避されることが出来る。

【0117】

完全に反応した溶融物は、一般にメルトフィルターにより直接、仕上げ処理、例えば水中ペレット化に移される。

【0118】

本発明による有利には五段階の方法により、フォーム - 又はフィルム用途に極めて適している、低いMVRを有する粘性のポリエステル混合物が製造されることが出来る。そのため特に、フィッシュアイのない薄いフィルム用に良好な加工特性を有するポリエステル混合物が製造されることが出来る。

10

【0119】

測定法：

酸価は、1998年10月付けのDIN EN 12634に則って測定した。溶媒混合物として、DMSO 1体積部、プロパン - 2 - オール 8 体積部及びトルエン 7 体積部より成る混合物を使用した。試料を 50 に加熱し、且つ塩化カリウムが充填されている単樺電極と結合した。基準溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド基準溶液を使用した。

【0120】

粘度数の測定は、DIN 53728、第3部(1985年1月3日)に則って行った。溶媒として混合物：フェノール/ジクロロベンゼンを質量比 50 / 50 で使用した。

20

【0121】

メルトポリリウムレイト(MVR)の測定は、ISO 1133に則って行った。試験条件は190、2.16 kgであった。溶融時間は4分であった。MVRは、溶融したプラスチック成形部材が、所定の条件：温度、荷重及びピストンの長さの下で、規定の長さ及び規定の直径の押出ツールによって押し出される速度を示す。規定の時間で押し出された押出式可塑性計のシリンダー内の体積を測定する。

【0122】

実施例

1. HDIを用いて鎖延長されたポリブチレンアジペート - co - テレフタレート / ポリ乳酸混合物の連続的な製造  
生分解性ポリエステルの製造のために、ジメチルテレフタレート 440 kg / h、アジピン酸と1,4-ブタンジオール(Mn 2000 g / モル)より成るブレポリエステル 510 kg / h、1,4-ブタンジオール 270 kg / h及びグリセリン 1.0 kg / hを、テトラブチルオルトチタネート 0.55 kg / hと連続的に多段式の攪拌槽カスケードに加えた。反応混合物を、常圧にて攪拌槽カスケード内で、180 ~ 210 温度及び2.5時間の滞留時間でエステル交換し、且つ生じる縮合生成物のメタノールを留去した。このようにして得られた低分子量ポリエステルは、10 cm<sup>3</sup> / gの粘度数(VZ)を有していた。

30

【0123】

引き続きこの反応混合物を、後接続した上昇管反応器(そこでは溶融物が、多数の加熱された管に通される(DE 19509551を参照))中で、テトラブチルオルトチタネート 0.30 kg / hの添加下で260 に加熱し、圧力を100 mbarに下げ、且つ過剰のブタンジオールの大部分を留去した。45分の滞留時間後、ポリエステルは23 cm<sup>3</sup> / gのVZを有していた。

40

【0124】

亜リン酸 0.28 kg / hの添加後、反応混合物を回転ディスク反応器(US 5,779,986を比較)に移し、そして250 の温度及び4 mbarの圧力でさらに45分間、重縮合し、且つ残っている過剰量のブタンジオールを留去した。このようにして得られたポリエステルは、89 cm<sup>3</sup> / gのVZ及び1.0 mg KOH / gの酸価(SZ)を有していた。段階ivで、ポリエステル(68質量%)の高温溶融物流を、前もって押出

50

機によって溶融していたポリ乳酸 (NatureWorks 3251 D 32 質量%) の高温溶融物流とスタティックミキサー内で混合した。

【0125】

重縮合に続けて、ポリエステルに240 で、ヘキサンメチレンジイソシアネート (HDI) 8.0 kg/h をスタティックミキサーシステムの使用下で計量供給した。7分の滞留時間後、ポリエステルの水中ペレタイザーの使用下でペレット化し、且つ乾燥した。そのようにして得られたポリエステルは、 $185 \text{ cm}^3/\text{g}$  のVZ、 $32000 \text{ g}$  /モルの分子量Mn (若しくは $135000 \text{ g}$  /モルのMw)、 $5 \text{ cm}^3/10$  分のMVR及び $1.1 \text{ mg KOH/g}$  のSZを有していた。溶融物は問題なくペレット化することができ、引き続きフィッシュアイのないチルロール又はブロー成形フィルムに加工することができた。

