



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102549072 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201080045769. 5

G · 迈尔 A · 加布

(22) 申请日 2010. 10. 12

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

代理人 刘金辉 林柏楠

09173193. 5 2009. 10. 15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2012. 04. 11

C08L 67/02 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08L 67/04 (2006. 01)

PCT/EP2010/065233 2010. 10. 12

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1358207 A, 2002. 07. 10, 权利要求 1-10.

W02011/045293 DE 2011. 04. 21

CN 1612907 A, 2005. 05. 04, 权利要求 1-37.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

DE 102005053068 A1, 2007. 05. 10, 权利要求

地址 德国路德维希港

1, 4.

审查员 安娜

(72) 发明人 R · 洛斯 U · 维特 山本基仪

权利要求书4页 说明书15页

(54) 发明名称

连续生产聚酯混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种连续生产聚酯混合物的方法,所述混合物包含 a) 10-80 重量% 由脂族或脂族和芳族二羧酸和脂族二羟基化合物构成的可生物降解聚酯 (Q) 和 b) 20-90 重量% 一种或多种选自如下的聚合物 (T): 聚乳酸、聚己内酯、聚碳酸亚丙酯、聚乙交酯、脂族聚酯、乙酸纤维素和聚羟基链烷酸酯,其中 i) 在不加入催化剂下使脂族二羟基化合物、脂族和芳族二羧酸以及任选额外共聚单体 (组分 C) 的混合物混合为糊,或者作为替换在不加入催化剂下将二羧酸的液体酯以及二羟基化合物和任选额外共聚单体引入并在第一步中使该混合物与全部量或部分的催化剂一起连续酯化或酯交换;ii) 在第二步中使根据 i) 得到的酯交换或酯化产物连续缩聚至根据 DIN53728 的粘度值为 $20-70\text{cm}^3/\text{g}$;iii) 在第三步中使可由 ii) 得到的产物连续缩聚至根据 DIN53728 的粘度值为 $60-170\text{cm}^3/\text{g}$,以及 iv) 在第四步中将可由 iii) 得到的产物 (聚酯 Q) 与聚合物 T 连续混合,以及 v) 任选在第五步中使可由 iv) 得到的聚合物混合物以加聚反应与扩链剂 D 连续反应至根据 DIN53728 的粘度值为 $150-320\text{cm}^3/\text{g}$ 。

1. 一种连续生产聚酯混合物的方法,所述混合物包含

a) 10-80 重量 % 源自脂族或脂族和芳族二羧酸或其成酯衍生物和脂族二羟基化合物的可生物降解聚酯 (Q), 和

b) 20-90 重量 % 一种或多种选自如下的聚合物 (T): 聚乳酸、聚己内酯、聚碳酸亚丙酯、聚乙交酯、脂族聚酯、乙酸纤维素和聚羟基链烷酸酯, 其中

i) 在不加入任何催化剂下混合由脂族二羟基化合物、脂族和芳族二羧酸以及合适的话其他共聚单体 (组分 C) 构成的混合物, 得到糊, 或者作为替换在不加入任何催化剂下将二羧酸的液体酯以及二羟基化合物和合适的话其他共聚单体供入体系中并在第一步中使该混合物与全部量或部分的催化剂一起连续酯化或酯交换;

ii) 在第二步中使在 i) 中得到的酯交换或酯化产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $20-70\text{cm}^3/\text{g}$;

iii) 在第三步中使由 ii) 得到的产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $60-170\text{cm}^3/\text{g}$, 以及

iv) 在第四步中将由 iii) 得到的产物 (聚酯 Q) 与聚合物 T 连续混合, 以及

v) 合适的话在第五步中使由 iv) 得到的聚合物混合物以加聚反应与扩链剂 D 连续反应至根据 DIN53728 的特性粘度为 $150-320\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述可生物降解聚酯 Q 源自如下组分:

A) 由如下化合物构成的酸组分或其成酯衍生物:

a1) 30-99mol% 至少一种脂族二羧酸或其酯或其混合物,

a2) 1-70mol% 至少一种芳族二羧酸或其酯或其混合物, 和

a3) 0-5mol% 含磺酸酯基团的化合物,

其中组分 a1)-a3) 的摩尔百分数之和为 100%, 和

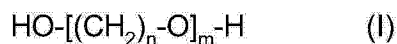
B) 由如下化合物构成的二醇组分:

b1) 相对于组分 A 至少等摩尔量的 C2-C12 链烷二醇或其混合物, 和

b2) 基于组分 A 和 b1) 为 0-2 重量 % 的包含至少 3 个官能基团的化合物; 以及合适的话还有一种或多种选自如下的组分:

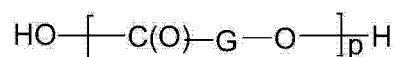
C) 选自如下的组分:

c1) 至少一种包含醚官能团且具有式 I 的二羟基化合物:

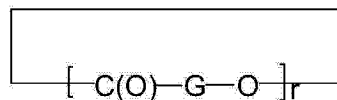


其中 n 为 2、3 或 4 且 m 为 2-250 的整数,

c2) 至少一种式 IIa 或 IIb 的羟基羧酸:



(IIa)



(IIb)

其中 p 为 1-1500 的整数, r 为 1-4 的整数且 G 为选自如下的基团:

亚苯基、其中 q 为 1-5 的整数的 $-(\text{CH}_2)_q-$ 、其中 R 为甲基或乙基的 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ 和 $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$,

c3) 至少一种氨基 $-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 链烷醇或至少一种氨基 $-\text{C}_5-\text{C}_{10}$ 环烷醇或这些的混合物,

- c4) 至少一种二氨基 $-C_1-C_8$ 链烷烃,
- c5) 至少一种选自己内酰胺、1,6-氨基己酸、月桂内酰胺、1,12-氨基月桂酸和 1,11-氨基十一烷酸的氨基羧酸化合物,或由 c1)-c5) 构成的混合物,和
- D) 基于步骤 iv 中或步骤 iv 之后的聚合物混合物为 0.01-4 重量 % 的至少一种选自 d1)-d4) 组的组分:
- d1) 低聚官能异氰酸酯和 / 或异氰脲酸酯,
- d2) 低聚官能过氧化物,
- d3) 低聚官能环氧化物,
- d4) 低聚官能噁唑啉、噁唑、己内酰胺和 / 或碳二亚胺;
- E) 基于步骤 iii 之后的聚酯量为 0-10 重量 % 的选自 e1)-e2) 组的组分:
- e1) 润滑剂,
- e2) 成核剂。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述组分 d1) 为二聚官能异氰酸酯和 / 或异氰脲酸酯。
4. 根据权利要求 2 的方法,其中所述组分 d2) 为二聚官能过氧化物。
5. 根据权利要求 2 的方法,其中所述组分 d3) 为二聚官能环氧化物。
6. 根据权利要求 2 的方法,其中所述组分 d4) 为二聚官能噁唑啉、噁唑、己内酰胺和 / 或碳二亚胺。
7. 根据权利要求 2 的方法,其中所述所述润滑剂选自芥酸酰胺和硬脂酸盐。
8. 根据权利要求 2 的方法,其中所述所述成核剂选自滑石、氮化硼、PLLA-PDLA 立体配合物、碳酸钙、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。
9. 根据权利要求 2 的方法,其中所述可生物降解聚酯 Q 包含作为组分 a1) 的琥珀酸、己二酸或癸二酸、其酯或其混合物;
- 作为组分 a2) 的对苯二甲酸或其酯;
- 作为组分 b1) 的 1,4-丁二醇或 1,3-丙二醇,
- 作为组分 b2) 的甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷,和
- 作为组分 d1) 的六亚甲基二异氰酸酯。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中所述酯化 / 酯交换过程 (步骤 i)) 使用连接有换热器的旋液分离器并且步骤 i)、ii) 和 iii) 在钛催化剂存在下进行。
11. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中步骤 ii) 在塔式反应器中进行,产物流并流输送通过降膜级联并且反应蒸气就地从反应混合物中除去。
12. 根据权利要求 10 的方法,其中步骤 ii) 在塔式反应器中进行,产物流并流输送通过降膜级联并且反应蒸气就地从反应混合物中除去。
13. 根据权利要求 11 的方法,其中在步骤 ii) 中将酯交换产物或酯化产物缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $25-55\text{cm}^3/\text{g}$ 。
14. 根据权利要求 12 的方法,其中在步骤 ii) 中将酯交换产物或酯化产物缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $25-55\text{cm}^3/\text{g}$ 。
15. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 ii) 和 iii) 之间将 0.001-0.1 重量 % 钝化磷化合物或 0.001-1.5 重量 % 颜色稳定或活化磷化合物加入步骤 ii) 得到的产物

