



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103649168 B

(45)授权公告日 2016.07.20

(21)申请号 201280034700.1

(22)申请日 2012.07.13

(30)优先权数据

13/183,786 2011.07.15 US

13/432,638 2012.03.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/046627 2012.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/012706 EN 2013.01.24

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72)发明人 许斯尼·阿尔普·阿利代德奥卢

加内什·卡纳安

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 顾晋伟 彭鲲鹏

(51)Int.Cl.

C08G 63/181(2006.01)

C08G 63/183(2006.01)

C08G 63/84(2006.01)

C08G 63/85(2006.01)

C08G 63/87(2006.01)

(56)对比文件

US 6201034 A,2001.03.13,施实例2,摘要,第3栏26-34行,第10栏42-49行,实施例2,第9栏40-58行,11栏16-31行,18栏49-65行.

US 6303738 B1,2001.10.16,说明书第第2栏17行至第3栏63行,权利要求1-10,实施例1,6.

US 20050113534 A1,2005.05.26,摘要,第81段.

US 20070066794 A1,2007.03.22,摘要,第3,33段,12栏12-17行.

审查员 黄姗

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

颜色稳定的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯、其制造方法及制品

(57)摘要

包含脂肪族-芳香族共聚酯的生物可降解组合物。制备所述组合物的方法和由所述组合物制备的制品。

1. 一种生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯,包含以下物质的聚合反应产物:

(a)二元醇;

(b)芳香族二羧基化合物,其选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C₁-C₃)烷基酯或其组合;以及

(c)己二酸;

其中所述共聚酯是在钛催化剂的存在下的聚合反应的产物,所述钛催化剂是包含钛和颜色减少量的化合物的反应产物,所述化合物选自磷酸或亚磷酸:钛的摩尔比大于0.5:1至小于或等于3:1的磷酸或亚磷酸、硼酸:钛的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1的硼酸及其组合;

其中所述脂肪族-芳香族共聚酯的数均分子量为至少20 000道尔顿并且多分散指数为2至小于6。

2. 如权利要求1所述的共聚酯,其中所述芳香族二羧基化合物包括对苯二甲酸与所述二元醇的聚合产物。

3. 如权利要求1或2所述的共聚酯,

其中所述芳香族二羧基化合物包括来源于再循环聚对苯二甲酸乙二醇酯的对苯二甲酸二甲酯与所述二元醇的聚合产物,并且

另外其中所述共聚酯还包含对苯二甲酸二甲酯残基组合物。

4. 如权利要求3所述的共聚酯,其中所述对苯二甲酸二甲酯残基组合物包含

(a)对苯二甲酸二甲酯;

(b)多于0至小于10重量%的残基组分,所述残基组分选自间苯二甲酸二甲酯、环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇及其组合。

5. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、四甲基环丁二醇、异山梨醇、己二醇、1,3-环己烷二甲醇异构体、1,4-环己烷二甲醇异构体、生物来源的二醇或其组合。

6. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述二元醇选自1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇及其组合。

7. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述芳香族二羧基化合物选自对苯二甲酸或其二(C₁-3)烷基酯、间苯二甲酸或其二(C₁-3)烷基酯、萘二甲酸或其二(C₁-3)烷基酯、及其组合。

8. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述芳香族二羧基化合物的芳香族二羧酸基团来源于对苯二甲酸或其二(C₁-3)烷基酯。

9. 如权利要求1或2所述的共聚酯,还包含间苯二甲酸基团。

10. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述钛催化剂包含以下物质的反应产物

钛酸四异丙酯;和

选自以下的反应物

(1)选自磷酸、亚磷酸及其组合的含磷化合物,所述含磷化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于3:1,

(2)硼酸,所述硼酸:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1,以及

(3)其组合。

11. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述共聚酯包含按所述共聚酯的总重量计,大于0至小于300ppm的所述磷酸、亚磷酸或其组合。

12. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述共聚酯包含按所述共聚酯的总重量计,大于0至小于300ppm的所述硼酸。

13. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其 T_g 为 -35°C 至 0°C 并且 T_m 为 90°C 至 160°C 。

14. 如权利要求1或2所述的共聚酯,其中所述共聚酯的白度为至少 $L^*=74.0$; $a^*=-11.0$; $b^*=20.0$:如使用D65照明体通过比色计确定的。

15. 一种组合物,包含以下物质的组合:

(i)按所述组合物的总重量计,多于10重量%至59.99重量%的权利要求1所述的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯;

(ii)按所述组合物的总重量计,多于40重量%至小于89.99重量%的选自以下的成员:脂肪族聚酯、脂肪族聚碳酸酯、淀粉、芳香族聚酯、脂环族聚酯、聚酰胺酯、芳香族聚碳酸酯及其组合;

(iii)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至5重量%的选自以下的添加剂:成核剂、抗氧化剂、UV稳定剂、增塑剂、环氧化合物、熔体强度添加剂或其组合;

(iv)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至45重量%的选自以下的添加剂:醇、乙酸酯、醇-乙酸酯共聚物及其组合;以及

(v)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至2重量%的选自以下的添加剂:交联剂、抗老化剂、退减剂、防粘连剂、水、气味控制剂及其组合。

16. 如权利要求15所述的组合物,其中所述脂肪族聚酯选自聚(乳酸)、聚(羟基链烷酸酯)、聚(琥珀酸丁二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、聚(琥珀酸己二酸丁二醇酯)、聚(己内酯)及其组合。

17. 一种由权利要求15所述的生物可降解组合物挤出、压延、挤出成型、吹塑成型、溶剂流延或注射成型的制品。

18. 如权利要求17所述的制品,其中所述制品是膜。

19. 如权利要求18所述的制品,其中所述膜通过将所述生物可降解组合物挤出成型或压延来形成。

20. 一种用于制备权利要求1至14中任一项所述的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯的方法,所述方法包括

a)使

(1)选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C1-3)烷基酯或其组合的芳香族二羧基化合物,

(2)选自己二酸、己二酸低聚物及其组合的己二酸组分,和

(3)二元醇,在颜色减少量的钛催化剂反应产物存在下反应,所述钛催化剂反应产物包含钛和颜色减少量的化合物,所述化合物选自磷酸或亚磷酸:钛的摩尔比大于0.5:1至小于或等于3:1的磷酸或亚磷酸、硼酸:钛的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1的硼酸及其组合;以及

b)使所述反应混合物经受真空,任选地在小于2托的压力和 220°C 至小于 270°C 的温度下蒸馏,以形成熔融脂肪族-芳香族共聚酯。

21. 如权利要求20所述的方法,其中钛催化剂反应产物包含以下物质的反应产物

钛酸四异丙酯;和

选自以下的反应物

(1)为磷酸、亚磷酸或其组合的含磷化合物,所述含磷化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于3:1,

(2)硼酸,所述硼酸:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于4:1,或

(3)其组合。

颜色稳定的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯、其制造方法及制品

背景技术

[0001] 本发明涉及生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯组合物,以及所述共聚酯和组合物的制造方法。这些共聚酯和组合物可用作模制或挤出的塑性物体、膜和纤维。更特别地,本发明涉及生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯组合物,具体地涉及颜色为白色并且可用于多种应用的聚(对苯二甲酸丁二醇酯-共聚-己二酸丁二醇酯)(poly(butylenes-co-adipate terephthalate))共聚酯组合物。

[0002] 美国专利6,020,393公开了适合于发泡形成生物可降解一次性制品的支化无规脂肪族-芳香族共聚酯,包括聚(对苯二甲酸丁二醇酯-共聚-己二酸丁二醇酯)(PBAT)。美国专利6,201,034公开了用于通过使对苯二甲酸二甲酯(DMT)或对苯二甲酸(TPA)和己二酸(AA)与丁二醇(BDO)反应制备PBAT的方法。通过将己二酸并入聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)中诱导了生物降解能力。由此制备的聚合物的典型熔点(T_m)为约109°C,玻璃化转变温度(T_g)为-25°C至-30°C。使用酯交换(TE)催化剂例如钛或锡化合物进行聚合。

