

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022572.4

[51] Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08L 3/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345903C

[22] 申请日 2004.8.4

[21] 申请号 200480022572.4

[30] 优先权

[32] 2003.8.6 [33] DE [31] 10336387.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/008717 2004.8.4

[87] 国际公布 WO2005/017034 德 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.6

[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 山本基仪 D·霍伊佛 D·施特克

U·维特 G·斯库平

[56] 参考文献

EP0596437 A 1994.5.11

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

生物降解聚酯混合物

[57] 摘要

本发明涉及生物降解聚酯混合物，其包含：基于组分 i 和 ii 的总重量，5 - 80 重量%的至少一种基于脂族和芳族二羧酸与脂族二羟基化合物的聚酯 (组分 i)；基于组分 i 和 ii 的总重量，20 - 95 重量%的至少一种可再生原料 (组分 ii)，和基于组分 i 和 ii 的总重量，0.1 - 15 重量%的与组分 i 和组分 ii 均能形成共价键的组分 iii。本发明还涉及制备生物降解聚酯混合物的方法，生物降解聚酯混合物用于生产共混物、模制品、薄膜或纤维的用途，以及包含生物降解聚酯混合物的共混物、模制品、薄膜或纤维。

1. 一种生物降解聚酯混合物, 其包含如下组分:

基于组分 i 和 ii 的总重量, 5-80 重量%的至少一种基于脂族和芳族二羧酸与脂族二羟基化合物的聚酯(组分 i)和

基于组分 i 和 ii 的总重量, 20-95 重量%的至少一种可再生原料(组分 ii)以及

基于组分 i 和 ii 的总重量, 0.1-15 重量%的丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯作为组分 iii,

其中所述组分 i 由以下组分聚合得到:

A) 酸组分, 其包含:

a1) 30-99mol%的至少一种脂族或至少一种环脂族二羧酸或其成酯衍生物或其混合物,

a2) 1-70mol%的至少一种芳族二羧酸或其成酯衍生物或其混合物, 和

a3) 0-5mol%的磺化化合物,

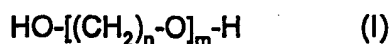
所述组分 a1)-a3)的摩尔百分数的总和为 100%, 和

B) 二醇组分, 其包含至少一种 C₂-C₁₂ 链烷二醇或 C₅-C₁₀ 环烷二醇或其混合物,

和若需要的话, 额外一种或多种选自如下的组分:

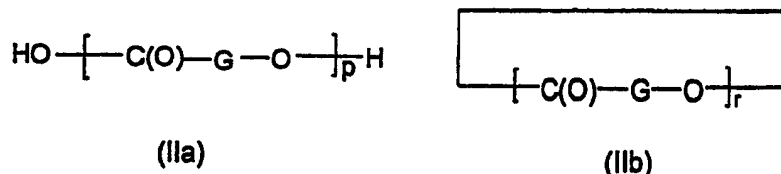
C) 选自如下的组分:

c1)至少一种包含醚官能团的二羟基化合物, 具有式 I:



其中 n 是 2、3 或 4, m 是 2-250 的整数,

c2)至少一种式 IIa 或 IIb 的羟基羧酸:



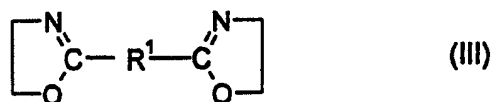
其中 p 是 1-1500 的整数, r 是 1-4 的整数, G 是选自亚苯基、-(CH₂)_q-

-C(R)H-和-C(R)HCH₂-的基团, 其中 q 为 1-5 的整数, R 是甲基或乙基,

c3)至少一种氨基-C₂-C₁₂ 链烷醇或至少一种氨基-C₅-C₁₀ 环烷醇或其混合物,

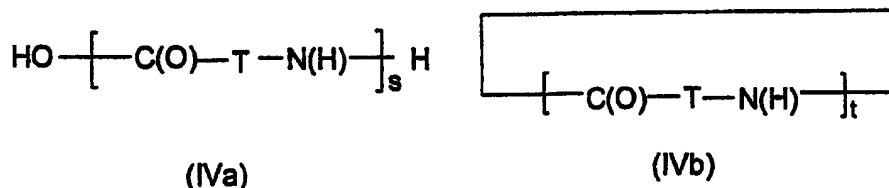
c4)至少一种二氨基-C₁-C₈ 烷烃,

c5)至少一种通式 III 的 2,2'-双噁唑啉:



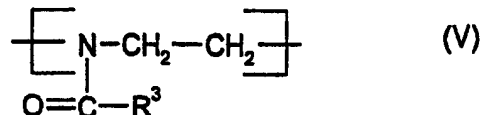
其中 R¹ 是单键、(CH₂)_z 亚烷基或亚苯基, 其中 z = 2、3 或 4,

c6)至少一种氨基酸, 其选自天然氨基酸, 通过使含有 4-6 个碳原子的二羧酸与含有 4-10 个碳原子的二胺缩聚得到的聚酰胺, 式 IVa 和 IVb 化合物:



其中 s 是 1-1500 的整数, t 是 1-4 的整数, T 是选自亚苯基、-(CH₂)_u-、-C(R²)H-和-C(R²)HCH₂-的基团, 其中 u 为 1-12 的整数, R² 为甲基或乙基,

和包含重复单元 V 的聚噁唑啉:



其中 R³ 是氢、C₁-C₆ 烷基、C₅-C₈ 环烷基、未取代或 C₁-C₄ 烷基单取代的、双取代的或三取代的苯基或是四氢呋喃基,

或 c1)-c6)的混合物,

和

D) 选自如下的组分:

d1)至少一种含有至少三个能够形成酯的基团的化合物,

d2)至少一种异氰酸酯,

d3)至少一种二乙烯基醚,

或 d1)-d3)的混合物, 以及

所述组分 ii 是选自淀粉、纤维素、木素、木材和谷物中的一种或多种。

2. 根据权利要求 1 的生物降解聚酯混合物, 其包含如下组分:

10-70 重量%的所述组分 i 和

30-90 重量%的所述组分 ii,

各百分数均基于所述组分 i 和 ii 的总重量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的生物降解聚酯混合物, 其基于所述组分 i 和 ii 的总重量包含 0.5-10 重量%的所述组分 iii。

4. 根据权利要求 1 的生物降解聚酯混合物, 其还包含不同于组分 i 和 ii 的聚交酯、聚己内酯或聚羟基链烷酸酯。

5. 一种制备根据权利要求 1-4 中任一项的生物降解聚酯混合物的方法, 其包括将所述组分 i、ii 和 iii 在一个步骤中混合, 并使其在自由基引发剂存在或不存在下反应。

6. 一种制备根据权利要求 1-4 中任一项的生物降解聚酯混合物的方法, 其包括: 第一步, 将所述组分 iii 与所述组分 i 或 ii 之一混合, 并在自由基引发剂存在或不存在下反应, 第二步, 将仍未使用的组分 ii 或 i 混入并使其反应。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的生物降解聚酯混合物用于制备共混物、模制品、薄膜、片材或纤维的用途。

8. 包含根据权利要求 1-4 中任一项的生物降解聚酯混合物的共混物、模制品、薄膜、片材或纤维。

生物降解聚酯混合物

本发明涉及生物降解聚酯混合物，其包含如下组分：

基于组分 i 和 ii 的总重量，5-80 重量%的至少一种基于脂族和芳族二羧酸与脂族二羟基化合物的聚酯(组分 i)，和

基于组分 i 和 ii 的总重量，20-95 重量%的至少一种可再生原料(组分 ii)，以及

基于组分 i 和 ii 的总重量，0.1-15 重量%的与组分 i 和组分 ii 均能形成共价键的组分 iii。

本发明还涉及制备生物降解聚酯混合物的方法、该生物降解聚酯混合物用于生产共混物、模制品、薄膜、片材或纤维的用途、以及包含该生物降解聚酯混合物的共混物、模制品、薄膜、片材或纤维。

合成聚合物材料与天然存在的，通常为基于植物的具有高分子量或聚合物材料，即可再生原料的生物降解混合物是已知的。该类混合物构成单独组分的理想性能的理想组合，例如合成聚合物通常具有的良好加工性能和机械性能与天然存在材料通常具有的低成本和生态无害地生产和处理的性能。

然而，在实践中很难获得性能的理想组合。因此，尽管商业上和生态学上期望达到使便宜的和生态无害的可再生材料在混合物中的比例最大化的目标，但通常由于混合性不好以及合成聚合物的比例小，该类混合物的加工性能或机械性能不足。

WO93/23456 公开了由合成的和天然的聚合物形成的显示出改进的组分混合性的生物降解“共聚体”共混物。该文献教导了事实上可以使用所有的合成聚合物，甚至是非生物降解的合成聚合物，条件是它们具有如下官能团，即能够在高温下反应共混时，与天然聚合物，例如诸如淀粉或纤维素的碳水化合物形成共价键或物理键。但是这些“共聚体”或共混物的缺点

是, 仅对于合成聚合物和天然聚合物之间的键以及天然聚合物组分而言存在生物降解性; 合成的、不可生物降解的聚合物的任何部分仍不可生物降解。因此, WO93/23456 公开的“共聚体”或共混物仅是部分生物降解的。

EP-A2 897 943 描述了包含脂族羧基羧酸残余物的脂族聚酯与生物质材料的完全生物降解混合物。由于在加热和捏合操作期间存在一端与脂族聚酯形成共价键、另一端与生物质材料形成共价键的不饱和羧酸, 这些组分的混合性能得以改进。整个混合物和包含脂族羧基羧酸残余物的共价结合的脂族聚酯是真正可完全生物降解的; 然而, 随着许多应用的改进, 可以达到混合物的降解率(即, 在限定时间内已降解材料的分数)。

本发明的目的是提供生物降解的聚合物混合物, 其包含高分数的便宜的和生态无害的可再生材料, 并且其具有改进的降解率和良好的加工性能和机械性能。

我们已经发现该目的通过开头定义的生物降解聚酯混合物实现, 如下将对其进行更具体地描述。

用于制备本发明的生物降解聚酯混合物的组分 i 原则上可以是任何基于脂族和芳族二羧酸与脂族二羟基化合物的聚酯, 即, 已知为部分芳族聚酯的聚酯。当然多种该类聚酯的混合物也适于用作组分 i。

