(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3594612号
(P3594612)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08G 69/44	C08G 69/44 ZBP
C08G 69/40	C08G 69/40
C08G 69/48	C08G 69/48
C08L 77/12	C08L 77/12
C09J 177/12	C09J 177/12

請求項の数 15　(全 20 頁)

(21)出願番号	特願平8-521424
(86)(22)出願日	平成8年1月8日(1996.1.8)
(65)公表番号	特表平11-500762
(43)公表日	平成11年1月19日(1999.1.19)
(86)国際出願番号	PCT/EP1996/000067
(87)国際公開番号	WO1996/021692
(87)国際公開日	平成8年7月18日(1996.7.18)
審査請求日	平成14年10月11日(2002.10.11)
(31)優先権主張番号	19500756.5
(32)優先日	平成7年1月13日(1995.1.13)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン（番地なし）
(74)代理人
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人
弁理士　久野　琢也
(74)代理人
弁護士　ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54)【発明の名称】生物学的に分解可能なポリマー、その製法、並びに生物分解可能な成形体の製造のためのその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

(a1)

(b1) アジピン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物35～95モル％、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物５～65モル％及びスルホネート基含有化合物０～５モル％（ここで個々のモル％表示の合計は100モル％である）から成る混合物及び

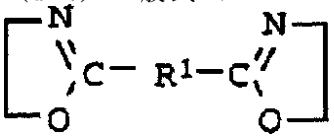
(b2)

(b21) C_2～C_6－アルカンジオール及びC_5～C_{10}－シクロアルカンジオールから成る群から選択されるジヒドロキシ化合物99.5～0.5モル％、

(b22) アミノ－C_2～C_{12}－アルカノール又はアミノ－C_5～C_{10}－シクロアルカノール0.5～99.5モル％及び

(b23) ジアミノ－C_1～C_8－アルカン０～50モル％、

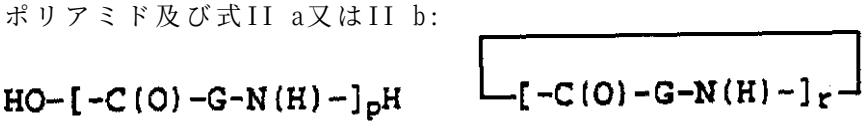
(b24) 一般式I:



I

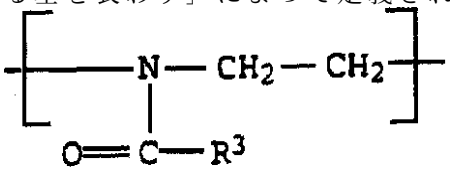
［式中、R^1は単結合、（CH2）ｑ－アルキレン基（ｑ＝２、３又は４）、又はフェニレン基を表わす］の2,2′－ビスオキサゾリン０～50モル％（ここで個々のモル％表示の合計

は100モル％である）から成る混合物
から成る混合物（ここで（b1）対（b2）のモル比を0.4:1～1.5:1の範囲で選択する）の反応によって得られるポリエステルアミド（P1）95～99.9重量％（この際、ポリエステルアミドP1は4000～40000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～350g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中でポリエステルアミド（P1）0.5重量％の濃度で25℃で測定）及び50～220℃の範囲の融点を有するという条件を有し、かつポリエステルアミドP1の製造のために、少なくとも３個のエステル形成可能な基を有する化合物Ｄ　０～５モル％（使用成分（a1）のモル量に対して）を使用するというもう１つの条件を有する）、
（a2）ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％及び
（a3）化合物Ｄ　０～５モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）
から成る混合物の反応によって得られる、5000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中でポリエステルアミド（Q1）0.5重量％の濃度で25℃で測定）及び50～220℃の範囲の融点を有する、生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ1。
【請求項２】
（c1）ポリエステルアミドP1、
（c2）アミノカルボン酸（B1）0.01～50重量％（（c1）に対して）（ここで、アミノカルボン酸B1は、天然のアミノ酸、４～６個のＣ－原子を有するジカルボン酸及び４～10個のＣ－原子を有するジアミンの重縮合によって得られる最高18000g/モルの分子量を有するポリアミド及び式II a又はII b:



IIa　　IIb

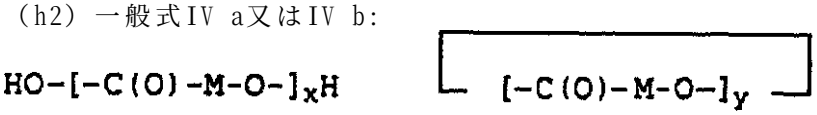
［式中、ｐは１～1500の整数を表わし、かつｒは１～４の整数を表わし、かつＧは、フェニレン、－（CH_2）ｎ－（ここで、ｎは１～12の整数を表わす）、－Ｃ（R^2）Ｈ－及び－Ｃ（R^2）HCH_2－（ここで、R^2はメチル又はエチルを表わす）から成る群から選択されている基を表わす］によって定義される化合物、並びに反復単位III:



III

［式中、R^3は、水素、C_1～C_6－アルキル、C_5～C_8－シクロアルキル、非置換のフェニル又はC_1～C_4－アルキル基で３個まで置換されたフェニル又はテトラヒドロフリルを表わす］を有するポリオキサゾリンから成る群から選択されている）、
（c3）化合物Ｄ　０～５モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）、から成る混合物の反応によって得られる、5000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（Q2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃の範囲の融点を有するポリエステルアミドQ2を、
（d1）ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％（ポリエステルアミドQ2に対して）及び（d2）化合物Ｄ　０～５モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ2の製造からの成分（b1）に対して）と反応させることによって得られる、6000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（T1）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃の範囲の融点を特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーT1。
【請求項３】

請求項１に記載のポリエステルアミドQ1を、
（e1）アミノカルボン酸（B1）0.01～50重量％（ポリエステルアミドQ1に対して）及び
（e2）化合物Ｄ　０～５モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ1の製造からの成分（b1）に対して）と反応させることによって得られる、6000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（T2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃の範囲の融点を有する生物学的に分解可能なポリマーT2。
【請求項４】
（f1）
（g1）
アジピン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物35～95モル％、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物５～65モル％及び
スルホネート基含有化合物０～５モル％、
から成る混合物（この際、個々のモル％表示の合計は100モル％である）、
（g2）混合物（b2）、
（この際、モル比（g1）対（g2）は、0.4:1～1.5:1の範囲で選択する）、
（g3）アミノカルボン酸（B1）0.01～40重量％（成分（g1）に対して）及び
（g4）化合物Ｄ　０～５モル％（成分（g1）に対して）から成る混合物を反応させることによって得られる4000～40000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリエステルアミド（P2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃の範囲の融点を有するポリエステルアミドP2又は
（f2）ポリエステルアミドP1及びアミノカルボン酸（B1）0.01～50重量％（ポリエステルアミドP1に対して）から成る混合物又は
（f3）互いに異なった組成を有するポリエステルアミドP1から成る混合物を、
ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％（使用されたポリエステルアミドの量に対して）
並びに
化合物Ｄ　０～５モル％（使用されたポリエステルアミド（f1）～（f3）の製造のために使用された成分（b1）の各モル量に対して）と反応させることによって得られる、6000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（T3）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃の範囲の融点を有する、生物学的に分解可能なポリマーT3。
【請求項５】
自体公知の方法で、
（h1）ポリエステルアミド（Q1）99.5～0.5重量％を、
（h2）一般式IV a又はIV b:



IVa　　IVb

［式中、ｘは１～1500の整数を表わし、かつｙは１～４の整数を表わし、かつＭは、フェニレン、－（CH_2）$_z$－（ここで、ｚは１～５の整数を表わす）、－Ｃ（R^2）Ｈ－及び－Ｃ（R^2）HCH_2－（ここで、R^2はメチル又はエチルを表わす）から成る群から選択されている基を表わす］のヒドロキシカルボン酸（H1）0.5～99.5重量％と混合させることによって得られる、生物学的に分解可能な熱可塑性成形材料T4。
【請求項６】
自体公知の方法で請求項１に記載の生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ1を製造する方法において、
（a1）ポリエステルアミド（P1）95～99.9重量％、