[0003] 本发明人观察到在这样的反应中得到的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯产物变色,通常颜色范围为粉色至红色。这提出这样的问题:当变色是明显的并且不能用颜料、增白剂或填充剂容易地克服或掩盖时,非白色聚合物产物的美学外观成为将聚合物用于最终用途的障碍。因为至少上述的原因,所以仍然有对开发生产有用的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯的方法的长期未感觉到的需要。

发明概要

[0004] 在一个实施方案中,生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯包含以下物质的聚合反应产物:

[0005] (a)二元醇;

[0006] (b)芳香族二羧基化合物,其选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C1-3)烷基酯或其组合;

[0007] (c)己二酸;以及

[0008] (d)包含钛和颜色减少量的化合物的钛催化剂组合物,所述化合物选自含磷化合物、含氮化合物、含硼化合物及其组合;

[0009] 其中所述脂肪族-芳香族共聚酯的数均分子量为至少20000道尔顿并且多分散指数为2至小于6。

[0010] 在另一个实施方案中,提供了这样的共聚酯,其中钛催化剂包含以下物质的反应产物:

[0011] 钛酸四异丙酯;和

[0012] 选自以下的反应物

[0013] (1)含磷化合物,含磷化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于3:1,

[0014] (2)含氮化合物,含氮化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1,和

[0015] (3)含硼化合物,含硼化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1,以及

[0016] (4)其组合。

[0017] 在另一个实施方案中,组合物包含以下物质的组合:

[0018] (i)按所述组合物的总重量计,多于10重量%至59.99重量%的如上所述的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯;

[0019] (ii)按所述组合物的总重量计,多于40重量%至小于89.99重量%的选自以下的成员:脂肪族聚酯、脂肪族聚碳酸酯、淀粉、芳香族聚酯、脂环族聚酯、聚酰胺酯、芳香族聚碳酸酯及其组合;

[0020] (iii)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至5重量%的成核剂、抗氧化剂、UV稳定剂、增塑剂、环氧化合物、熔体强度添加剂或其组合;

[0021] (iv)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至45重量%的选自以下的添加剂:醇、乙酸酯、醇-乙酸酯共聚物及其组合;以及

[0022] (v)按所述组合物的总重量计,0.01重量%至2重量%的选自以下的添加剂:交联剂、抗老化剂、退减剂(retrogradation agent)、防粘连剂、水、气味控制剂及其组合。

[0023] 在另一个实施方案中,用于制备生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯的方法包括

[0024] a)使

[0025] (1)选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C1-3)烷基酯或其组合的芳香族二羧基化合物,

[0026] (2)选自己二酸、己二酸低聚物及其组合的己二酸组分,和

[0027] (3)二元醇,在以下物质存在下反应,

[0028] (4)颜色减少量的钛催化剂组合物,所述钛催化剂组合物包含钛和颜色减少量的化合物,所述化合物选自含磷化合物、含氮化合物、含硼化合物及其组合;以及

[0029] b)使反应混合物经受真空,任选地在小于2托的压力和220°C至小于270°C的温度下蒸馏,以形成熔融脂肪族-芳香族共聚酯。

[0030] 参照以下描述和所附权利要求书将更好地理解这些和其他特征、方面和优点。

[0031] 发明详述

[0032] 本发明人出乎意料地发现,在通过特殊钛催化剂催化的本发明方法中生产了白色的脂肪族-芳香族共聚酯。在一些实施方案中,从再循环的聚对苯二甲酸乙二醇酯中回收DMT单体。

[0033] 在另一个实施方案中,也可用可再生材料例如己二酸、癸二酸(sebacic acid)和生物二醇(如生物1,3-丙二醇)制备生物可降解组合物。通过使用稳定剂的特定组合,我们发现也可制备白色共聚酯的组合物,其在膜包装应用中极其有用。