本文所用的术语“部分芳族聚酯”也可以理解为聚酯衍生物, 如聚醚酯、聚酯酰胺或聚醚酯酰胺。有用的部分芳族聚酯包括线性非链延长的聚酯(WO92/09654)。优选链延长和/或支化的部分芳族聚酯。后者由开始引用的参考文献、WO96/15173-15176、21689-21692、25466、25448 或 WO98/12242 已知, 将这些文献明确引入本文作为参考。同样可以考虑不同的部分芳族聚酯的混合物。

特别优选的部分芳族聚酯包括包含如下必要组分的聚酯:

A) 酸组分, 其包含:

a1) 30-99mol%的至少一种脂族或至少一种环脂族二羧酸或其成酯衍生物或其混合物,

a2) 1-70mol%的至少一种芳族二羧酸或其成酯衍生物或其混合物, 和

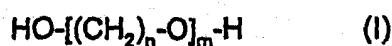
a3) 0-5mol%的磺化化合物,

B) 二醇组分, 其选自至少一种 C_2-C_{12} 链烷二醇和至少一种 C_5-C_{10} 环烷二醇或其混合物,

和若需要的话, 额外一种或多种选自如下的组分:

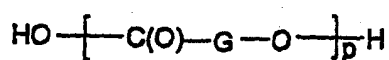
C) 选自如下的组分:

c1) 至少一种包含醚官能团的二羟基化合物, 具有式 I:

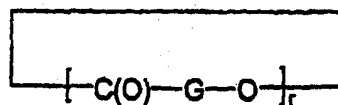


其中 n 是 2、3 或 4, m 是 2-250 的整数,

c2) 至少一种式 IIa 或 IIb 的羟基羧酸:



(IIa)



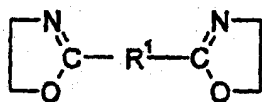
(IIb)

其中 p 是 1-1500 的整数, r 是 1-4 的整数, G 是选自亚苯基、 $-(CH_2)_q-$ 、 $-C(R)H-$ 和 $-C(R)HCH_2-$ 的基团, 其中 q 为 1-5 的整数, R 是甲基或乙基,

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} 环烷醇或其混合物,

c4) 至少一种二氨基- C_1-C_8 烷烃,

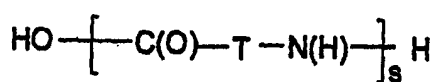
c5) 至少一种通式 III 的 2,2'-双噁唑啉:



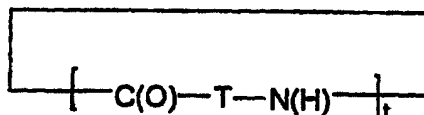
(III)

其中 R^1 是单键、 $(CH_2)_z$ 亚烷基或亚苯基, 其中 $z = 2, 3$ 或 4,

c6) 至少一种氨基酸, 其选自天然氨基酸, 通过使含有 4-6 个碳原子的二羧酸与含有 4-10 个碳原子的二胺缩聚得到的聚酰胺, 式 IVa 和 IVb 化合物:



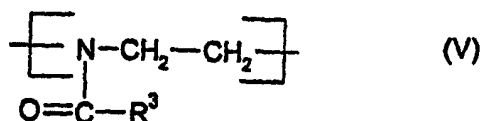
(IVa)



(IVb)

其中 s 是 1-1500 的整数, t 是 1-4 的整数, T 是选自亚苯基、 $-(\text{CH}_2)_u-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 和 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2$ 的基团, 其中 u 为 1-12 的整数, R^2 为甲基或乙基,

和包含重复单元 V 的聚噁唑啉:



其中 R^3 是氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、未取代或 C_1 - C_4 烷基单取代的、双取代的或三取代的苯基或是四氢呋喃基,

或 c1-c6 的混合物,

和

D) 选自如下的组分:

d1) 至少一种含有至少三个能够形成酯的基团的化合物,

d2) 至少一种异氰酸酯,

d3) 至少一种二乙烯基醚,

或 d1)-d3) 的混合物。

在优选的实施方案中, 部分芳族聚酯的酸组分 A 包含 30-70mol%, 尤其是 40-60mol% 的 a1 和 30-70mol%, 尤其是 40-60mol% 的 a2。

有用的脂族酸及相应的衍生物 a1 通常具有 2-10 个碳原子, 优选 4-6 个碳原子。它们可以各自为线性或支化的。本发明中适用的环脂族二羧酸通常具有 7-10 个碳原子, 尤其是 8 个碳原子。然而, 原则上也可以使用含有更多个碳原子, 如至多 30 个碳原子的二羧酸。

具体的实例是: 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、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、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、马来酸和 2,5-降冰片烷二甲酸。

类似地，有用的上述脂族或环脂族二羧酸的成酯衍生物尤其是二 C_1 - C_6 烷基酯，例如二甲基酯、二乙基酯、二正丙基酯、二异丙基酯、二正丁基酯、二异丁基酯、二叔丁基酯、二正戊基酯、二异戊基酯或二正己基酯。同样可使用二羧酸的酸酐。

