

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/20

C08G 63/60

C08G 18/42

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196874.2

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1071342C

[22] 申请日 1995. 6. 27

[21] 申请号 95196874.2

[30] 优先权

[32] 1994. 11. 15 [33] DE [31] P4440858.7

[86] 国际申请 PCT/EP95/02491 1995. 6. 27

[87] 国际公布 WO96/15173 德 1996. 5. 23

[85] 进入国家阶段日期 1997. 6. 18

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 V·沃尔兹曼 G·斯考尼克

B·伯鲁齐曼 U·塞里吉尔

M·亚马莫托 P·巴尤尔

[56] 参考文献

EP28687 1981. 5. 20 C08G63/22

EP569143 1993. 11. 10 C08J5/18

WO9102015 1991. 2. 21 C08G63/16

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可生物降解的聚合物、其制备方法及其用于生产可生物降解模制品的用途

生物降解模塑制品和粘合剂的用途,由本发明的聚合物或模塑组合物制得的可生物降解模塑制品,泡沫和与淀粉的共混物。

[57] 摘要

可生物降解的聚酯 P1, 可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得, 所述组分为: (a1) 一种混合物, 它基本上由 35 至 95mol% 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物, 5 至 65mol% 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物, 和 0 至 5mol% 的含磺酸酯基团的化合物组成, 各摩尔百分数之和为 100%, 和 (a2) 一种二羟基化合物, 它选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀ 环烷二醇, 其中 (a1) 与 (a2) 的摩尔比在 0.4: 1 至 1.5: 1 范围内选择, 条件是聚酯 P1 的分子量范围 (M_n) 为 5000 至 50,000g/mol, 粘数范围为 30 至 350g/ml (在 25℃ 时, 聚酯 P1 浓度为 0.5wt% 的 50: 50w/w 邻二氯苯/苯酚中测量), 熔点范围为 50 至 170℃, 进一步的条件是聚酯 P1 用 0.01 至 5mol% (按使用的组分 (a1) 的摩尔量计) 具有至少三个能够形成酯的基团的化合物 D 制备, 以及可生物降解的聚合物和热塑性模塑组合物, 其制备方法, 用于生产可

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 可生物降解的聚酯 P1, 可通过包括如下组分的混合物反应制得, 所述组分为:

(a1) 一种混合物, 它包括

35 至 95 mol% 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物,

5 至 65 mol% 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物,

和

0 至 5 mol% 的含磺酸酯基团的化合物,

各摩尔百分数之和为 100%, 和

(a2) 一种二羟基化合物, 它选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀ 环烷二醇,

(a1) 与 (a2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1 范围内选择, 条件是聚酯 P1 的分子量 (Mn) 范围为 5000 至 50,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 350 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚酯 P1 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 170℃, 并且制备聚酯 P1 时使用按使用的组分 (a1) 的摩尔量计 0.01 至 5 mol% 的具有至少三个能够形成酯的基团的化合物 D.

2. 可生物降解的聚酯 P2, 可通过包括如下组分的混合物反应制得, 所述组分为:

(b1) 一种混合物, 它包括

25 至 95 mol% 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物,

5 至 80 mol% 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物,

和

0 至 5 mol% 的含磺酸酯基团的化合物,

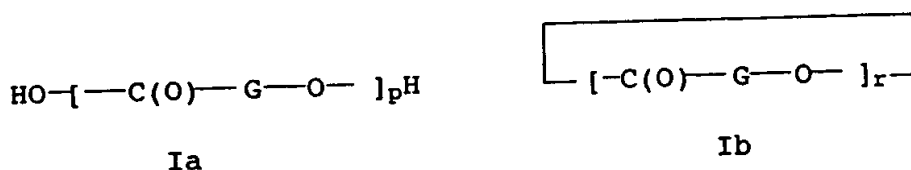
各摩尔百分数之和为 100%,

(b2) 二羟基化合物 (a2),

(b1) 与 (b2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1 范围内选择,

(b3) 0.01 至 100 wt% 的羟基羧酸 B1, 按组分 (b1) 计, 和

(b4) 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按组分(b1) 计, 羟基羧酸 B1 由如下通式 Ia 或 Ib 定义:



其中 p 为 1 至 1500 的整数, r 为 1 至 4 的整数, G 为选自亚苯基、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ 和 $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ 的基团, 其中 n 为 1 至 5 的整数, R 为甲基或乙基, 聚酯 P2 的分子量(Mn)范围为 5000 至 80,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚酯 P2 浓度 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 235℃。

3. 可生物降解的聚酯 Q1, 可通过包括如下组分的混合物反应制得, 所述组分为:

(c1) 聚酯 P1 和/或一种聚酯 PWD,

(c2) 0.01 至 50 wt% 的羟基羧酸 B1, 按组分(c1) 计, 和

(c3) 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按制备 P1 和/或 PWD 的组分(a1)

计; 聚酯 PWD 可通过基本组分(a1)和(a2)反应制得, (a1)与(a2)的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1 范围内选择, 条

件是聚酯 PWD 的分子量(Mn)范围为 5000 至 50,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 350 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚酯 PWD 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 170℃, 聚酯 Q1 的分子量(Mn)范围为 5000 至 100,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450 mg/mol, 该粘数是在 25℃ 时聚酯 Q1 浓度 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 235℃。

4. 可生物降解聚酯 Q2, 其分子量(Mn)范围为 6000 至 60,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 350 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚酯 Q2 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 170℃, 可通过包括如下组分的混合物反应制得, 所述组分为:

(d1) 95 至 99.9 wt% 如权利要求 3 中所述的聚酯 P1 和/或聚酯

PWD,

(d2) 0.1 至 5 wt% 的二异氰酸酯 C1, 和

(d3) 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按制备 P1 和/或 PWD 的组分 (a1) 计。

5. 可生物降解聚合物 T1, 其分子量 (Mn) 范围为 10,000 至 100,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚合物 T1 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 235℃, 可通过权利要求 3 中所述的聚酯 Q1 与:

(e1) 0.1 至 5 wt% 的二异氰酸酯 C1, 按聚酯 Q1 计, 以及与

(e2) 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按通过聚酯 P1 和/或 PWD 制备聚酯 Q1 的组分 (a1) 计, 反应制得。

6. 可生物降解聚合物 T2, 其分子量 (Mn) 范围为 10,000 至 100,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚合物 T2 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 235℃, 可通过聚酯 Q2 与:

(f1) 0.01 至 50 wt% 的羟基羧酸 B1, 按聚酯 Q2 计, 以及与

(f2) 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按通过聚酯 P1 和/或 PWD 制备聚酯 Q2 的组分 (a1) 计, 反应制得。

7. 可生物降解聚合物 T3, 其分子量 (Mn) 范围为 10,000 至 100,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450 g/ml, 该粘数是在 25℃ 时聚合物 T3 浓度为 0.5 wt% 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量的, 熔点范围为 50 至 235℃, 可通过

(g1) 聚酯 P2, 或

(g2) 包括聚酯 P1 和按聚酯

P1 计 0.01 至 50 wt% 的羟基羧酸 B1 的混合物, 或

(g3) 包括具有相互不同组成的聚酯 P1 的混合物,

与 0.1 至 5 wt% 的二异氰酸酯 C1, 按聚酯用量计, 以及

与 0 至 5 mol% 的化合物 D, 按用于制备聚酯 (g1) 至 (g3) 的组分 (a1) 的相应摩尔量计, 制备。

8. 可生物降解的热塑性模塑组合物 T4, 可通过按常规方式将

(h1) 99.5 至 0.5 wt% 的权利要求 1 中所述的聚酯 P1 或权利要求 4 中所述的聚酯 Q2 或权利要求 3 中所述的聚酯 PWD 和

(h2) 0.5 至 99.5 wt% 的羟基羧酸 B1 混合制得。

9. 一种按常规方式制备权利要求 1 的可生物降解聚酯 P1 的方法，包括将包括如下组分的混合物与按使用的组分 (a1) 的摩尔量计 0.01 至 5 mol% 的具有至少三个能够形成酯的基团的化合物 D 反应，所述组分为：