[0034] 本申请中所使用的术语“白色”是指描述为白色的材料表现出L*值为至少74、或至少80、或至少85,并且对应的一组“a”和“b”值基本接近0(在CIE色标(color scale)中小于5个单位),其中“a”表示在CIE LAB色标中白色材料的红绿色调,“b”表示在CIE LAB色标中白色材料的蓝黄色调。L*值可以是74、或80、或85至100。用于描述颜色的“L*,a,b”方法

是公知的并且由CIE(国际照明委员会,Commission Internationale de l'Eclairage)开发。CIE对通过指定照明体、观察者和用于导出用于描述颜色的值的方法学的比色法提供了建议,利用3个坐标在由L*、a*和b*表示的颜色空间中定位颜色。当颜色以CIELAB表示时,L*定义亮度,如果值更接近0则其意味着全吸收或颜色有多暗。如果L*值更接近100则其意味着全反射或颜色有多亮,a*指示颜色有多绿或多红,而b*表示颜色有多蓝或多黄。

[0035] 本文中所使用的术语“再循环”是指已制造并且用于废料或旨在用于废料的任意组分。因此,再循环聚酯可以是已用于例如饮料瓶的或者是制造方法副产物的聚酯,例如,不满足需要具体要求,因此被另外丢弃或废弃的聚酯。因此,再循环材料可包含未利用的纯净材料。

[0036] 本文中所使用的前缀“生物”或“生物来源的”是指化合物或组合物最终来源于生物来源,例如“生物1,3-丙二醇”来源于生物来源(例如,植物或微生物来源)而不是石油来源。类似地,前缀“石油”或“石油来源的”是指化合物或组合物最终来源于石油来源,例如“石油来源的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)”来源于自身来源于石油的反应物。

[0037] 除非上下文另有清楚规定,否则单数形式包括复数指示物。另外,除非另有定义,否则本文中所使用的技术术语和科学术语具有与本发明所属领域技术人员通常理解相同的意思。使用标准命名法描述化合物。例如,未被任意指出基团取代的任意位置理解为具有其由所示键或氢原子占据的化合价。不在两个字母或符号之间的破折号(“-”)用于指示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基碳连接。

[0038] 本申请中所使用的术语“无规共聚物”是指这样的共聚物,其包括其中在链中任意给定位点处发现给定单体单元的概率不依赖于相邻单元的性质的大分子。

[0039] 除了在操作实施例中或另外指示的地方之外,本说明书和权利要求书中所使用的涉及成分的量、反应条件等的所有数字或表达应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。本专利申请中公开了多个数值范围。因为这些范围是连续的,所以它们包括最小值与最大值之间的每一个值。叙述相同特征或组分的所有范围的端点可独立组合并且所述端点包括在内。除非另有明确指示,否则本申请中规定的多个数值范围是近似值。术语“多于0至”某一量意指所指定组分以多于0并且多至且包括更高指定量的量存在。

[0040] 除非另有指示,否则所有的ASTM测试和数据来自2003版ASTM标准年鉴(Annual Book of ASTM Standards)。

[0041] 关于用于指示例如分子中基团的重量百分比(重量%)的术语“对苯二甲酸基团”、“间苯二甲酸基团”、“乙二醇基团”、“丁二醇基团”和“二甘醇基团”,术语“间苯二甲酸基团”意指具有式(-O(CO)C₆H₄(CO)-)的间苯二甲酸的基团或残基,术语“对苯二甲酸基团”意指具有式(-O(CO)C₆H₄(CO)-)的对苯二甲酸的基团或残基,术语“二甘醇基团”意指具有式((-O(C₂H₄)O(C₂H₄)-)的二甘醇的基团或残基,术语“丁二醇基团”意指具有式(-O(C₄H₈)-)的丁二醇的基团或残基,术语“乙二醇基团”意指具有式(-O(C₂H₄)-)的乙二醇的基团或残基。

[0042] 聚酯和共聚酯的制备在本领域是公知的,例如美国专利No.2,012,267所公开的。这样的反应通常在缩聚催化剂存在下在150℃至300℃的温度下操作,所述缩聚催化剂例如异丙氧基钛、二乙酸锰、氧化锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或其组合。按反应物的总重量计,催化剂通常以百万分之10至1000(ppm)的量使用。