料流中。

16. 根据权利要求 12-14 中任一项的方法,其中在步骤 ii) 和 iii) 之间将 0.001-0.1 重量 % 钝化磷化合物或 0.001-1.5 重量 % 颜色稳定或活化磷化合物加入步骤 ii) 得到的产物料流中。

17. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 iii 开始时,在步骤 iii 过程中,在步骤 iii 结束时或者在步骤 iv 中,基于相应的聚合物组合物加入 0.01-2.0 重量 % 选自低聚官能环氧化物 (d3), 噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺 (d4) 的酸清除剂。

18. 根据权利要求 16 的方法,其中在步骤 iii 开始时,在步骤 iii 过程中,在步骤 iii 结束时或者在步骤 iv 中,基于相应的聚合物组合物加入 0.01-2.0 重量 % 选自低聚官能环氧化物 (d3), 噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺 (d4) 的酸清除剂。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中所述低聚官能环氧化物 (d3) 为二聚官能环氧化物 (d3)。

20. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中步骤 iii) 在旋转盘反应器或笼形反应器中进行。

21. 根据权利要求 18 或 19 的方法,其中步骤 iii) 在旋转盘反应器或笼形反应器中进行。

22. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 iv) 中基于在步骤 iii 之后的聚合物组合物加入 0.05-2.0 重量 % 润滑剂 e1。

23. 根据权利要求 21 的方法,其中在步骤 iv) 中基于在步骤 iii 之后的聚合物组合物加入 0.05-2.0 重量 % 润滑剂 e1。

24. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 iv) 中基于在步骤 iii 之后的聚合物组合物加入 0.05-5.0 重量 % 成核剂 e2。

25. 根据权利要求 21 的方法,其中在步骤 iv) 中基于在步骤 iii 之后的聚合物组合物加入 0.05-5.0 重量 % 成核剂 e2。

26. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 iv) 中以包含一种或多种添加剂的母料形式供入聚合物 T。

27. 根据权利要求 21 的方法,其中在步骤 iv) 中以包含一种或多种添加剂的母料形式供入聚合物 T。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中所述添加剂为润滑剂 (e1)、成核剂 (e2) 和 / 或相容剂 / 扩链剂 (d3) 和 / 或酸清除剂 (d4)。

29. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其用于生产包含 40-75 重量 % 聚酯 Q 和 25-60 重量 % 聚合物 T 的聚合物混合物。

30. 根据权利要求 21 的方法,其用于生产包含 40-75 重量 % 聚酯 Q 和 25-60 重量 % 聚合物 T 的聚合物混合物。

31. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其用于生产包含 40-75 重量 % 聚酯 Q 和 25-60 重量 % 聚乳酸的聚酯混合物。

32. 根据权利要求 21 的方法,其用于生产包含 40-75 重量 % 聚酯 Q 和 25-60 重量 % 聚乳酸的聚酯混合物。

33. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中步骤 iv 和合适的话 v) 在挤出机、List 反应器或静态混合机中进行。

34. 根据权利要求 32 的方法,其中步骤 iv 和合适的话 v) 在挤出机、List 反应器或静态混合机中进行。

35. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中在步骤 v) 中将六亚甲基二异氰酸酯(组分 d1) 用作扩链剂。

36. 根据权利要求 34 的方法,其中在步骤 v) 中将六亚甲基二异氰酸酯(组分 d1) 用作扩链剂。

连续生产聚酯混合物的方法

[0001] 本发明涉及一种连续生产聚酯混合物的方法,该混合物包含:

[0002] a) 10-80 重量%由脂族或脂族和芳族二羧酸和脂族二羟基化合物构成的可生物降解聚酯(Q),和

[0003] b) 20-90 重量%一种或多种选自如下的聚合物(T):聚乳酸、聚己内酯、聚碳酸亚丙酯、聚乙交酯、脂族聚酯、乙酸纤维素和聚羟基链烷酸酯,

[0004] 其中

[0005] i) 在不加入任何催化剂下混合由脂族二羟基化合物、脂族和芳族二羧酸以及合适的话其他共聚单体(组分C)构成的混合物,得到糊,或者作为替换在不加入任何催化剂下将二羧酸的液体酯以及二羟基化合物和合适的话其他共聚单体供入该体系中并在第一步中使该混合物与全部量或部分的催化剂一起连续酯化或酯交换;

[0006] ii) 在第二步中使在 i) 中得到的酯交换或酯化产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $20-70\text{cm}^3/\text{g}$;

[0007] iii) 在第三步中使可由 ii) 得到的产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $60-170\text{cm}^3/\text{g}$, 以及

[0008] iv) 在第四步中将可由 iii) 得到的产物(聚酯Q)与聚合物T连续混合,以及

[0009] v) 合适的话在第五步中使可由 iv) 得到的聚合物混合物以加聚反应与扩链剂D连续反应至根据 DIN53728 的特性粘度为 $150-320\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0010] 本发明尤其涉及一种连续生产聚合物混合物的方法,该混合物包含:

[0011] a) 40-75 重量%由脂族或脂族和芳族二羧酸和脂族二羟基化合物构成的可生物降解聚酯(Q),和

[0012] b) 25-60 重量%聚乳酸,

[0013] 其中

[0014] i) 在不加入任何催化剂下混合由脂族二羟基化合物、脂族和芳族二羧酸以及合适的话其他共聚单体(组分C)构成的混合物,得到糊,或者作为替换在不加入任何催化剂下将二羧酸的液体酯以及二羟基化合物和合适的话其他共聚单体供入该体系中并在第一步中使该混合物与全部量或部分的催化剂一起连续酯化或酯交换;

[0015] ii) 在第二步中使在 i) 中得到的酯交换或酯化产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $20-60\text{cm}^3/\text{g}$;

[0016] iii) 在第三步中使可由 ii) 得到的产物连续缩聚至根据 DIN53728 的特性粘度为 $70-130\text{cm}^3/\text{g}$, 以及

[0017] iv) 在第四步中将可由 iii) 得到的产物(聚酯Q)与聚乳酸连续混合,以及

[0018] v) 优选在第五步中使可由 iv) 得到的聚合物混合物以加聚反应与扩链剂D连续反应至根据 DIN53728 的特性粘度为 $150-320\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0019] 生产包含基于脂族和/或芳族二羧酸和脂族二羟基化合物的可生物降解聚酯Q和聚合物T的聚酯混合物的现有技术尤其描述了间歇方法,即利用造粒的聚酯Q和造粒的聚合物T的熔融以及随后在适合该目的的混合组件中混合的方法(WO-A06/074815和

WO-A96/15173)。聚酯 Q 本身也大多数间歇生产。不为在先公布的 PCT/EP2009/054116 解释了间歇程序所产生的缺点可以通过在步骤 i)-iii) 中使用连续聚酯合成而克服。这是用于生产酸值小于 1.0 且具有尤其对挤出应用令人感兴趣的粘度范围的聚酯的第一种成功方法。由于聚合物 T 对酸敏感,因此由连续方法生产的上述聚酯特别好地适合生产与聚合物 T 的混合物。

[0020] 对于 PCT/EP2009/054116 中所述混合物,首先将聚酯造粒,然后再熔融并与 T 的聚合物熔体合并。在该工艺过程中引入水,其损害易水解的聚合物 T。上述造粒和再熔融方法也可能引入白点,这对于诸如薄膜的应用是主要问题。

[0021] 惊人的是现已发现在引言中所述包括步骤 i-iv,优选 i-v 的本发明方法极好地适合生产不产生白点的低水含量聚酯混合物。

[0022] 可生物降解聚酯 Q 是例如描述于 WO-A96/15173 和 DE-A102005053068 中的脂族和半芳族聚酯。

[0023] 可生物降解聚酯尤其为具有下结构的脂族 / 芳族聚酯:

[0024] A) 由如下化合物构成的酸组分:

[0025] a1) 30-99mol% 至少一种脂族二羧酸或其酯或其混合物,

[0026] a2) 1-70mol% 至少一种芳族二羧酸或其酯或其混合物,和

[0027] a3) 0-5mol% 含磺酸酯基团的化合物,

[0028] 其中组分 a1)-a3) 的摩尔百分数之和为 100%,和

[0029] B) 由如下化合物构成的二醇组分:

[0030] b1) 相对于组分 A 至少等摩尔量的 C_2-C_{12} 链烷二醇或其混合物,和

[0031] b2) 基于步骤 iii 之后的聚酯量(对应于组分 A 和 B 的用量减去所除去反应蒸气)为 0-2 重量% 的包含至少 3 个官能基团的化合物;

[0032] 以及合适的话还有一种或多种选自如下的组分:

[0033] C) 选自如下的组分:

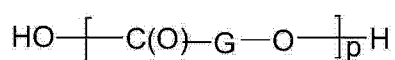
[0034] c1) 至少一种包含醚官能团且具有式 I 的二羟基化合物:

[0035] $HO-[(CH_2)_n-O]_m-H$ (I)

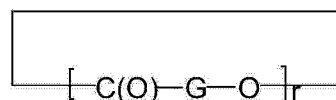
[0036] 其中 n 为 2、3 或 4 且 m 为 2-250 的整数,

[0037] c2) 至少一种式 IIa 或 IIb 的羟基羧酸:

[0038]



(IIa)



(IIb)

[0039] 其中 p 为 1-1500 的整数, r 为 1-4 的整数且 G 为选自如下的基团:亚苯基、其中 q 为 1-5 的整数的 $-(CH_2)_q-$ 、其中 R 为甲基或乙基的 $-C(R)H-$ 和 $-C(R)HCH_2-$,

[0040] c3) 至少一种氨基 $-C_2-C_{12}$ 链烷醇或至少一种氨基 $-C_5-C_{10}$ 环烷醇或这些的混合物,

[0041] c4) 至少一种二氨基 $-C_1-C_8$ 链烷烃,

[0042] c5) 至少一种选自己内酰胺、1,6-氨基己酸、月桂内酰胺、1,12-氨基月桂酸和 1,11-氨基十一烷酸的氨基羧酸化合物,

[0043] 或由 c1)-c5) 构成的混合物,

[0044] 和

[0045] D) 基于步骤 iv 中或步骤 iv 之后的聚合物混合物为 0.01-4 重量 % 的至少一种选自 d1)-d4) 组的组分:

[0046] d1) 二-或低聚官能异氰酸酯和 / 或异氰脲酸酯,

[0047] d2) 二-或低聚官能过氧化物,

[0048] d3) 二-或低聚官能环氧化物,

[0049] d4) 二-或低聚官能噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺;

[0050] E) 基于步骤 iii 之后的聚酯量为 0-15 重量 % 的选自 e1)-e3) 组的组分:

[0051] e1) 润滑剂如芥酸酰胺(erucamide)或硬脂酸盐,

[0052] e2) 成核剂如滑石、碳酸钙、氮化硼、PLLA-PDLA 立体配合物(stereocomplex)、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0053] 在一个优选实施方案中,半芳族聚酯的酸组分 A 包含 30-70mol%, 尤其是 40-60mol%a1 和 30-70mol%, 尤其是 40-60mol%a2。在一个特别优选的实施方案中,半芳族聚酯的酸组分 A 包含超过 50mol% 的脂族二羧酸 a1)。这些聚酯的特征是具有优异的生物降解性。

[0054] 可以使用的脂族酸和对应的衍生物 a1 通常为具有 2-40 个碳原子,优选 4-14 个碳原子的那些。它们可以是线性或支化的。可以用于本发明的脂环族二羧酸通常为具有 7-10 个碳原子的那些,尤其是具有 8 个碳原子的那些。然而,原则上还可以使用具有更多碳原子数,例如具有至多 30 个碳原子的二羧酸。

[0055] 可以提到的实例是丙二酸、琥珀酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、软木酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十四烷二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、二聚脂肪酸(例如来自 Cognis 的 **Empol®** 1061)、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐和 2,5-降冰片烷二甲酸。

[0056] 还可以使用且可以提到的上述脂族或脂环族二羧酸的成酯衍生物尤其是二-C₁-C₆烷基酯,如二甲基、二乙基、二正丙基、二异丙基、二正丁基、二异丁基、二叔丁基、二正戊基、二异戊基或二正己基酯。还可以使用这些二羧酸的酸酐。

[0057] 二羧酸或其成酯衍生物在这里可以单独使用或以由这些中两种或更多种构成的混合物形式使用。

[0058] 优选使用琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸或其相应的成酯衍生物,或其混合物。特别优选使用琥珀酸、己二酸或癸二酸或其相应成酯衍生物或其混合物。特别优选使用己二酸或其成酯衍生物,例如其烷基酯或这些的混合物。当制备具有“硬”或“脆”组分 ii),如聚羟基丁酸酯或尤其是聚交酯的聚合物混合物时,优选将癸二酸或癸二酸与己二酸的混合物用作脂族二羧酸。当制备具有“软”或“韧”组分 ii)一实例是聚羟基丁酸酯-co-戊酸酯或聚-3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯一的聚合物混合物时,优选将琥珀酸或琥珀酸与己二酸的混合物用作脂族二羧酸。

[0059] 琥珀酸、壬二酸、癸二酸和巴西基酸具有可以以可再生原料得到的额外优点。

[0060] 可以提到的芳族二羧酸 a2 通常是具有 8-12 个碳原子的那些,优选具有 8 个碳原子的那些。例如,可以提到对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和 1,5-萘二甲酸,以及这些的成酯衍生物。本文特别可以提到二-C₁-C₆烷基酯,例如二甲基、二乙基、二正丙基、二异丙基、二正丁基、二异丁基、二叔丁基、二正戊基、二异戊基或二正己基酯。二羧酸的酸酐 a2 也是合适的成酯衍生物。

[0061] 然而,原则上还可以使用具有更多碳原子数,例如至多 20 个碳原子的芳族二羧酸 a2。

[0062] 芳族二羧酸或其成酯衍生物 a2 可以单独使用或以这些中的两种或更多种的混合物使用。特别优选使用对苯二甲酸或其成酯衍生物,如对苯二甲酸二甲酯。

[0063] 所用包含磺酸酯基的化合物通常为包含磺酸酯基的二羧酸或其成酯衍生物的碱金属盐或碱土金属盐之一,优选 5-磺基间苯二甲酸的碱金属盐或这些的混合物,特别优选钠盐。

[0064] 根据优选实施方案之一,酸组分 A 包含 40-60mol% a1, 40-60mol% a2 和 0-2mol% a3。

[0065] 二醇 B 通常选自具有 2-12 个碳原子,优选 4-6 个碳原子的支化或线性链烷二醇。

[0066] 合适链烷二醇的实例是乙二醇、1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,2,4-二甲基-2-乙基-1,3-己二醇,2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇,2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇和 2,2,4-三甲基-1,6-己二醇,尤其是乙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇);环戊烷二醇,1,4-环己烷二醇,1,2-环己烷二甲醇,1,3-环己烷二甲醇,1,4-环己烷二甲醇或 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇。特别优选 1,4-丁二醇,尤其与作为组分 a1) 的己二酸组合,以及 1,3-丙二醇,尤其与作为组分 a1) 的癸二酸组合。1,3-丙二醇具有的额外优点是能够以可再生原料形式获得。还可以使用不同链烷二醇的混合物。

[0067] 通常在该方法的步骤 i) 和 ii) 中设定的组分 b1(二醇)与二酸 A 的比例为 1.5-2.5,优选 1.8-2.2。

[0068] 化合物 b2) 优选包括包含至少三个官能基团的交联剂。特别优选的化合物具有 3-6 个羟基。可以提到的实例是酒石酸、柠檬酸、苹果酸、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、聚醚三醇和甘油,1,3,5-苯三酸,1,2,4-苯三酸,1,2,4-苯三酸酐,1,2,4,5-苯四酸和均苯四酸二酐。优选多元醇,如三羟甲基丙烷、季戊四醇以及尤其是甘油。化合物 b2 可以用作支化剂或交联剂。通过使用组分 b2,可以构造为假塑性的可生物降解聚酯。熔体的流变性改善;可生物降解聚酯更易加工,例如更易通过熔体固化方法拉伸而得到箔。化合物 b2 具有剪切稀化效果且粘度因此在负荷下降低。

[0069] 化合物 b2 的用量基于步骤 iii) 之后的聚合物量优选为 0.01-2 重量%,优选 0.05-1 重量%,特别优选 0.08-0.20 重量%。

[0070] 本发明聚酯混合物所基于的聚酯除了组分 A 和 B 外可以包含其他组分。

[0071] 合适的二羟基化合物 c1 为二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃(聚 THF),特别优选二甘醇、三甘醇和聚乙二醇,并且还可以使用这些的混合物,以及具有不同变量 n 的化合物(见式 I),例如包含亚丙基单元(n=3)的聚乙二醇,其例如可以通过使用本身已知的聚合方法首先与氧化乙烯且随后与氧化丙烯聚合而得到,特别优选基于具有不同变量 n 的聚乙二醇的聚合物,其中由氧化乙烯形成的单元占主导。聚乙二醇的摩尔质量