10

【0126】

2. HDIを用いて鎖延長されたポリブチレンアジペート-co-テレフタレート/ポリ乳酸混合物の連続的な製造

生分解性ポリエステルの製造のために、テレフタル酸19 kg/h、アジピン酸19 kg/h、1,4-ブタンジオール32 kg/h及びグリセリン0.05 kg/hを、35で物理的に混合し、引き続きこの混合物をエステル化槽 (例えばWO03/042278 A1において記載されているような、例えばハイドロサイクロンとして設計されたもの) に移した。さらに1,4-ブタンジオール16 kg/h及びテトラブチルオルトチタネート (TBOT) 0.022 kg/hの添加下で、この混合物を、240 の温度、1.5時間の滞留時間及び0.85 barの圧力でエステル化し、且つ生じる縮合生成物の水、並びに過剰のブタンジオールの部分を留去した。そのようにして得られた低分子量ポリエステルは、 $12 \text{ cm}^3/\text{g}$  の粘度数 (VZ) を有していた。

20

【0127】

引き続きこの反応混合物を、さらに毎時0.012 kgのTBOTの添加下で、250から260 に上昇する温度、2hの滞留時間及び300 mbarから10 mbarに下がる圧力で、ダウンフロー型カスケード (例えばWO03/042278 A1に記載) に通し、且つ過剰のブタンジオールの大部分を留去した。そのようにして得られたポリエステルは、 $47 \text{ cm}^3/\text{g}$  の粘度数 (VZ) を有していた。

【0128】

30

亜リン酸0.01 kg/hの添加後、反応混合物を重縮合反応器 (例えばEP0719582に記載) に移し、そして245 の温度及び1 mbarの圧力でさらに45分間、重縮合し、且つ残っている過剰量のブタンジオールを留去した。そのようにして得られたポリエステルは、 $95 \text{ cm}^3/\text{g}$  のVZ及び $0.6 \text{ mg KOH/g}$  の酸価 (SZ) を有していた。

【0129】

段階ivで、ポリエステル (55 質量%) の高温溶融物流を、前もって押出機によって溶融していたポリ乳酸 (NatureWorks 4042 D 45 質量%) の高温溶融物流とスタティックミキサー内で混合した。

【0130】

40

重縮合に続けて、ポリエステルに240 で、ヘキサンメチレンジイソシアネート (HDI) 0.4 kg/h をスタティックミキサーシステムの使用下で計量供給した。7分の滞留時間後、ポリエステルの水中ペレタイザーの使用下でペレット化し、且つ乾燥した。そのようにして得られたポリエステルは、 $280 \text{ cm}^3/\text{g}$  のVZ、 $45000 \text{ g}$  /モルの分子量Mn (若しくは $180000 \text{ g}$  /モルのMw)、 $2.5 \text{ cm}^3/10$  分のMVR及び $0.8 \text{ mg KOH/g}$  のSZを有していた。この場合も、ポリエステル混合物をペレット化し、且つチルロール装置で加工してフィッシュアイのない $20 \mu\text{m}$ の薄さのフィルムを形成することができた。

## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 101/16 (2006.01) C 0 8 L 101/16
- (72)発明者 ロバート ロース  
ドイツ連邦共和国 マンハイム ラーテナウシュトラッセ 2
- (72)発明者 ウーヴェ ヴィット  
ドイツ連邦共和国 ムターシュタット ガルテンシュトラッセ 33 ツェー
- (72)発明者 山本 基儀  
ドイツ連邦共和国 マンハイム タンホイザーリング 83 - 85
- (72)発明者 グンター マイア  
ドイツ連邦共和国 マンハイム カール - ラーデンプルク - シュトラッセ 45
- (72)発明者 アンドレアス ガーベ  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヴィルヘルム - フォアホルツ - シュトラッセ 1  
4

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特表平11 - 500468 (JP, A)  
特表2003 - 503567 (JP, A)  
特表2005 - 519141 (JP, A)  
特表2004 - 509204 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 G 6 3  
C 0 8 L