



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102245672 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200980150504. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 14

C08G 63/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 67/02 (2006. 01)

61/122500 2008. 12. 15 US

C08G 63/181 (2006. 01)

61/262683 2009. 11. 19 US

C08G 63/183 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/067838 2009. 12. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/077804 EN 2010. 07. 08

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·M·戈希尔 N·M·哈斯蒂

E·J·斯坦奇克 M·F·蒂斯利

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

具有增强的撕裂强度的共聚酯

(57) 摘要

本发明涉及能够表现出撕裂强度的改善以及生物降解速率的改善的脂族-芳族共聚酯。尤其涉及具有二元羧酸组分和二醇组分的脂族-芳族共聚酯。本发明还涉及使用所述共聚酯的制品和共混物。

1. 脂族-芳族共聚酯,所述共聚酯基本上由下列组成:
 - I. 二元羧酸组分,所述二元羧酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分基本上由下列组成:
 - a. 约 40 至 80 摩尔%的基本上由对苯二甲酸组分组成的第一芳族二元羧酸组分;和
 - b. 约 60 至 10 摩尔%的直链脂族二元羧酸组分;和
 - c. 约 2 至 30 摩尔%的第二芳族二元羧酸组分;和
 - II. 二醇组分,所述二醇组分基于 100 摩尔%的总二醇组分基本上由下列组成:
 - a. 约 100 至 96 摩尔%的直链二醇组分;和
 - b. 约 0 至 4 摩尔%的二亚烷基二醇组分。
2. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述共聚酯是半结晶的。
3. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中根据 EN 13432 所定义,所述共聚酯是可生物降解的。
4. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述直链二醇组分选自 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。
5. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述直链脂族二元羧酸组分选自壬二酸、癸二酸和巴西基酸。
6. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述第二芳族二元羧酸组分选自邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸和间苯二甲酸。
7. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述二元羧酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分基本上由下列组成:
 - a. 约 46 至 69 摩尔%的基本上由对苯二甲酸组分组成的第一芳族二元羧酸组分;和
 - b. 约 49 至 26 摩尔%的直链脂族二元羧酸组分;和
 - c. 约 4 至 19 摩尔%的第二芳族二元羧酸组分。
8. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述二元羧酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分基本上由下列组成:
 - a. 约 51 至 59 摩尔%的基本上由对苯二甲酸组分组成的第一芳族二元羧酸组分;和
 - b. 约 44 至 34 摩尔%的直链脂族二元羧酸组分;和
 - c. 约 6 至 14 摩尔%的第二芳族二元羧酸组分。
9. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述总芳族含量基于 100 摩尔%的总酸组分大于 61 摩尔%。
10. 权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯,其中所述聚合物不包含硫原子或磷原子。
11. 共混物,所述共混物包含权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯和至少一种其它聚合材料。
12. 权利要求 11 的共混物,其中所述其它聚合材料选自天然聚合物、淀粉和聚(乳酸)。
13. 包含权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯的成型制品。
14. 包含权利要求 11 的共混物的成型制品。
15. 包含权利要求 1 的脂族-芳族共聚酯的薄膜。
16. 包含权利要求 11 的共混物的薄膜。
17. 权利要求 15 的薄膜,所述薄膜根据 ASTM D1922 具有大于约 5000g/mm 的撕裂强度。

18. 权利要求 15 的薄膜,所述薄膜根据 ASTM D1922 具有大于约 8000g/mm 的撕裂强度。
19. 权利要求 15 的薄膜,所述薄膜根据 ASTM D1922 具有大于约 16000g/mm 的撕裂强度。

具有增强的撕裂强度的共聚酯

发明领域

[0001] 本发明涉及能够表现出撕裂强度改善并且生物降解速率改善的脂族-芳族共聚酯。本发明还涉及使用所述共聚酯的制品和共混物。

[0002] 发明背景

[0003] 随着人口的增加,资源变得匮乏,并且社会习惯对于我们的环境具有更大的影响。对这些事实的关注致使可持续性转变,其中能源、碳排放量和土地利用均起作用。在理想的情况下,我们使用的材料将采用可再生能源,由可再生材料制得,并且在它们提供了它们的用途后不久将无害地降解回它们的原有形式。本发明的目的是通过克服使以前开发此类材料的工作受到挫折的某些缺陷,在该方向上迈出一步。

[0004] 以前的那些工作聚焦于两个大方面:脂族聚酯和共聚酯,以及脂族-芳族共聚酯。脂族聚酯一般通过单一二醇与一种或多种直链脂族二元羧酸的反应来合成。尽管显示出显著的生物降解趋势,但是它们的热特性通常不足以用于现实世界的应用中。具体地讲,均聚物通常具有低熔融温度,而共聚物通常具有低结晶度或者是无定形的。

[0005] 由于这些缺陷,大部分工作聚焦于脂族-芳族共聚酯。一般来讲,这些通过单一二醇与直链脂族二元羧酸和芳族二元羧酸(通常为对苯二甲酸)的反应来合成。参见例如 Witt, U. 等人的“J. Environ. Polym. Degr.”(1995, 3(4), 第 215-223 页)。

[0006] 包含第四或甚至更多单体的脂族-芳族共聚酯在很多情况下没有被论述。Armstrong World Industries, Inc. 在美国专利申请 No. 20080081898 中公开了由此类混合物构成的纤维。具体地讲,在所述申请中,示例了二醇混合物、6 种或更多种单体的混合物、显著量三官能分子和脂环族分子的使用。

[0007] 本文公开了包含更加有限的单体混合物的脂族-芳族共聚酯。这些组合物提供了相对于绝大部分脂族-芳族共聚酯工作中所描述的那些,在撕裂强度方面表现出改善的薄膜。同时,这些组合物具有使得它们尤其可用于柔性膜应用中的热特性和生物降解特性。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及脂族-芳族共聚酯,所述共聚酯基本上由下列组成:

[0010] I. 二元羧酸组分,所述二元羧酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分基本上由下列组成:

[0011] a. 约 40 至 80 摩尔%的基本上由对苯二甲酸组分组成的第一芳族二元羧酸组分;
和

[0012] b. 约 60 至 10 摩尔%的直链脂族二元羧酸组分;和

[0013] c. 约 2 至 30 摩尔%的第二芳族二元羧酸组分;和

[0014] II. 二醇组分,所述二醇组分基于 100 摩尔%的总二醇组分基本上由下列组成:

[0015] a. 约 100 至 96 摩尔%的直链二醇组分;和

[0016] b. 约 0 至 4 摩尔%的二亚烷基二醇组分。

[0017] 本发明还涉及所述脂族-芳族共聚酯与包括天然物质在内的其它聚合材料的共混物。它还涉及包含所述脂族-芳族共聚酯以及它们共混物的成型制品。

[0018] 发明详述

[0019] 本文描述了脂族-芳族共聚酯,所述共聚酯能够被加工成具有增强的撕裂强度的薄膜。所述共聚酯通常是半晶质的和可生物降解的,并且它们的膜通常是可堆肥的。所述共聚酯经由二醇组分与作为第一二元羧酸组分的对苯二甲酸、直链脂族二元羧酸组分和第二芳族二元羧酸组分的聚合而制得。注意到,可使用所述酸的酯、酸酐或成酯衍生物。术语“二元醇”和“二醇”互换使用,是指包含两个羟基的伯醇、仲醇或叔醇的广义组合物。术语“半晶质”旨在表示芳族-脂族共聚酯的一部分聚合物链存在于结晶相中,而聚合物链的其余部分存在于无序玻璃质非晶相中。结晶相的特征在于熔融温度 T_m ,而非晶相的特征在于玻璃化转变温度 T_g ,其能够采用差示扫描量热法(DSC)来测定。

[0020] 一般来讲,酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分将包含介于约 80 和 40 摩尔%之间的对苯二甲酸组分、介于约 10 和 60 摩尔%之间的直链脂族二元羧酸组分和介于约 2 和 30 摩尔%之间的第二芳族二元羧酸组分。此外,所述二醇组分基于 100 摩尔%的总二醇组分基本上由约 100 至 96 摩尔%的直链二醇组分和约 0 至 4 摩尔%的二亚烷基二醇组分组成。