(M_n) 通常选自 250-8000g/mol, 优选 600-3000g/mol。

[0072] 根据制备半芳族聚酯的优选实施方案之一, 例如可以使用 15-98mol%, 优选 60-99.5mol% 二醇 B 和 0.2-85mol%, 优选 0.5-30mol% 二羟基化合物 c1, 基于 B 和 c1 的摩尔量。

[0073] 可以用于制备共聚酯的羟基羧酸 c2) 为乙醇酸, D-、L- 或 D, L- 乳酸, 6- 羟基己酸, 这些的环状衍生物, 如乙交酯 (1, 4- 二噁烷 -2, 5- 二酮), D- 或 L- 二丙交酯 (dilactide, 3, 6- 二甲基 -1, 4- 二噁烷 -2, 5- 二酮), 对羟基苯甲酸, 或其低聚物和聚合物, 如 3- 聚羟基丁酸、聚羟基戊酸、聚交酯 (例如可以 **NatureWorks®** 形式得到 (Cargill)), 或 3- 聚羟基丁酸和聚羟基戊酸的混合物 (后者可以作为 **Biopol®** 由 Zeneca 得到) 以及为了制备半芳族聚酯, 特别优选其低分子量环状衍生物。

[0074] 羟基羧酸的可能用量实例基于 A 和 B 的量为 0.01-50 重量 %, 优选 0.1-40 重量 %。

[0075] 所用氨基 - C_2 - C_{12} 链烷醇或氨基 - C_5 - C_{10} 环烷醇 (组分 c3) 对本发明而言也包括 4- 氨基甲基环己烷甲醇—优选为氨基 - C_2 - C_6 链烷醇, 如 2- 氨基乙醇、3- 氨基丙醇、4- 氨基丁醇、5- 氨基戊醇或 6- 氨基己醇, 或氨基 - C_5 - C_6 环烷醇, 如氨基环戊醇和氨基环己醇, 或这些的混合物。

[0076] 所用二氨基 - C_1 - C_8 链烷烃 (组分 c4) 优选为二氨基 - C_4 - C_6 链烷烃, 如 1, 4- 二氨基丁烷、1, 5- 二氨基戊烷或 1, 6- 二氨基己烷 (六亚甲基二胺, “HMD”)。

[0077] 在制备半芳族聚酯的一个优选实施方案中, 可以使用基于 B 的摩尔量为 0.5-99.5mol%, 优选 0.5-50mol% 的 c3 和基于 B 的摩尔量为 0-50mol%, 优选 0-35mol% 的 c4。

[0078] 所用组分 c5 可以包括选自己内酰胺、1, 6- 氨基己酸、月桂内酰胺、1, 12- 氨基月桂酸和 1, 11- 氨基十一烷酸的氨基羧酸。

[0079] c5 的通常用量基于组分 A 和 B 的总量为 0-20 重量 %, 优选 0.1-10 重量 %。

[0080] 所用组分 d1 包括异氰酸酯或各种异氰酸酯的混合物。可以使用芳族或脂族二异氰酸酯。然而, 还可以使用具有更高官能度的异氰酸酯。

[0081] 对本发明而言, 芳族二异氰酸酯 d1 尤其为甲苯 -2, 4- 二异氰酸酯, 甲苯 -2, 6- 二异氰酸酯, 二苯基甲烷 -2, 2'- 二异氰酸酯, 二苯基甲烷 -2, 4'- 二异氰酸酯, 二苯基甲烷 -4, 4'- 二异氰酸酯, 萘 -1, 5- 二异氰酸酯或苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0082] 其中特别优选二苯基甲烷 -2, 2'-、-2, 4'- 或 4, 4'- 二异氰酸酯作为组分 d1。后提到的二异氰酸酯通常以混合物形式使用。

[0083] 还可以使用的具有三个环的异氰酸酯 d1 是三 (4- 异氰酸酯基苯基) 甲烷。多核芳族二异氰酸酯例如在生产具有一个或两个环的二异氰酸酯过程中产生。

[0084] 组分 d1 还可以基于组分 d1 的总重量包含次要量, 例如至多 5 重量 % 的二氮杂环丁二酮 (uretdione) 基团, 例如用于封端异氰酸酯基团。

[0085] 对本发明而言, 脂族二异氰酸酯 d1 尤其为具有 2-20 个碳原子, 优选 3-12 个碳原子的线性或支化亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯中的任一种, 实例是六亚甲基 -1, 6- 二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基二 (4- 异氰酸酯基环己烷)。特别优选的脂族二异氰酸酯 d1 是异佛尔酮二异氰酸酯以及尤其是六亚甲基 -1, 6- 二异氰酸酯。

[0086] 优选的异脲酸酯是衍生于亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯的脂族异

氰脲酸酯,其中这些具有 2-20 个碳原子,优选 3-12 个碳原子,实例是异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基二(4-异氰酸酯基环己烷)。这些亚烷基二异氰酸酯可以是线性或支化化合物。特别优选基于 n-六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,实例是六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的环状三聚体、五聚体或更高聚体。

[0087] 组分 d1 的用量基于步骤 iii) 之后的聚合物量通常为 0.01-4 重量%,优选 0.05-2 重量%,特别优选 0.2-1.2 重量%。

[0088] 合适二-或低聚官能过氧化物(组分 d2)的实例是下列化合物:过氧化二苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)甲基环十二烷、4,4-二(丁基过氧)戊酸正丁酯、过氧化二枯基、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二丁基、 α, α -二(叔丁基过氧)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔和叔丁基过氧枯烯。

[0089] 组分 d2 的用量基于该生物聚合物为 0.01-4 重量%,优选 0.1-2 重量%,特别优选 0.2-1 重量%。

[0090] 所用组分 d3 可以包括二官能或低聚官能环氧化物,如氢醌、二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚和氢化双酚 A 二缩水甘油醚。环氧化物的其他实例包括对苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二甲基二缩水甘油酯、亚苯基二缩水甘油醚、亚乙基二缩水甘油醚、三亚甲基二缩水甘油醚、四亚甲基二缩水甘油醚、六亚甲基二缩水甘油醚、山梨醇二缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和聚丁二醇二缩水甘油醚。

[0091] 特别合适的组分 d3a 是含有环氧基团且基于苯乙烯、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的共聚物 d3a。带有环氧基的单元优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。已经证明有利的化合物是在共聚物中甲基丙烯酸缩水甘油酯比例超过 20 重量%,特别优选超过 30 重量%,特别优选超过 50 重量%的共聚物。在这些聚合物中的环氧当量(EEW)优选为 150-3000g/当量,特别优选 200-500g/当量。聚合物的平均分子量(重均) M_w 优选为 2000-25000,尤其是 3000-8000。聚合物的平均分子量(数均) M_n 优选为 400-6000,尤其是 1000-4000。多分散性(Q)通常为 1.5-5。含有环氧基的上述类型共聚物例如由 BASF Resins B.V. 以商标 **Jonceryl**[®] ADR 销售。特别合适的扩链剂是 **Jonceryl**[®] ADR4368,如欧洲申请 08166596.0 中所述的长链丙烯酸酯,以及来自 Shell 的 **Cardura**[®] E10。

[0092] 组分 d3 基于生物聚合物的用量为 0.01-4 重量%,优选 0.1-2 重量%,特别优选 0.2-1 重量%。组分 d3 还可以用作酸清除剂。在该实施方案中,优选所用 d3 的浓度为 0.01-0.5 重量%(在步骤 iv 之前、之中或之后)并且这之后使用组分 d1、d2 和/或 d3a 扩链(步骤 v),它们的加入浓度优选为 0.2-1.2 重量%。

[0093] 所用组分 d4 可以包括二-或低聚官能噁唑啉类、噁唑啉类、己内酰胺和/或碳二亚胺。

[0094] 通常可以通过 Angew. Chem. Int. Ed., 第 11 卷(1972),第 287-288 页中所述方法

得到二噁唑啉类。特别优选的二噁唑啉类和二噁嗪类是其中桥接成员为单键,其中 z 为 2、3 或 4 的 $(CH_2)_z$ -亚烷基,例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基或亚苯基的那些。可以提到的特别优选的二噁唑啉类是 2,2'-二(2-噁唑啉基)、二(2-噁唑啉基)甲烷、1,2-二(2-噁唑啉基)乙烷、1,3-二(2-噁唑啉基)丙烷或 1,4-二(2-噁唑啉基)丁烷,尤其是 1,4-二(2-噁唑啉基)苯、1,2-二(2-噁唑啉基)苯或 1,3-二(2-噁唑啉基)苯。其他实例是 2,2'-二(2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-乙基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4,4'-二乙基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-丙基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-丁基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-己基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-苯基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-环己基-2-噁唑啉基)、2,2'-二(4-苄基-2-噁唑啉基)、2,2'-对亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-对亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-间亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-间亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-六亚甲基二(2-噁唑啉基)、2,2'-八亚甲基二(2-噁唑啉基)、2,2'-十亚甲基二(2-噁唑啉基)、2,2'-亚乙基二(4-甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-四亚甲基二(4,4'-二甲基-2-噁唑啉基)、2,2'-9,9'-二苯氧基乙烷二(2-噁唑啉基)、2,2'-亚环己基二(2-噁唑啉基)和 2,2'-二亚苯基双(2-噁唑啉基)。