[0043] 并入共聚酯中的二元醇基团可来源于与脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸反应以形

成共聚酯的任意二元醇。合适的二元醇的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、四甲基环丁二醇、异山梨醇、环己烷二甲醇(包括1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇和1,4-环己烷二甲醇)、生物来源的二醇、己二醇及其组合。在另一个实施方案中,二元醇选自1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇及其组合。

[0044] 上述二元醇的任意一种可来源于生物来源。在一个实施方案中,所有的或部分二元醇来源于生物来源。本文中所使用的“生物来源的二醇”是指除由命名之外来源于生物来源的醇,例如多种戊糖、己糖等。

[0045] 当芳香族聚酯与二元醇和脂肪族二羧酸在足以形成共聚酯的条件下反应时,脂肪族-芳香族共聚酯包含并入共聚酯中的芳香族二羧酸基团。芳香族二羧酸基团的实例包括间苯二甲酸基团、对苯二甲酸基团、萘二甲酸基团及其组合。聚酯中的芳香族二羧酸基团也可来源于对应的二(C₁至C₃)烷基酯。在一个优选实施方案中,芳香族二羧酸基团来源于对苯二甲酸或其二(C₁-C₃)烷基酯。

[0046] 当脂肪族二羧酸与第一二元醇和芳香族羧酸反应以形成共聚酯时,脂肪族二羧酸具体并入共聚酯中。脂肪族二羧酸的实例包括具有通式(CH₂)_m(COOH)₂的组分,其中m是2至10的整数。脂肪族二羧酸可以是癸二酸(decanedioic acid)、己二酸或癸二酸(sebacic acid)。当脂肪族二羧酸是己二酸时,m的值为4。当脂肪族二羧酸是癸二酸时,值m为8。在一个实施方案中,所有的或部分脂肪族二羧酸是生物来源的脂肪族二羧酸。

[0047] 在另一个实施方案中,芳香族二羧酸酯基团包括来源于再循环PET的对苯二甲酸二甲酯与二元醇的聚合产物,另外,其中共聚酯还包含对苯二甲酸二甲酯残基组合物。用于回收对苯二甲酸二甲酯(也称为DMT或对苯二甲酸的二甲基酯)的方法在本领域是已知的,例如如US6,472,557和本文所公开的其他专利所述,其公开内容通过引用并入本文。通常,在升高的温度和合适条件下使聚对苯二甲酸乙二醇酯与醇(例如甲醇)反应以使聚酯的酯键断裂,产生对应的对苯二甲酸二酯,例如对苯二甲酸二甲酯(DMT)。

[0048] 芳香族二羧酸基团和脂肪族二羧酸基团的相对量可改变。在一个实施方案中,芳香族二羧酸基团和脂肪族二羧酸基团的芳香族二羧酸基团:脂肪族二羧酸基团摩尔比为0.6:1至6:1。在另一个实施方案中,芳香族二羧酸基团和脂肪族二羧酸基团以0.6:1至1.3:1的芳香族二羧酸基团:脂肪族二羧酸基团摩尔比存在。

[0049] 因此,在一个实施方案中,按对苯二甲酸二甲酯计,对苯二甲酸二甲酯残基组合物含量多于0至小于10重量百分比的选自以下的残基组分:间苯二甲酸二甲酯、环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇及其组合。

[0050] 共聚酯的数均分子量一般为至少20000道尔顿,多分散指数为2至小于6,具体地为2至5。在一个实施方案中,共聚酯的玻璃化转变温度(T_g)为-35℃至0℃。在另一个实施方案中,共聚酯的熔解温度(T_m)为90℃至160℃。

[0051] 共聚酯可通过任意合适方法制备:在钛催化剂存在下在升高的温度下使用芳香族二羧酸、二元醇和脂肪族二酸以形成混合物,使混合物经受减压和升高的温度以形成共聚酯。