[0021] 通常,酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分将包含介于约 69 和 46 摩尔%之间的对苯二甲酸组分、介于约 26 和 49 摩尔%之间的直链脂族二元羧酸组分和介于约 4 和 19 摩尔%之间的第二芳族二元羧酸组分。

[0022] 通常,酸组分基于 100 摩尔%的总酸组分将包含介于约 59 和 51 摩尔%之间的对苯二甲酸组分、介于约 34 和 44 摩尔%之间的直链脂族二元羧酸组分和介于约 6 和 14 摩尔%之间的第二芳族二元羧酸组分。

[0023] 一般来讲,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率小于约 3 : 4。更典型地,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率小于约 19 : 46。通常,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率小于约 14 : 51。在一些实施方案中,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率小于约 19 : 81。

[0024] 一般来讲,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率大于约 1 : 20。更典型地,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率大于约 2 : 23。通常,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率大于约 6 : 51。在一些实施方案中,第二芳族二元羧酸与对苯二甲酸的摩尔百分比比率大于约 5 : 26。

[0025] 一般来讲,所有芳族二元羧酸与所有直链脂族二元羧酸的加和摩尔百分比比率大于 2 : 3。更典型地,所有芳族二元羧酸与所有直链脂族二元羧酸的加和摩尔百分比比率大于 51 : 49。通常,所有芳族二元羧酸与所有直链脂族二元羧酸的加和摩尔百分比比率大于 56 : 44。在一些实施方案中,所有芳族二元羧酸与所有直链脂族二元羧酸的加和摩尔百分比比率大于 61 : 39。

[0026] 可用于脂族-芳族共聚酯中的对苯二甲酸组分包括对苯二甲酸、对苯二甲酸的二(乙醇酸酯)和具有 8 至 20 个碳原子的对苯二甲酸的低级烷基酯。适宜对苯二甲酸组分的具体实例包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟基丙基)酯、对苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯。

[0027] 可用于脂族-芳族共聚酯中的直链脂族二元羧酸组分包括未取代的和甲基取代的脂族二元羧酸以及它们的具有 2 至 36 个碳原子的低级烷基酯。适宜直链脂族二元羧酸组分的具体实例包括草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、戊

二酸、戊二酸二甲酯、3,3-二甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、癸二酸二甲酯、十一烷二酸、1,10-十二烷二酸、1,11-十三烷二酸(巴西基酸)、1,12-十四烷二酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、以及由它们衍生的混合物。直链脂族二元羧酸组分优选衍生自可再生生物来源,具体地讲是壬二酸、癸二酸和巴西基酸。然而,基本上能够使用任何已知的直链脂族二元羧酸或衍生物,包括它们的混合物。

[0028] 可用于脂族-芳族共聚酯中的芳族二元羧酸组分包括未取代的和甲基取代的芳族二元羧酸、芳族二元羧酸的双(乙醇酸酯)和具有8个碳至20个碳的芳族二元羧酸低级烷基酯。适宜的二元羧酸组分实例包括衍生自邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘二酸酯和联苯二甲酸酯的那些。适宜芳族二元羧酸组分的具体实例包括邻苯二甲酸、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸双(2-羟乙基)酯、邻苯二甲酸双(3-羟丙基)酯、邻苯二甲酸双(4-羟丁基)酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸双(2-羟乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟丙基)酯、间苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、1,8-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸二甲酯、1,8-萘酐、3,4'-二苯醚二甲酸、3,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基二(萘甲酸)、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)二甲酯、联苯-4,4'-二甲酸、以及由它们衍生的混合物。通常,第二芳族二元羧酸组分衍生自邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、或它们的混合物。然而,本领域已知的任何芳族二元羧酸或衍生物能够用作第二芳族二元羧酸,包括它们的混合物在内。一般来讲,本发明的单体不旨在包含离子取代基,如阴离子磺酸根和磷酸根基团。

[0029] 发现通常可用于本文所公开实施方案中的直链二醇组分包括具有2至10个碳原子的未取代的和甲基取代的脂族二醇。实例包括1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇和1,4-丁二醇。所述直链二醇组分优选衍生自可再生生物来源,具体地讲是1,3-丙二醇和1,4-丁二醇。

[0030] 可将存在于本文所公开实施方案中的二亚烷基二醇组分作为单体加入到聚合反应中,但是其通常通过聚合反应所需条件下直链二醇组分的二聚反应就地生成。控制直链二醇二聚反应的方法包括单体选择如在二元羧酸和它们的衍生物之间选择或包含磺化单体,催化剂选择,催化剂量,包含强质子酸,加入碱性化合物如四甲基氢氧化铵或乙酸钠,以及其它工艺条件如温度和停留时间。一般来讲,二亚烷基二醇组分的含量基于100摩尔%的总二醇组分为约0至4摩尔%。通常,二亚烷基二醇组分的含量基于100摩尔%的总二醇组分为至少约0.1摩尔%。

[0031] 用于本文所公开实施方案中的1,3-丙二醇优选通过生化途径从可再生来源(“生物衍生的”1,3-丙二醇)获得。尤其优选的1,3-丙二醇来源是经由使用可再生生物来源的发酵方法获得。作为得自可再生资源的原料的例证性实例,已经描述了获得1,3-丙二醇(PDO)的生化途径,所述途径利用由生物的且可再生的资源如玉米原料制得的原料。例如,能够将甘油转化为1,3-丙二醇的细菌菌株存在于菌种克雷白氏杆菌(*Klebsiella*)、柠檬酸杆菌(*Citrobacter*)、梭菌(*Clostridium*)和乳酸杆菌(*Lactobacillus*)中。所述工艺公

开于若干公布中,包括 US5633362、US5686276 和 US5821092。US5821092 尤其公开了使用重组生物体,由甘油生物性生产 1,3- 丙二醇的方法。所述方法引入了对 1,2- 丙二醇具有特异性的采用异源 pdu 二醇脱水酶基因转化的大肠杆菌。转化过的大肠杆菌在作为碳源的甘油的存在下生长,并且从生长培养基中分离出 1,3- 丙二醇。由于细菌和酵母都能够将葡萄糖(如玉米糖)或其他碳水化合物转化为甘油,因此公开于这些公布中的方法提供了快速、廉价并且环保的 1,3- 丙二醇单体来源。

[0032] 生物衍生的 1,3- 丙二醇,例如通过上文所述和参考的方法制备的那种,包含由植物所吸收的来自大气二氧化碳的碳,该植物构成了制备 1,3- 丙二醇的原料。这样,优选用于本发明上下文的生物衍生的 1,3- 丙二醇仅包含可再生的碳,而不包含基于化石燃料或基于石油的碳。因此,基于利用生物衍生的 1,3- 丙二醇的聚对苯二甲酸丙二醇酯对环境具有较小的影响,这是因为所使用的 1,3- 丙二醇没有耗减化石燃料,并且降解后释放碳回到大气中以被植物再次利用。因此,本发明的组合物可表征为更加天然,并且对环境的影响比包含石油基二醇的类似组合物更小。