(a1) 一种混合物，它包括

35 至 95 mol% 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物，

5 至 65 mol% 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物，

和

0 至 5 mol% 的含磺酸酯基团的化合物，

各摩尔百分数之和为 100%，和

(a2) 一种二羟基化合物，它选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀ 环烷二醇，

(a1) 与 (a2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1 范围内选择。

10. 权利要求 1 的可生物降解聚合物或按权利要求 9 所述方法制备的可生物降解聚合物用于生产可堆肥模制品的用途。

11. 权利要求 1 的可生物降解聚合物或按权利要求 9 所述方法制备的可生物降解聚合物用于生产粘合剂的用途。

12. 权利要求 1 的可生物降解聚合物或按权利要求 9 所述方法制备的可生物降解聚合物用于生产含有本发明的聚合物和淀粉的可生物降解共混物的用途。

13. 权利要求 1 的可生物降解聚合物或按权利要求 9 所述方法制备的可生物降解聚合物用于生产可生物降解泡沫的用途。

可生物降解的聚合物、其制备方法及其
用于生产可生物降解模制品的用途

本发明涉及可生物降解的聚酯 P1，它可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得，所述组分为：

(a1) 一种混合物，它基本上由

35 至 95 mol % 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物，

5 至 65 mol % 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物，

和

0 至 5 mol % 的含磺酸酯基团的化合物组成，

各摩尔百分数之和为 100 %，和

(a2) 一种二羟基化合物，它选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀ 环烷

二醇，

(a1) 与 (a2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1 范围内选择，条件是聚酯 P1 的分子量 (Mn) 范围为 5000 至 50,000 g/mol，粘数范围为 30 至 350 g/ml (在 25 °C 时，聚酯 P1 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量)，熔点范围为 50 至 170 °C，进一步的条件是聚酯 P1 用 0.01 至 5 mol % (按使用的组分 (a1) 的摩尔量计) 具有至少三个能够形成酯的基团的化合物 D 制备。

本发明进一步涉及在从属权利要求中所述的聚合物和可生物降解热塑性模塑组合物，其制备方法，用于生产可生物降解模塑制品和粘合剂的用途，由本发明聚合物或模塑组合物制得的可生物降解模塑制品、泡沫和与淀粉的共混物。

可生物降解 (即在环境影响下在适当的和可证明的时间间隔内分解) 的聚合物已知晓一段时间了。这种降解通常通过水解和/或氧化，但主要通过微生物如细菌、酵母、真菌和藻的作用进行。Y. Tokiwa 和 T. Suzuki (自然, 270, (1977), 76-78) 描述了脂族聚酯 (例如包括基于丁二酸与脂族二醇的聚酯) 的酶降解。

EP-A 565,235 描述了含有 $[-NH-C(O)O-]$ 基团(聚氨酯单元)的脂族共聚酯。EP-A 565,235 的共聚酯通过预聚酯与二异氰酸酯(优选1,6-己二异氰酸酯)反应制得,所述预聚酯主要是通过丁二酸与脂族二醇反应制得的。根据EP-A 565,235,与二异氰酸酯的反应是必须的,因为单独缩聚仅得到具有显示不满意力学性能分子量的聚合物。一个致命的缺点是使用丁二酸或其酯衍生物制备共聚酯,因为丁二酸和其衍生物昂贵并且在市场上不能大量买到。此外,用丁二酸作为唯一的酸组分制备的聚酯降解特别慢。

WO 92/13019 公开了主要基于芳族二羧酸和脂族二醇的共聚酯,其中至少85 mol %的聚酯二醇残基由对苯二甲酸残基组成。通过改性,如加入高达2.5 mol %的5-磺基邻苯二甲酸金属盐或短链醚二醇链段如二甘醇,增加共聚酯的亲水性同时降低结晶度。这样在WO 92/13019中制备的共聚酯是可生物降解的。然而,这些共聚酯的缺点是通过微生物降解并未被证明,相反,仅证明了在沸水或某些情况下在60℃的水中趋于水解的行为。

根据Y. Tokiwa和T. Suzuki(自然,270,(1977),76-78或聚合物应用科学期刊,26(1981)441-448)的描述,可以假定基本上由芳族二羧酸单元和脂族二醇形成的聚酯如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)和PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)不能被酶降解。这也适用于含有由芳族二羧酸单元和脂族二醇构成的嵌段的共聚酯。

Witt等人(在International Workshop of the Royal Institute of Technology (Stockholm, Sweden, 1994年4月21-23日)上以招贴形式散发)描述了基于1,3-丙二醇、对苯二甲酸酯和己二酸或癸二酸的可生物降解共聚酯。这些共聚酯的缺点是由其生产的模塑制品,特别是薄膜具有不足的力学性能。

本发明目的在于提供一种可生物降解(即通过微生物降解)并且不具有上述缺点的聚合物。本发明特别在于:根据本发明的聚合物可由已知的且成本低的单体单元制备,该聚合物不溶于水。同时根据本发明可通过特殊改性,如链延伸、加入亲水基团和具有支化作用的基团制得适合所需用途的产品。本发明进一步的目的在于通过微生物的生物降解可在不损害力学性能下达到,因此其各种用途不会受到限制。

我们已发现此目的可通过开始时定义的聚合物和热塑性模塑组合物实现。

我们还发现了它们的制备方法，它们用于生产生物降解模塑制品和粘合剂的用途，及由本发明的聚合物和模塑组合物制得的可生物降解的模塑制品、泡沫、与淀粉的共混物和粘合剂。

本发明的聚酯 P1 的分子量(Mn) 范围为 5000 至 50,000，优选 6000 至 45,000，特别优选 8000 至 35,000g/mol，粘数范围为 30 至 350，优选 50 至 300 g/ml（在 25℃ 时，聚酯 P1 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量），熔点范围为 50 至 170℃，优选 60 至 160℃。根据本发明，聚酯 P1 可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得，所述组分为：

(a1) 一种混合物，它基本上由

35 至 95，优选 45 至 80 mol % 的己二酸或其成酯衍生物，特别是二-C₁-C₆-烷基酯如己二酸二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯、二戊酯和二己酯，或其混合物，优选己二酸和己二酸二甲酯，或其混合物，

5 至 65，优选 20 至 55 mol % 的对苯二甲酸或其成酯衍生物，特别是二-C₁-C₆-烷基酯如对苯二甲酸二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯、二戊酯或二己酯，或其混合物，优选对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯，或其混合物，和

0 至 5，优选 0 至 3，特别优选 0.1 至 2 mol % 的磺酸酯化合物组成，

各摩尔百分数之和为 100%，和

(a2) 一种二羟基化合物，它选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀-环烷二醇，

(a1) 与 (a2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1，优选 0.6:1 至 1.1:1 范围内选择。

通常使用的含磺酸酯基团的化合物是含有磺酸酯基团的二羧酸的碱金属或碱土金属盐，或其成酯衍生物，优选 5-磺基间苯二甲酸的碱金属盐或其混合物，特别优选钠盐。

本发明使用的二羟基化合物(a2)选自 C₂-C₆-链烷二醇和 C₅-C₁₀-环烷二醇, 如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-和1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或1,6-己二醇, 特别是乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇、环戊二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇, 及其混合物。

根据本发明, 还使用 0.01 至 5, 优选 0.05 至 4 mol % (基于组分(a1)计) 至少一种具有至少三个能够形成酯的基团的化合物 D。

化合物 D 优选含有 3 至 10 个能够形成酯键的官能基团。特别优选的化合物 D 在分子中具有 3 至 6 个这类官能基团, 特别是 3 至 6 个羟基和/或羧基基团。可提及的例子是:

酒石酸、柠檬酸、苹果酸; 三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷; 季戊四醇; 聚醚三醇; 甘油; 1,3,5-苯三酸; 1,2,4-苯三酸、酸酐; 1,2,4,5-苯四酸、二酸酐和羟基间苯二甲酸。