[0052] 钛催化剂包含钛酸四异丙酯与选自以下的反应物的反应产物:(1)含磷化合物,含磷化合物:钛酸异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于3:1;(2)含氮化合物,含氮化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1;(3)含硼化合物,含硼化合物:钛酸四

异丙酯的摩尔比大于0.5:1至小于或等于4:1;以及(4)其组合。

[0053] 含磷化合物包括磷酸、多(磷酸)、亚磷酸、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、磷酸单烷基酯、磷酸二烷基酯或其组合。

[0054] 含氮化合物包括烷基胺、芳香族胺、烷基芳香族胺、烷醇胺、铵化合物及其组合。

[0055] 含硼化合物包括硼酸、硼醇盐、氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐/酯、硼酸单烷基酯、硼酸二烷基酯、硼酸三烷基酯、环硼氮烷及其组合。

[0056] 也可用可在任意制造步骤期间存在、或者在形成熔融共聚酯之后、或在冷却熔融共聚酯之后添加的另外的材料来制备共聚酯。

[0057] 例如,在一个任意的实施方案中,使熔融共聚酯与磷酸化合物进一步反应有效时间,例如至少5分钟,具体地5分钟至两小时。在该实施方案中,脂肪族-芳香族共聚酯还包含与共聚物缔合或与共聚物共价结合的磷酸化合物的残基。包含磷酸基团的化合物的实例包括包含无机磷酸的化合物,例如磷酸、磷酸锌等。磷酸化合物可以以0重量%至0.10重量%熔融共聚酯的量存在。反应可在例如小于或等于250°C的温度下进行。

[0058] 在另一个任意的实施方案中,使熔融共聚酯还与包含缩水甘油酯单体残基的加成共聚物反应有效时间,例如至少5分钟,具体地5分钟至两小时。在该实施方案中,脂肪族-芳香族共聚酯还包含与共聚物缔合或与共聚物共价结合的加成共聚物的残基。基于缩水甘油基单体的加成共聚物的实例包括包含丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其组合的残基,以及甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯丙烯酸丁酯或其组合(例如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯)的残基的加成共聚物。加成共聚物可以以0重量%至150重量%熔融共聚酯的量存在。反应可在例如小于或等于250°C的温度下进行。

[0059] 在一个特定的实施方案中,使熔融共聚酯与磷酸化合物和加成聚合物进一步反应,从而提供具有磷酸化合物残基和加成共聚物残基的共聚物。因此,可通过以下方法制造共聚酯:a)在烷醇钛催化剂存在下在160°C至小于250°C的温度下使芳香族聚酯与第一二元醇和脂肪族二羧酸反应以形成第一混合物,其中所述二元醇是乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇四甲基环丁二醇、异山梨醇、环己烷二甲醇、生物来源的二醇或己二醇,其中所述脂肪族二羧酸的通式为 $(CH_2)_m(COOH)_2$,其中 $m=4$ 至10;(b)使第一混合物经受小于2托的压力(例如,通过真空蒸馏)和220°C至小于260°C的温度以形成共聚酯;以及(c)使熔融共聚酯与磷酸化合物和基于缩水甘油基化合物的加成共聚物反应至少5分钟,从而形成共聚酯。反应可在例如小于或等于250°C的温度下进行。

[0060] 生物可降解组合物除共聚酯之外还包含与共聚酯组合的其他组分,例如其他聚合物和添加剂,例如用于配制模制组合物的添加剂。聚合物的实例包括脂肪族聚酯、芳香族聚碳酸酯、脂肪族聚碳酸酯、淀粉、芳香族聚酯、芳香族聚酯、脂环族聚酯、聚酰胺酯等。聚合物可以是完全或部分生物来源的,包括石油来源的芳香族聚酯和生物来源的芳香族聚酯。

[0061] 在一个特定的实施方案中,共聚酯与脂肪族聚酯组合,所述脂肪族聚酯例如聚(乳酸)、聚羟基链烷酸酯、聚(琥珀酸丁二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、聚(琥珀酸己二酸丁二醇酯)和聚(己内酯)或其组合。聚羟基链烷酸酯(PHA)是通过糖或脂质的细菌发酵天然产生的线性聚酯,其包括例如聚(R-3-羟基丁酸酯)(PHB或聚(3HB))。