[0033] 可通过双碳同位素指纹分析,对生物衍生的 1,3- 丙二醇和基于其的聚对苯二甲酸丙二醇酯与由石化来源或由化石燃料碳制备的类似化合物加以区分。该方法可用于区别化学上相同的物质,并且按生物圈(植物)组成的生长来源(可能是年)来分配碳材料。同位素 ^{14}C 和 ^{13}C 为该问题带来了补充信息。放射性碳年代测定同位素 (^{14}C) (其核半衰期为 5730 年) 能够明确地使得在化石(“死的”)和生物圈(“活的”)原料之间分配样本碳 (Currie, L. A., “Source Apportionment of Atmospheric Particles”, *Characterization of Environmental Particles*, J. Buffle 和 H. P. van Leeuwen 编辑, IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992, 3-74) 第 I 卷第 1 集)。放射性碳年代测定法的基本假设是大气中 ^{14}C 的浓度是恒定不变的,其使得活的生物体中 ^{14}C 恒定不变。当处理分离的样品时,样品的年代可通过如下关系近似地推导出:

$$[0034] \quad t = (-5730/0.693) \ln(A/A_0)$$

[0035] 其中 t = 年代, 5730 年是放射性碳的半衰期,而 A 和 A_0 分别是样品和现代标准物的具体 ^{14}C 活性 (Hsieh, Y., “*Soil Sci. Soc. Am. J.*”, 56, 460, (1992))。然而,由于从 1950 年开始的大气核试验和 1850 年开始的化石燃料燃烧, ^{14}C 已获得了第二个地球化学时间特征。在 20 世纪 60 年代中期,在核试验高峰期,它在大气 CO_2 中并因此在活的生物圈中的浓度大约翻倍。此后它逐渐返回至大约 1.2×10^{-12} 的稳态宇宙成因(大气成因)基线同位素速率 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$), 具有 7-10 年的近似弛豫“半衰期”。此后一种半衰期绝对不能按字面意思理解;相反,人们必须使用详细的大气核输入/衰变函数来追踪大气和生物圈中 ^{14}C 在核年代开始之后的变化。正是后一种生物圈 ^{14}C 的时间特征呈现出了对近代生物圈碳进行年代测定的希望。 ^{14}C 可通过加速器质谱 (AMS) 来测量,结果以“现代碳的份数” (f_M) 为单位给出。 f_M 由 National Institute of Standards and Technology (NIST) 标准参考物质 (SRM) 4990B 和 4990C (分别称为草酸标准 H0xI 和 H0xII) 定义。基本定义涉及 0.95 乘以 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率 H0xI (参考 AD 1950)。这大致相当于衰变校正过的工业革命前的木材。对于当前的活体生物圈(植物材料), $f_M \approx 1.1$ 。

[0036] 稳定的碳同位素比率 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 提供了来源辨别和分配的补充途径。在给定的生物来源物质中, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率是在二氧化碳固定时大气二氧化碳中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比率,并且还反映了

精确的代谢途径。也有区域变化。石油、C₃ 植物（阔叶）、C₄ 植物（草本）、以及海相碳酸盐均在 ¹³C/¹²C 和相应的 δ¹³C 值上显示出显著差异。此外，由于代谢途径的原因，C₃ 和 C₄ 植物的类脂物质的分解与衍生自相同植物的碳水化合物组分的物质不同。在测量的精密度内，由于同位素分馏效应 ¹³C 显示出很大的变化，对于本发明来说最显著的是光合作用机制。植物中碳同位素比率差异的主要原因与植物中光合作用碳代谢途径的差异密切相关，尤其是在初级羧化反应期间所发生的反应，即大气 CO₂ 的最初固定。两大类植物是参与“C₃”（或 Calvin-Benson）光合作用循环的那些，和参与“C₄”（或 Hatch-Slack）光合作用循环的那些。硬木和针叶之类的 C₃ 型植物主要在温带气候区。在 C₃ 型植物中，初级 CO₂ 固定或羧化反应涉及酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，并且第一个稳定的产物是 3- 碳化合物。另一方面，C₄ 型植物包括如热带牧草、玉米和甘蔗之类的植物。在 C₄ 型植物中，涉及另一种酶、磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶的另外的羧化反应是初级羧化反应。第一个稳定的碳化合物是 4- 碳酸，其随后被脱羧。由此释放的 CO₂ 由 C₃ 循环再次固定。

[0037] C₄ 和 C₃ 型植物表现出一定范围的 ¹³C/¹²C 同位素比率，但是典型的值为约千分之 -10 至 -14(C₄) 和 千分之 -21 至 -26(C₃) (Weber 等人, “J. Agric. Food Chem.”, 45, 2042(1997))。煤和石油一般落在后一个范围内。¹³C 测量标度最初是以美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石 (PDB) 石灰岩为零来定义的，其中数值以与此材料的偏差的千分数给出。“δ¹³C”值是千分数（千分之几），缩写为‰，并且如下计算：

[0038]

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准物}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准物}}} \times 1000\text{‰}$$

[0039] 由于 PDB 标准物质 (RM) 已耗尽，IAEA、USGS、NIST 和其他所选择的国际同位素实验室合作开发出了一系列可供选择的 RM。与 PDB 的偏差千分数用 δ¹³C 表示。通过高精度的稳定比率质谱 (IRMS) 在质量为 44、45 和 46 的分子离子上对 CO₂ 进行测量。

[0040] 因此，生物衍生的 1,3- 丙二醇和包含生物衍生的 1,3- 丙二醇的组合物可根据 ¹⁴C(f_M) 和显示新物质组成的双碳同位素指纹分析而与石化衍生的与它们相当的物质完全区别开。区分这些产物的能力有利于跟踪商业中的这些物质。例如，包含“新”和“旧”两种碳同位素特征图的产品可与仅由“旧”物质制成的产品区别开。因此，可在商业上根据其独特的特征图来密切关注即用材料，并且用于限定竞争、确定储存寿命，以及尤其用于评估对环境的影响的目的。

[0041] 根据气相色谱分析测定，在制备本文所公开聚合物时用作反应物或反应物组分的 1,3- 丙二醇优选具有大于约 99 重量%，并且更优选大于约 99.9 重量%的纯度。尤其优选的是 US7038092、US7098368、US7084311 和 US20050069997A1 中所公开的纯化的 1,3- 丙二醇。

[0042] 所述纯化的 1,3- 丙二醇优选具有下列特性：

[0043] (1) 在 220nm 处的紫外吸收小于约 0.200，在 250nm 处小于约 0.075，并且在 275nm 处小于约 0.075；和 / 或

[0044] (2) 组合物具有的 CIELAB “b*” 色值小于约 0.15 (ASTM D6290)，且在 270nm 处的吸收小于约 0.075；和 / 或

[0045] (3) 小于约 10ppm 的过氧化物组合物；和 / 或

[0046] (4) 当通过气相色谱测量时,总有机杂质(除 1,3-丙二醇之外的有机化合物)的浓度小于约 400ppm,更优选小于约 300ppm,还更优选小于约 150ppm。

[0047] 一般来讲,脂族-芳族共聚酯能够通过已知用于制备聚酯的任何方法,由所公开的单体聚合而得。此类方法可通过采用适宜的反应器构型,以间歇、半间歇或连续的模式来实施。用于制备本文实施方案中公开的聚合物的具体间歇反应器工艺配备用于将反应加热至 260℃的装置、用于蒸去挥发性液体的分馏柱、能够搅拌高粘度熔融物的高效搅拌器、用氮气覆盖反应器内容物的装置、以及能够达到小于 1 托真空度的真空体系。

[0048] 该间歇方法一般分两步实施。在第一步中,在酯交换催化剂的存在下使二元羧酸单体或它们的衍生物与二醇反应。这致使生成醇和/或水以及二元羧酸的二醇加合物,将醇和/或水蒸出反应容器。加入到反应器中的单体的实际量易于由专业人员根据所需的聚合物量及其组成来确定。在酯交换步骤中使用过量二醇是有利的,在第二步缩聚反应中将过量二醇蒸去。通常使用过量 10 至 100% 的二醇。催化剂是本领域通常已知的,并且优选用于此方法的催化剂是醇钛。催化剂的用量通常为 20 至 200 份钛每百万份聚合物。在混合的同时,将合并的单体逐渐加热至 200 至 250℃范围内的温度。根据所用的反应器和单体,可将反应器直接加热至 250℃,或者可保持在 200 至 230℃范围内的温度下,以发生酯交换,并且将挥发性产物蒸出,而不会损失过量的二醇。酯交换步骤通常在 240 至 260℃范围内的温度下完成。由所收集的醇和/或水的量,并且通过蒸馏柱顶部温度的降低,来确定交换步骤完成。

[0049] 在 240 至 260℃和真空下实施第二步缩聚反应,以蒸去过量的二醇。优选逐渐施加真空,以避免反应器内容物爆沸。在高真空(小于 1 托)下持续搅拌,直至达到所期望的熔融粘度。对反应器具经验的操作者根据搅拌器马达的扭矩能够确定聚合物是否已经达到所期望的熔融粘度。