当将沸点低于 200 °C 的化合物 D 用于制备聚酯 P1 时, 在反应前从缩聚混合物中会蒸馏出一部分。因此为避免这种复杂性和实现其在缩聚物中的最大可能的分布均匀性, 在方法的前面阶段如酯基转移或酯化阶段中加入这些化合物是优选的。

对于沸点高于 200 °C 的化合物 D, 它们也可以在方法的后面阶段加入。

例如通过加入化合物 D, 可以按所需方式改变熔体粘度, 提高冲击强度和降低本发明聚合物或模塑组合物的结晶度。

可生物降解聚酯 P1 的制备方法原则上是已知的 (Sorensen 和 Campbell, “聚合物化学的制备方法”, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, p 111-127; 聚合物科学与工程大全, 第 12 卷, 第 2 版, John Wiley & Sons, 1988, p 1-75; 塑料手册 (Kunststoff-Handbuch), Volume 3/1, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992, p15-23 (聚酯的制备); WO 92/13019; EP-A 568 593; EP-A 565 235; EP-A 28 687), 因此对制备方法的详细描述是多余的。

例如, 组分 a1 的二甲酯与组分 a2 的反应 (酯基转移) 可在 160 至 230 °C 下、在大气压力下和有利地在惰性气体气氛下在熔体中进行。

在制备可生物降解聚酯 P1 中, 使用相对于组分 a1 的摩尔量过量例如高达 2 1/2 倍, 优选高达 1.67 倍的组分 a2 是有利的。

通常通过加入合适的常规催化剂，如基于下列元素如 Ti、Ge、Zn、Fe、Mn、Co、Zr、V、Ir、La、Ce、Li 和 Ca 的金属化合物，优选基于这些金属的有机金属化合物，如有机酸、醇化物、乙酰丙酮化物等的金属盐，特别优选基于锌、锡和钛的金属盐，制备可生物降解聚酯 P1。

当二羧酸或其酸酐用作组分(a1)时，它们与组分(a2)的酯化反应可在酯基转移反应之前、同时或之后进行。在优选的实施方案中，使用 DE-A 23 26 026 中描述的方法用于制备改性聚对苯二甲酸亚烷基酯。

组分(a1)与组分(a2)反应后，原则上在减压下或在惰性气体（如氮气）流中通过进一步加热到 180 °C 至 260 °C 进行缩聚反应至所需分子量。为了防止不想要的降解和/或副反应，（若需要）还可在方法的这一阶段加入稳定剂。这些稳定剂的例子是描述于 EP-A 13 461、US 4 328 049 或 B. Fortunato 等人，聚合物，Vol. 35，No. 18，p 4006-4010, 1994，Butterworth-Heinemann Ltd. 中的磷化合物。这些化合物在某些情况下起到上述催化剂的失活剂的作用。可提及的例子是：有机亚磷酸酯、亚膦酸和磷酸。仅起到稳定剂作用的化合物的例子是：亚磷酸三烷基酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三烷基酯、磷酸三苯酯和生育酚（维生素 E；例如可按 Uvinul 2003A0 (BASF) 购买）。

对于在（例如）包装领域（例如用于食品）使用本发明的可生物降解共聚物，原则上需要选择尽可能低含量的所用催化剂并且不用任何有毒化合物。与其它重金属如铅、锡、镉、镉、铬等不同，钛和锌化合物原则上是无毒的（Sax 有毒物质资料手册，Shizuo Fujiyama，Maruzen，K.K.，360 S.（在 EP-A 565,235 中被引用），还可参见 Rompp 化学词典 Vol. 6，Thieme Verlag，Stuttgart，New York，第 9 版，1992，p 4626-4633 和 5136-5143）。可提及的例子是：二丁氧基二乙酰乙烷基钛、原钛酸四丁酯和乙酸锌(II)。

催化剂与可生物降解聚酯 P1 的重量比通常为 0.01:100 至 3:100，优选 0.05:100 至 2:100，对于高活性钛化合物，也可以使用更少的量，如 0.0001:100。

催化剂可在反应刚好开始时使用，或在除去过量二醇前直接加入，或（若需要）在制备可生物降解聚酯 P1 期间也可分配为几部分。若需要，还

可以使用不同的催化剂或其混合物。

本发明的可生物降解聚酯 P2 的分子量 (Mn) 范围为 5000 至 80,000，优选 6000 至 45,000，特别优选 10,000 至 40,000g/mol，粘数范围为 30 至 450，优选 50 至 400 g/ml（在 25℃ 时，聚酯 P2 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量），熔点范围为 50 至 235℃，优选 60 至 235℃。

根据本发明，可生物降解的聚酯 P2 可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得，所述组分为：

(b1) 一种混合物，它基本上由

20 至 95，优选 25 至 80，特别优选 30 至 70 mol % 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物，

5 至 80，优选 20 至 75，特别优选 30 至 70 mol % 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物，和

0 至 5，优选 0 至 3，特别优选 0.1 至 2 mol % 的磺酸酯化合物组成，

各摩尔百分数之和为 100%，

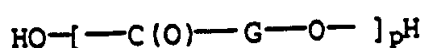
(b2) 二羟基化合物 (a2)，

(b1) 与 (b2) 的摩尔比在 0.4:1 至 1.5:1，优选 0.6:1 至 1.1:1 范围内选择，

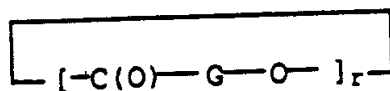
(b3) 0.01 至 100，优选 0.1 至 80 wt % 的羟基羧酸 B1（按组分 (b1) 计），和

(b4) 0 至 5，优选 0 至 4，特别优选 0.01 至 3.5 mol % 的化合物 D（按组分 (b1) 计）。

羟基羧酸 B1 由如下通式 Ia 或 Ib 定义：



Ia



Ib

其中 p 为 1 至 1500，优选 1 至 1000 的整数，r 为 1、2、3 或 4，优选 1 和 2，G 为选自亚苯基、 $-(\text{CH}_2)_n-$ （其中 n 为整数 1、2、3、4 或 5，优

选1和5)、 $-C(R)H-$ 和 $-C(R)HCH_2$ (其中R为甲基或乙基)的基团。

可生物降解的聚酯P2可方便地按类似于制备聚酯P1的方法制备, 羧基羧酸B1可在反应开始时或在酯化或酯基转移阶段后加入。

在优选的实施方案中, 为制备聚酯P2, 使用的羧基羧酸B1的例子是: 乙醇酸, D-、L-、或D,L-乳酸, 6-羟基己酸, 其环衍生物如乙交酯(1,4-二噁烷-2,5-二酮)、D-或L-二丙交酯(3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮), 对羟基苯甲酸和其低聚物和聚合物, 如聚-3-羟基丁酸、聚羟基戊酸、聚丙交酯(例如可按EcoPLA[®]购自Cargill)以及聚-3-羟基丁酸与聚羟基戊酸(后者可以商品名Biopol[®]购自Zeneca)的混合物, 特别优选其低分子量和环衍生物。

本发明的可生物降解聚酯Q1的分子量(Mn)范围为5000至100,000, 优选8000至80,000, 粘数范围为30至450, 优选50至400 g/ml (在25℃时, 聚酯Q1浓度为0.5 wt %的50:50 w/w邻二氯苯/苯酚中测量), 熔点范围为50至235℃, 优选60至235℃。

根据本发明, 聚酯Q1可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得, 所述组分为:

- (c1) 聚酯P1和/或一种聚酯PWD,
- (c2) 0.01至50, 优选0.1至40 wt %的羧基羧酸B1 (按组分(c1)计), 和
- (c3) 0至5, 优选0至4 mol %的化合物D (按制备P1和/或PWD的组分(a1)计)。