[0095] 优选的二噁嗪类为 2,2'-二(2-噁嗪基)、二(2-噁嗪基)甲烷、1,2-二(2-噁嗪基)乙烷、1,3-二(2-噁嗪基)丙烷或 1,4-二(2-噁嗪基)丁烷,尤其是 1,4-二(2-噁嗪基)苯、1,2-二(2-噁嗪基)苯或 1,3-二(2-噁嗪基)苯。

[0096] 碳二亚胺和聚合碳二亚胺例如由 Lanxess 以商标 **Stabaxol**[®] 或由 Elastogran 以商标 **Elastostab**[®] 销售。

[0097] 实例是 N,N'-二-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二邻甲苯基碳二亚胺, N,N'-二苯基碳二亚胺, N,N'-二辛基癸基碳二亚胺, N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳二亚胺, N-甲苯基-N'-环己基碳二亚胺, N,N'-二-2,6-二叔丁基苯基碳二亚胺, N-甲苯基-N'-苯基碳二亚胺, N,N'-二对硝基苯基碳二亚胺, N,N'-二对氨基苯基碳二亚胺, N,N'-二对羟基苯基碳二亚胺, N,N'-二环己基碳二亚胺, N,N'-二对甲苯基碳二亚胺, 对亚苯基双二邻甲苯基碳二亚胺, 对亚苯基双二环己基碳二亚胺, 六亚甲基双二环己基碳二亚胺, 4,4'-二环己基甲烷碳二亚胺, 亚乙基双二苯基碳二亚胺, N,N'-苄基碳二亚胺, N-十八烷基-N'-苯基碳二亚胺, N-苄基-N'-苯基碳二亚胺, N-十八烷基-N'-甲苯基碳二亚胺, N-环己基-N'-甲苯基碳二亚胺, N-苯基-N'-甲苯基碳二亚胺, N-苄基-N'-甲苯基碳二亚胺, N,N'-二邻乙基苯基碳二亚胺, N,N'-二对乙基苯基碳二亚胺, N,N'-二邻异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二对异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二邻异丁基苯基碳二亚胺, N,N'-二对异丁

基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2, 6-二乙基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2-乙基-6-异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2-异丁基-6-异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2, 4, 6-三甲基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2, 4, 6-三异丙基苯基碳二亚胺, N,N'-二-2, 4, 6-三异丁基苯基碳二亚胺, 二异丙基碳二亚胺, 二甲基碳二亚胺, 二异丁基碳二亚胺, 二辛基碳二亚胺, 叔丁基异丙基碳二亚胺, 二- β -萘基碳二亚胺和二叔丁基碳二亚胺。

[0098] 组分 d4 的用量基于该生物聚合物为 0.01-4 重量%, 优选 0.1-2 重量%, 特别优选 0.2-1 重量%。组分 d4 也可以用作酸清除剂。在该实施方案中, 优选 d4 的使用浓度在步骤 iv 之中或之后为 0.01-0.5 重量% 并且这之后使用组分 d1、d2 和 / 或 d3a 扩链 (步骤 v), 其加入浓度优选为 0.2-1.2 重量%。

[0099] 在本发明方法的一个优选实施方案中, 在步骤 iii 和 iv 之间或在步骤 iv 过程中加入选自如下组的组分: 润滑剂 (e1), 成核剂 (e2) 和 / 或相容剂 (e3)。特别优选在步骤 iii 结束时加入组分 E。特别优选将一种或多种添加剂如润滑剂 (e1)、成核剂 (e2) 和 / 或相容剂 / 扩链剂 (d3) 和 / 或酸清除剂 (d4) 与聚合物 T 混合而得到母料并将所述母料混入步骤 iv 中。

[0100] 已经证明成功的特殊润滑剂或脱模剂 (组分 e1) 是烃类、脂肪醇、高级羧酸、高级羧酸的金属盐如硬脂酸钙或硬脂酸锌、脂肪酸酰胺如芥酸酰胺和各类蜡如石蜡、蜂蜡或褐煤蜡。优选的润滑剂是芥酸酰胺和 / 或各类蜡, 特别优选这些润滑剂的组合。优选类型的蜡是蜂蜡和酯蜡, 尤其是甘油单硬脂酸酯或二甲基硅氧烷, 或聚二甲基聚硅氧烷, 例如来自 Wacker 的 **Belsil**[®] DM。通过在扩链之前加入润滑剂, 可以使该润滑剂一定程度上与聚合物链连接。该方法可以有效抑制润滑剂从最终聚合物组合物中过早渗出。

[0101] 组分 e1 的加入量基于步骤 iii 结束时的聚合物组成通常为 0.05-2.0 重量%, 优选 0.1-1.0 重量%。

[0102] 可以使用的成核剂 (组分 e2) 通常为无机化合物, 如滑石、白垩、云母、氮化硼、硅氧化物或硫酸钡, 以及有机化合物, 如 β -环糊精或十亚甲基二羧酸二酰肼。已经证明对本发明聚酯特别成功的化合物是芳族聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯和尤其是聚对苯二甲酸丁二醇酯, 以及 PLLA-PDLA 立体配合物。惊人地发现成核剂 e2 在步骤 iii 之后加入比在步骤 iv 之后加入明显更有效。对于相同技术效果如快速结晶和避免粘着, 成核剂的用量可以降低为约一半。换言之, 得到的聚合物组合物尽管由于其芳族嵌段含量低而具有非常好的生物降解性, 但由于结晶行为改进而不粘。

[0103] 组分 e2 的加入量基于步骤 iii 结束时的聚合物组成通常为 0.05-10.0 重量%, 优选 0.05-5.0 重量%, 特别优选 0.1-1.0 重量%。

[0104] 优选的可生物降解半芳族聚酯 Q 包含作为脂族多羧酸 (组分 a1) 的琥珀酸、己二酸或癸二酸, 其酯或其混合物; 作为芳族二羧酸 (组分 a2) 的对苯二甲酸或其酯; 作为二醇组分 (组分 B) 的 1, 4-丁二醇或 1, 3-丙二醇; 作为组分 b2) 的甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷; 以及作为组分 d1) 的六亚甲基二异氰酸酯。

[0105] 本发明方法 (步骤 i-iii) 还适合生产脂族聚酯 Q'。脂族聚酯是由脂族 C₂-C₁₂ 链烷二醇和脂族 C₄-C₃₆ 链烷二羧酸构成的聚酯, 例如聚琥珀酸丁二醇酯 (PBS)、聚己二酸丁二醇酯 (PBA)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯 (PBSe)、聚琥珀酸癸二酸丁二醇酯 (PBSeSe)、聚癸二酸己二酸丁二醇酯 (PBSeA)、聚癸二酸丁二醇酯 (PBSe), 或对应的聚酯酰胺。脂族聚酯由

Showa Highpolymers 以 Bionolle 销售且由 Mitsubishi 以 GSPIa 销售。最近的进展描述于 EP08165370.1 中。

[0106] 脂族聚酯根据 DIN53728 的特性粘度通常为 $150\text{--}320\text{cm}^3/\text{g}$, 优选 $150\text{--}250\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0107] 根据 EN ISO1133 (190°C / 2.16kg 重量) 的 MVR (熔体体积流速) 通常为 $0.1\text{--}70\text{cm}^3/10$ 分钟, 优选 $0.8\text{--}70\text{cm}^3/10$ 分钟, 尤其是 $1\text{--}60\text{cm}^3/10$ 分钟。

[0108] 根据 DIN EN12634 的酸值通常为 $0.01\text{--}1.2\text{mg KOH/g}$, 优选 $0.01\text{--}1.0\text{mg KOH/g}$, 特别优选 $0.01\text{--}0.7\text{mg KOH/g}$ 。

[0109] 聚酯 Q 的摩尔质量 (M_n) 在步骤 iii 之后通常为 $1000\text{--}100000\text{g/mol}$, 尤其是 $9000\text{--}75000\text{g/mol}$, 优选 $20000\text{--}50000\text{g/mol}$, 其摩尔质量 (M_w) 通常为 $50000\text{--}300000\text{g/mol}$, 优选 $75000\text{--}200000\text{g/mol}$ 且其 M_w/M_n 比通常为 $1\text{--}6$, 优选 $2\text{--}4$ 。熔点为 $60\text{--}170^\circ\text{C}$, 优选 $80\text{--}150^\circ\text{C}$ 。