[0050] 脂族-芳族共聚酯通常优选具有足够高的分子量来提供适于加工成成型制品的熔融粘度,并且提供所述制品的有效机械特性水平。一般来讲,约 20,000g/mol 至约 150,000g/mol 的重均分子量(Mw)是有益的。更典型的是约 50,000g/mol 至约 130,000g/mol 的 Mw。最典型的是约 80,000g/mol 至约 110,000g/mol 的 Mw。在实际情况下,分子量通常与溶液粘度如固有粘度或特性粘度相关。虽然确切的相关性取决于指定共聚物的组成,但是上文分子量一般对应于约 0.5dL/g 至约 2.0dL/g 的特性粘度(IV)值。更典型的是约 1.0dL/g 至约 1.8dL/g 的 IV 值。最典型的是约 1.3dL/g 至约 1.6dL/g 的 IV 值。虽然由本文所公开方法制得的共聚酯达到令人满意的分子量,但是能够方便地使用增链剂来快速提高所述分子量,并且最大程度地缩减它们的受热历程,同时降低交换和缩聚步骤的温度和接触时间。适宜的增链剂包括二异氰酸酯、多异氰酸酯、二酸酐、二环氧化物、聚环氧化物、双噁唑啉、碳二亚胺和二乙烯醚,其可在缩聚步骤结束时、在机械挤出设备中加工期间、或在将共聚酯加工成所期望的成型制品期间来加入。适宜增链剂的具体实例包括六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基双(4-苯基异氰酸酯)和苯均四酸二酐。此类增链剂相对于共聚酯的用量通常为 0.1 至 2 重量%。

[0051] 脂族-芳族共聚酯的分子量还能够通过聚合反应后处理如固相聚合和真空挤出来提高,这二者能够在它们相应的温度和时间范围内有效移除缩聚反应生成的任何挥发性物质。这些方法的有益之处在于,共聚酯的组成保持不受加工条件的干扰。在固相聚合反

应中,将聚酯或共聚酯保持在低于其熔点的温度下,更典型低于聚合物颗粒开始变粘的温度,并且经受真空或者干燥的空气流。该方法对于聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯是最有益的,它们几乎不或不包含显著降低它们熔点(通常大于 200℃)的共聚单体。在真空挤出中,在适当的温度下将聚酯或共聚酯加入到机械挤出机中,以使它们熔融,然后经受高真空。由于共聚酯较低的熔点(通常小于 200℃),该方法对于它们是最有益的,包括其制备描述于本文中的所有组合物。在每种方法中,由于缩聚反应获得分子量必要提高所需的温度和时间能够通过取样或监测过程输出如机械挤出机的扭矩读数来确定。

[0052] 在其上加工共聚酯的适宜机械挤出机是本领域熟知的,并且能够购自商业供应商。例如,挤出机和搅拌式反应器能够有利地用于真空挤出中,包括单轴、双轴、顺旋或逆旋装置。双螺杆挤出机得自 Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Germany),而连续搅拌式反应器得自 BUSS AG (LR 系列, Pratteln, Switzerland) 和 LIST AG (Arisdorf, Switzerland)。这些装置被设计成用于使粘稠相缩聚反应达到高转化率的连续活塞流反应器,因此具有约 5 至约 40 的 L/D 大比率。

[0053] 作为另外一种选择,通过在聚合反应期间将支化剂加入到共聚酯中以引入长支链,能够提高熔融粘度。适宜的支化剂包括含羧酸官能团、羟基官能团或它们混合物的三官能和多官能化合物。适宜支化剂的具体实例包括 1,2,4- 苯三甲酸(偏苯三酸)、1,2,4- 苯三甲酸三甲酯、1,2,4- 苯三甲酸酐(偏苯三酸酐)、1,3,5- 苯三甲酸(均苯三甲酸)、1,2,4,5- 苯四甲酸(均苯四甲酸)、1,2,4,5- 苯四甲酸二酐(均苯四酸二酐)、3,3',4,4'- 二苯甲酮四甲酸二酐、1,4,5,8- 萘四甲酸二酐、1,3,5- 环己三酸、季戊四醇、甘油、2-(羟甲基)-1,3- 丙二醇、1,1,1- 三(羟甲基)丙烷、2,2- 双(羟甲基)丙酸、以及由它们衍生的混合物。此类支化剂相对于二元羧酸组分或二醇组分的用量通常为 0.01 至 0.5 摩尔%,这由支化剂的主要官能团决定。

[0054] 此外,通过在聚合反应或共聚酯加工期间加入成核剂以加快它们的结晶速率,并且使得微晶在聚合物整个体积内的分布更加均匀,能够将共聚酯的热性能调节至一定程度。如此,共聚酯的加工能够通过使熔融聚合物的热淬火保持更加均匀和一致而得到改善,潜在地致使成型制品的机械特性得到改善。尤其适宜的成核剂包括部分或完全被钠阳离子中和的羧酸和聚合离聚物的钠盐。如果在聚合反应期间加入,通常使用较低分子量的钠盐,并且能够与单体一起加入或在过程后期加入,如在交换步骤结束之后以及在缩聚步骤之前或期间加入。如果组合成已制得的共聚酯,则通常使用较高分子量的钠盐和聚合物离聚物,并且能够在充分搅拌的同时,在机械挤出期间加入。适宜成核剂的具体实例包括乙酸钠、三水合乙酸钠、甲酸钠、碳酸氢钠、苯甲酸钠、对苯二甲酸单钠、硬脂酸钠、芥酸钠、褐煤酸钠(Licomont® NaV 101, Clariant)、Surlyn® 钠离聚物(乙烯-甲基丙烯酸钠离聚物, DuPont™) 和 AClyn® 285(低分子量的乙烯-丙烯酸钠离聚物, Honeywell International, Inc.)。此类成核剂通常以相对于共聚酯递送 10 至 1000ppm 钠的量使用。

[0055] 脂族-芳族共聚酯能够与其它聚合材料共混。此类聚合材料能够是可生物降解的或不可生物降解的,并且能够是天然源的、改性天然源的、或合成的。

[0056] 适于和脂族-芳族共聚酯共混的可生物降解的聚合材料实例包括聚(羟基链烷酸酯)、聚碳酸酯、聚(己内酯)、脂族聚酯、脂族-芳族共聚酯、脂族-芳族共聚醚酯、脂

族-芳族共聚酰胺酯、磺化脂族-芳族共聚酯、磺化脂族-芳族共聚醚酯、磺化脂族-芳族共聚酰胺酯、以及由它们衍生的共聚物和混合物。可共混的可生物降解材料的具体实例包括 DuPont Company 的 Biomax® 磺化脂族-芳族共聚酯、Eastman Chemical Company 的 Eastar Bio® 脂族-芳族共聚酯、BASF 公司的 Ecoflex® 脂族-芳族共聚酯、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯-共-己二酸 1,4-丁二醇酯)(50 : 50 摩尔)、IRe Chemical Company 的 EnPol® 聚酯、聚(琥珀酸 1,4-丁二醇酯)、Showa High Polymer Company 的 Bionolle® 聚酯、聚(琥珀酸乙二醇酯)、聚(己二酸 1,4-丁二醇酯-共-琥珀酸 1,4-丁二醇酯)、聚(己二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(酰胺酯)、Bayer Company 的 Bak® 聚(酰胺酯)、聚(碳酸亚乙酯)、聚(羟基丁酸酯)、聚(羟基戊酸酯)、聚(羟基丁酸酯-共-羟基戊酸酯)、Monsanto Company 的 Biopol® 聚(羟基链烷酸酯)、聚(丙交酯-共-乙交酯-共-己内酯)、Union Carbide Company 的 Tone(R) 聚(己内酯)、Cargill Dow Company 的 EcoPLA® 聚(丙交酯)、以及由它们衍生的混合物。基本上任何可生物降解的材料能够与脂族-芳族共聚酯共混。