可生物降解的聚酯PWD通常可通过基本组分(a1)和(a2)反应制得, (a1)与(a2)的摩尔比在0.4:1至1.5:1, 优选0.6:1至1.25:1范围内选择, 条件是聚酯PWD的分子量(Mn)范围为5000至50,000, 优选6000至35,000 g/mol, 粘数范围为30至350, 优选50至300 g/ml (在25℃时, 聚酯PWD浓度为0.5 wt %的50:50 w/w邻二氯苯/苯酚中测量), 熔点范围为50至170℃, 优选60至160℃。

(若需要)在化合物D存在下聚酯P1和/或PWD与羧基羧酸B1的反应, 在120至260℃下、在惰性气体气氛下和(若需要)在减压下优选在熔体中进行。该方法可例如在搅拌反应器或(反应)挤出机中按间歇和连续方

式进行。

若需要，可通过加入常规酯基转移催化剂（参见前面描述的用于制备聚酯 P1 的那些催化剂）提高反应速率。

优选的实施方案涉及具有由组分 P1 和 B1 形成的嵌段结构的聚酯 Q1：当使用 B1 的环衍生物（化合物 Ib）时，在与可生物降解聚酯 P1 的反应中，可按常规方式通过由 P1 末端基团引发的所谓“开环聚合”制得具有嵌段结构的聚酯 Q1（对于“开环聚合”，可参见聚合物科学与工程大全，第 12 卷，第 2 版，John Wiley & Sons, 1988, p 36-41）。若需要，反应可通过加入与上述酯基转移催化剂类似的常规催化剂进行，辛酸锡是特别优选的（同样可参见聚合物科学与工程大全，第 12 卷，第 2 版，John Wiley & Sons, 1988, p 36-41）

当使用具有更高分子量，例如 p 大于 10 的组分 B1 时，可通过在搅拌反应器或挤出机中与聚酯 P1 反应，通过选择反应条件如温度、停留时间、加入与上述类似的酯基转移催化剂获得所需的嵌段结构。因此，聚合物应用科学期刊，32 (1986) 6191-6207, John Wiley & Sons 和高分子化学 (Makromol. Chemie) 136 (1970) 311-313 公开了聚酯在熔体中的反应中，可通过酯基转移反应由共混物首先获得嵌段共聚物，然后获得无规共聚物。

本发明的可生物降解聚酯 Q2 的分子量 (M_n) 范围为 6000 至 60,000，优选 8000 至 50,000，特别优选 10,000 至 40,000 g/mol，粘数范围为 30 至 350，优选 50 至 300 g/ml（在 25 °C 时，聚酯 Q2 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量），熔点范围为 50 至 170 °C，优选 60 至 160 °C。

根据本发明，聚酯 Q2 可通过基本上由如下组分组成的混合物反应制得，所述组分为：

- (d1) 95 至 99.9，优选 96 至 99.8，特别优选 97 至 99.65 wt % 的如权利要求 3 中所述的聚酯 P1 和/或聚酯 PWD，
- (d2) 0.1 至 5，优选 0.2 至 4，特别优选 0.35 至 3 wt % 的二异氰酸酯 C1，和
- (d3) 0 至 5，优选 0 至 4 mol % 的化合物 D（按制备 P1 和/或 PWD 的组分 (a1) 计）。

根据迄今的观察，可以使用所有常规和市购的二异氰酸酯作为二异氰酸酯 C1。优选使用选自甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、4,4'-和 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘 1,5-二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双(4-异氰酸根合-环己烷)，特别优选使用 1,6-己二异氰酸酯。

原则上还可以使用含有异氰尿酸酯和/或官能团不少于三个的缩二脲基团的三官能异氰酸酯化合物，或可用三-或多异氰酸酯部分地代替二异氰酸酯化合物 C1。

聚酯 P1 和/或 PWD 与二异氰酸酯 C1 优选在熔体中反应，必须小心尽可能不发生可导致交联或形成凝胶的副反应。在特别优选的实施方案中，反应通常在 130 至 240，优选 140 至 220 °C 下进行，其中二异氰酸酯有利地以几部分或连续地加入。

若需要，聚酯 P1 和/或 PWD 与二异氰酸酯 C1 的反应还可在常规惰性溶剂如甲苯、甲基乙基酮或二甲基甲酰胺 (DMF) 或其混合物存在下进行，其中反应通常在 80 至 200，优选 90 至 150 °C 下进行。

与二异氰酸酯 C1 的反应可 (例如) 在搅拌反应器、反应挤出机或通过混合头间歇或连续进行。

在聚酯 P1 和/或 PWD 与二异氰酸酯 C1 的反应中还可以使用现有技术中公开的常规催化剂 (例如 EP-A 534,295 中公开的那些催化剂)，或在制备聚酯 P1 和 Q1 中可以使用的或已使用的催化剂，并且若在制备聚酯 Q2 中未分离出聚酯 P1 和/或 PWD，可接着进一步使用。

可提及的例子是：叔胺如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、二氮杂双环-[2.2.2]辛烷等，特别是有机金属化合物如钛化合物、铁化合物、锡化合物，如二丁氧基二乙酰乙氧基钛、原钛酸四丁酯、二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡或脂族羧酸的二烷基锡盐，如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡或其类似物，同样必须注意尽可能不使用有毒化合物。

对于 P1 和/或 PWD 与二异氰酸酯 C1 反应，尽管理论上最优化的是异氰酸酯官能团与 P1 (或 PWD) 末端基团的摩尔比为 1:1 (主要具有羟基末端基团的聚酯 P1 和/或 PWD 是优选的)，但该反应也可在摩尔比 1:3 至 1.5:1

下进行，而无任何技术问题。对于摩尔比 $>1:1$ ，若需要，可在反应期间或反应后加入选自组分(a2)（优选 C_2-C_6 -二醇）的链增长剂。

本发明的可生物降解聚合物 T1 的分子量(Mn)范围为 10,000 至 100,000，优选 11,000 至 80,000，特别优选 11,000 至 50,000 g/mol，粘度范围为 30 至 450，优选 50 至 400 g/ml（在 25 °C 时，聚合物 T1 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量），熔点范围为 50 至 235 °C，优选 60 至 235 °C。

根据本发明，可生物降解的聚合物 T1 可通过权利要求 3 中所述的聚酯 Q1 与：

- (e1) 0.1 至 5，优选 0.2 至 4，特别优选 0.3 至 2.5wt % 的二异氰酸酯 C1 (按聚酯 Q1 计)，以及与
- (e2) 0 至 5，优选 0 至 4 mol % 的化合物 D（按制备 P1 和/或 PWD 以及聚酯 Q1 的组分(a1) 计）

反应制得。

此反应通常导致链延长，所得聚合物链优选具有嵌段结构。

此反应原则上按类似于制备聚酯 Q2 的方式进行。

本发明的可生物降解聚合物 T2 的分子量(Mn)范围为 10,000 至 100,000，优选 11,000 至 80,000，特别优选 11,000 至 50,000 g/mol，粘度范围为 30 至 450，优选 50 至 400 g/ml（在 25 °C 时，聚合物 T2 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量），熔点范围为 50 至 235 °C，优选 60 至 235 °C。

根据本发明，可生物降解的聚合物 T2 可通过聚酯 Q2 与：

- (f1) 0.01 至 50，优选 0.1 至 40 wt % 的的羟基羧酸 B1（按聚酯 Q2 计），以及与
- (f2) 0 至 5，优选 0 至 4 mol % 的化合物 D（按制备聚酯 P1 和/或 PWD 以及聚酯 Q2 的组分(a1) 计）

反应制得。

此方法可方便地按类似于聚酯 P1 与羟基羧酸 B1 反应制备聚酯 Q1 的方式进行。

本发明的可生物降解聚合物 T3 的分子量(Mn)范围为 10,000 至

100,000, 优选 11,000 至 80,000 g/mol, 粘数范围为 30 至 450, 优选 50 至 400 g/ml (在 25 °C 时, 聚合物 T3 浓度为 0.5 wt % 的 50:50 w/w 邻二氯苯/苯酚中测量), 熔点范围为 50 至 235 °C, 优选 60 至 235 °C.