[0062] 在另一个实施方案中,共聚酯与芳香族聚酯组合,所述芳香族聚酯例如来源于石油来源的1,3-丙二醇的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)、来源于生物来源的1,3-丙二醇的聚(对

苯二甲酸丙二醇酯)、来源于石油来源的1,4-丁二醇的聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、来源于生物来源的1,4-丁二醇的聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、来源于消耗后(post-consumer)聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)、来源于消耗后聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、未经利用的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、再循环的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、消耗后聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、再循环的聚(对苯二甲酸丙二醇酯)、对苯二甲酸与乙二醇和环己烷二甲醇的再循环共聚酯、或其组合。

[0063] 共聚酯和添加剂(例如聚合物)的量可根据生物可降解组合物的期望性质而改变。在一个实施方案中,按组合物的总重量计,添加剂以2重量%至90重量%,例如2重量%至40重量%或40重量%至90重量%的量存在。当共聚酯与淀粉一起使用时,按总组合物的总重量计,淀粉的量可以为40重量%至90重量%,聚酯的量可以为10至60%。当共聚酯连同聚乳酸一起使用时,按组合物的总重量计,共聚酯的量可以为40重量%至90重量%,聚乳酸的量可以为10重量%至60重量%,具体地为40至60%。

[0064] 可使用通常并入聚合物组合物中的添加剂,前提条件是选择添加剂使得对组合物的期望性质,例如生物降解能力、冲击、弯曲强度、颜色等没有显著的不利影响。这样的添加剂可以在混合用于形成组合物的组分期间的合适时间混合。可能的添加剂包括冲击改性剂、填充剂、增强剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线(UV)吸收剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、着色剂、起泡剂、阻燃剂、抗滴落剂和辐射稳定剂。可使用添加剂的组合,例如抗氧化剂、UV吸收剂和脱模剂的组合。按组合物的总重量计,添加剂(除任意的冲击改性剂、填充剂或增强剂之外)的总量一般为0.01重量%至5重量%。在一个特定的实施方案中,使用0.01重量%至5.00重量%的成核剂、抗氧化剂、UV稳定剂、增塑剂、环氧化合物、熔体强度添加剂或其组合。

[0065] 有利地,共聚酯和包含共聚酯的组合物可以是生物可降解的。这意味着共聚酯和包含共聚酯的组合物表现出需氧生物降解能力,如通过ISO14855-1:2005所确定的。如已知的ISO14855-1:2005说明了用于确定塑料的最终需氧生物降解能力的方法,其基于有机化合物,在控制堆肥条件下通过测量释放出的二氧化碳量和测试结束时塑料的分解度来进行。设计该方法以模拟固体混合城市废物有机级分的需氧堆肥条件。将测试材料暴露于来源于堆肥的接种物(inoculum)。在环境中发生堆肥化,其中密切监测并控制温度、通气和湿度。设计测试方法以产生测试材料中的碳至释放出的二氧化碳的转化百分比以及转化速率。还说明了所述方法的变体,其使用接种有得自于特定活化阶段的堆肥的嗜热微生物的矿物床(蛭石)代替成熟堆肥。设计该变体以得到测试物质中转化为二氧化碳的碳的百分比及转化速率。一般来说,共聚酯(和包含共聚酯的组合物)在75天后表现出至少30%的生物降解(以测试项目中转化为形式为CO₂的气态矿物C的固体碳的%测量)。在一个实施方案中,共聚酯(和包含共聚酯的组合物)在75天后表现出至少40%或50%的生物降解。共聚酯(和包含共聚酯的组合物)的生物降解可以为至少30%至50%、或至少30%至60%、或至少30%至70%。

[0066] 有利地,可由共聚酯和包含共聚酯的组合物制备有用的制品。在一个特定的实施方案中,制品是由共聚物或包含共聚物的组合物挤出、压延或模制例如吹塑成型或注射成型的。制品可以是膜或片。当制品是膜时,制品可通过使共聚酯或包含共聚酯的组合物挤出成型或压延来形成。共聚酯和包含共聚酯的组合物可用于膜,例如膜包装应用等。