[0057] 适于和脂族-芳族共聚酯共混的不可生物降解的聚合材料实例包括聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸甲酯-共-丙烯酸缩水甘油酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸正丁酯-共-丙烯酸缩水甘油酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸乙酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸丁酯)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸)的金属盐、聚((甲基)丙烯酸酯)(如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯))、聚(乙烯-共-一氧化碳)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯-共-乙烯醇)、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚(对二苯甲酸乙二醇酯)、聚(对二苯甲酸 1,3-丙二醇酯)、聚(对二苯甲酸 1,4-丁二醇酯)、聚(乙烯-共-对二苯甲酸 1,4-环己二甲醇酯)、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)、聚苯乙烯、间规聚苯乙烯、聚(4-羟基苯乙烯)、酚醛树脂、聚(甲酚)、聚酰胺、尼龙、尼龙 6、尼龙 46、尼龙 66、尼龙 612、聚碳酸酯、聚(双酚 A 碳酸酯)、多硫化物、聚(苯硫醚)、聚醚、聚(2,6-二甲基亚苯醚)、聚砜,以及由它们衍生的共聚物和混合物。

[0058] 适于和脂族-芳族共聚酯共混的天然聚合材料的实例包括淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉、热塑性淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉、淀粉酯(如淀粉乙酸酯)、淀粉羟基乙基醚、烷基淀粉、糊精、胺淀粉、磷酸盐淀粉、二醛淀粉、纤维素、纤维素衍生物、改性纤维素、纤维素酯(如纤维素乙酸酯、纤维素二乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素戊酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素三丙酸酯、纤维素三丁酸酯、以及纤维素混合酯(如纤维素乙酸丙酸酯和纤维素乙酸丁酸酯))、纤维素醚(如甲基羟乙基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和羟乙基丙基纤维素)、多糖、藻酸、藻酸酯、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜尔胶、金合欢树胶、角叉菜胶、红藻胶、印度树胶、车前子胶、椴树胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、黄蓍胶、蛋白质、醇溶谷蛋白、胶原及其衍生物(如明胶和胶水)、酪蛋白、向日葵蛋白质、鸡蛋蛋白质、大豆蛋白质、植物胶、谷蛋白、以及由它们衍生的混合物。根据例如美国专利 5,362,777 中所公开的,能够制得热塑性淀粉。基本上任何已知的天然聚合材料能够与脂族-芳族共聚酯共混。

[0059] 脂族-芳族共聚酯以及由其形成的共混物能够用于制备多种成型制品。能够由脂族-芳族共聚酯制成的成型制品包括薄膜、片材、纤维、长丝、袋、熔喷容器、模塑部件如餐

具、涂料、基底上的聚合物熔融挤出涂料、基底上的聚合物溶液涂料、层压体、以及此类成型制品的双组分多层泡沫类型。脂族-芳族共聚酯可用于制备能够由聚合物制得的任何成型制品。因此通过采用任何已知的方法,能够将脂族-芳族共聚酯形成此类成型制品,来制备所期望成型制品,所述方法包括热塑方法如压塑、热成型、挤出、共挤出、注塑、吹塑、熔体纺丝、薄膜铸塑、薄膜吹塑、层压、使用气体或化学发泡剂发泡、或它们的任何适宜组合。

[0060] 通常期望成型制品是可堆肥的,尤其是发现可用于包装中的那些,包括薄膜、袋、容器、杯子和托盘等等。可堆肥包装和包装材料的当前标准描述于 ASTM D6400-04 和 EN 13432 :2000 中。更严格的标准 EN 13432 更适用于鉴定新型可堆肥包装材料。为符合可堆肥标准,在工业堆肥设备条件下,包装必须在 3 个月内崩解,并且在 6 个月内以 90% 的程度生物降解成二氧化碳,而不会因毒性而对堆肥过程或对采用所得堆肥的植物的生长造成任何不利的影响。从这个意义上说,当本文所公开的脂族-芳族共聚酯的用作包装材料如薄膜的成型制品显示是可堆肥的时,它们能够被称为是可生物降解的。在本发明的典型实施方案中,成型制品包括可堆肥的薄膜,所述薄膜的厚度为至多 20 微米,更典型至多 70 微米,在一些实施方案中至多 120 微米,并且在其它实施方案中大于 120 微米。

[0061] 脂族-芳族共聚酯和由其形成的共混物尤其适用于挤出和吹制具有高撕裂强度的可堆肥的薄膜。通常根据如 ASTM D1922-09 中所述的 Elmendorf 方法,测定薄膜的撕裂强度。在薄膜的典型应用(如袋子)中,撕裂强度必须为至少 1000g/mm,但是在允许它们以更薄的厚度使用时,更大的值如大于 5000g/mm 的那些是合适的。当与指定应用所期望的其它特性相平衡时,大于 8000g/mm、12000g/mm、或甚至 16000g/mm 的值能够提供附加有益效果。本发明的脂族-芳族共聚酯提供了薄膜,所述薄膜能够获得该程度的撕裂强度,并且在与具有相似对苯二甲酸含量的现有技术共聚酯进行比较时显示撕裂强度增强。当直链二醇为 1,4-丁二醇时,所述增强是明显的,并且当直链二醇为 1,3-丙二醇时,所述增强是尤其明显的。因此,能够合理地预计,当使用其它直链二醇时,撕裂强度的增强是明显的。通过使脂族-芳族共聚酯与其它材料共混,尤其是与聚合材料如淀粉共混,有可能进一步增强撕裂强度,达到大于 10000g/mm、15000g/mm、或甚至 20000g/mm 的值。

[0062] 脂族-芳族共聚酯、它们的共混物、以及由其形成的成型制品可包含在聚酯中用作加工助剂或用于提供最终使用特性的任何已知的添加剂。所述添加剂优选是无毒的,可生物降解的,并且衍生自可再生生物来源。此类添加剂包括共混聚合物组分的增容剂、抗氧化剂、热和紫外线稳定剂、阻燃剂、增塑剂、增流剂、增滑剂、流变改性剂、润滑剂、增韧剂、颜料、抗粘连剂、无机和有机填料(如二氧化硅、粘土、滑石、白垩、二氧化钛、炭黑、木屑、角蛋白、甲壳质)、精制羽绒和强化纤维如玻璃纤维和天然纤维(如纸、黄麻和大麻)。

[0063] 测试方法

[0064] 采用 Y-900 型 Viscotek 强迫流动粘度计 (FFV) 来测定共聚酯的特性粘度 (IV)。在 19°C 下将样品以 0.4% (wt/vol) 的浓度溶解于 50/50 重量%的三氟乙酸/二氯甲烷 (TFA/CH₂Cl₂) 中。由此方法报导的特性粘度与使用 Goodyear 方法 R-103b “Determination of Intrinsic Viscosity in 50/50 [by weight] Trifluoroacetic Acid/Dichloromethane” 测得的值相同。该方法能够应用于完全溶解于 50/50 重量% TFA/CH₂Cl₂ 溶剂混合物中的任何聚酯(即 PET、3GT、PBT、PEN)。通常使用含 0.1000g 聚酯的样品量来制备 25mL 聚合物溶液。室温下聚合物的完全溶解一般在 8 小时内出现。溶解时间取决于聚酯的分子量、结晶度、化

学结构和形式（即纤维、薄膜、粉末和粒料）。

[0065] 聚合物的组成由核磁共振光谱 NMR 测得。在室温下将每种样品的若干个粒料或薄片溶解于三氟乙酸-d1 中（还可将样品加热至 50℃ 以加速溶解，而不会看见任何结构的改变）。将溶液转移到 5mm NMR 管中，并且在 Varian S 400MHz 光谱仪上，在 30℃ 下获得谱图。由谱图特定面积的积分计算出样品的摩尔%组成。

[0066] 在氮气氛下，在 2920 型号 TA Instruments (New Castle, DE) 上进行差示扫描量热法 DSC。将样品以 20℃ /min 的速率从 20℃ 加热至 270℃，在 270℃ 下保持 5min，在液 N₂ 中骤冷，以 10℃ /min (T_g) 的速率从 -100℃ 加热至 270℃，在 270℃ 下保持 3min，以 10℃ /min (T_c) 的速率冷却至 -100℃，在 -100℃ 下保持 2 分钟，并且以 10℃ /min (T_c 和 T_m) 的速率从 -100° 加热至 270℃。