（a2）ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％及び
（a3）化合物Ｄ　０～５モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）
から成る混合物を反応させることを特徴とする、請求項１に記載の生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ1を製造する方法。
【請求項７】
自体公知の方法で請求項２に記載の生物学的に分解可能なポリマーT1を製造する方法において、ポリエステルアミドQ2を、
（d1）ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％（ポリエステルアミドQ2に対して）及び
（d2）化合物Ｄ　０～５モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ2の製造からの成分（b1）に対して）と反応させることを特徴とする、請求項２に記載の生物学的に分解可能なポリマーT1を製造する方法。
【請求項８】
自体公知の方法で請求項３に記載の生物学的に分解可能なポリマーT2を製造する方法において、ポリエステルアミドQ1を、
（e1）アミノカルボン酸（B1）0.01～50重量％（ポリエステルアミドQ1に対して）及び
（e2）化合物Ｄ　０～５モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ1の製造からの成分（b1）に対して）と反応させることを特徴とする、請求項３に記載の生物学的に分解可能なポリマーT2を製造する方法。
【請求項９】
自体公知の方法で請求項４に記載の生物学的に分解可能なポリマーT3を製造する方法において、
（f1）ポリエステルアミドP2又は
（f2）ポリエステルアミドP1及びアミノカルボン酸（B1）0.01～50重量％（ポリエステルアミドP1に対して）から成る混合物又は
（f3）互いに異なった組成を有するポリエステルアミドP1から成る混合物を、
ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％（使用されたポリエステルアミドの量に対して）及び
化合物Ｄ　０～５モル％（使用されたポリエステルアミド（f1）～（f3）の製造のために使用された成分（b1）の各モル量に対して）と反応させることを特徴とする、請求項４に記載の生物学的に分解可能なポリマーT3を製造する方法。
【請求項１０】
自体公知の方法で請求項５に記載の生物学的に分解可能な熱可塑性成形材料T4を製造する方法において、ポリエステルアミド（Q1）99.5～0.5重量％を、ヒドロキシカルボン酸（H1）0.5～99.5重量％と混合させることを特徴とする、請求項５に記載の生物学的に分解可能な熱可塑性成形材料４を製造する方法。
【請求項１１】
請求項１～４までのいずれか１項に記載の生物学的に分解可能なポリマー又は請求項５に記載の熱可塑性成形材料又は請求項６から10までのいずれか１項に記載の方法により製造された生物学的に分解可能なポリマー又は熱可塑性成形材料から得られる堆肥化可能な成形体。
【請求項１２】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の生物学的に分解可能なポリマー又は請求項５に記載の熱可塑性成形材料又は請求項６から10までのいずれか１項に記載の方法により製造された生物学的に分解可能なポリマー又は熱可塑性成形材料から得られる接着剤。
【請求項１３】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の生物学的に分解可能なポリマー又は請求項５に記載の熱可塑性成形材料又は請求項６から10までのいずれか１項に記載の方法により製造された生物学的に分解可能なポリマー又は熱可塑性成形材料及び澱粉から得られる生物学的に分解可能なブレンド。
【請求項１４】

請求項１から４までのいずれか１項に記載の生物学的に分解可能なポリマー又は請求項５に記載の熱可塑性成形材料又は請求項６から10までのいずれか１項に記載の方法により製造された生物学的に分解可能なポリマー又は熱可塑性成形材料から得られる生物学的に分解可能な発泡体。

【請求項１５】

請求項１から４までのいずれか１項に記載の生物学的に分解可能なポリマー又は請求項５に記載の熱可塑性成形材料又は請求項６から10までのいずれか１項に記載の方法により製造された生物学的に分解可能なポリマー又は熱可塑性成形材料から得られる紙用被覆材料。

【発明の詳細な説明】

本発明は、実際に、

（a1）実際に、

（b1）実際に、

アジピン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物35～95モル％、

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物５～65モル％及び

スルホネート基含有化合物０～５モル％（ここで、個々のモル％表示の合計は100モル％である）から成る混合物及び

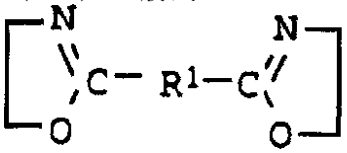
（b2）実際に、

（b21）C_2～C_6－アルカンジオール及びC_5～C_{10}－シクロアルカンジオールから成る群から選択されるジヒドロキシ化合物99.5～0.5モル％、

（b22）アミノ－C_2～C_{12}－アルカノール又はアミノ－C_5～C_{10}－シクロアルカノール0.5～99.5モル％及び

（b23）ジアミノ－C_1～C_8－アルカン０～50モル％、

（b24）一般式I:



I

［式中、R^1は単結合、（CH2）ｑ－アルキレン基（ｑ＝２、３または４）又はフェニレン基を表わす］の2,2′－ビスオキサゾリン０～50モル％（ここで、個々のモル％表示の合計は100モル％である）から成る混合物（ここで（b1）対（b2）のモル比を0.4:1～1.5:1の範囲で選択する）

から成る混合物の反応によって得られるポリエステルアミド（P1）95～99.9重量％（この際、ポリエステルアミドP1は4000～40000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～350g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中でポリエステルアミド（P1）0.5重量％の濃度で25℃で測定）、及び50～220℃の範囲の融点を有するという条件を有し、かつポリエステルアミドP1の製造のために、少なくとも３個のエステル形成可能な基を有する化合物D0～５モル％（使用成分（a1）のモル量に対して）を使用するというもう１つの条件を有する）、

（a2）ジビニルエーテル（C1）0.1～５重量％及び

（a3）化合物D0～５モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）

から成る混合物の反応によって得られる、5000～50000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～350g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中でポリエステルアミド（Q1）0.5重量％の濃度で25℃で測定）及び50～220℃の範囲の融点を有する、生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ1に関する。

更に、本発明は、従属請求項による、生物学的に分解可能な他のポリマー及び熱可塑性ポリマー成形材料、その製造、生物学的に分解可能な成形体並びに接着剤の製造のためのその使用、本発明によるポリマーもしくは成形材料から得られる生物学的に分解可能な成形体、発泡体及び澱粉とのブレンドに関する。

生物学的に分解可能である、即ち、環境の影響下で適当な測定可能で検証可能な時間で分

解するポリマーは、しばらく前から公知である。その際、その分解は通例、加水分解／及び／又は酸化的に行なわれるが、大部分は、微生物、例えば、細菌、酵母、真菌類及び藻類の作用によって行なわれる。Y.Tokiwa及びT.Suzuki（Nature、Bd.270、S.76～78、1977）は、脂肪族ポリエステル、例えばコハク酸及び脂肪族ジオールをベースとするポリエステルの酵素的分解を記載している。

欧州特許（EP－Ａ）第565235号明細書に、［－NH－Ｃ（Ｏ）Ｏ－］－基（”ウレタン－単位”）を有する脂肪族コポリエステルが記載されている。欧州特許（EP－Ａ）第565235号明細書のコポリエステルは、プレ－ポリエステル（実際にコハク酸及び脂肪族ジオールの反応によって得られる）とジイソシアネート、有利にヘキサメチレンジイソシアネートとの反応によって得られる。欧州特許（EP－Ａ）第565235号明細書によれば、ジイソシアネートとの反応が必要であり、それというのも、重縮合だけによっては、満足する機械的特性を示さないような分子量を有するポリマーだけが得られるからである。コポリエステルの製造のために、コハク酸又はそのエステル誘導体の使用は決定的に不利であり、それというのも、コハク酸もしくはその誘導体は高価であり、かつ市場で充分な量で入手できないからである。更に、単一の酸成分としてのコハク酸の使用の際には、それから製造されるポリエステルは極めて徐々にしか分解されない。

欧州特許（EP－Ａ）第534295号明細書によれば、連鎖延長は、ジビニルエーテルとの反応によっても達成することができる。

世界知的所有権機構（WO）第92/13019号明細書から、主に芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールをベースとするコポリエステルが公知であり、この際、少なくともポリエステルジオールの基の85モル％は、テレフタル酸残基から成る。例えば、５－スルホイソフタル酸の金属塩2.5モル％までの組み込み、又はジエチレングリコールのような短鎖のエーテルジオール－断片の組み込みのような変性によって、コポリエステルの親水性は高められ、かつ結晶度は減少される。それによって、世界知的所有権機構（WO）第92/13019号明細書によれば、コポリエステルの生物学的分解が可能にされるという。しかしながら微生物による生物学的分解は実証されずに、加水分解に対する特性のみが煮沸水中で、又は殆どの場合でも60℃の水で実施されたことは、このコポリエステルの欠点である。