根据本发明, 可生物降解的聚合物 T3 可通过 (g1) 聚酯 P2, 或 (g2) 基本上由聚酯 P1 和 0.01 至 50, 优选 0.1 至 40 wt % 的羟基羧酸 B1 (按聚酯 P1 计) 组成的混合物, 或 (g3) 基本上由具有相互不同组成的聚酯 P1 组成的混合物, 与

0.1 至 5, 优选 0.2 至 4, 特别优选 0.3 至 2.5 wt % 的二异氰酸酯 C1 (按聚酯用量计) 以及

与 0 至 5, 优选 0 至 4 mol % 的化合物 D (按用于制备聚酯 (g1) 至 (g3) 的组分 (a1) 的相应摩尔量计) 反应制备, 该反应可方便地按类似于由聚酯 P1 和/或 PWD 和二异氰酸酯 C1 反应制备聚酯 Q2 的方式进行.

在优选的实施方案中, 使用在分子中重复单元无规分布的聚酯 P2.

然而, 也可以使用聚合物链具有嵌段结构的聚酯 P2. 这类聚酯 P2 通常可通过特别合适地选择羟基羧酸 B1 的分子量制得. 因此, 根据迄今观察的, 当使用高分子量, 特别是 p 大于 10 的羟基羧酸 B1 时, 同样在 (例如) 所述失活剂 (参见聚合物应用科学期刊, 32 (1986) 6191-6207 和高分子化学 (Makromol. Chemie), 136 (1970) 311-313) 存在下, 通常仅进行不完全的酯基转移反应. 若需要, 该反应还可在溶液中进行, 该溶液使用上述用于由聚酯 Q1 和二异氰酸酯 C1 制备聚合物 T1 时的溶剂.

根据本发明, 可生物降解的热塑性模塑组合物 T4 可通过以已知的方式将

(h1) 99.5 至 0.5 wt % 的权利要求 1 中所述的聚酯 P1 或权利要求 4 中所述的聚酯 Q2 或权利要求 3 中所述的聚酯 PWD 和

(h2) 0.5 至 99.5 wt % 的羟基羧酸 B1

优选在加入常规添加剂如稳定剂、加工助剂、填料等 (参见聚合物应用科学期刊, 32 (1986) 6191-6207; WO 92/0441; EP 515,203; 塑料手册 (Kunststoff-Handbuch), Vol. 3/1, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992, p24-28) 情况下进行混合制得.

在优选的实施方案中, 使用分子量 (M_n) 在 10,000 至 150,000, 优

选 10,000 至 100,000 g/mol 范围内的高分子量羟基羧酸 B1 如聚己内酯或聚丙交酯或聚乙交酯或聚羟基链烷酸酯, 如聚-3-羟基丁酸, 或聚-3-羟基丁酸与聚羟基戊酸的混合物。

WO 92/0441 和 EP-A 515, 203 公开了不加增塑剂的高分子量聚丙交酯对于绝大多数用途太脆。在优选的实施方案中, 可通过由 0.5-20, 优选 0.5-10 wt % 的权利要求 1 中所述的聚酯 P1 或权利要求 4 中所述的聚酯 Q2 或权利要求 3 中所述的聚酯 PWD 和 99.5-80, 优选 99.5-90 wt % 的聚丙交酯起始制备共混物, 该共混物与纯聚丙交酯相比, 显示对于力学性能的明显改进, 如提高了冲击强度。

另一优选实施方案涉及通过将 99.5-40, 优选 99.5-60 wt % 的权利要求 1 中所述的聚酯 P1 或权利要求 4 中所述的聚酯 Q2 或权利要求 3 中所述的聚酯 PWD 和 0.5-60, 优选 0.5-40 wt % 的高分子量羟基羧酸 B1, 特别优选聚丙交酯、聚乙交酯、聚-3-羟基丁酸和聚己内酯混合制得的共混物。这类共混物是完全可生物降解的, 并且根据迄今的观察, 它们具有非常好的力学性能。

根据迄今的观察, 本发明的热塑性模塑组合物 T4, 例如当在挤出机中进行混合时, 优选通过保持较短的混合时间进行。通过选择混合参数, 特别是混合时间和 (若需要) 使用失活剂获得具有主要是共聚物结构的模塑组合物, 即可以控制混合过程, 这样还可以至少部分进行酯基转移反应。

在另一优选实施方案中, 可以用至少一种其它脂族 C₄-C₁₀-或环脂族 C₅-C₁₀-二羧酸或二聚体脂肪酸如丁二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸, 或酯衍生物如其二-C₁-C₆-烷基酯或其酸酐如丁二酸酐, 或其混合物, 优选丁二酸、丁二酸酐、癸二酸, 二聚体脂肪酸和其二-C₁-C₆-烷基酯如二甲基酯、二乙基酯、二正丙基酯、二异丁基酯、二正戊基酯、二新戊基酯、二正己基酯, 特别优选丁二酸二甲酯, 代替 0-50, 优选 0-30 mol % 的己二酸或其成酯衍生物或其混合物。

一个特别优选的实施方案涉及使用 EP-A 7445 中描述的丁二酸、己二酸和庚二酸及其 C₁-C₆-烷基酯, 特别是二甲基酯和二异丁基酯的混合物作为组分 (a1)

在另一优选的实施方案中, 可以用至少一种其它芳族二羧酸如间苯二

甲酸、邻苯二甲酸或 2,6-萘二酸, 优选间苯二甲酸, 或酯衍生物如二-C₁-C₆-烷基酯, 特别是二甲基酯, 或其混合物, 代替 0-50, 优选 0-40 mol % 的对苯二甲酸或其成酯衍生物或其混合物。

应注意, 通常本发明的各种聚合物可按常规方式通过分离聚合物, 或特别是若希望聚酯 P1、P2、Q1 和 Q2 进一步反应时, 通过不分离聚合物但立即进一步加工而精制。

本发明的聚合物可通过辊涂、涂敷、喷涂或淋涂施于涂布基材上。优选的涂布基材是可堆肥的或腐烂的那些基材如模塑的纸、纤维素或淀粉。

本发明的聚合物还可用于生产可堆肥模塑制品。可提及的模塑制品的例子是: 一次性产品如陶器, 刀具, 重复使用的袋, 农业上用于增产的薄膜, 包装膜和用于生长植物的容器。

还可以按常规方式将本发明的聚合物纺成丝。若需要, 可将这些丝按常规方式进行拉伸、拉伸-加捻、拉伸-卷绕、拉伸-整经、拉伸-上浆和拉伸-变形。拉伸至扁平长丝还可在同一加工步骤(完全拉伸的长丝或完全取向的长丝)或在分离步骤中进行。拉伸整经、拉伸上浆和拉伸变形通常在与纺丝分开的一个加工步骤中进行。这些丝可进一步按常规方式加工为纤维。然后通过机织或针织由纤维制得平面构型物。

若需要, 上述模塑制品、涂料组合物和丝等还含有可在聚合过程期间任何阶段或在聚合后加入(例如)本发明聚合物熔体中的填料。

根据本发明, 可加入 0 至 80 wt % 的填料(按聚合物计)。合适的填料的例子是炭黑、淀粉、木(质)素粉、纤维素纤维、天然纤维如剑麻和大麻、氧化铁、粘土矿、矿石、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡和二氧化钛。在某些情况下填料还含有稳定剂如生育酚(维生素 E), 有机磷化合物, 单-、二-和多酚, 氢醌, 二芳基胺, 硫醚, UV 稳定剂, 成核剂如滑石, 和基于烃、脂肪醇、高级羧酸、高级羧酸的金属盐如硬脂酸钙和硬脂酸锌及褐煤蜡的润滑剂和脱模剂。这些稳定剂等详细描述于塑料手册(Kunststoff-Handbuch), Vol. 3/1, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992, p24-28 中。