[0067] 如下制备聚合物的压膜以进行测定。将约 1.7 克的每种聚合物样品放置在涂覆有 Teflon® 并且被 3 至 5 密耳垫片间隔的铝箔片之间。将该复合材料放置在金属板之间并且插入到设定温度比聚合物熔融温度高约 50℃ 的压床中。相继向复合材料施加约 3000psi 和 15000psi 的压力，并且在每个压力下保持约 3 分钟。然后将复合材料从压床和金属板中取出，并且使其冷却至室温。分离复合材料制得厚约 5 密耳的游离薄膜。根据 ASTM D1922-09 测定压制薄膜的 Elmendorf 撕裂强度。表 2 中每种样品的报导值是至少五次平行测定的平均值。

[0068] 如下还使用压制薄膜，通过在酶溶液中分解，进行生物降解潜势的筛分。将薄膜精确冲切成 3 英寸乘 1 英寸的狭条，在 3 个位置测定所述狭条的厚度，以便能够确定准确的表面积。然后经由去离子水中一系列漂洗和 3 分钟温和超声波降解，清洁所述狭条，并且放置在洁净的干燥小瓶中。将它们在约 65℃ 和约 150 托的缓慢排放氮气的真空炉中干燥 24 小时，然后在移出时立即称重。接着将它们放回到洁净的干燥小瓶中，并且在室温下，在紫外光（15 瓦特，320nm）下暴露 30 分钟以消毒。以相同的方式将小瓶的顶盖暴露于紫外光下。对于每个条件，如上所述制备 5 个复制狭条。

[0069] 通过使 9.4mL 1M 磷酸氢二钾溶液 (EM Science, 目录号 PX1570-1) 和 0.6mL 1M 磷酸二氢钾溶液 (EM Science, 目录号 PX1565-1) 与分子级水（蒸馏、去离子，Cellgro 目录号 6-000-cm）混合形成一升溶液，制得在 pH = 8.0 下缓冲的 10mM 的磷酸钾溶液。将得自嗜热丝孢菌的脂肪酶 (0.49mL)、得自米黑根毛霉的脂肪酶 (0.22mL)、得自粘稠色杆菌的脂肪酶 (0.75mg)、得自米黑毛霉菌的脂肪酶 (0.50mg) 和得自假单胞菌属的脂肪酶 (99mg) 加入到缓冲溶液中以形成 500mL 的酶溶液。然后使酶溶液通过 0.45 微米过滤器来消毒。将约 15mL 酶溶液加入到每个配制样品小瓶中，随后将小瓶封盖并且放置在设至 37℃ 的培养箱内的速率设至 300rpm 的旋转轨道式振动平台上。1 周后，将培养箱温度升至 50℃。又 2 周后，将聚合物狭条从小瓶中取出，经由去离子水一系列漂洗和 3 分钟温和超声波降解，清洁所述狭条，并且放置在新的洁净干燥小瓶中。将它们在约 65℃ 和约 150 托的缓慢排放氮气的真空炉中干燥 24 小时，然后在移出时立即称重。将每个实例五次平行测定的平均重量损失报导于表 2 中。

[0070] 如下实施可堆肥性筛分。将聚合物加入到 L/D 为 27 的速率设至 30rpm 的 1.5 英寸 Davis 单螺杆挤出机中。以相对于聚合物 1.5% 的比率包含 50/50 的聚（乙烯-丙烯酸甲酯）中的滑石共混物作为防结块剂。加热区域设至入口处约 140℃，筒体其余部分设至

约 155℃。出口处的熔融温度为约 170℃。由具有 10 密耳间隙的 14 英寸模头将薄膜挤出到设至约 12℃的冷却辊上。将这些薄膜提供给 Organic Waste Systems (Gent, Belgium) 以进行中试规模的堆肥试验,所述试验尽可能相似地模拟实际完整的堆肥过程。具体地讲,将薄膜样品切成小片并且固定到载片片框中,使得两个表面均可暴露。将这些与新近的预处理过的市政固体垃圾有机部分混合,并且加入到隔热堆肥容器 (200L) 中,其后堆肥自发开始。与完全规模的堆肥相同,自发发生接种和升温。自然堆肥通过气流和含水量来调节。定期监测温度和废气组成。堆肥过程持续进行,直至获得完全稳定的堆肥 (3 个月)。为使测试认定为有效,必须满足最低的温度条件。因此,将堆肥容器放入到预定温度为 45℃的培养室中。在每个旋回周期 (前 6 周期间为每一周,之后为每 2 周),仔细目视检查载片,并且将代表性实例取出并且储存。由此,该筛分方法对指定样品通过 EN 13432 崩解部分的可能性提供了指示。

[0071] 如下制备用于拉伸测试的挤出薄膜。在挤出机中运转之前,首先将聚合物样品在 70-100℃下干燥 16 小时。将粒料加载到双螺杆挤出机中,所述挤出机为 DSM Micro 15 双螺杆混合机 (200-245V, 50-56Hz, 2500W, 11.5A, DSM Research, Netherlands)。用干燥的氮气吹扫加载管以使降解最小化。熔融区域温度设为比聚合物熔点高 30℃。以 200rpm 的速率将聚合物混合 3-4 分钟。用具体样品将挤出机清洗 4 次,以移除任何痕量的前样。保留第五次加载的样品以供分析。将熔融聚合物递送至 0.4mm 薄膜模头。然后使薄膜递送至冷却辊来浇铸,然后缠绕在卷绕辊上。将气刀放置在模头和冷却辊之间以有助于薄膜冷却。薄膜厚 8-12 密耳 (0.20-0.30mm),宽约 3cm,并且长至少 3 英尺 (0.91m)。样品由这些薄膜制得,并且根据 ASTM D882 测定拉伸特性。

[0072] 1,3-丙二醇得自 DuPont/Tate & Lyle (Loudon, TN, USA)。除非另外指明,所有其它化学药品、试剂和材料均得自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)。

实施例

[0073] 由下列通用方法,以实验室规模合成实施例 1-25、比较实施例 (CE) 1-13 和比较实施例 16-19 中的共聚酯,所列时间和温度仅有微小变化。向 250mL 或 1L 玻璃烧瓶中加入下表 1 中所列的大量单体。搅拌反应混合物,同时实施 3 次抽真空至 100 托然后在氮气下回至大气压,将容器排空。在施加连续搅拌和氮气氛的同时,将反应容器浸入设至 160℃的液体金属浴中。当二甲基酯出现于反应混合物中时,在约 45 分钟期间内将温度升至约 210℃。将反应混合物保持在该温度和氮气氛下,同时持续搅拌约 30 分钟,此时馏出液的产生显著减慢。然后在 30 分钟内将反应混合物加热至 250℃,并且在该温度下保持约 1.5 小时,1.5 小时结束时馏出液的产生几乎停止。当反应混合物中不存在二甲基酯时,在约 45 分钟期间内将温度直接升至 250℃,并且在该温度下保持约 2 小时,在 2 小时结束时馏出液的产生几乎停止。接着在 30 分钟期间内将反应容器阶梯式达到全真空 (通常 < 100 毫托),同时在 250℃下持续搅拌。将容器在这些条件下再保持 3 小时或更久,同时收集额外的馏出液。然后用氮气消除真空,并且使反应混合物回至室温。

[0074] 由下列通用方法合成比较实施例 14-15 中的共聚酯,所列时间和温度仅有微小变化。向 100 加仑反应器中加入下表 1 中所列的大量单体。用氮气将反应器吹扫 3 次,达到 50psig 压力,然后在连续低流量氮气扫气下回至大气压。将反应混合物搅拌,同时在约 75

分钟期间内将温度升至约 180°C。在该温度附近,开始收集馏出液,并且在另外的约 3 小时期间内将温度升至约 230°C。之后,馏出液产出几乎停止,然后在约 230°C 下将反应混合物转移到 60 加仑反应器中。在转移结束后,将批料搅拌,同时压力在约 1 小时期间内降至约 0.3 托,并且温度在约 2 小时期间内升至约 255°C。将容器在这些条件下再保持约 4.5 小时,同时收集额外的馏出液。然后用氮气消除真空,并且施加正压以使聚合物离开反应容器底部。将聚合物铸成条带,随后将其切成薄片。