Y.Tokiwa及びT.Suzuki（Nature、Bd.270、1977又はJ.of Appl.Polymer Science、Bd.26、S.441～448、1981）による報告によれば、主に芳香族ジカルボン酸－単位及び脂肪族ジオールから構成されているポリエステル、例えばPET（ポリエチレンテレフタレート）及びPBT（ポリブチレンテレフタレート）は、酵素的には分解されないことから出発する。芳香族ジカルボン酸単位及び脂肪族ジオールから構成された架橋を含有するコポリエステルにもこれは当てはまる。

更に、Y.Tokiwa、T.Suzuki及びT.Ando（J.of Appl.Polym.Sci.Vol.24、S.1701～1711（1979）、John Wiley & Sons）によって、ポリエステルアミド、並びにポリカプロラクトン及び種々の脂肪族ポリアミド、例えばポリアミド－６、ポリアミド－66、ポリアミド－11、ポリアミド12及びポリアミド69から成るブレンドが溶融縮合によって製造され、かつリパーゼによるその生物学的分解性が調べられた。そのようなポリエステルアミドの生物学的分解性は、アミド断片の主な統計的分布又は例えばブロック構造が存在するかどうかに強く依存することが判明した。むしろアミド断片は一般にリパーゼによる生物学的分解性の遅滞に作用する。

勿論、Plant.Cell Physiol.、Vol.7、S.93（1966）、J.Biochem.、Vol.59、S.537（1966）並びにAgric.Biol.Chem.、Vol.39、S.1219（1975）から、通常の脂肪族及び芳香族ポリアミドは生物学的には分解不可能であるが、場合によってはそのオリゴマーは分解されることが公知であるので、より長いアミドブロックは存在しないことは決定的である。

Witt et al.（Handout zu einem Poster auf dem Internationai Worshop des Royal Institute of Technology、Stockholm、Schweden、21.～23.04.94）は、1,3－プロパンジオール、テレフタル酸エステル及びアジピン酸又はセバシン酸をベースとする生物学的に分解可能なコポリエステルを記載している。それから製造された成形体、特にシートは不十分な機械特性を有することが、このコポリエステルの欠点である。

従って、本発明の課題は、これらの欠点を示さない、生物学的に、即ち、微生物により分解可能なポリマーを調製することであった。特に本発明によるポリマーは、公知の安いモノマー構成要素から製造可能であり、かつ水に不溶性であるべきである。更に、特異的変性、例えば連鎖延長、親水性基及び分枝鎖作用を有する基の組み込みによって、所望の本発明による適用のための規格に適合した生成物を得ることが可能であるべきである。この際、適用範囲の数を限定しないために、微生物による生物学的分解が機械的特性の損失にならないようにすべきである。

相応して、冒頭に定義したポリマー及び熱可塑性成形材料が見いだされた。

更に、その製法、生物学的に分解可能な成形材料及び接着剤を製造するためのその使用、並びに本発明によるポリマー及び成形材料から得られる生物学的に分解可能な成形体、発泡体、澱粉とのブレンド及び接着剤が発見された。

本発明による生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ1は、5000～50000、有利に6000～50000、特に有利に8000～35000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリエステルアミド（Q1）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～220℃、有利に60～220℃の範囲の融点を特徴とする。

本発明によりポリエステルアミドQ1は、実際に

（a1）ポリエステルアミド（P1）95～99.9、有利に96～99.8、特に有利に97～99.65重量％、

（a2）ジビニルエーテル（C1）0.1～５、有利に0.2～４、特に有利に0.35～３重量％及び

（a3）化合物D0～５、有利に０～４モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）

から成る混合物を反応させることによって得られる。

有利なポリエステルアミドP1は、4000～40000、有利に5000～35000、特に有利に6000～30000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～350、有利に50～300g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリエステルアミド（P1）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～220℃、有利に60～220℃の範囲の融点を特徴とする。

ポリエステルアミドP1は、通例、実際に、

（b1）実際に、

アジピン酸又はそのエステル形成性誘導体、特にジ－C_1～C_6－アルキルエステル、例えばジメチル－、ジエチル－、ジプロピル－、ジブチル－、ジペンチル－及びジヘキシルアジペート、又はその混合物、有利にアジピン酸及びジメチルアジペート、又はその混合物、35～95、有利に45～80モル％、

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、特にジ－C_1～C_6－アルキルエステル、例えばジメチル－、ジエチル－、ジプロピル－、ジブチル－、ジペンチル－又はジヘキシルテレフタレート、又はその混合物、有利にテレフタル酸及びジメチルテレフタレート、又はその混合物５～65、有利に20～55モル％及び

スルホネート基含有化合物０～５、有利に０～３、特に有利に0.1～２モル％（ここで、個々のモル％表示の合計は100モル％である）から成る混合物、及び

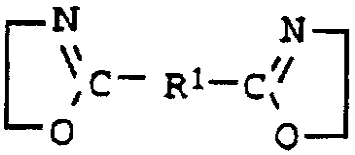
（b2）実際に、

（b21）C_2～C_6－アルカンジオール及びC_5～C_{10}－シクロアルカンジオールから成る群から選択されるジヒドロキシ化合物99.5～0.5、有利に99.5～50、特に有利に98.0～70モル％、

（b22）アミノ－C_2～C_{12}－アルカノール又はアミノ－C_5～C_{10}－シクロアルカノール0.5～99.5、有利に0.5～50、特に有利に１～30モル％及び

（b23）ジアミノ－C_1～C_8－アルカン０～50、有利に０～35、特に有利に0.5～30モル％、

（b24）一般式I:



I

［式中、R^1は、単結合、エチレン－、ｎ－プロピレン－又はｎ－ブチレン－基、又はフェニレン基を表わし、特に有利にR^1はｎ－ブチレンを表わす］の2,2′－ビスオキサゾリン０～50、有利に０～30、特に有利に0.5～20モル％から成る混合物（ここで、個々のモル％表示の合計は100モル％である）から成る（ここで、（b1）対（b2）のモル比は0.4:1～1.5:1、有利に0.6:1～1.1:1の範囲で選択される）混合物を反応させることによって得られる。

スルホネート基含有化合物としては、通例、スルホネート基含有ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩、有利に５－スルホイソフタル酸又はその混合物のアルカリ金属塩、特に有利にナトリウム塩を使用する。

ジヒドロキシ化合物（b21）としては、本発明により、C_2～C_6－アルカンジオール、C_5～C_{10}－シクロアルカンジオールから成る群から選択される化合物を使用し、この際、その中で、1,2－シクロヘキサンジメタノール及び1,4－シクロヘキサンジメタノールも挙げることができ、例えばエチレングリコール、1,2－、1,3－プロパンジオール、1,2－、1,4－ブタンジオール、1,5－ペンタンジオール又は1,6－ヘキサンジオール、特にエチレングリコール、1,3－プロパンジオール及び1,4－ブタンジオール、シクロペンタンジオール、1,4－シクロヘキサンジオール並びにそれからの混合物を使用する。

アミノ－C_2～C_{12}－アルカノール又はアミノ－C_5～C_{10}－シクロアルカノール（成分（b22））として（この際、この中に、４－アミノシクロヘキサンメタノールも含まれる）は、有利にアミノ－C_2～C_6－アルカノール、例えば２－アミノエタノール、３－アミノプロパノール、４－アミノブタノール、５－アミノペンタノール、６－アミノヘキサノール並びにアミノ－C_5～C_6－シクロアルカノール、例えばアミノシクロペンタノール及びアミノシクロヘキサノール又はその混合物を使用する。

ジアミノ－C_1～C_8－アルカンとして、ジアミノ－C_4～C_6－アルカン、例えば1,4－ジアミノブタン、1,5－ジアミノペンタン及び1,6－ジアミノヘキサン（ヘキサメチレンジアミン、"HMD"）を使用するのが有利である。

一般式Ｉの化合物（成分b24）は、通例、Angew.Chem.jnt.Edit.、Voll.11（1972）S.287～288からの方法によって得られる。

本発明により、少なくとも３個のエステル形成可能な基を有する少なくとも１種の化合物D0～５、有利に、0.01～４モル％（成分（a1）に対して）を使用する。

化合物Ｄは、エステル結合を生成させることができる３～10個の官能基を有利に含有する。特に有利な化合物Ｄは、分子中にそのような種類の３～６個の官能基、特に３～６個のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する。例えば、次のものが挙げられる：