本发明的聚合物还可按照所需方式通过加入有机或无机染料着色。在最广泛的含义下染料还可认为是填料。

本发明聚合物的特殊用途涉及用作可堆肥薄膜或可堆肥涂层, 作为尿

布的外层。尿布的外层可有效防止通过蓬松物或超级吸收体，优选通过（例如）基于交联聚丙烯酸或交联聚丙烯酰胺的可生物降解超级吸收体吸收入尿布内的液体渗透。可以使用纤维素材料网作为尿布的内层。所述尿布的外层是可生物降解的，因此是可堆肥的。尿布经堆肥崩裂，这样整个尿布腐烂，而外层为（例如）聚乙烯的尿布，若不预先减小尺寸或精心除去聚乙烯薄膜，则不能堆肥。

本发明聚合物和模塑组合物的另一优选用途涉及按常规方式生产的粘合剂（例如参见聚合物科学与工程大全，第1卷，“粘合剂组合物”，p 547-577）。本发明的聚合物和模塑组合物还可按 EP-A 21042 中公开的合适的增粘热塑性树脂（优选天然树脂），通过其中描述的方法加工。本发明的聚合物和模塑组合物还可按 DE-A 4 234 305 中公开的进一步加工为无溶剂的粘合剂体系，如热熔膜。

另一优选的用途涉及按类似于 DE-A 42 37 535 中描述的方法生产与淀粉混合物（优选与 WO 90/05161 中描述的热塑性淀粉）的可完全降解共混物。在这种情况下，本发明的聚合物可以颗粒和聚合物熔体与淀粉混合物混合，以聚合物熔体掺混是优选的，因为这样可节约一个加工步骤（造粒）（直接完成）。根据迄今的观察，本发明的聚合物和热塑性模塑组合物，因其疏水性、力学性能、完全可生物降解性、与热塑性淀粉的良好相容性和特别是其良好的原材料基础，可有利地用作合成共混物组分。

本发明聚合物的进一步用途涉及用于农膜、种子和肥料的包装材料、粘结薄膜的基材、儿童内裤、袋、床单、瓶子、箱子、垃圾袋、标签、垫子套、防护衣、卫生制品、手帕、玩具和抹布。

本发明的聚合物和模塑组合物的另一用途涉及通常通过常规方法生产泡沫（参见 EP-A 372 846；聚合物泡沫和泡沫技术手册，Hanser Publisher，Munich，1991，p375-408）。这通常需要将本发明的聚合物或模塑组合物与（若需要）加入的高达 5 wt % 的化合物 D，优选 1, 2, 4, 5-苯四酸二酸酐和 1, 2, 4-苯三酸酐一起首先进行熔化，然后加入发泡剂，并将所得混合物通过挤出暴露于减压下，导致发泡。

本发明聚合物优于已知的可生物降解聚合物的优点是：良好的原材料基础——起始材料如己二酸、对苯二甲酸和常规二醇容易市购；因在聚合

物链中“硬”（归因于芳族二羧酸如对苯二甲酸）与“软”（归因于脂族二羧酸如己二酸）链段结合和各种使用中因简单改性带来的令人感兴趣的力学性能；通过微生物，特别是在堆肥和土壤中的好的降解；和在室温下在水体系中的一定抗微生物性（这对于很多用途特别有利）。在各种聚合物中无规加入的组分(a1)的芳族二羧酸可使生物进攻，如此达到所需的生物降解性。

本发明聚合物的一个特殊优点是，对于特定用途可通过调节配方优化生物降解性和力学性能。

还可以根据制备方法获得具有单体单元主要无规分布的聚合物，具有主要嵌段结构的聚合物和具有主要是共混结构的聚合物或共混物。

实施例

酶试验

将聚合物用液氮或干冰冷却并在磨中磨细（酶破坏的速度随磨过的材料表面积而增加）。为进行实际酶试验，将 30 mg 磨细的聚合物粉末和 2 ml 20 mmol/l K_2HPO_4/KH_2PO_4 缓冲水溶液（pH：7.0）放入 Eppendorf 试管（2 ml）中并在 37 °C 下在管旋转器中平衡 3 小时。随后加入来自 *Rhizopus arrhizus*、*Rhizopus delemar* 或 *Pseudomonas pl.* 的 100 单位脂肪酶，并将混合物在 37 °C 下进行孵化 16 h，同时在管旋转器上搅拌（250 rpm）。然后将反应混合物通过 Millipore[®] 膜（0.45 μ m）过滤，并测量滤液的 DOC（溶解有机碳）。按相似方式仅用缓冲溶液和酶（作为酶对比）及仅用缓冲溶液和样品（作为空白值）进行 DOC 测量。

可将测定的 Δ DOC 值（DOC(样品+酶)-DOC(酶对比)-DOC(空白值)）作为样品酶降解的测量值。在每一情况下它们由与用聚己内酯[®] Tone P 787 粉（Union Carbide）的测量值的比较值代表。应注意，在此估算中这些值不是绝对可定量值。前面已提及磨碎材料表面积与酶降解速度之间的关系。同时酶活性还可变化。

对氧气的透过性和渗透性通过 DIN 53380 方法测量，对水蒸气的透过性和渗透性通过 DIN 53122 方法测量。

分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)测量:

固定相: 5 MIXED B 聚苯乙烯凝胶柱 (7.5 × 300 mm, PL 凝胶
10 μ), 购自 Polymer Laboratories;

平衡温度: 35 ℃.

流动相: 四氢呋喃 (流动速率: 1.2 ml/min)

校准: 分子量 500-10,000,000 g/mol, 用 PS 校准仪, 购自
Polymer Laboratories.

在乙苯/1,3-二苯基丁烷/1,3,5-三苯基己烷/1,3,5,7-四苯基辛烷
/1,3,5,7,9-五苯基癸烷低聚物范围内.

检测: RI (折射率) Waters 410

UV (在 254 nm) Spectra Physics 100

羟基值(OH 值)和酸值(AN)通过下列方法测定:

a) 测定表观羟基值

将 10 ml 甲苯和 9.8 ml 乙酰基化试剂 (见下面) 加入约 1 至 2 g 精确
称量的测试物质中, 并将该混合物在 95 ℃ 下在搅拌下加热 1 h. 然后加入
5 ml 蒸馏水. 冷却至室温后, 加入 50 ml 四氢呋喃, 然后将此混合物用乙
醇 KOH 标准溶液滴定至电势图转变点.

在无测试物质 (空白样品) 下重复此实验.

然后用下列公式计算表观 OH 值.

表观 OH 值 $c \times t \times 56.1 (V_2 - V_1) / m$ (mg KOH/g), 其中

c = 乙醇 KOH 标准溶液的物质浓度量 mol/l,

t = 乙醇 KOH 标准溶液的滴定度,

m = 测试物质的重量 mg

V_1 = 有测试物质时使用的标准溶液的 ml

V_2 = 无测试物质时使用的标准溶液的 ml

使用试剂:

乙醇标准溶液, $c = 0.5$ mol/l, 滴定度 0.9115 (Merck, 分类号
1.09114)

乙酸酐, 分析级 (Merck, 分类号 42)

吡啶, 分析级 (Riedel de Haen, 分类号 33638)

乙酸, 分析级 (Merck, 分类号 1.00063)

乙酰化试剂: 810 ml 吡啶, 100 ml 乙酸酐和 9 ml 乙酸水, 去离子的

THF 和甲苯

b) 测定酸值 (AN)

将 10 ml 甲苯和 10 ml 吡啶加入约 1 至 1.5 g 精确称量的测试物质中, 然后将该混合物加热至 95 °C。制得溶液后, 将其冷却至室温, 并在加入 5 ml 水和 50 ml THF 后, 用乙醇 KOH 标准溶液进行滴定。