[0110] 聚酯 Q 根据 DIN53728 的特性粘度在步骤 iii 之后通常为 $60\text{--}170\text{cm}^3/\text{g}$ 。特性粘度在下文总是具有量纲 cm^3/g 。

[0111] 除了高特性粘度外, 还希望提供根据 DIN EN12634 的酸值低的脂族芳族共聚酯。由于脂族 / 芳族共聚酯的酸值变得更低, 该聚酯变得更耐水解, 无论是其自身还是与生物聚合物如淀粉 (热塑化或未塑化)、聚交酯 (PLA)、聚羟基链烷酸酯、脂族聚酯如 **Bionolle®**、纤维素或聚己内酯的混合物。聚酯 (混合物) 的储存稳定性相应地改善。

[0112] 此外, 可以在步骤 iii) 中得到的根据 DIN EN12634 的酸值低 ($<1.2\text{mg KOH/g}$, 优选 $<1.0\text{mg KOH/g}$, 特别优选 $<0.9\text{mg KOH/g}$) 的预聚酯在进行扩链时性能更好。结果是在随后的步骤 v) 中停留时间短, 摩尔质量更有效地提高且酸值增加更少。可以几乎完全避免副反应或白点的不希望形成。若例如在步骤 iv 中用酸清除剂如 d3 和 / 或 d4 处理在步骤 iii) 中包含的聚酯 Q 并仅在此时进行扩链 v, 则优选可以进一步降低酸值。

[0113] 除了聚酯 Q 外, 将聚合物 T 用于聚合物混合物中并且其选自聚乳酸、聚己内酯、聚碳酸亚丙酯、聚乙交酯、脂族聚酯、乙酸纤维素和聚羟基链烷酸酯。

[0114] 例如, 聚乳酸适合作为聚合物 T。

[0115] 优选使用具有下列性能特征的聚乳酸:

[0116] • 熔体体积流速 (MVR, 190°C / 2.16kg , 根据 ISO1133) 为 $0.5\text{--}200\text{ml}/10$ 分钟, 优选 $3\text{--}70\text{ml}/10$ 分钟, 特别优选 $5\text{--}50\text{ml}/10$ 分钟;

[0117] • 熔点低于 240°C ;

[0118] • 玻璃化转变温度 (T_g) 高于 55°C ;

[0119] • 水含量低于 1000ppm ;

[0120] • 残留单体含量 (交酯) 低于 0.3% ;

[0121] • 根据 DIN EN12634 测量的酸值小于 3mg KOH/g , 优选小于 1mg KOH/g ;

[0122] • 分子量高于 50000 道尔顿。

[0123] 取决于应用, 优选的聚乳酸是低粘度液体, 例如用于纸张涂料的那些 (**NatureWorks®** 6201D, 6202D, 6251D, 3051D, 尤其是 3251D (来自 NatureWorks 的聚乳酸)) 或例如用于薄膜应用的高粘度聚乳酸, 优选 **NatureWorks®** 4042D。还可以使用各种聚乳酸的混合物。

[0124] 聚羟基链烷酸酯主要为聚-4-羟基丁酸酯和聚-3-羟基丁酸酯,但它们还包括上述羟基丁酸酯与3-羟基戊酸酯或3-羟基己酸酯的共聚酯。聚-3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯尤其由Metabolix已知。它们由商标**Mirel®**已知。聚-3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯由P&G或Kaneka已知。聚-3-羟基丁酸酯例如由PHB Industrial以商标**Biocycle®**销售和由Tianan以**Enmat®**销售。

[0125] 聚羟基链烷酸酯的分子量 M_w 通常为100000-1000000,优选300000-600000。

[0126] 聚己内酯由**Placel®**由Daicel销售。

[0127] 聚碳酸亚丙酯是指氧化丙烯和二氧化碳的共聚物(参见例如W007/125039)。

[0128] 聚合物T还可以包括已经连续或分批生产的脂族聚酯Q'。这些优选例如在步骤iv中与在步骤iii中连续生产的半芳族聚酯Q混合。

[0129] 在步骤4中还可以引入多种聚合物T的混合物。例如,合适的聚合物T是由聚乳酸和脂族聚酯Q'构成的混合物,还有由聚乳酸和聚碳酸亚丙酯构成的混合物。

[0130] 在引言中提到的聚合物混合物具有高生物降解性和良好的膜性能。

[0131] 可以通过本发明方法得到的典型聚酯混合物包含:

[0132] a) 10-80重量%,优选40-75重量%,特别优选50-70重量%由脂族或脂族和芳族二羧酸和脂族二羟基化合物构成的可生物降解聚酯(Q),和

[0133] b) 20-90重量%,优选25-60重量%,特别优选30-50重量%一种或多种选自聚乳酸、聚己内酯、聚碳酸亚丙酯和聚羟基链烷酸酯的聚合物(T)。这些聚酯混合物是可生物降解的。

[0134] 对本发明而言,当物质或物质混合物具有的生物降解百分程度根据DIN EN13432为至少90%时所述物质或物质混合物具有特征“可生物降解”。

[0135] 生物降解性的结果通常是聚酯或聚酯混合物在合适且可证明的期限内分解。降解可以酶催、水解、氧化方式和/或经由暴露于电磁辐射如UV辐射进行且可以在大多数情况下主要通过暴露于微生物如细菌、酵母、真菌和藻类而进行。可生物降解性的定量方法实例将聚酯与堆肥混合并将其储存一定时间。例如,在堆肥化过程中DIN EN13432使无CO₂的空气通过熟成的堆肥并且堆肥经历限定的温度曲线。生物降解性在本文定义为生物降解百分程度,其表示为由样本释放的净CO₂量(在减去无样本时堆肥释放的CO₂量之后)与可以由样本释放的最大CO₂量(由样本的碳含量计算)之比。可生物降解聚酯或可生物降解聚酯混合物通常仅在几天的堆肥化之后呈现显著的降解信号,实例是真菌生长、开裂和穿孔。

[0136] 确定可生物降解性的其他方法例如描述于ASTM D5338和ASTM D6400中。

[0137] 本发明方法更详细描述如下。

[0138] 在预备步骤中混合组分A、B和合适的话C。通常预混的材料是1.0摩尔当量由脂族和芳族二羧酸或其酯构成的混合物(组分A),1.1-1.5摩尔当量,优选1.2-1.4摩尔当量脂族二羟基化合物(组分b1),以及基于步骤iii)之后的聚合物量为0-2重量%,优选0.01-0.5重量%的化合物b2;合适的话也预混其他共聚单体(组分C)。

[0139] 在一个优选程序中,二羧酸以游离酸(组分A)形式使用。此时在不加入任何催化剂下将该混合物以上述混合比混合而得到糊,通常将其温度控制为20-70℃。

[0140] 作为其替换,在不加入任何催化剂下通常在140-200℃的温度下将二羧酸的液体

酯（组分 A）与二羟基化合物和合适的话其他共聚单体以上述混合比混合。

[0141] 在另一替换方案中，在预备步骤中将一种或两种二羧酸用脂族二羟基化合物酯化而得到纯脂族或芳族聚酯，然后使其与相应的其他二羧酸和其他脂族二羟基化合物以及合适的话还有化合物 b2 混合。例如可以在该预备步骤中使用聚对苯二甲酸丁二醇酯和 / 或聚己二酸丁二醇酯。

[0142] 在步骤 i) 中，使（预备步骤的）由脂族和芳族二羧酸（A）和脂族二羟基化合物（b1）、合适的话化合物（b2）以及其他共聚单体（组分 C）构成的上述液体、淤浆和 / 或糊在基于步骤 iii 之后的聚合物量为 0.001-1 重量%，优选 0.03-0.2 重量%的催化剂存在下酯化，直到根据 DIN53728 的特性粘度通常为 5-15cm³/g。

[0143] 过量的二醇组分通常通过蒸馏除去，并且例如在蒸馏提纯之后返回该回路中。

[0144] 在步骤 i) 中，计量加入全部量或部分—优选 50-80 份—催化剂。所用常规催化剂是锌化合物、铝化合物以及尤其是钛化合物。与文献中常用的锡化合物、锑化合物、钴化合物和铅化合物如二辛酸锡相比，钛催化剂如原钛酸四丁酯或原钛酸四异丙酯的另一优点是若残留量的催化剂或催化剂的下游产物残留在产物中，则它们的毒性较低。该情形在可生物降解聚酯中特别重要，因为它们直接进入环境中，例如以堆肥化袋或地膜形式。