酒石酸、クエン酸、リンゴ酸；

トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン；

ペンタエリスリット；

ポリエーテルトリオール；

グリセリン；

トリメシン酸；

トリメリト酸、無水トリメリト酸；

ピロメリト酸、無水ピロメリト酸；及び

ヒドロキシイソフタル酸。

200℃以下の沸点を有する化合物Ｄの使用の場合には、ポリエステルP1の製造の際に、反応の前に、重縮合混合物から１部分が留去し得る。従って、この煩雑を回避し、かつ重縮合物内のその分布のできるだけ大きい均一性を達成するために、この化合物を早期の方法段階で、例えばエステル交換段階もしくはエステル化段階で添加することが有利である。

200℃以上で沸騰する化合物Ｄの場合には、これをもっと遅い反応段階で使用することも

できる。
化合物Ｄの添加により、例えば溶融粘度を所望のように変化させ、衝撃強度を高め、かつ本発明によるポリマーもしくは成形材料の結晶度を低下させることができる。
生物学的に分解可能なポリエステルアミドP1の製造は原則的には公知である（Sorensen 及び Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 ～ 127; Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 15 bis 23（ポリエステルアミドの製造）; WO 92/13019; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687（ポリエステルの製造）; Encyl. of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 ～ 75, 特に S. 59 及び 60; GB-PS 818,157; GB-PS 1,010,916; GB-PS 1,115,512）。

従って、それについての詳説は必要ない。
即ち、例えば成分（b1）のジメチルエステルと成分（b2）との反応は、160～230℃の範囲の温度で、溶融物中で、大気圧で、有利に不活性ガス雰囲気下で実施することができる。
有利な１実施態様においては、先ず、所望のアミノヒドロキシ化合物（b22）を、成分（b1）、有利にテレフタル酸、テレフタル酸のジメチルエステル、アジピン酸、アジピン酸のジ－C_2～C_6－アルキルエステル、無水コハク酸、無水フタル酸と、2:1のモル比で反応させる。
もう１つの有利な実施態様では、所望のジアミノ化合物（b23）を、成分（b1）、有利にテレフタル酸、テレフタル酸のジメチルエステル、アジピン酸、アジピン酸のジ－C_2～C_6－アルキルエステル、無水コハク酸、無水フタル酸と、少なくとも0.5:1、有利に0.5:1のモル比で反応させる。
もう１つの有利な実施態様では、所望の2,2′－ビスオキサゾリン（b24）を、成分（b1）、有利にテレフタル酸、テレフタル酸のジメチルエステル、アジピン酸、アジピン酸のジ－C_2～C_6－アルキルエステル、無水コハク酸、無水フタル酸と、少なくとも0.5:1、有利に0.5:1のモル比で反応させる。
少なくとも１種のアミノヒドロキシ化合物（b22）及び少なくとも１種のジアミノ化合物（b23）及び少なくとも１種の2,2′－ビスオキサゾリン（b24）の混合物の存在では、これらを有利に、前記の有利な実施態様に挙げたモル量により、成分（b1）と反応させる。
生物学的に分解可能なポリエステルP1の製造の場合には、有利に、成分b1に対して、例えば2.5倍まで、有利に1.67倍までのモル過剰量の成分（b2）を使用することができる。
生物学的に分解可能なポリエステルアミドP1の製造は、通例、好適な自体公知の触媒（Encyl.of Oolym.Science and Eng.、Bd.12、2nd Ed.、John Wiley&Sons、1988、S.1～75、特にS.59、60;GB－PS818157;GB－PS1010916;GB－PS1115512）、例えば次の元素、例えばTi、Ge、Zn、Fe、Mn、Co、Zr、Ｖ、Ir、La、Ce、Li及びCaを基礎とする金属化合物、有利にこれらの金属を基礎とする金属有機化合物、例えば、特に有利に、リチウム、亜鉛、錫及びチタンを基礎とする有機酸の塩、アルコキシド、アセチルアセトネート及び類似物の添加下で行なわれる。
成分（b1）としてのジカルボン酸又はその無水物の使用の際に、成分（b2）とのそのエステル化は、エステル交換の前、それと同時に、又はその後に行なうことができる。有利な１実施態様においては、西ドイツ国特許（DE－Ａ）第2326026号明細書に記載された方法を、変性ポリアルキレンテレフタレートの製造に使用する。
成分（b1）及び（b2）の反応後に、通例、減圧下で、又は例えば窒素から成る不活性ガス流中で、更に180～260℃の範囲の温度に加熱して、重縮合を所望の分子量になるまで実施する。

不所望の分解－及び／又は副反応を回避するために、この方法段階で、所望により、安定剤を添加することもできる。そのような安定剤は、例えば欧州特許（EP－A）第13461号明細書、米国特許（US）第4328049号明細書又はB.Fortunato et al.、Polymer Vol.35、Nr.18、S.4006～4010、1994、Butterworth－Heinemann Ltd.に記載された燐－化合物である。これらは、一部分、前記の触媒の失活剤としても作用し得る。例えば次のものが挙げられる：有機亜燐酸塩、亜ホスホン酸及び亜燐酸。安定剤としてのみ作用する化合物として、例えば、次のものが挙げられる：トリアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート及びトコフェロール（ビタミンE;例えばUvinul（登録商標）2003AO（BASF）として得られる）。

生物学的に分解可能なコポリマーを、例えば衣料品用の包装範囲において使用する場合には、通例、使用触媒量をできるだけ僅少に選択し、並びに毒性の化合物を使用しないことが望ましい。チタン－及び亜鉛化合物は、他の重金属、例えば鉛、錫、アンチモン、カドミウム、クロム等に比べて、通例、非毒性である（"Sax Toxic Substance Data Book"、Shizuo Fujiyama、Maruzen、K.K.、360S.（欧州特許（EP－A）第565235号明細書に引用）、Roempp Chemie Lexikon Bd.6、Thieme Verlag、Stuttgart、New York、9.版、1992、S.4626～4633及び5136～5143も参照）。例えば次のものが挙げられる：ジブトキシジアセトアセトキシチタン、テトラブチルオルトチタネート及び酢酸亜鉛（II）。

触媒対生物学的に分解可能なポリエステルP1の重量比は、通例、0.01:100～3:100、有利に0.05:100～2:100の範囲にあり、ここで高活性のチタン化合物では、より少ない量、例えば0.0001:1を使用することもできる。

触媒は反応の開始と同時に、過剰のジオールの分離直前に、又は所望の場合には、少量ずつ数回に分けて、生物学的に分解可能なポリエステルアミドP1の製造の間に使用することもできる。所望の場合には異なった触媒又はその混合物を使用することもできる。

ジビニルエーテルC1として、今までの観察により、常用の商業的に得られる全てのジビニルエーテルを使用することができる。1,4－ブタンジオール－ジビニルエーテル、1,6－ヘキサンジオール－ジビニルエーテル、1,4－シクロヘキサンジメタノール－ジビニルエーテルから成る群から選択されるジビニルエーテルを使用するのが有利である。

ポリエステルアミドP1とジビニルエーテルC1との通例の陽イオン的に触媒作用される反応は、有利に溶融物中で行なわれ、この際、網状化又はゲル化し得る副反応ができるだけ起きないように注意すべきである。特別な実施形では、この反応は通例、90～230、有利に100～200℃の範囲の温度で実施され、この際、ジビニルエーテルの添加は有利に数回に分けて、又は連続的に行なわれる。

所望の場合には、ポリエステルアミドP1とジビニルエーテルC1との反応を、慣用の不活性溶剤、例えばトルオール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン（"THF"）又は酢酸エチルエステル又はそれらの混合物の存在で実施することもでき、この際、反応温度を通例、80～200、有利に90～150℃の範囲に選択する。

ジビニルエーテルC1との反応は、不連続的に又は連続的に、例えば撹拌釜、反応押出機中で又は混合ヘッドを介して実施することができる。

ポリエステルアミドP1とジビニルエーテルC1との反応の際に、公知技術水準から公知である慣用の触媒を使用することもできる（例えば、EP－A第534295号明細書に記載されている）。例えば、次のものが挙げられる：有機カルボン酸、例えば蓚酸、酒石酸及びクエン酸、この際、再び特に、使用化合物ができるだけ非毒性であることに注意すべきである。