在无测试物质 (空白样品) 下重复此实验。

然后用如下公式计算酸值。

$$AN = c \times t \times 56.1 (V1 - V2) / m \text{ (mg KOH/g)},$$

其中 c = 乙醇 KOH 标准溶液的物质浓度量 mol/l,

t = 乙醇 KOH 标准溶液的滴定度,

m = 测试物质的重量 mg

$V1$ = 有测试物质时使用的标准溶液的 ml

$V2$ = 无测试物质时使用的标准溶液的 ml

使用的试剂:

乙醇 KOH 标准溶液, $c = 0.1 \text{ mol/l}$, 滴定度 0.9913 (Merck, 分类号 0.9913)

吡啶, 分析级 (Riedel de Haen, 分类号 33638)

水, 去离子的

THF 和甲苯

c) 确定 OH 值

OH 值由表观 OH 值与 AN 的和获得:

$$\text{OH 值} = \text{表观 OH 值} + \text{AN}$$

使用的简写:

DOC: 溶解的有机碳

DMT: 对苯二甲酸二甲酯

PCL: 聚己内酯[®] Tone P 787 (Union Carbide)

PMDA: 1, 2, 4, 5-苯四酸二酸酐

AN: 酸值

TBOT: 原钛酸四丁酯

VN: 粘数 (在 25 °C 时, 在邻二氯苯/苯酚 (50/50 重量比) 中聚合物浓度 0.5 wt % 下测定)

T_m: 熔点 = 出现最大吸热量 (DSC 图的极限) 时的温度

T_g: 玻璃转化温度 (DSC 图的中点)。

DSC 测量用购自 DuPont 的 912 + 热分析仪 990 进行。温度和热焓校准按常规方式进行。一般称取 13 mg 样品。除非另有说明, 加热和冷却速率为 20 K/min。将样品在如下条件测量: 1. 在给定状态下对样品进行加热操作, 2. 从熔体快速冷却, 3. 对由熔体冷却的样品 (来自 2 的样品) 进行加热操作。对于每一情况, 经过施加均匀热史后, 使用第二次 DSC 试验以便比较各种样品。

制备聚酯 P1

实施例 1

将 4672 kg 1, 4-丁二醇、7000 kg 己二酸和 50 g 二辛酸锡在温度范围 230 至 240 °C 下于氮气气氛下反应。经蒸馏除去在反应中形成的绝大部分水后, 将 10 g TBOT 加入反应混合物中。酸值降至低于 1 后, 在减压下蒸馏除去过量 1, 4-丁二醇, 直至 OH 值达到 56。

实施例 2

将 360.4 g 实施例 1 中制备的聚合物、227.2 g DMT、340 g 1, 4-丁二醇和 1 g TBOT 在氮气气氛下在慢慢搅拌下加热至 180 °C。在此期间, 通过蒸馏除去在酯基转移中形成的甲醇。将此混合物在 2 h 小时内加热至 230 °C, 然后加入 6.54 g 1, 2, 4, 5-苯四酸二酸酐, 再经过 1 小时后, 加入 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液。然后在 1 小时内压力降至 5 mbar 并将此混合物在压力低于 2 mbar、温度 240 °C 下进一步保持 1 小时, 在此过程中, 经蒸馏

除去过量的 1,4-丁二醇.

OH 值: 16 mg KOH/g

AN: < 1 mg KOH/g

VN: 134.5 g/ml

T_m: 94 °C (DSC, 按提供的状态)

T_c: -41 °C (DSC, 按提供的状态)

用 *Rhizopus arrhizus* 进行酶测试, ΔDOC: 571 mg/l

与 PCL 比较: ΔDOC: 4044 mg/l

实施例 3

将 372.4 g 实施例 1 的聚合物、215.6 g DMT、340 g 1,4-丁二醇、5.8 g 4-羧基邻苯二甲酸酐、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 2 进行反应, 4-羧基邻苯二甲酸酐在反应开始时加入.

OH 值: 16 mg KOH/g

AN: 0.8 mg KOH/g

VN: 71.4 g/ml

T_m: 89 °C (DSC, 按提供的状态)

T_c: -43 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 4

将 372.4 g 实施例 1 的聚合物、215.6 g DMT、340 g 1,4-丁二醇、6.3 g 1,3,5-苯三酸、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 3 进行反应.

OH 值: 18 mg KOH/g

AN: 1.3 mg KOH/g

VN: 61.3 g/ml

T_m: 89 °C (DSC, 按提供的状态)

T_c: -43.5 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 5

将 360.4 g 实施例 1 的聚合物、221.4 g DMT、340 g 1,4-丁二醇、11.5 g 4-羧基邻苯二甲酸酐、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 3 进行反应。

OH 值: 18 mg KOH/g

AN: 1.3 mg KOH/g

VN: 80.4 g/ml

T_n: 89 °C (DSC, 按提供的状态)

T_g: -42 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 6

将 360.4 g 实施例 1 的聚合物、233 g DMT、340 g 1,4-丁二醇、4.1 g 85-92 wt % 的季戊四醇和 8-15 wt % 的二期戊四醇、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 3 进行反应。

OH 值: 22 mg KOH/g

AN: 0.8 g KOH/g

VN: 68.24 g/ml

T_n: 88.5 °C (DSC, 按提供的状态)

T_g: -44 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 7

将 360 g 实施例 1 的聚合物、340 g 1,4-丁二醇、8 g 磺基间苯二甲酸钠、0.65 g PMDA、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 3 进行反应, 在反应开始时加入磺基间苯二甲酸钠。

OH 值: 10 mg KOH/g

AN: 2.4 g KOH/g

VN: 64.56 g/ml

T_n: 92 °C (DSC, 按提供的状态)

T_g: 40 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 8

将 341.2 g DMT、646 g 1,4-丁二醇、0.65 g PMDA 和 1 g TBOT 放入三颈烧瓶中并在氮气气氛下在慢慢搅拌下加热至 180 °C。在此期间，通过蒸馏除去在反应中形成的甲醇。加入 313 g 己二酸后，将此混合物在 2 小时内提高搅拌速率下加热至 230 °C，在此期间经蒸馏除去反应中形成的水。再经过 1 小时后，加入 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液。然后在 1 h 内将压力降至 5 mbar 并将此混合物在压力低于 2 mbar、温度 240 °C 下再加热 1 小时，在此过程中，经蒸馏除去过量的 1,4-丁二醇。

OH 值: 19 mg KOH/g

AN: 0.2 g KOH/g

VN: 48.6 g/ml

T_m: 109.5 °C (DSC, 按提供的状态)

T_i: -28 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 9 - 制备聚酯 P2

将 372 g 乙二醇、388 g DMT、1.0 g TBOT 和 12 g 磺基间苯二甲酸钠放入三颈烧瓶中并在氮气气氛下在慢慢搅拌下加热至 180 °C。在此期间，通过蒸馏除去在酯基转移反应中形成的甲醇。然后加入 75 g 己二酸和 43.5 g 91 wt % 的乳酸水溶液，将此混合物在增加搅拌速率下在 2 小时内加热至 200 °C。然后将压力逐渐降至 5 mbar 并在压力 < 2 mbar 和温度 210 °C 下再加热 1 小时，在此期间经蒸馏除去缩合反应中形成的水和过量乙二醇。

OH 值: 13 mg KOH/g

AN: 2.6 g KOH/g

T_m: 176.4 °C (DSC, 从 250 °C 快速冷却)

实施例 10

(a) 将 362 g 实施例 1 的聚合物、234 g DMT、340 g 1,4-丁二醇、1.0 g TBOT 和 0.4 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 2 进行反应。

OH 值: 20 mg KOH/g

AN: 0.8 g KOH/g

VN: 42 g/ml

b) 将 120 g 实施例 10 (a) 的聚合物与 60 g 聚丙交酯和 0.75 g PMDA 在氮气气氛下加热至 180 °C 并搅拌 2 小时。然后, 在 15 分钟内, 加入 1.68 g 1,6-己二异氰酸酯(HDI) 并将此混合物进一步搅拌 30 min。