[0145] 同时，在步骤 i) 中设定 180-260℃，优选 220-250℃ 的温度和 0.6-1.2 巴，优选 0.8-1.1 巴的压力。步骤 i) 可以在混合组件如旋液分离器中进行。典型的停留时间为 1-2 小时。

[0146] 步骤 i) 和 ii) 有利地在单一反应器如塔式反应器（例如见 W003/042278 和 DE-A19929790）中进行，该反应器具有适合各步骤的内件。

[0147] 合适的话，其他组分 b1 以及还有任选的组分 c) 可以在步骤 i) 和 / 或 ii) 中加入。在步骤 i) 中设定的组分 B（二醇）与二酸 A 的比例通常为 1.5-2.5，优选 1.8-2.2。

[0148] 在步骤 ii) 中将在步骤 i（酯化）中得到的液体合适的话与残留量的催化剂一起供入适合缩聚反应的反应器中。已经证明适合缩聚反应的反应器是管束反应器、反应器级联或泡罩塔，以及尤其是下流式级联，合适的话具有脱气单元（程序 iia）。设定的反应温度通常为 230-270℃，优选 240-260℃，在步骤 ii) 开始时设定的压力通常为 0.1-0.5 巴，优选 0.2-0.4 巴且步骤 ii) 结束时设定的压力通常为 5-100 毫巴，优选 5-20 毫巴。使用 60-160 分钟的停留时间可以制备根据 DIN53728 的特性粘度为 20-60cm³/g，优选 25-55cm³/g 的脂族 / 芳族预聚酯。该预聚酯根据 DIN EN12634 的酸值仍可在步骤 ii) 之后随制备方法而大副变化。若预备步骤由游离二羧酸开始，则在步骤 ii) 结束时的酸值仍较高；然而，它们随后在步骤 iii) 中降低。若预备步骤由相应二羧酸酯开始，则在步骤 ii) 结束时的酸值较低。然而，此时酸值在步骤 iii) 过程中增加。在步骤 ii) 结束时根据 DIN EN12634 的酸值通常为 0.7-2mg KOH/g。

[0149] 已经证明对缩聚反应 ii) 特别有利的反应器是详细描述于 W0-A03/042278 和 W0-A05/042615 中的塔式反应器，其中产物料流并流通过单 - 或多级降膜蒸发器，其中反应蒸气—尤其是水、THF 和若使用二羧酸酯则为醇—在分布在反应器上的多个位点排出（程序 iib）。W0-A03/042278 和 W0-A05/042615 中所述至少在多个位点连续排出反应蒸气的并流程序在此明确作为参考引入。该程序尤其具有下列优点：

[0150] - 基本可以省略输送产物料流的泵；可以将更简单的重量流分析法用于产物的进

程；反应器可以在稍微超计大气压力或大气压力下运行或使用稍微低于大气压力的压力下运行（见上文），

[0151] - 在任何情况下非主动的程序中，反应蒸气就地从反应混合物中连续除去使平衡向反应产物侧移动；此外，反应蒸气的快速除去避免或者至少抑制副反应；

[0152] - 使用上述程序通常可以制备根据 DIN53728 的特性粘度为 $25-55\text{cm}^3/\text{g}$ 的脂族 / 芳族预聚酯；此外，这些预聚酯根据 DIN EN12634 的酸值非常低。

[0153] 基本由水和若使用二羧酸酯的话则还有醇或者若使用二醇 1,4- 丁二醇的话则还有过量二醇和 THF 副产物构成的反应蒸气通过常规蒸馏方法提纯并返回该方法中。

[0154] 在缩聚步骤 iii) 中，合适的话将用于催化剂的减活剂与预缩合聚酯混合。尤其可以使用的钝化剂是磷化合物：有机亚磷酸酯，如亚膦酸或亚磷酸。特别可行的是若使用高反应性钛催化剂，则使用钝化剂。可以加入的减活剂的量基于步骤 iii) 之后的聚合物量为 0.001-0.1 重量%，优选 0.01-0.05 重量%。优选设定的 Ti/P 比为 1.3-1.5:1，特别优选 1.1-1.3:1。

[0155] 在缩聚步骤 iii) 中，合适的话将颜色稳定剂与预缩合聚酯混合用于缩合方法。磷化合物尤其可以用作颜色稳定剂。实例是磷酸、亚磷酸、亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、IrgafosPEPQ、次磷酸钠和亚磷酸钠。这些磷化合物还可以以混合物形式使用。颜色稳定剂的使用通常降低缩合速率。磷酸三苯酯是特别合适的颜色稳定剂，因为对缩合速率没有不利影响。

[0156] 可以加入的颜色稳定剂的量基于步骤 iii) 之后的聚合物量为 0.001-1.5 重量%，优选 0.01-1.0 重量%。优选设定的 Ti/P 比为 1.0:0.3-1.0，特别优选 1.0:0.5-1.0 (mol/mol)。

[0157] 在缩聚步骤 iii) 中，合适的话将活化剂与预缩合聚酯混合用于缩合方法。尤其可以将磷化合物用作活化剂。实例是磷酸氢二钠、次磷酸钙、亚磷酸钙、磷酸钙、次磷酸钠、亚磷酸钠、亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、Irgafos168。这些磷化合物还可以以混合物形式使用。特别合适的活化剂是磷酸氢二钠和亚磷酸钠。

[0158] 可以加入的活化剂量基于步骤 iii) 之后的聚合物量为 0.001-1.5 重量%，优选 0.01-1.0 重量%。优选设定的 Ti/P 比为 1.0-1.5:1，特别优选 1.1-1.3:1 (mol/mol)。

[0159] 颜色稳定剂和活化剂的组合使用特别令人感兴趣，实例是磷酸三苯酯 / 磷酸氢二钠。

[0160] 缩聚反应在已知为整理器的设备中进行。已经证明特别合适的整理器是反应器如旋转盘反应器或笼形反应器，这些如 US5779986 和 EP719582 所述。后一反应器尤其考虑聚酯的粘度随反应时间增加而增加这一事实。设定的反应温度通常为 220-270℃，优选 230-250℃，并且设定的压力通常为 0.2-5 毫巴，优选 0.5-3 毫巴。使用 30-90 分钟，优选 40-80 分钟的停留时间可以制备脂族 / 芳族聚酯，其根据 DIN53728 的特性粘度为 $70-130\text{cm}^3/\text{g}$ 且其根据 DIN EN12634 的酸值为 0.5-1.2mg KOH/g，优选 0.6-0.9mgKOH/g。在该步骤中典型的分子量 (M_n) 为 10000-25000 且典型的分子量 (M_w) 为 35000-70000。

[0161] 在步骤 iv 中，将两种聚合物料流 Q 和 T 在适合该目的的混合组件中合并。例如，List 反应器、挤出机或静态混合机在这里合适。

[0162] 特别优选将一种或多种添加剂如润滑剂 (e1)、成核剂 (e2) 和 / 或相容剂 / 扩链剂 (d3) 和 / 或酸清除剂 (d4) 与聚合物 T 混合得到母料并在步骤 iv 中混合该母料。

[0163] 本发明的四步法能够有效生产具有良好加工性且要求较低粘度的诸如纸张涂料的应用感兴趣的聚酯混合物。

[0164] 许多挤出应用要求相对粘稠的聚合物混合物,实例是膜应用和泡沫应用。步骤 v 的加入在这里明显有用。

[0165] 在扩链工艺 (任选的步骤 v) 中,将聚合物混合物与基于该聚酯为 0.01-4 重量 %, 优选 0.1-2 重量 %, 特别优选 0.5-1.2 重量 % 一起供入挤出机、连续捏合机 (List 反应器) 或静态混合机中。可以提到的内件实例是:在静态混合机情况下可以使用例如来自瑞士 Sulzer Chemtech AG 的 SMR、SMX 或 SMXL 元件或其组合。List 反应器的实例取决于应用领域为单螺杆 DISCOTHERM B 或双螺杆 CRP 和 ORP 反应器。所用挤出机可以是单螺杆或双螺杆挤出机。

[0166] 可以使用的扩链剂是异氰酸酯或异氰脲酸酯 d1,过氧化物 d2 和环氧化物 d3a,这些已经如上所述。例如这些为选自甲苯 -2,4- 二异氰酸酯、甲苯 -2,6- 二异氰酸酯、二苯基甲烷 -4,4'- 和 2,4'- 二异氰酸酯、萘 -1,5- 二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基二 (4- 异氰酸酯基环己烷) 的二异氰酸酯。特别优选六亚甲基二异氰酸酯。