P1とジビニルエーテルC1との反応のための理論的最適値は、1:1のビニルエーテル－官能基対P1－末端基（主にヒドロキシ－末端基を有するポリエステルアミドP1が有利である）のモル比ではあるが、この反応は1:3～1.5:1のモル比でも、技術的に問題なく実施することができる。＞1:1のモル比では、所望の場合には、反応の間に、又は反応後でも、成分（b2）から選択された連鎖延長剤、有利にC_2～C_6－ジオールの添加を行なうことができる。

本発明による生物学的に分解可能なポリマーT1は、6000～50000、有利に8000～40000、特に有利に8000～35000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲

の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマーT10.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃、有利に60～255℃の範囲の融点を特徴とする。

生物学的に分解可能なポリマーT1は、本発明により、ポリエステルアミドQ2を、

（d1）ジビニルエーテル（C1）0.1～５、有利に0.2～４、特に有利に0.3～2.5重量％（ポリエステルアミドQ2に対して）及び

（d2）化合物D0～５、有利に０～４モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ2の製造からの成分（b1）に対して）と反応させることによって得られる。

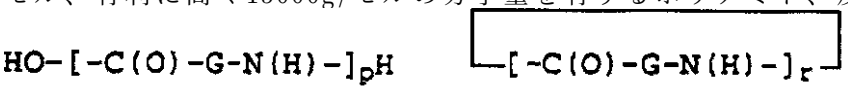
通常この方法で連鎖延長が達成され、この際、得られるポリマー鎖は有利にブロック構造を有する。

有利な生物学的に分解可能なポリエステルアミドQ2は、5000～50000、有利に6000～40000、特に有利に8000～35000g/mlの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリエステルアミド（Q2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～235℃、有利に60～235℃の範囲の融点を特徴とする。

ポリエステルアミドQ2は、一般に、実際に、

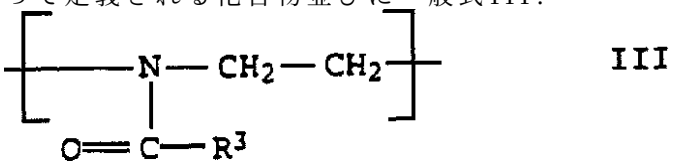
（c1）ポリエステルアミドP1、

（c2）アミノカルボン酸（B1）0.01～50、有利に0.1～40重量％（（c1）に対して）（ここで、アミノカルボン酸（B1）は、天然のアミノ酸、４～６個のＣ－原子を有するジカルボン酸及び４～10個のＣ－原子を有するジアミンの重縮合によって得られる高々18000g/モル、有利に高々15000g/モルの分子量を有するポリアミド、及び式II a又はII b:



IIa　　IIb

［式中、ｐは１～1500、有利に１～1000の整数を表わし、かつｒは１、２、３又は４、有利に１及び２の整数を表わし、かつＧは、フェニレン、－（CH_2）ｎ－（ここで、ｎは１～12、有利に１、５又は12の整数を表わす）、－Ｃ（Ｒ）^{2}Ｈ－及び－Ｃ（R^2）HCH_2－（ここで、R^2はメチル又はエチルを表わす）から成る群から選択されている基を表わす］によって定義される化合物並びに一般式III:



III

［式中、R^3は、水素、C_1～C_6－アルキル、C_5～C_8－シクロアルキル、非置換のフェニル又はC_1～C_4－アルキル基で３個まで置換されたフェニル又はテトラヒドロフリルを表わす］のポリオキサゾリンから成る群から選択されている）、

（c3）化合物D0～５、有利に０～４モル％（P1の製造からの成分（b1）に対して）

から成る混合物を反応させることによって得られる。

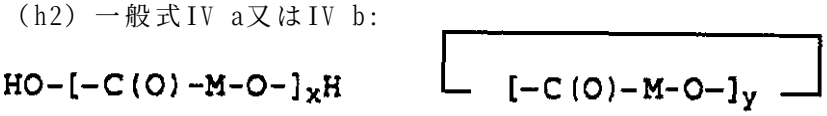
天然アミノ酸のうち、次のものを使用するのが有利である：グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、トリプトファン、フェニルアラニン並びにそれらから得られるオリゴマー及びポリマー、例えばポリアスパラギン酸イミド及びポリグルタミン酸イミド、特に有利にグリシン。

ポリアミドとしては、４～６個のＣ－原子を有するジカルボン酸及び４～10個のＣ－原子を有するジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン及びデカメチレンジアミンの重縮合によって得られるものを使用する。

有利なポリアミドは、ポリアミド－46、ポリアミド－66及びポリアミド－610である。一般にこれらのポリアミドの製造は常法で行なわれる。これらのポリアミドが通常の添加剤及び助剤を含有することができ、並びにこれらのポリアミドは相応する調整剤を用いて製

造され得ることは自明のことである。
通例ポリオキサゾリンIIIの製造は、西ドイツ国特許（DE－Ａ）第1206585号明細書に記載された方法で行なわれる。
式II a又はII bによって定義される化合物として、特に有利に次のものが挙げられる:6－アミノヘキサン酸、カプロラクタム、ラウリンラクタム、並びに18000g/モルよりも多くない分子量を有するそのオリゴマー及びポリマー。
所望の場合には化合物Ｄの存在でのポリエステルアミドP1とアミノカルボン酸B1との反応は、有利に溶融物中で、120～260℃の範囲の温度で、不活性ガス雰囲気下で、また所望の場合には減圧下で行なわれる。不連続的にも、連続的にも、例えば撹拌釜又は（反応）押出機中で作業することができる。
この反応は、所望の場合には、自体公知のエステル交換触媒（ポリエステルアミドP1の製造の際に前記したものを参照）の添加により促進することができる。
高分子量、例えばｐが10よりも大きい成分B1を使用する場合には、撹拌釜又は押出機中でのポリエステルアミドP1との反応により、所望のブロック構造が、反応条件、例えば温度、滞留時間、前記のようなエステル交換触媒の添加の選択により得られる。即ち、J.of Appl.Polym.Sci.、Vol.32、S.6191～6207、John Wiley & Sons、1986並びにMakromol.Chemie、Vol.136 S.311～313、1970から、エステル交換反応によるブレンドからの溶融物中での反応の際に、先ずブロックコポリマー、次いでランダムコポリマーを得ることができることが公知である。
通例ポリマーT1の製造は、ポリエステルアミドQ1の製造と同様に行なわれる。
本発明による生物学的分解可能なポリマーT2は、6000～50000、有利に8000～40000、特に有利に8000～35000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（T2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定）及び50～255℃、有利に60～255℃の範囲の融点を特徴とする。
生物学的に分解可能なポリマーT2は、本発明により、ポリエステルアミドQ1を、
（e1）アミノカルボン酸（B1）0.01～50、有利に0.1～40重量％（ポリエステルアミドQ1に対して）及び
（e2）化合物D0～５、有利に０～４モル％（ポリエステルアミドP1を介するポリエステルアミドQ1の製造からの成分（b1）に対して）と、
反応させることによって得られ、この際、有利に、ポリエステルアミドP1とアミノカルボン酸B1の反応と同様にポリエステルアミドQ2に対して処理する。
本発明による生物学的に分解可能なポリマーT3は、6000～50000、有利に8000～40000、特に有利に8000～35000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー（T3）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定した）及び50～255℃、有利に60～255℃の範囲の融点を特徴とする。
生物学的に分解可能なポリマーT3は、本発明により、（f1）ポリエステルアミドP2、又は（f2）実際にポリエステルアミドP1及びアミノカルボン酸（B1）0.01～50、有利に0.1～40重量％（ポリエステルアミドP1に対して）から成る混合物、又は（f3）実際に互いに異なった組成を有するポリエステルアミドP1から成る混合物を、
ジビニルエーテル（C1）0.1～５、有利に0.2～４、特に有利に0.3～2.5重量％（使用されたポリエステルアミドの量に対して）及び
化合物D0～５、有利に０～４モル％（使用されたポリエステルアミド（f1）～（f3）の製造のために使用された成分（b1）の各モル量に対して）と反応させることによって得られ、この際、この反応はポリエステルアミドP1及びジビニルエーテルC1からのポリエステルアミドQ1の製造と同様に行なうのが有利である。
有利な生物学的に分解可能なポリエステルアミドP2は、4000～40000、有利に5000～35000、特に有利に8000～35000g/モルの範囲の分子量（Mn）、30～450、有利に50～400g/mlの範囲の粘度数（ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリエステ

ルアミド（P2）0.5重量％の濃度で、25℃の温度で測定した）及び50～255℃、有利に60～255℃の範囲の融点を特徴とする。
生物学的に分解可能なポリエステルアミドP2は、一般に、実際に、
（g1）実際に、
アジピン酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物35～95、有利に45～80、特に有利に45～70モル％、
テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体又はその混合物５～65、有利に20～55、特に有利に30～55モル％及び
スルホネート基含有化合物０～５、有利に０～３、特に有利に0.1～２モル％
から成る混合物（この際、個々のモル％表示の合計は100モル％である）、
（g2）（b2）混合物、
（この際、モル比（g1）対（g2）は、0.4:1～1.5:1、有利に0.6:1～1.1:1の範囲で選択する）、
（g3）アミノカルボン酸（B1）0.01～40、有利に0.1～30重量％（成分（g1）に対して）及び
（g4）化合物D0～５、有利に０～４、特に有利に0.01～3.5モル％（成分（g1）に対して）から成る混合物を反応させることによって得られる。
ポリエステルアミドP2の製造のためにアミノカルボン酸B1の低分子及び環状誘導体が特に有利である。
生物学的に分解可能なポリエステルアミドP2の製造は、有利にポリエステルアミドP1と同様に行なわれ、この際、アミノカルボン酸B1の供給は、反応の始めでも、エステル化段階もしくはエステル交換段階の後でも行なうことができる。
有利な１実施態様では、その反復単位がランダムに分子中に分配されているポリエステルアミドP2を使用する。
しかしながら、そのポリマー鎖がブロック構造を有するポリエステルアミドP2を使用することもできる。そのようなポリエステルアミドP2は、一般に、アミノカルボン酸B1の、特に分子量の相応する選択によって得られる。即ち、従来の観察によれば、一般に、特に10よりも大きいｐを有する高分子のアミノカルボン酸B1の使用の際に、例えば前記の失活剤の存在でも、不完全なエステル交換のみが行われる（J.of Appl.Polym.Sc.Vol.32、S.6191～6207、John Wiley & Sons、1986、及びMakrom.Chemie、Vol.136、S.311～313、1970参照）。所望の場合により反応を、ポリエステルアミドQ2及びジビニルエーテルC1からのポリマーT1の製造の際に挙げられた溶剤で溶解して実施することができる。
生物学的に分解可能な熱可塑性成形材料T4は、本発明により、自体公知の方法で、有利に常用の添加剤、例えば安定剤、加工助剤、充填剤等の添加下で（J.of Appl.Polym.Sc.Vol.32、S.6191～6207、John Wiley & Sons、1986;WO92/0441;EP515203;Kunststoff－Handbuch、Bd.3/1 Carl Hanser Verlag Muenchen、1992、S.24～28参照）、
（h1）ポリエステルアミド（Q1）99.5～0.5重量％を
（h2）一般式IV a又はIV b:



IVa　　IVb

［式中、ｘは１～1500、有利に１～1000の整数を表わし、かつｙは１、２、３又は４、有利に１及び２の整数を表わし、かつMは、フェニレン、－（CH_2）ｚ－（ここで、ｚは１、２、３、４又は５、有利に１及び５を表わす）、－Ｃ（R^2）Ｈ－及び－Ｃ（R^2）HCH_2－（ここで、R^2はメチル又はエチルを表わす）から成る群から選択されている基を表わす］のヒドロキシルカルボン酸（H1）0.5～99.5重量％と混合させることによって得られる。
有利な１実施態様においては、ヒドロキシカルボン酸H1として次のものを使用する：グリコール酸、Ｄ－、Ｌ－、D,L－乳酸、６－ヒドロキシヘキサン酸、その環状誘導体、例え

ばグリコリド（1,4－ジオキサン－2,5－ジオン）、Ｄ－、Ｌ－ジラクチド（3,6－ジメチル－1,4－ジオキサン－2,5－ジオン）、ｐ－ヒドロキシ安息香酸並びにそのオリゴマー及びポリマー、例えば３－ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシバレリアン酸、ポリラクチド（例えば、EcoPLA（登録商標）（Fa Cargill）として得られる）、並びに３－ポリヒドロキシ酪酸及びポリヒドロキシバレリアン酸から成る混合物（後者はZenecaの商品名Biopol（登録商標）として得られる）。

有利な１実施態様においては、高分子のヒドロキシカルボン酸H1、例えば10000～150000、有利に10000～100000g/モルの範囲の分子量（Mn）を有するポリカプロラクトン又はポリラクチド又はポリグリコリドを使用する。

世界知的所有権機構（WO）第92/0441号明細書及び欧州特許（EP－Ａ）第515203号明細書から、高分子ポリラクチドが軟化剤の添加なしでは殆どの適用には脆弱でありすぎることが公知である。有利な１実施態様では、ポリエステル0.5～20、有利に0.5～10重量％及びポリラクチド99.5～80、有利に99.5～90重量％からのブレンドを製造することができ、これは、純粋なポリラクチドに比べて、機械的特性の明らかな改善、例えば衝撃強度の増加を示す。

もう１つの有利な実施態様は、ポリエステルアミド（Q1）99.5～40、有利に99.5～60重量％、及び高分子のヒドロキシカルボン酸（B1）、特に有利にポリラクチド、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン及びポリヒドロキシ酪酸0.5～60、有利に0.5～40重量％の混合によって得られるブレンドに関する。そのようなブレンドは完全に生物学的に分解され、かつ今までの観察によれば極めて良好な機械的特性を有する。

今までの観察によれば、本発明による熱可塑性成形材料T4は、有利に、例えば押出機中での混合の実施の際に、短時間の混合時間を厳守することによって得られる。混合パラメーター、特に混合時間の選択及び失活剤の使用によって、主にブレンド構造を有する成形材料も得られ、即ち、少なくとも部分的にエステル交換反応も起こり得るように、混合過程を調整することができる。

もう１つの有利な実施態様において、アジピン酸又はそのエステル形成誘導体又はその混合物０～50、有利に０～30モル％を、少なくとも１種の他の脂肪族C_4～C_{10}－又は環状脂肪族C_5～C_{10}－ジカルボン酸又は２量体脂肪酸、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸又はセバシン酸又はエステル誘導体、例えばそれらのジ－C_1～C_6－アルキルエステル又はそれらの無水物、例えば無水コハク酸、又はその混合物、有利に、コハク酸、無水コハク酸、セバシン酸、２量体の脂肪酸及びそのジ－C_1～C_6－アルキルエステル、例えばジメチル－、ジエチル－、ジ－ｎ－プロピル－、ジイソブチル－、ジ－ｎ－ペンチル－、ジネオペンチル－、ジ－ｎ－ヘキシル－エステル、特にジメチルコハク酸で代えることができる。

特に有利な１実施態様は、成分（b1）として、欧州特許（EP－Ａ）第7445号明細書に記載された、コハク酸、アジピン酸及びグルタル酸並びにそれらのC_1～C_6－アルキルエステル、特にジメチルエステル及びジイソブチルエステルから成る混合物の使用に関する。

もう１つの有利な実施態様では、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、又はその混合物０～50、有利に０～40モル％を、少なくとも１種の他の芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、フタル酸又は2,6－ナフタリンジカルボン酸、有利にイソフタル酸又はエステル誘導体、例えばジ－C_1～C_6－アルキルエステル、特にジメチルエステル、又はその混合物で代えることができる。

一般に、ポリマーを単離することによって、又は特に、ポリエステルアミドP1、P2、Q2及びQ1を更に反応させたい場合には、ポリマーを単離せずに、即座に更に加工する方法によって、本発明による異なるポリマーを通常のように後処理することができる。

本発明によるポリマーを、ローラー掛け、ハケ塗り、噴霧又は注入によって被覆下地上に塗布することができる。有利な被覆下地は、堆肥化可能であるか又は腐るもの、例えば紙、セルロース又は澱粉から成る成形体である。