HDI 加入前的产品:

VN: 48 g/ml

HDI 加入后的产品:

VN: 65 g/ml

T_m: 95.5 °C、143 °C、151.8 °C (DSC, 从 200 °C 快速冷却)

T_g: -30 °C、48.5 °C (DSC, 从 200 °C 快速冷却)

实施例 11

将 30 g 实施例 10 (a) 的聚合物与 120 g 聚己内酯和 0.75 g 1,2,4,5-苯四酸二酐在氮气气氛下加热到 180 °C 并搅拌 2 小时。然后在 15 分钟内, 加入 1.74 g 1,6-己二异氰酸酯并将此混合物进一步搅拌 30 min。

HDI 加入前的产品:

VN: 76 g/ml

HDI 加入后的产品:

VN: 213 g/l

T_g: -48 °C (DSC, 按提供的状态)

T_m: 53.3 °C、91.5 °C (DSC, 按提供的状态)

实施例 12

将 1.81 kg 实施例 1 的聚合物、1.17 kg DMT、1.7 kg 1,4-丁二醇、4.7 g TBOT、6.6 g PMDA 和 1.9 g 50 wt % 的磷酸水溶液按实施例 2 进行反应, 反应完成后, 将熔体在搅拌下在氮气气氛下冷却至 200 °C。然后在 40 min 内分 4 份加入 15 g 1,6-己二异氰酸酯。可将该聚合物造粒并将其加工为吹塑膜。

OH 值: 2 mg KOH/g

AN: 5.5 mg KOH/g

GPC: $M_n = 14320$, $M_w = 98350$ (UV 检测器, 254 nm, Spectra Physics 100)

T_a : 98 °C, T_c : -31 °C (DSC, 从 190 °C 快速冷却)

用 *Rhizopus arrhizus* 进行酶测试, ΔDOC : 264 mg/l

(薄膜) / ΔDOC -(PCL 粉): 2588 mg/l

薄膜性能:

- 薄膜厚度: 约 50 μm , 吹塑比 1:2
- 最终拉伸强度 (DIN 53455) 纵向: 27.9/横向: 28.2 N/mm²
- 断裂伸长 (DIN 53455) 纵向: 733%/横向: 907%

样品 No.	薄膜厚度 μm	H ₂ O 透过性	H ₂ O 渗透性
		$q: \text{g/m}^2 \times d$	$p: \text{g} \times 100\mu\text{m/m}^2 \times d$
		23 °C / 85 %	→ 0 °C / 0 % r. h.
1	37	366	135
2	42	304	128

样品 No.	薄膜厚度 μm	H ₂ O 透过性	H ₂ O 渗透性
		$q: \text{cm}^3/\text{m}^2$ $\times d \times \text{bar}$	$p: \text{cm}^3 \times 100\mu\text{m}/\text{m}^2$ $\times d \times \text{bar}$
		23 °C / 0 % r. h.	23 °C / 0 % r. h.
3	49	1500	735
4	48	1560	749

r. h. = 相对湿度

实施例 13

将 16.52 g 实施例 1 的聚合物、13.1 kg DMT、17 kg 1,4-丁二醇、47 g TBOT、16.5kg PMDA 和 19 g 50 % 的磷酸水溶液按实施例 2 进行反应,反应完成后,将熔体在搅拌下在氮气气氛下冷却至 200 ℃.然后在 40 min 内分 5 份加入 290 g 1,6-己二异氰酸酯.可将该聚合物造粒.

OH 值: 2 mg KOH/g

AN: 4.1 mg KOH/g

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

T_g : 108.3 ℃

T_c : -25.6 ℃ (DSC, 从 190 ℃ 快速冷却)

实施例 14

在生产量约 30 kg/h 的同向旋转双螺杆挤出机(L/D: 37)中在 50 至 220 ℃ 下制备淀粉与实施例 13 的聚酯的共混物.首先,将天然土豆淀粉用甘油增塑,并将所得受破坏的热塑性淀粉脱气.通过将实施例 13 的粒料形式的聚合物经同向旋转双螺杆辅助挤出机(L/D: 21)掺混,制得可造粒和加工为吹塑膜的淀粉共混物.

淀粉共混物组成:

- 10 kg/h Perfectamyl D 6 (购自 AVEBE; 水含量为 6-10 wt % 的天然土豆淀粉)
- 6 kg/h 甘油
- 14 kg/h 实施例 13 的聚合物
- 0.15 kg/h 芥酸酰胺
- 0.15 kg/h Loxiol G 31

Loxiol G 31: 液态中性脂肪酸酯, 倾点 < 19 ℃,

密度: 0.853-0.857 g/cm³ (20 ℃), 购自 Henkel

薄膜性能:

- 薄膜厚度: 约 100 μm, 吹塑比: 约 1:2
- 最终拉伸强度(DIN 53455) 纵向: 16.6/横向: 10.0 N/mm²

- 断裂伸长 (DIN 53455) 纵向: 789%/横向: 652%

样品 No.	薄膜厚度 μm	H ₂ O 透过性	H ₂ O 渗透性
		$q: \text{g}/\text{m}^2 \times d$	$p: \text{g} \times 100 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times d$
		23 °C / 85 %	→ 0 °C / 0 % r. h.
5	97	275	267
6	106	211	224

样品 No.	薄膜厚度 μm	H ₂ O 透过性	H ₂ O 渗透性
		$q: \text{cm}^3/\text{m}^2$ $\times d \times \text{bar}$	$p: \text{cm}^3 \times 100 \mu\text{m}/\text{m}^2$ $\times d \times \text{bar}$
		23 °C / 0 % r. h.	→ 23 °C / 0 % r. h.
7	105	78	82
8	103	77	79

实施例 15

将 120 kg 实施例 1 的聚合物、77.68 kg DMT、112.5 kg 1,4-丁二醇和 311 g TBOT 放入反应器中并在氮气气氛下在慢慢搅拌下加热至 180 °C。在此期间, 通过蒸馏除去在酯基转移反应中形成的甲醇。在提高搅拌速率下在 2 小时内将此混合物加热至 230 °C, 加入 110 g 1,2,4,5-苯四酸二酐, 并在 1 小时后加入 125 g 50 wt % 的磷酸水溶液。将压力在 1.5 小时内降至 5 mbar 并在压力 < 2 mbar 和温度 240 °C 下再保持 2 小时, 在此期间经蒸馏除去过量 1,4-丁二醇。反应完成后, 将熔体在搅拌下在氮气气氛下冷却至 200 °C。然后在 60 min 内连续加入 2.3 kg 1,6-己二异氰酸酯, 再经 30 分钟后, 将聚酯排出。

OH 值: 3 mg KOH/g

AN: 3.7 mg /KOH/g

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

T_m : 97.6 °C

T_g : -29.3 °C (DSC, 从 190 °C 快速冷却)

实施例 16

在生产量约 30 kg/h 的同向旋转双螺杆挤出机(L/D: 37) 中在 50 至 220 °C 下制备淀粉与实施例 15 的聚合物的共混物。首先, 将天然土豆淀粉用甘油/MSA 混合物增塑, 并将所得受破坏的热塑性淀粉脱气。通过将实施例 15 的聚合物直接以聚合物熔体形式(无前述以粒料形式等的分离) 经同向旋转双螺杆辅助挤出机(L/D: 22, 温度: 50-150 °C) 掺混, 制得可造粒和加工为吹塑膜的淀粉共混物。

优点: 节约一个加工步骤, 因共混物的形态尤其可制得高耐水的薄膜。

淀粉共混物组成:

- 10 kg/h Perfectamyl D 6 (购自 AVEBE; 水含量为 6-10 wt % 的天然土豆淀粉)
- 6 kg/h 混合物: 甘油 + 0.5 wt % 的马来酸酐。
- 14 kg/h 实施例 15 的聚合物
- 0.15 kg/h 芥酸酰胺
- 0.15 kg/h Loxiol G 31