二羧酸或其成酯衍生物可单独使用，或者以其两种或更多种的混合物使用。

特别优选使用己二酸或癸二酸或其各自的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如其烷基酯或其混合物。

有用的芳族二羧酸 a_2 通常是含有 8-12 个碳原子，优选含有 8 个碳原子的二羧酸。可以提及的实例是对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘甲酸和 1,5-萘甲酸以及它们的成酯衍生物。尤其可提及的是二 C_1 - C_6 烷基酯，如二甲基酯、二乙基酯、二正丙基酯、二异丙基酯、二正丁基酯、二异丁基酯、二叔丁基酯、二正戊基酯、二异戊基酯或二正己基酯。二羧酸 a_2 的酸酐同样是有用的成酯衍生物。

然而，原则上也可使用含有更多个碳原子，如至多 20 个碳原子的芳族二羧酸 a_2 。

芳族二羧酸或其成酯衍生物 a_2 可单独使用，或者以其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。

使用的磺化化合物通常是磺化二羧酸或其成酯衍生物的碱金属或碱土金属盐，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。

在一个优选实施方案中，酸组分 A 包含 40-60mol% 的 a_1 、40-60mol% 的 a_2 和 0-2mol% 的 a_3 。在进一步优选的实施方案中，酸组分 A 包含 40-59.9mol% 的 a_1 、40-59.9mol% 的 a_2 和 0.1-1mol% 的 a_3 ，尤其是 40-59.8mol% 的 a_1 、40-59.8mol% 的 a_2 和 0.2-0.5mol% 的 a_3 。

通常，二醇 B 选自含有 2-12 个碳原子，优选 4-6 个碳原子的支化或线性链烷二醇，或含有 5-10 个碳原子的环烷二醇。

有用的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、2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇、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、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇,尤其是乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇);环戊二醇、1,4-环己二醇、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-环丁二醇。也可使用不同的链烷二醇的混合物。

取决于期望得到酸过量还是 OH 端基过量,组分 A 或组分 B 可以过量使用。在优选的实施方案中,使用的组分 A 与组分 B 的摩尔比在 0.4:1-1.5:1 范围内,优选在 0.6:1-1.1:1 范围内。

除了组分 A 和组分 B,本发明的聚酯混合物所基于的聚酯还可以包含其它组分。

二羟基化合物 c1 优选为二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃(poly-THF),更优选二甘醇、三甘醇和聚乙二醇,也可以使用它们的混合物或含有不同变量 n 的化合物(见式 I),例如可以通过例如首先常规聚合氧化乙烯,然后与氧化丙烯聚合得到的含有亚丙基单元($n=3$)的聚乙二醇,更优选由氧化乙烯形成的单元占主要的基于具有不同变量 n 的聚乙二醇的聚合物。聚乙二醇的分子量(M_n)通常为 250-8000,优选为 600-3000g/mol。

在一个优选实施方案中,基于 B 和 c1 摩尔量,例如可以使用 15-98mol%,优选 60-99.5mol%的二醇 B 和 0.2-85mol%,优选 0.5-30mol%的二羟基化合物 c1 来制备部分芳族聚酯。

在优选的实施方案中,使用的羟基羧酸 c2)是乙醇酸、D-乳酸、L-乳酸、D,L-乳酸、6-羟基己酸,它们的环状衍生物如乙交酯(1,4-二噁烷-2,5-二酮)、D-二丙交酯(3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮),L-二丙交酯、对羟基苯甲酸及其低聚物和聚合物如聚 3-羟基丁酸、聚羟基戊酸、聚交酯(例如可以 EcoPLA[®]购自 Cargill)以及聚 3-羟基丁酸与聚羟基戊酸的混合物(聚羟基戊酸可以 Biopol[®]购自 Zeneca),尤其优选用于制备部分芳族聚酯的是其低分子量的和环状的衍生物。

基于 A 和 B 的重量,例如可以 0.01-50 重量%,优选 0.1-40 重量%的量使用羧基羧酸。

氨基- C_2-C_{12} 链烷醇或氨基- C_5-C_{10} 环烷醇(组分 c3) (其也可包括 4-氨基环己烷甲醇)优选是氨基- 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、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乙醇或其混合物。

二氨基- C_1-C_8 烷烃(组分 c4)优选是二氨基- C_4-C_8 烷烃,如 1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷和 1,6-二氨基己烷(1,6-己二胺, HMD)。

在优选的实施方案中,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 0-50 mol%, 优选 0-35mol% 的 c4 来制备部分芳族聚酯。

通式 III 的 2,2'-双噁唑啉 c5 通常可通过 Angew. Chem. Int. Edit., 第 11 卷(1972), 287-288 的方法得到。尤其优选的双噁唑啉中 R^1 为单键、 $(CH_2)_z$ 亚烷基, 其中 $z=2, 3$ 或 4 , 例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基或亚苯基。尤其优选的双噁唑啉是 2,2'-双(2-噁唑啉)、双(2-噁唑啉基)甲烷、1,2-双(2-噁唑啉基)乙烷、1,3-双(2-噁唑啉基)丙烷或 1,4-双(2-噁唑啉基)丁烷, 尤其是 1,4-双(2-噁唑啉基)丁烷、1,2-双(2-噁唑啉基)苯或 1,3-双(2-噁唑啉基)苯。