更に本発明によるポリマーは、堆肥化可能である成形体の製造のために使用することができる。成形体として、例えば次のものが挙げられる：廃棄物、例えば食器、食事用具、屑

袋、時期尚早の収穫のための農業用シート、包装シート及び植物の育成用容器。
更に、本発明によるポリマーを自体公知の方法で、糸に紡ぐことができる。所望の場合には、常法で、糸を延伸させ、延伸させて撚り、延伸させて巻き、延伸させて塊にし、延伸させて延ばし、かつ延伸させて織物にすることができる。いわゆる艶糸への延伸は、同じ１作業工程で（fully drawn yarn又はfully origented yarn）、又は別々の作業工程で行なうことができる。延伸塊化、延伸平滑化、及び延伸織物化は、一般に、紡糸と区別された作業工程で実施される。糸は自体公知の方法で繊維に加工することができる。次いで繊維から織る、編む又は撚ることによって平面体が得られる。
前記の成形体、被覆剤及び糸等は、所望の場合には充填剤を含有することもでき、これを重合過程中でいずれかの段階で、又は後から、例えば本発明によるポリマーの溶融物中に加入させることができる。
本発明によるポリマーに対して、充填剤０～80重量％を添加することができる。好適な充填剤は、例えばカーボンブラック、澱粉、リグニン末、セルロース繊維、天然繊維、例えばサイザル、麻、酸化鉄、粘土鉱物、鉱石、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム及び二酸化チタンである。充填剤は、部分的に安定剤、例えばトコフェロール（ビタミンＥ）、有機燐化合物、モノー、ジー及びポリフェノール、ヒドロキノン、ジアリールアミン、チオエーテル、UVー安定剤、核化剤、例えばタルク、並びに炭化水素、脂肪アルコール、高級カルボン酸、高級カルボン酸の金属塩、例えばステアリン酸カルシウム及びー亜鉛を基礎とする滑剤及び離型剤及びモンタン蝋を含有することができる。そのような安定剤等は、Kunststoffー Handbuch、Bd.3/1、Carl Hanser Verlag、Muenchen、1992、S.24～28に詳しく記載されている。
更に、本発明によるポリマーは、有機又は無機染料の添加により任意に着色することができる。染料は極めて広い意味で充填剤として見なすことができる。
本発明によるポリマーの特別な適用範囲は、おむつの外層としての堆肥化可能なシート又は堆肥化可能な被覆としての使用に関する。おむつの外層は、おむつの内部で毛羽状物及び超吸収体、特に、例えば架橋されたポリアクリル酸又は架橋されたポリアクリルアミドをベースとする生物分解可能な超吸収体によって吸収される液体の通過を有効に阻止する。おむつの内層として、セルロース物質から成る繊維フリース状物を使用することができる。記載されたおむつの外層は、生物学的に分解可能であり、従って堆肥化可能である。それは堆肥化の際に分解し、従っておむつ全体が腐るが、例えばポリエチレンから成る外層で覆われたおむつは、前もっての粉砕又はポリエチレンシートの経費のかかる分離なしには堆肥化することはできない。
本発明によるポリマー及び成形材料のもう１つの有利な使用は、自体公知の方法での接着剤の製造に関する（例えば、Encycl.of Polym.Sc.and Eng.Vol.1、"Adhesive Composition"S.547～577参照）。欧州特許（EPー Ａ）第21042号明細書の説明と同様に、本発明によるポリマー及び成形材料を、好適な接着性化熱可塑性樹脂、有利に天然樹脂と共に、そこに記載された方法で加工することができる。西ドイツ国特許（DEー Ａ）第4234305号明細書の説明と同様に、本発明によるポリマー及び成形材料を、更に、溶剤を含有しない接着剤系、例えばホットーメルトーシート（Hotーmeltー Folien）に加工することができる。
もう１つの有利な使用範囲は、西ドイツ国特許（DEー Ａ）第4237535号明細書に記載された方法と同様に、澱粉混合物（有利に、世界知的所有権機構（WO）第90/05161号明細書に記載されたような熱可塑性澱粉）との完全に分解可能なブレンドの製造に関する。本発明によるポリマー及び熱可塑性成形材料は、今までの観察によれば、その疏水性、その機械特性、その完全な生物分解性、熱可塑性澱粉とのその良好な相容性に基づき、かつ最後ではないが、その有利な基礎原料の故に、合成ブレンド成分として有利に使用することができる。
他の使用範囲は、例えば、本発明によるポリマーを、農業用の根覆い、穀種及び食料品用の包装材料、接着シート中の基体、幼児用ズボン、バッグ、シーツ、ビン、ボール箱、ゴミ袋、ラベル、枕カバー、防護服、衛生品、ハンカチ、遊具及び拭き取り具に使用することに関する。

本発明によるポリマー及び成形材料のもう１つの使用は発泡体の製造に関し、この際、一般に自体公知の方法で行なわれる（欧州特許（EP－Ａ）第372846号明細書;Handbook of Polimeric foams and Foam Technology、Hanser Publisher、Muenchen、1991 S.375～408参照）。この際、通例、本発明によるポリマーもしくは成形材料を、所望の場合には化合物Ｄ、有利に無水ピロメリト酸及び無水トリメリト酸５重量％までの添加下で、先ず溶融させ、次いで発泡剤を加え、押出しによってそうして得た混合物を減圧させ、ここで発泡が起こる。

公知の生物分解性ポリマーに比べて本発明によるポリマーの利点は、良好に入手可能な出発物質、例えばアジピン酸、テレフタル酸及び慣用のジオールを有する有利な基礎原料、ポリマー鎖中の”硬質”（芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸による）及び”軟質”（脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸による）セグメントの組合せによる興味ある機械特性、及び簡単な変性化による使用の変化、特にコンポスト及び土壌中での微生物による良好な分解特性、及び室温での水系中における微生物に対する一定の耐性にあり、このことは多くの使用範囲に特に有利である。種々のポリマー中の成分（b1）の芳香族ジカルボン酸のランダムな組み込みによって、生物学的攻撃が可能にされ、従って所望の生物学的分解性が達成される。

基準に合った処方により、生物学的分解性も、機械特性も、各々の適用目的に最適にすることができることが、本発明によるポリマーの特別な利点である。

更に、製造方法に応じて、有利に、主にランダムに分配されたモノマー構成単位を有するポリマー、主にブロック構造を有するポリマー、並びに主にブレンド構造を有するポリマー又はブレンドを得ることができる。

例

略字

TTB:チタンテトラブチレート

DMT:ジメチルテレフタレート

ポリエステルアミドQ1aの製造

この製造は、２種の前生成物を介して３段階で行なわれた。

前生成物1a

1,4－ブタンジオール4.672kg、アジピン酸7.000kg及び錫－ジオクトエート50gを、不活性ガス（窒素）下で230～240℃に加熱した。反応の際に生成した水の主要量を留去した後に、TTB10gを添加した。酸価SZが１以下に下がったら直ちに、減圧下で、ブタンジオールの過剰量を、約56のOH価に達するまで留去させた。

前生成物2a

DMT58.5gをエタノールアミン36.5gと窒素雰囲気下で徐々に撹拌して180℃に加熱した。30分間後に、窒素雰囲気下で、更に前生成物１　360g、DMT175g、無水ピロメリト酸0.65g、1.4－ブタンジオール340g及びTTB1gを添加した。その際、エステル交換反応の間に生成したメタノール及び水を留去させた。３時間以内に、撹拌速度を高めながら、230℃に加熱し、２時間後に、50％水性の亜燐酸0.4gを添加した。２時間以内に、圧力を５ミリバールに下げ、240℃でなお45分間２ミリバール以下に保ち、この際、過剰量で使用した1,4－ブタンジオールを留去した。可塑性のやや褐色の生成物が得られた。

OH価:KOH15mg/g

SZ価:KOH1mg/g以下

１級アミン:0.1g/100g以下

DSC測定として、64及び88℃での２つの融点及びガラス転移温度－31℃が測定された。

前生成物2a200gを、170℃に冷却し、1,4－ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを３回に分けて40分間以内に添加した。分子量構成は溶融粘度の明らかな上昇で知ることができた。