[0075] 表 1 包括每种样品的合成细节,包括每个具体合成中使用酸、甲酯还是酸酐。在实验室分析下,测定每个实施例具有下表 2 中所列的特性。

[0076] 下表中所用的缩写如下:3G(1,3-丙二醇)、4G(1,4-丁二醇)、TPA(对苯二甲酸)、DMT(对苯二甲酸二甲酯)、DMSuc(琥珀酸二甲酯)、Adi(己二酸)、DMAdi(己二酸二甲酯)、Seb(癸二酸)、DMSeb(癸二酸二甲酯)、PAnh(邻苯二甲酸酐)、IPA(间苯二甲酸)、Glu(戊二酸)、2,6-NDC(2,6-萘二甲酸二甲酯)、4,4'-OBBA(4,4'-二苯醚二甲酸)、4,4'-BPDCA(联苯-4,4'-二甲酸)、1,8-NAnh(1,8-萘酐)、TPT(Tyzor® TPT)、DAG(二亚烷基二醇)、Elm Tear(Elmendorf 撕裂强度)、PTMEG(聚(四亚甲基醚)二醇)、NaOAc·3H₂O(三水合乙酸钠)和 NaO₂CH(甲酸钠)。

[0077] 比较实施例 1-7

[0078] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸和癸二酸合成一系列共聚酯。这些脂族-芳族共聚酯中的对苯二甲酸含量变化对撕裂强度仅具有有限的影响。当在 500%/min 应变速率下根据 ASTM D882 测定时,测得比较实施例 3 具有 77MPa 的模量、35MPa 的拉伸强度和 770%的极限伸长率。

[0079] 比较实施例 8-9

[0080] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯、癸二酸和己二酸或戊二酸合成共聚酯。相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-7,向这些脂族-芳族共聚酯中加入第二种直链脂族二元羧酸,对于撕裂强度几乎无影响。

[0081] 比较实施例 10-11

[0082] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸、癸二酸和两种不同分子量的聚(四亚甲基醚)二醇合成共聚酯。相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-7,向这些脂族-芳族共聚酯中加入聚(亚烷基醚)二醇,对于撕裂强度几乎无影响。当在 500%/min 应变速率下根据 ASTM D882 测定时,测得比较实施例 10 具有 49MPa 的模量、13MPa 的拉伸强度和 885%的极限伸长率。向这些脂族-芳族共聚酯中加入聚(亚烷基醚)二醇,对于拉伸特性具有不利的影响,并且对于撕裂强度几乎无影响。

[0083] 实施例 1-10

[0084] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸、癸二酸和邻苯二甲酸酐合成共聚酯。相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-7,向这些脂族-芳族共聚酯中加入邻苯二甲酸酐,显著提高了撕裂强度。当在 500%/min 应变速率下根据 ASTM D882 测定时,测得实施例 3 具有 117MPa 的模量、32MPa 的拉伸强度和 655%的极限伸长率。类似的,发现实施例 9 具有 65MPa 的模量、31MPa 的拉伸强度和 779%的极限伸长率。向这些脂族-芳族共聚酯中加入邻苯二甲酸酐,对于拉伸特性具有有限的影响,并且显著提高了撕裂强度。

[0085] 实施例 11-16

[0086] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸、癸二酸和间苯二甲酸合成共聚酯。相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-7, 向这些脂族-芳族共聚酯中加入间苯二甲酸, 显著提高了撕裂强度。当在 500% /min 应变速率下根据 ASTM D882 测定时, 测得实施例 15 具有 103MPa 的模量、30MPa 的拉伸强度和 737% 的极限伸长率。向这些脂族-芳族共聚酯中加入间苯二甲酸, 对于拉伸特性具有有限的影响, 并且显著提高了撕裂强度。

[0087] 实施例 17-20

[0088] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯、癸二酸和下列每一种合成共聚酯: 1,8- 萘酐、2,6- 萘二甲酸二甲酯、4,4' - 二苯醚二甲酸、或联苯-4,4' - 二甲酸。在每种情况下, 相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-7, 撕裂强度显著提高。

[0089] 比较实施例 12-13

[0090] 由 1,4- 丁二醇、对苯二甲酸二甲酯和癸二酸二甲酯或己二酸二甲酯合成共聚酯。基于 1,4- 丁二醇的这些脂族-芳族共聚酯比具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 1-9 中基于 1,3- 丙二醇的脂族-芳族共聚酯具有更高的撕裂强度。

[0091] 实施例 21-22

[0092] 由 1,4- 丁二醇、对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸酐和癸二酸二甲酯或己二酸二甲酯合成共聚酯。相对于具有相似对苯二甲酸含量的比较实施例 12-13, 向这些脂族-芳族共聚酯中加入邻苯二甲酸酐, 显著提高了撕裂强度。

[0093] 比较实施例 14&15

[0094] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和癸二酸合成共聚酯。将它们浇铸成 120 微米厚的薄膜。当经历中试规模的堆肥测试时, 它们在 12 周之前崩解。酶分解期间比较实施例 14 的重量损失为 2.0%, 表明酶分解测试中的该重量损失程度与 12 周之前中试规模堆肥测试中的完全崩解相关。酶分解期间比较实施例 15 的重量损失为 2.3%, 表明酶分解测试中的该重量损失程度与 12 周之前中试规模堆肥测试中的完全崩解相关。

[0095] 比较实施例 16

[0096] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和癸二酸合成共聚酯, 形成单体含量与比较实施例 14 大致相同的聚合物。60 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 3.1%, 表明酶分解测试中的该重量损失程度与 12 周之前中试规模堆肥测试中的完全崩解相关。

[0097] 比较实施例 17

[0098] 比较实施例 2 中的共聚酯具有与比较实施例 15 大致相同的单体含量。54 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 1.8%, 表明酶分解测试中的该重量损失程度与 12 周之前中试规模堆肥测试中的完全崩解相关。

[0099] 比较实施例 18

[0100] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和癸二酸合成共聚酯。64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 2.3%, 表明一般来讲, 它们中 64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体的脂族-芳族共聚酯可能在中试规模堆肥测试中崩解。

[0101] 实施例 23

[0102] 由 1,3- 丙二醇、对苯二甲酸二甲酯、癸二酸和邻苯二甲酸酐合成共聚酯。64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 4.8%, 表明本发明的脂

族-芳族共聚酯预计在中试规模堆肥测试中表现出增强的崩解性,即使是在它们中 64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体的情况下。相对于比较实施例 18,该实施例包含相当份量的邻苯二甲酸酐,其致使在酶溶液中更快降解,并且能够合理地预计,其将致使生物降解性和可堆肥性增强。

[0103] 实施例 24

[0104] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯、癸二酸和邻苯二甲酸酐合成共聚酯。64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 2.5%,表明本发明的脂族-芳族共聚酯预计在中试规模堆肥测试中能够崩解,即使是在它们中 64 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体的情况下。

[0105] 比较实施例 19

[0106] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯和癸二酸合成共聚酯。72 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 1.8%,表明即使是它们中 72 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体的脂族-芳族共聚酯,也可在中试规模堆肥测试中崩解。

[0107] 实施例 25

[0108] 由 1,3-丙二醇、对苯二甲酸二甲酯、癸二酸和邻苯二甲酸酐合成共聚酯。72 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体。酶分解期间的重量损失为 5.4%,表明本发明的脂族-芳族共聚酯预计在中试规模堆肥测试中表现出增强的崩解性,即使是在它们中 72 摩尔%的二元羧酸组分衍生自芳族单体的情况下。相对于比较实施例 19,该实施例包含相当份量的邻苯二甲酸酐,其致使在酶溶液中更快降解,并且能够合理地预计,其将致使生物降解性和可堆肥性增强。

[0109] 提出实施例 26-29,以示出这些聚合物在共混物中的潜在用途。

[0110] 实施例 26

[0111] 向温度特征在 60°C 至 185°C 范围内的双螺杆挤出机中,加入下列混合物:实施例 3 中的脂族-芳族共聚酯(61.6 重量%)、玉米淀粉(28.4 重量%)、甘油(5.7 重量%)和水(4.3 重量%)。将挤出材料造粒,随后压成薄膜。所述薄膜是均匀的,并且具有良好的机械特性。