部分芳族聚酯可以使用例如 70-98mol% 的 B, 至多 30mol% 的 c3 和 0.5-30mol% 的 c4 以及 0.5-30mol% 的 c5 来制备, 其中各百分数均基于组分 B、c3、c4 和 c5 的摩尔量之和。在另一优选的实施方案中, 基于 A 和 B 的总重量, 可以使用 0.1-0.5 重量%, 优选 0.2-4 重量% 的 c5。

组分 c6 可以是天然氨基酸。天然氨基酸包括缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、赖氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、脯氨酸、丝氨酸、酪氨酸、天冬酰胺或谷氨酰胺。

优选的通式 IVa 和 IVb 的氨基酸中 s 是 1-1000 的整数, t 是 1-4 的整数, 优选 1 或 2, T 是选自亚苯基和 $-(CH_2)_u-$ 的基团, 其中 u 为 1、5 或

12.

此外，c6也可以是通式V的聚噁唑啉。但是c6也可以是不同的氨基酸和/或聚噁唑啉的混合物。

在优选的实施方案中，基于组分A和B的总量，可以0.01-50重量%，优选0.1-40重量%的量使用c6。

任选用于制备部分芳族聚酯的其他组分包括化合物d1，其包含至少三个可形成酯的基团。

化合物d1优选包含3-10个可形成酯键的官能团，尤其优选的化合物d1在分子中含有3-6个这种官能团，尤其是3-6个羟基和/或羧基，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；

甘油；

1,3,5-苯三酸；

1,2,4-苯三酸、1,2,4-苯三酸酐；

苯均四酸、苯均四酸二酐；和

羟基间苯二甲酸。

基于组分A，化合物d1的用量通常是0.01-15 mol%，优选0.05-10 mol%，更优选0.1-4 mol%。

组分d2是异氰酸酯或不同的异氰酸酯的混合物。可使用芳族或脂族的二异氰酸酯。然而，还可以使用具有更高官能度的异氰酸酯。

对本发明而言，芳族二异氰酸酯d2尤其是甲苯2,4-二异氰酸酯、甲苯2,6-二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘1,5-二异氰酸酯或苯二亚甲基二异氰酸酯。

其中，2,2'-、2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯特别优选用作组分d2。通常，后面的二异氰酸酯以混合物的形式使用。

三(4-异氰基苯)甲烷是有用的三环异氰酸酯d2。多环的芳族二异氰酸

酯例如在制备单或双环二异氰酸酯的过程中产生。

组分 d2 可以包含少量的，例如基于组分 d2 总重量为至多 5 重量%的脲二酮(urethione)基团，例如以将异氰酸酯封端。

对本发明而言，脂族二异氰酸酯 d2 尤其含有 2-20 个碳原子，优选含有 3-12 个碳原子的是线性或支化亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯，例如 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基双(4-异氰酸酯基环己烷)。尤其优选的脂族二异氰酸酯 d2 是 1,6-己二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

优选的异氰脲酸酯包括衍生于含有 2-20 个碳原子，优选 3-12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯或亚环烷基二异氰酸酯，例如异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基双(4-异氰酸酯基环己烷)的脂族异氰脲酸酯。亚烷基二异氰酸酯可以是线性或支化的。尤其优选的是基于正己二异氰酸酯的异氰脲酸酯，例如正己二异氰酸酯的环状三聚体、五聚体或更高级的低聚物。

基于 A 和 B 总摩尔量，组分 d2 的用量通常为 0.01-5 mol%，优选 0.05-4mol%，更优选 0.1-4mol%。

通常二乙烯基醚 d3 是常规且可以市购的二乙烯基醚。优选使用 1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚或 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚或其混合物。

基于 A 和 B 的总重量，优选以 0.01-5 重量%，尤其是 0.2-4 重量%的量使用二乙烯基醚。

优选的部分芳族聚酯的实例基于以下组分：

A、B、d1，

A、B、d2，

A、B、d1、d2，

A、B、d3，

A、B、c1，

A、B、c1、d3，

A、B、c3、c4，

A、B、c3、c4、c5,

A、B、d1、c3、c5,

A、B、c3、d3,

A、B、c3、d1,

A、B、c1、c3、d3,

A、B、c2.