OH価:KOH4mg/g

SZ価:KOH1mg/g以下

ポリエステルアミドQ1bの製造

この製造は、前生成物1aから出発して３段階で行なった。
前生成物2b
DMT240gをヘキサメチレンジアミン69.7及びエタノールアミン6.1gと共に、窒素雰囲気下で、徐々に撹拌して、180℃まで加熱した。30分間後に、窒素雰囲気下で、なお前生成物1a360g、スルホイソフタル酸ジメチルエステルーナトリウム塩8g、1,4ーブタンジオール340g及びTTB1gを添加した。その際、エステル交換反応の間に生成したメタノールを留去させた。３時間以内に、撹拌速度の上昇下で230℃まで加熱し、２時間後に、なお50％の水性亜燐酸0.4gを添加した。２時間以内に、圧力を段階的に５ミリバールまで下げ、230℃でなお45分間２ミリバール以下で保ち、この際、過剰量で使用した1,4ーブタンジオールを留去した。弾性のやや褐色の生成物が得られた。
OH価:KOH17mg/g
SZ価:KOH2.4mg/g
１級アミン:0.1g/100g以下
DSCー測定から、融点121℃及びガラス転移温度ー35℃が測定された。
前生成物2_b200gを170℃まで冷却し、1,4ーブタンジオールジビニルエーテル4.4gを３回に分けて40分間以内に添加した。分子量構成は溶融粘度の明らかな上昇で知ることができた。
OH価:KOH5mg/g
SZ価:KOH1mg/g以下
ポリエステルアミドP2cの製造
この製造は、前生成物1aから出発して３段階で行なった。
前生成物2c
前生成物1a360.4g、DMT233g、1,4ーブタンジオール340g、エタノールアミン6.1g、0.4重量％よりも少ない残留抽出物及び粘度数85を有する抽出され、乾燥されたポリアミド（例えば、BASF社のUltramid（登録商標）B15）62.5g及びTTB1gを、窒素雰囲気下で、徐々に撹拌して180℃に加熱した。この際、エステル交換反応の間に生成したメタノールを留去させた。３時間以内に、撹拌速度の上昇下で、230℃まで加熱した。２時間後に、なお50％の水性亜燐酸0.4gを添加した。２時間以内に、圧力を５ミリバールまで下げ、240℃でなお１時間２ミリバール以下に保ち、この際、過剰に使用した1,4ーブタンジオールを留去した。
OH価:KOH9mg/g
SZ価:KOH0.6mg/g
粘度数:98.9
DSCー測定から、104及び215℃で２つの融点並びにー37℃でガラス転移温度が測定された。
前生成物2c200gを170℃まで冷却し、1,4ーブタンジオールジビニルエーテル2.4gを３回に分けて40分間以内に添加した。分子量構成は溶融粘度の明らかな上昇で知ることができた。
OH価:KOH4mg/g
SZ価:KOH1mg/g以下
リゾプス・アリズス（Rhizpos arrizus）を用いる酵素試験：△DOC:272mg/l/△DOC:（PCL）:2019。
測定方法
酵素試験
ポリマーをミル中で液体窒素又はドライアイスで冷却し、かつ微細に粉砕した（粉砕物の表面が大きければ大きいほど、酵素的分解は早い）。酵素試験の実施のために、微細に粉砕されたポリマー粉末30g及び20ミリモルの水性K_2HPO_4/KH_2PO_4緩衝液（pH値:7.0）2mlを、エッペンドルフ反応容器（2ml）中に加え、かつ３時間37℃で振盪器上で平衡化させた。引続き、リゾプス・アルヒズス（Rhizopus arrhizus）、リゾプス・デルマール（Rhizopus delemar）又はシュードモナス・pl（Pseudomonas pl）からのリパーゼ100単位を添加

し、かつ37℃で撹拌下（250rpm）に振盪器上で16時間恒温保持した。次いで、反応混合物をMillipore（登録商標）膜（0.45μｍ）で濾過し、濾液のDOC（dissolved organic carbon）を測定した。それと同様に、緩衝液及び酵素（酵素対照として）を用いるだけ、及び緩衝液及び試料（盲検値として）を用いるだけの各１回づつのDOC測定を実施した。
調べた△DOC（dissolved organic carbon）値（DOC（試料＋酵素）－DOC（酵素対照）－DOC（盲検値））は、試料の酵素的分解可能性のための尺度として見なすことができる。これらはそれぞれPolycaprolacton（登録商標）Tone P 787（Union Carbide）の粉末を用いる測定と比較して示している。評価の際には、絶対的に定量可能なデータではないことに注意すべきである。粉砕物の表面と酵素的分解の迅速性との間の関係についてそれ以上は前記で既に指摘した。更に、酵素活性度も変動し得る。
ヒドロキシル価（OH価）及び酸価（SZ価）の測定は、次の方法により行なった：
（ａ）見かけのヒドロキシル価の測定
正確に秤量した試験物質約１～2gに、トルオール10ml及びアセチル化試薬（下記参照）9.8mlを加え、95℃で撹拌下に１時間加熱した。次いで蒸留水5mlを供給した。室温まで冷却した後に、テトラヒドロフラン（THF）50mlを添加し、エタノール性KOH標準液で転換点に対して電位差的に滴定した。
この実験を試験物質なしに繰り返した（盲検）。
次いで見かけのOH価を次の式により調べた：
見かけのOH価ｃ・ｔ・56.1・（V2－V1）/m（KOHmg/g）、
この際、
ｃ＝エタノール性KOH標準液の物質量濃度（モル/l）、
ｔ＝エタノール性KOH標準液の力価（Titer）、
ｍ＝試験物質の秤取量（mg）、
V1＝試験物質を有する標準液の消費量（ml）、
V2＝試験物質なしの標準液の消費量（ml）を表わす。
使用試薬：
エタノール性KOH標準液、ｃ＝0.5モル/l、力価0.9933（Merck、Art.Nr.1.09114）
無水酢酸p.A.（Merck、Art.Nr.42）
ピリジンp.A.（Riedel de Haen、Art.－Nr33638）
酢酸p.A.（Merck、Art.Nr.1.00063）
アセチル化試薬：ピリジン810ml、無水酢酸100ml及び酢酸9ml。
水、脱イオン水、
THF及びトリオール。
（ｂ）酸価（SZ）の測定
試験物質約１～1.5gを正確に秤量し、トルオール10ml及びピリジン10mlを加え、引続き、95℃まで加熱した。溶解後に、室温まで冷却し、水5ml及びTHF50mlを添加し、かつ0.1Nエタノール性KOH標準液で滴定した。
測定を試験物質なしに繰り返した（盲検）。
次いで酸価を次の式により調べた：
SZ＝ｃ・ｔ・56.1・（V1－V2）/m（KOHmg/g）、
この際、
ｃ＝エタノール性KOH標準液の物質量濃度（モル/l）、
ｔ＝エタノール性KOH標準液の力価、
ｍ＝試験物質の秤取量（mg）、
V1＝試験物質を有する標準液の消費量（ml）、
V2＝試験物質なしの標準液の消費量（ml）を表わす。
使用試薬：
エタノール性KOH標準液、ｃ＝0.1モル/l、力価　0.9913（Merck、Art.Nr.9115）
ピリジンp.A.（Riedel de Haen、Art.－Nr33638）
水、脱イオン水、

THF及びトリオール。
（ｃ）OH価の測定
OH価は、見かけのOH価及びSZの合計から生じる：
OH価＝見かけのOH価＋SZ
粘度数（VZ）を、ｏ－ジクロルベンゾール／フェノール（重量比50/50）中で、ポリマー0.5重量％の濃度で、温度25℃で測定した。
DSC－測定を、Fa.DuPontのDSC－装置912＋Thermal Analyzzer 990を用いて実施した。温度－及びエンタルピー較正を常法で行なった。試料秤取量は典型的には13mgであった。加熱－及び冷却率は20K/分であった。試料を次の条件下で測定した:1.供給状態での試料の加熱経過、2.溶融物からの急速な冷却、3.溶融物（２からの試料）から冷却された試料の加熱経過。各第２のDSC－経過を、単一の熱的経過の銘記後に、異なる試料の間の比較を可能とするために用いられた。

フロントページの続き

(72)発明者　フォルカー　ヴァルツェルハン
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７２７３　ヴァイゼンハイム　ズュートティロラー　リング　３２
(72)発明者　マティアス　クローネル
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７３０４　アイゼンベルク　ブルックナーシュトラーセ　２５
(72)発明者　ユルゲン　ホーフマン
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０６９　ルートヴィッヒスハーフェン　ミュンシュブッシュヴェーク　３０ツェー
(72)発明者　ウルズラ　ゼーリガー
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０５９　ルートヴィッヒスハーフェン　カイザー－ヴィルヘルム－シュトラーセ　２０
(72)発明者　モトノリ　ヤマモト
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６８１９９　マンハイム　ラサールシュトラーセ　６
(72)発明者　ペーター　バウアー
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０７１　ルートヴィッヒスハーフェン　エーリヒ－ケストナー－シュトラーセ　１３

審査官　加賀　直人

(56)参考文献　特開昭６３－２２７６２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－００９７６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G 69/00 - 69/50