[0112] 实施例 27

[0113] 向温度特征在 60°C 至 200°C 范围内的双螺杆挤出机中,加入下列混合物:实施例 3 中的脂族-芳族共聚酯(70 重量%)和聚(乳酸)(30 重量%)。将挤出材料造粒,随后压成薄膜。所述薄膜是均匀的,并且具有良好的机械特性。

[0114] 实施例 28

[0115] 向温度特征在 60°C 至 185°C 范围内的双螺杆挤出机中,加入下列混合物:实施例 21 中的脂族-芳族共聚酯(61.6 重量%)、玉米淀粉(28.4 重量%)、甘油(5.7 重量%)和水(4.3 重量%)。将挤出材料造粒,随后压成薄膜。所述薄膜是均匀的,并且具有良好的机械特性。

[0116] 实施例 29

[0117] 向温度特征在 60°C 至 200°C 范围内的双螺杆挤出机中,加入下列混合物:实施例 21 中的脂族-芳族共聚酯(70 重量%)和聚(乳酸)(30 重量%)。将挤出材料造粒,随后压成薄膜。所述薄膜是均匀的,并且具有良好的机械特性。

[0118] 提出实施例 30-35, 以示出这些聚合物在成型制品中的潜在用途。

[0119] 实施例 30

[0120] 在 165℃ 下将实施例 3 中的脂族 - 芳族共聚酯挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0121] 实施例 31

[0122] 在 165℃ 下将实施例 21 中的脂族 - 芳族共聚酯挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0123] 实施例 32

[0124] 在 165℃ 下将实施例 26 中的共混物挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0125] 实施例 33

[0126] 在 200℃ 下将实施例 27 中的共混物挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0127] 实施例 34

[0128] 在 165℃ 下将实施例 28 中的共混物挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0129] 实施例 35

[0130] 在 200℃ 下将实施例 29 中的共混物挤压到环形模头中, 并且吹制成薄膜。所述薄膜是均匀的, 并且具有良好的机械特性。

[0131] 表 1

[0132]

实施 例编 号	3G (g)	4G (g)	TPA (g)	DMT (g)	Adl (g)	DMA di (g)	Seb (g)	DM Seb (g)	共聚单 体 ID	共聚 单体 (g)	添加剂 ID	添加 剂 (g)	TPT (g)
CE01	61.7			49.0			40.1						0.059
CE02	61.5			47.1			41.8						0.059
CE03	153.5			116.8			105.2				NaOAc- 3H2O	0.440	0.148
CE04	153.2		96.6				108.5						0.148
CE05	61.1			43.3			45.1						0.059
CE06	60.7			39.6			48.4						0.059
CE07	150.0			83.0			135.1						0.148
CE08	63.7			46.9			33.9		Glu	7.4			0.059
CE09	63.2			46.6	81		33.6						0.059
CE10	46.0		30.3				32.7		PTMEG 2900	2.8			0.059
CE11	44.6		30.8				33.2		PTMEG 1000	23.8			0.059
CE12		68.5		44.3				44.7					0.059
CE13		77.5		41.8		46.8							0.059
CE14	2810 0			2310 0			1740 0				NaOAc- 3H2O	81	27
CE15	2780 0			2050 0			1970 0				NaOAc- 3H2O	81	27
CE16	62.3			52.8			36.6						0.059
CE17													
CE18	62.5			56.7			33.2						0.059
CE19	63.3			64.6			26.2						0.059
1	63.1			44.7			28.0		PAnh	13.7			0.059
2	62.9		41.2				29.7		PAnh	9.5			0.059
3	62.5			46.1			33.2		PAnh	8.1	NaOAc- 3H2O	0.178	0.059
4	62.5			46.1			33.2		PAnh	8.1			0.059
5	62.5			47.8			33.2		PAnh	6.8	NaOAc- 3H2O	0.178	0.059
6	62.1			40.5			36.7		PAnh	9.4			0.059
7	62.1		37.7				36.7		PAnh	6.7			0.059
8	62.1		37.7				36.7		PAnh	6.7	NaO2CH	0.089	0.059
9	62.1			47.5			36.7		PAnh	4.0			0.059
10	61.3		34.2				43.4		PAnh	4.0			0.059
11	63.1		38.3				28.0		IPA	15.3			0.059
12	62.9			48.2			29.7		IPA	12.5			0.059
13	62.1			40.5			36.7		IPA	10.5			0.059
14	62.1		37.7				36.7		IPA	7.5			0.059
15	62.1			47.5			36.7		IPA	4.5			0.059

[0133]

16	61.3			40.0			43.4		IPA	5.2			0.059
17	60.8			44.8			32.3		1,8- NAnh	10.6			0.059
18	60.7			43.0			35.9		2,6-NDC	10.8			0.059
19	59.5			43.9			31.6		4,4' - OBBA	13.5			0.059
20	60.0			44.2			31.9		4,4' - BPDCA	12.7			0.059
21		69.6		45.0				35.6	PAnh	6.4			0.059
22		76.8		41.4		37.1			PAnh	7.0			0.059
23	62.5			40.8			33.2		PAnh	12.2			0.059
24	62.6			46.2			33.2		PAnh	8.1			0.059
25	63.3			41.3			26.2		PAnh	17.8			0.059

[0134] 表 2

[0135]

实施例编号	IV (dL/p)	Tg (°C)	Tm (°C)	DAG (摩尔%)	平均 Elm 撕裂强 度 (g/mm)	重量损失 (%)
CE01	1.54	-21.3	142.7	0.32	4567	
CE02	1.49	-25.3	137.1	0.32	2402	
CE03	1.85	-24.8	131.5		2774	
CE04	1.60	-25.5	130.1	0.62	3228	
CE05	1.89	-28.2	122.9	0.18	2190	
CE06	1.93	-34.1	102.9	0.16	1575	
CE07	1.85	-35.9	80.2	0.14	1031	
CE08	1.80	-23.2	129.8	1.65	2683	
CE09	1.48	-24.6	131.5	0.16	2814	
CE10	1.17	-43.8	132.7		2243	
CE11	1.04	-59.7	120.8	6.68	2012	
CE12	1.90	-28.4	128.5	0.04	15866	
CE13	1.32	-28.5	122.5		12256	
CE14	1.14	-18.5	148.0	0.46		2.0
CE15	1.25	-27.3	132.2	0.44		2.3
CE16	1.51	-22.0	150.0	0.3	4879	3.1
CE17						1.8
CE18	1.61	-15.8	159.8	0.14	3085	2.3
CE19	1.28	-2.3	180.4	0.46	1021	1.8
1	1.49	-7.6	117.9	0.54	12598	
2	1.68	-6.9	131.4	1.3	15496	
3	1.80	-10.9	129.0	0.36	10551	
4	1.58	-13.2	123.0	0.36	12244	
5	1.59	-12.7	132.0	0.42	9217	
6	1.61	-18.4	104.4	0.4	4882	
7	1.78	-16.3	118.8	1.04	5114	

[0136]

8	1.76	-16.3	119.4	0.74	5568	
9	1.71	-19.1	129.1	0.4	5079	
10	1.96	-23.2	105.9	0.6	3071	
11	1.17	-3.1	123.9	0.76	4661	
12	1.63	-5.0	132.2	0.26	10000	
13	1.61	-15.1	110.1	0.28	4921	
14	1.43	-15.9	119.6	0.92	5122	
15	1.64	-16.3	129.3	0.38	7362	
16	1.96	-24.6	106.1	0.2	2126	
17	1.56	-16.5	147.5	0.34	6648	
18	1.47	-11.5	130.2	0.3	6929	
19	1.51	-6.0	126.4	0.3	9745	
20	1.48	-4.2	133.8	0.38	6938	
21	1.56	-21.0	134.7	0.18	23750	
22	1.47	-21.9	116.9		15396	
23	1.45	-19.8	112.5	0.44	9055	4.8
24	1.42	-19.1	124.1	0.44	11220	2.5
25	1.28	-7.1	126.8	0.62	19331	5.4