其中, 尤其优选基于 A、B、d1 或基于 A、B、d2 或基于 A、B、d1、d2 的部分芳族聚酯。在另一优选的实施方案中, 部分芳族聚酯基于 A、B、c3、c4、c5 或 A、B、d1、c3、c5。

提及的部分芳族聚酯和本发明的聚酯混合物通常是可生物降解的。

当一种材料或物质组合物在 1998 年 9 月的德国的预公开说明书 DIN V 54900-2 中定义的三种方法中的至少一种中, 达到不少于 60% 的生物降解作用时, 本文所用的该材料或物质组合物被称为“可生物降解的”。

它们的生物降解能力通常导致聚酯(混合物)在适当的和可检验的时间间隔内分解。降解可以是酶催的、水解的、氧化的和/或由于电磁辐射例如 UV 辐射而进行的, 且可主要通过微生物如细菌、酵母、霉菌和藻类的作用引起。生物降解能力可通过例如将聚酯同堆肥混合, 并将混合物储存一段时间来量化。例如 DIN V54900-2 的方法 3 需要在堆肥化过程中, 使不含 CO₂ 的空气流过熟化的堆肥, 同时使堆肥经受预定的温度程序。这里, 经由样品释放出来的净 CO₂(在减去由不含样品的堆肥释放出来的 CO₂ 之后)与样品能释放出来的 CO₂ 的最大量(由样品的碳含量计算得到)之比将生物降解能力定义为生物降解程度百分数。生物降解聚酯(混合物)通常在堆肥化处理后的几天内显示出明显的降解迹象, 如真菌生长、破裂和空穴。

其它测定生物降解能力的方法例如描述于 ASTM D 5338 和 ASTM D 6400。

部分芳族聚酯的制备是本身已知的, 或可以根据本身已知的方法进行。

优选的部分芳族聚酯的特征在于其分子量(M_n)为 1000-100000 g/mol, 特别是 9000-75000g/mol, 优选为 10000-50000g/mol, 其熔点为 60-170°C,

优选 80-150°C。

提及的部分芳族聚酯可以任何需要的比例包含羟基和/或羧基端基。提及的部分芳族聚酯还可以进行端基改性。例如，OH 端基可以通过与邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、1,2,4-苯三酸、1,2,4-苯三酸酐、苯均四酸、苯均四酸酐反应来而酸改性。

生物降解聚酯混合物中的组分 ii 原则上选自本身已知的可再生材料。用于本发明的可再生材料及其制备方法对本领域熟练技术人员而言是已知的，且例如描述于 WO 93/23456 和 EP-A2 897 943，将其明确引入本文作为参考。

优选的可再生材料是植物来源的多糖。可再生材料进一步包括谷类，即含有纤维素、木素、淀粉和/或木材的植物成分，其实例包括粉碎或磨碎的谷类颗粒和谷物壳成分。尤其优选的可再生材料选自淀粉、纤维素、木素和木材，特别合适的是淀粉。

可再生材料不仅可以以它们天然存在的形式使用，还可以衍生后使用，实例是变构淀粉。淀粉优选以其天然存在形式，即非变构形式使用。可再生材料例如可以纤维或粉末的形式使用。

生物降解聚酯混合物中的组分 iii 原则上可以是既能与组分 i 还能与组分 ii 形成共价键的任何化合物。本发明使用的该类化合物及其制备方法对本领域熟练技术人员是已知的，且例如描述于 EP-A2 897 943，将其明确引入本文作为参考。

优选用作组分 iii 的是本身已知的不饱和的有机碳氢酸或其衍生物。尤其优选的组分 iii 是选自马来酸、马来酸酐、柠康酸、柠康酸酐、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、异巴豆酸、当归酸、山梨酸和丙烯酸的一种或多种化合物。尤其优选马来酸酐。

同样优选用作组分 iii 的是能够通过消去水形成不饱和羧酸的碳的有机酸(羧酸)，例如在将组分 i、ii 和 iii 在捏合机或挤出机中混合时建立的高温下消去水。尤其优选的该类组分 iii 是柠檬酸、酒石酸、苹果酸和抗坏血酸。

优选的组分 iii 还包括在分子中包含两个或更多个环氧基团的化合物。

尤其适合的是低聚的或聚合的环氧化化合物，例如二-或多羧酸的二-或多缩水甘油酯，或二-或多羟基化合物的二-或多缩水甘油醚，或例如由 Johnson Polymer 以商标名 Joncryl[®] ADR 4368 出售的苯乙烯与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。例如由 Henkel 以 Edenol[®] 商标出售的环氧化豆油或环氧化亚麻子油同样也特别适用。

优选的组分 iii 还包括在分子中包含至少一个碳-碳双键或三键和至少一个环氧基团的化合物。尤其适合的是丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

本发明的生物降解聚酯混合物通常包含 5-80 重量%，优选 10-70 重量%，更优选 15-60 重量%，尤其是 20-50 重量%的组分 i 和 20-95 重量%，优选 30-90 重量%，更优选 40-85 重量%，最优选 50-80 重量%的组分 ii，其中各重量百分数均基于组分 I 和 ii 的总重量，且总和为 100 重量%。

本发明的生物降解聚酯混合物通常还包含 0.1-15 重量%，优选 0.5-10 重量%，更优选 1-10 重量%的组分 iii，其中各重量百分数均基于组分 i 和 ii 的总重量。

本发明的生物降解聚酯混合物还可以包含本领域技术人员公知的但不是本发明要点的其他成分。可能的该类成分例如是不同于组分 i 和 ii 的生物降解聚合物，如脂族均聚或共聚酯，例如聚交酯、聚己内酯、聚羟基链烷酸酯或脂族二羧酸和二醇形成的聚酯，或常规的塑料工艺添加剂如稳定剂、中和剂、润滑剂、脱模剂、防结块剂、染料或填料。