[0167] 为了生产具有所要求保护的粘度范围且同时具有低酸值的聚酯,可能有利的是加入已知为酸清除剂的组分,如引言中所述组分 d3 和 d4。所用浓度在本文中基于聚合物混合物优选为 0.01-2.0 重量 %, 尤其是 0.02-1.0 重量 %。有用的是在步骤 iii 开始时、在步骤 iii 过程中或在步骤 iii 结束时加入酸清除剂,或者在前一步骤中与步骤 iv 中的混合程序一起加入。特别合适的扩链剂是组分 d1、d2 和 d3a。然而,酸清除剂 d3 和 d4 也可以在加入扩链剂 d1 和 d2 之后加入。

[0168] 扩链反应 (加聚,步骤 v) 取决于所用体系在 220-270°C, 优选 230-250°C 的反应温度和超计大气压力或大气压力下进行。使用 2-30 分钟, 优选 4-15 分钟的停留时间可以制备聚酯混合物,其根据 DIN53728 的特性粘度为 160-320cm³/g 且其根据 DIN EN12634 的酸值优选为 0.5-1.2mg KOH/g, 特别优选 0.6-1.0mg KOH/g。

[0169] 取决于该混合物中所用聚乳酸的类型和聚乳酸的含量,在步骤 v 之后根据 EN ISO1133 (190°C, 2.16kg 重量) 的 MVR (熔体体积流速) 通常为 0.5-6.0cm³/10 分钟, 优选 1.0-5.0cm³/10 分钟, 特别优选 1.5-3cm³/10 分钟。

[0170] 化合物 b2 如上所述尤其起交联剂的作用,二异氰酸酯在低温下尤其起线性扩链剂的作用。若扩链反应 (步骤 iv) 在较高温度下,尤其是超过 120°C 的温度下进行,则形成脲基甲酸酯。此时扩链剂也用作支化剂且对可生物降解聚酯的假塑性具有直接影响。熔体的流变性改善;可生物降解聚酯更易加工,例如当通过熔体固化方法拉伸而得到箔时得到更好结果。异氰酸酯 d1 具有剪切稀化效果,这意味着粘度在负荷下降低。

[0171] 其中进行扩链反应的反应器具有上述内件,这些内件提供产物料流的良好混合。

[0172] 由于在扩链反应过程中显著的粘度增加,可能有利的是在反应器中将扩链反应仅进行至扩链剂至少完全与一个官能单元反应为止。链长度增加例如可以在分开的搅拌容器中或在没有内件的管中完成。该方法可以避免堵塞和壁沉积。

[0173] 完全反应的熔体通常经由熔体过滤器直接转移到整理工艺中,例如水下造粒。

[0174] 本发明的优选五步法可以生产具有低 MVR 的粘稠聚酯混合物,其极度适合泡沫应用或薄膜应用。尤其生产出对不含白点的薄膜具有良好加工性能的聚酯混合物。

[0175] 测试方法:

[0176] 酸值根据 1998 年 10 月的 DIN EN12634 测定。所用溶剂混合物包含 1 体积份 DMSO、8 体积份丙-2-醇和 7 体积份甲苯的混合物。将样本加热到 50℃,并且该回路使用填充有氯化钾的组合电极。所用标准溶液为四甲基氢氧化铵。

[0177] 特性粘度根据 1985 年 1 月 3 日的 DIN53728 第 3 部分测定。所用溶剂包含下列混合物:苯酚/二氯苯,50/50 重量比。

[0178] 熔体体积流速 (MVR) 根据 ISO1133 测定。测试条件为 190℃,2.16kg。熔融时间为 4 分钟。MVR 给出熔融塑料模塑组合物在规定条件下通过具有限定长度和限定直径的挤出口模的挤出速率:温度、负荷和活塞位置。测定在规定时间内挤出塑化计机桶中挤出的体积。

实施例

[0179] 1. 连续制备使用 HDI 扩链的聚己二酸丁二醇酯-co-对苯二甲酸丁二醇酯/聚乳酸混合物

[0180] 为了制备可生物降解聚酯,将 440kg/h 对苯二甲酸二甲酯、510kg/h 由己二酸和 1,4-丁二醇构成的预聚酯 (Mn2000g/mol)、270kg/h 1,4-丁二醇和 1.0kg/h 甘油与 0.55kg/h 原钛酸四丁酯连续加入多级搅拌釜级联中。在搅拌釜级联中使反应混合物在 2.5 小时的停留时间内在 180-210℃ 的温度和大气压力下酯交换并通过蒸馏除去所得缩合产物甲醇。所得低分子量聚酯的特性粘度 (IV) 为 10cm³/g。

[0181] 然后在下游提升管反应器中将反应混合物加热到 260℃,其中在加入 0.30kg/h 原钛酸四丁酯下使该熔体通过 (见 DE19509551) 许多加热的管,将压力降至 100 毫巴并通过蒸馏除去大部分过量丁二醇。在 45 分钟的停留时间之后,该聚酯的 IV 为 23cm³/g。

[0182] 在加入 0.28kg/h 亚磷酸之后,将反应混合物转移到旋转盘反应器 (参见 US5,779,986),在 250℃ 的温度和 4 毫巴的压力下缩聚另外 45 分钟并通过蒸馏除去剩余的过量丁二醇。所得聚酯的 IV 为 89cm³/g 且其酸值 (AN) 为 1.0mg KOH/g。

[0183] 在步骤 iv 中,在静态混合机中将聚酯 (68 重量 %) 的热熔体料流与预先通过挤出机熔融的聚乳酸 (32 重量 %NatureWorks3251D) 的热熔体料流混合。

[0184] 在缩聚工艺之后,在 240℃ 下使用静态混合系统将 8.0kg/h 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 计量加入该聚酯中。在 7 分钟的停留时间之后,通过水下造粒机将该聚酯造粒并干燥。所得聚酯的 IV 为 185cm³/g,其摩尔质量 Mn 为 32000g/mol (其 Mw 为 135000g/mol),其 MVR 为 5cm³/10min 且其 AN 为 1.1mg KOH/g。将该熔体无困难地造粒并随后加工得到无白点的骤冷辊法挤塑或吹塑箔。

[0185] 2. 连续生产使用 HDI 扩链的聚己二酸丁二醇酯-co-对苯二甲酸丁二醇酯/聚乳酸混合物

[0186] 为了制备可生物降解聚酯,将 19kg/h 对苯二甲酸、19kg/h 己二酸、32kg/h 1,4-丁二醇和 0.05kg/h 甘油在 35℃ 下物理混合,然后将该混合物连续转移到酯化容器 (例如如

W003/042278A1 所述以旋液分离器形式设计) 中。将该混合物在 1.5 小时的停留时间内在 240℃ 的温度和 0.85 巴的压力下在加入另外 16kg/h 1,4-丁二醇和 0.022kg/h 原钛酸四丁酯 (TBOT) 下酯化并通过蒸馏除去所得缩合产物水以及一些过量的丁二醇。所得低分子量聚酯的特性粘度 (IV) 为 12cm³/g。

[0187] 然后在 2 小时的停留时间内由 250℃ 升至 260℃ 的温度和由 300 毫巴降至 10 毫巴的压力下使加入另外 0.012kg TBOT/h 的反应混合物通过下流式级联 (例如如 W003/042278A1 所述) 并通过蒸馏除去大部分过量的丁二醇。所得聚酯的特性粘度 (IV) 为 47cm³/g。

[0188] 在加入 0.01kg/h 亚磷酸之后, 将反应混合物转移到缩聚反应器中 (例如如 EP0719582 所述) 并在 245℃ 的温度和 1 毫巴的压力下缩聚另外 45 分钟, 剩余的过量丁二醇通过蒸馏除去。所得聚酯的 IV 为 95cm³/g 且其酸值 (AN) 为 0.6mg KOH/g。

[0189] 在步骤 iv 中, 在静态混合机中将聚酯的热熔体料流 (55 重量 %) 与预先通过挤出机熔融的聚乳酸 (45 重量 %NatureWorks4042D) 的热熔体料流混合。

[0190] 在缩聚过程之后, 在 240℃ 下使用静态混合机系统将 0.4kg/h 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 计量加入聚酯。在 7 分钟的停留时间之后, 通过水下造粒机将聚酯造粒并干燥。所得聚酯的 IV 为 280cm³/g, 其摩尔质量 Mn 为 45000g/mol (其 Mw 为 180000g/mol), 其 MVR 为 2.5cm³/10 分钟且其 AN 为 0.8mg KOH/g。这里再次将聚酯混合物造粒并在骤冷辊法挤塑设备上加工得到没有白点的薄膜 (20 μm)。