本发明的生物降解聚酯混合物可以由单独的组分根据已知的方法制备。所述方法对本领域技术人员是已知的，并且例如于 EP-A2 897 943 和 US 4,762,890，将其明确引入本文作为参考。

例如，可以在本领域技术人员公知的混合设备，如捏合机或挤出机中，在高温下，如 120°C-240°C，在一个步骤中将所有的组分 i、ii 和 iii 混合并反应。该反应优选在自由基引发剂存在下进行。用作自由基引发剂的化合物(实例为有机过氧化物或偶氮化合物)及其量是本领域技术人员公知的，并且例如描述于 EP-A2 897 943。

然而，本发明的生物降解聚酯混合物还可以以下方法制备：第一步，将组分 iii 与组分 i 和组分 ii 之一，优选组分 i 混合，并在自由基引发剂存在或不存在下反应；第二步，将各自仍未使用的组分 i 或组分 ii，优选组分 ii 混入并使其反应。适合的原料、设备和方法均是本领域技术人员公知的，并例如描述于 EP-A 2 897 943。

本发明的生物降解聚酯混合物尤其适用于制备共混物、模制品、薄膜、片材或纤维。可根据本领域技术人员公知的方法进行制备。

具有改进的降解率的生物降解聚酯混合物的特别应用领域是用于制备薄膜和片材，尤其是农用覆盖薄膜。该类覆盖薄膜用于农田中以通常保护幼苗。收获后该覆盖薄膜被留在农田中或耕入地下。这些覆盖薄膜在第二年的耕种季节开始前的基本完全生物降解是至关重要的。

本发明的生物降解聚酯混合物提供了具有高分数的便宜和生态安全的可再生材料、良好的加工性能和机械性能以及改进的降解率的生物降解聚合物混合物。

实施例

测试：

部分芳族聚酯的分子量 M_n 如下测定：

将 15mg 部分芳族聚酯溶于 10ml 六氟异丙醇(HFIP)中。用凝胶渗透色谱法(GPC)分析各自为 125 μ l 的这些溶液。该测量在室温下进行。HFIP + 0.05 重量%的三氟醋酸钾用来洗脱。洗脱速率为 0.5ml/min。使用以下色谱柱组合(所有的色谱柱购自日本的 Showa Denko Ltd.)：Shodex[®] HFIP-800P(直径 8mm，长 5cm)，Shodex[®] HFIP-803(直径 8mm，长 30cm)，Shodex[®] HFIP-803(直径 8mm，长 30cm)。用 RI 检测器检测部分芳族聚酯(差示折光法)。使用分子量为 $M_n=505$ 至 $M_n=2740000$ 的窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯来校准。通过外推法确定该区间外的洗脱区域。

部分芳族聚酯的熔融温度使用购自 Seiko 的 Exstet DSC 6200R 通过 DSC 法测定。

在氮气下，将各自为 10-15mg 的样品以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率从 -70 $^{\circ}$ C 加热

至 200℃。记录的每个样品的熔融温度是观测到的熔融峰的峰值温度。在每种情况下使用空样品坩锅作为参照。

组分 i、ii 和 iii 的混合物和对比混合物的均匀性通过将 these 混合物各自在 190℃ 下压成厚度为 30μm 的薄膜来测定。这些薄膜中未分散的组分 ii 的分数通过视觉观察来估定。

生物降解聚酯混合物和对比混合物的降解率如下测定：

生物降解聚酯混合物和用于对比而制备的的混合物各自在 190℃ 下压成厚度为 30μm 的薄膜。将这些薄膜分别切成边长 20cm 的正方形的片。测定各薄膜片的重量并定义成“100 重量%”。在调节箱中将薄膜片在填充土壤的槽上放置四个星期，基于土壤的最大吸水能力，土壤的水分含量(每天测量一次)为约 40%。在调节箱中设定以下恒定环境条件四个星期：温度为 30℃，相对湿度为约 50%，且在来自 Heraeus SUNTESE 加速暴晒仪的 300-800nm 波长下的膜的辐照为 765W/m²。每周测量一次各薄膜片剩余的重量，并将其转化为重量%(基于开始测定且定义为“100 重量%”的重量)。所用原料：

组分 i:

i-1: 通过将 87.3kg 对苯二甲酸二甲酯、80.3kg 己二酸、117kg 的 1,4-丁二醇和 0.2kg 甘油与 0.028kg 原酞酸四丁酯(TBOT)混合制备聚酯 i-1, 醇组分和酸组分的摩尔比为 1.30。将反应混合物加热到 180℃，并在 180℃ 下反应 6 小时。然后将温度升至 240℃ 并经 3 个小时减压蒸除过量的二羟基化合物。然后在 240℃ 下，经 1 小时逐渐计量加入 0.9kg 的 1,6-己二异氰酸酯。

如此得到的聚酯 i-1 的熔融温度为 119℃，分子量(M_n)为 23000g/mol。

组分 ii:

如下用作组分 ii:

ii-1: 平均粒径为 30μm 的粉末形式的马铃薯淀粉。

ii-2: 平均长度为 45μm，平均厚度为 25μm，由 J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co. 以商品名 Abocell® FD600-30 出售的纤维素纤维。

组分 iii:

用作组分 iii 的原料是:

iii-1: 马来酸酐

其它组分:

以下原料用作制备非发明混合物的组分:

i-1-V: 脂族聚酯, Cargill-Dow's Natureworks® 2000D 聚交酯。

本发明聚酯混合物和对比混合物的制备和测试:

在 160℃ 下氩气气氛中, 在以 50rpm 转速操作的 Haake 的 Rheocord® 捏合机中, 在每种情况下将 50g 组分 i-1 熔融, 加入组分 iii-1 并将混合物捏合 10 分钟。然后加入组分 ii-1 并在 160℃ 下再持续捏合 10 分钟。选择组分 iii-1 和 ii-1 各自的用量以便于得到表 1 中的重复组合物。组分 iii-1 以含有 1 重量份的组分 iii-1、1 重量份的甲基乙基酮和 0.03 重量份的过氧化二叔丁基的溶液形式加入。

通过上述方法测定的所得混合物的均匀性同样见表 1。

表 1:

	ii-1 20 Wt%*	ii-1 40 Wt%*	ii-1 60 Wt%*	ii-1 70 Wt%*	ii-1 80 Wt%*
0 Wt%* iii-1 (用于对比)	+	-	-	-	-
1.0 Wt%* iii-1	++	++	+	-	-
1.5 Wt%* iii-1	++	++	++	+	+
3.0 Wt%* iii-1	++	++	++	++	++
5.0 Wt%* iii-1	++	++	++	++	++

*: 重量百分数基于组分 i-1 和 ii-1 的总重量。

-: 含有高分数的未分散的组分 ii-1 的非均匀混合物。

+: 含有孤立的未分散组分 ii-1 块的基本均匀混合物。

++: 含有完全分散的组分 ii-1 的均匀混合物。

在 160℃ 下氩气气氛中, 在以 60rpm 转速操作的 Haake 的 Rheocord® 捏合机中, 在每种情况下将 50g 组分 i-1 熔融, 加入组分 iii-1 并将混合物捏合 10 分钟。然后加入组分 ii-2 并在 160℃ 下再持续捏合 10 分钟。选择

组分 iii-1 和 ii-2 各自的用量以便于得到表 2 中的重复组合物。组分 iii-1 以含有 1 重量份的组分 iii-1、1 重量份的甲基乙基酮和 0.03 重量份的过氧化二叔丁基的溶液形式加入。

通过上述方法测定的所得混合物的均匀性同样见表 2。

表 2:

	ii-2 20Wt%*	ii-2 40Wt%*	ii-2 60Wt%*	ii-2 70Wt%*	ii-2 80Wt%*
0Wt%* iii-1 (用于对比)	+	-	-	-	-
1.0Wt%* iii-1	++	++	+	-	-
1.5Wt%* iii-1	++	++	++	+	+
3.0Wt%* iii-1	++	++	++	++	++
5.0Wt%* iii-1	++	++	++	++	++

*: 重量百分数基于组分 i-1 和 ii-2 的总重量。

-: 含有高分数的未分散的组分 ii-2 的非均匀混合物。

+: 含有孤立的未分散组分 ii-2 块的基本均匀混合物

++: 含有完全分散的组分 ii-2 的均匀混合物。

在 190℃ 下氩气气氛中，在以 60rpm 转速操作的 Haake 的 Rheocord® 捏合机中，在各种情况下将 50g 组分 i-1 或 i-1-V 熔融，加入组分 iii-1 并将混合物捏合 10 分钟。然后加入组分 ii-1 并在 190℃ 下持续捏合 10 分钟。选择组分 iii-1 和 ii-1 各自的用量以便于得到表 3 中的重复组合物。组分 iii-1 以含有 1 重量份的组分 iii-1、1 重量份的甲基乙基酮和 0.03 重量份的过氧化二叔丁基的溶液形式加入。

通过上述方法测定的所得混合物的降解率**同样见表 3。

表 3:

混合物	0 周后的降解率 ** (wt%)	1 周后的降解率 ** (wt%)	2 周后的降解率 ** (wt%)	3 周后的降解率 ** (wt%)	4 周后的降解率 ** (wt%)
i-1-V, 50 Wt %*	100	95	89	82	78
ii-1, 50 Wt %*					
iii-1, 0 Wt %*					
(用于对比)					
i-1-V, 50 Wt %*	100	98	94	91	87
ii-1, 50 Wt %*					
iii-1, 1.0 Wt %*					
(用于对比)					
i-1, 50 Wt %*	100	95	87	70	52
ii-1, 50 Wt %*					
iii-1, 0 Wt %*					
(用于对比)					
i-1, 50 Wt %*	100	94	72	53	31
ii-1, 50 Wt %*					
iii-1, 1.0 Wt %*					
(用于对比)					

*: 重量百分数基于组分 i-1(或 i-1-V)和 ii-1 的总重量。

**: 降解率如第 14 页第 13-14 行的描述而定义。

试验表明含有高分数的可再生材料的本发明聚酯混合物具有良好的加工性能和改进的降解率。