[0067] 如上所述,可使用上述实施方案的多种组合。

[0068] 本发明包括至少以下实施方案。

[0069] 实施方案1:生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯,包含以下物质的聚合反应产物:(a)二元醇;(b)芳香族二羧基化合物,其选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C₁-C₃)烷基酯或其组合;(c)己二酸;以及(d)包含钛和颜色减少量的化合物的钛催化剂组合物,所述化合物选自含磷化合物、含氮化合物、含硼化合物及其组合;其中所述脂肪族-芳香族共聚酯的数均分子量为至少20000道尔顿并且多分散指数为2至小于6。

[0070] 实施方案2:实施方案1的共聚酯,其中所述芳香族二羧酸酯基团包括对苯二甲酸与二元醇的聚合产物。

[0071] 实施方案3:实施方案1或2的共聚酯,其中所述芳香族二羧酸酯基团包括来源于再循环聚对苯二甲酸乙二醇酯的对苯二甲酸二甲酯与二元醇的聚合产物,另外其中共聚酯还包含对苯二甲酸二甲酯残基组合物。

[0072] 实施方案4:实施方案3的共聚酯,其中所述对苯二甲酸二甲酯残基组合物包含(a)对苯二甲酸二甲酯;(b)多于0至小于10重量%的残基组分,所述残基组分选自间苯二甲酸二甲酯、环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇及其组合。

[0073] 实施方案5:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、四甲基环丁二醇、异山梨醇、己二醇、1,3-环己烷二甲醇异构体、1,4-环己烷二甲醇异构体、生物来源的二醇或其组合。

[0074] 实施方案6:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述二元醇选自1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇及其组合。

[0075] 实施方案7:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述芳香族二羧酸选自对苯二甲酸或其二(C₁₋₃)烷基酯、间苯二甲酸或其二(C₁₋₃)烷基酯、萘二甲酸或其二(C₁₋₃)烷基酯、及其组合。

[0076] 实施方案8:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述芳香族二羧酸基团来源于对苯二甲酸或其二(C₁₋₃)烷基酯。

[0077] 实施方案9:前述实施方案中任一个的共聚酯,还包含间苯二甲酸基团。

[0078] 实施方案10:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述钛催化剂包含钛酸四异丙酯与选自以下的反应物的反应产物:(1)含磷化合物,含磷化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于3:1;(2)含氮化合物,含氮化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于4:1;(3)含硼化合物,含硼化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于4:1;以及(4)其组合。

[0079] 实施方案11:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述含磷化合物选自磷酸、多(磷酸)、亚磷酸、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、磷酸单烷基酯、磷酸二烷基酯或其组合。

[0080] 实施方案12:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述含硼化合物选自硼酸、硼醇盐、氧化硼、卤化硼、偏硼酸盐/酯、硼酸单烷基酯、硼酸二烷基酯、硼酸三烷基酯、环硼氮烷及其组合。

[0081] 实施方案13:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述含氮化合物选自烷基胺、芳香族胺、烷基芳香族胺、烷醇胺、铵化合物及其组合。

[0082] 实施方案14:前述实施方案中任一个的共聚酯,按共聚酯的总重量计,其中所述共

聚酯包含大于0至小于300ppm的含磷化合物。

[0083] 实施方案15:前述实施方案中任一个的共聚酯,按共聚酯的总重量计,其中所述共聚酯包含大于0至小于300ppm的含氮化合物。

[0084] 实施方案16:前述实施方案中任一个的共聚酯,按共聚酯的总重量计,其中所述共聚酯包含大于0至小于300ppm的含硼化合物。

[0085] 实施方案17:前述实施方案中任一个的共聚酯,其 T_g 为 -35°C 至 0°C , T_m 为 90°C 至 160°C 。

[0086] 实施方案18:前述实施方案中任一个的共聚酯,其中所述共聚酯的白度为至少 $L^* = 74.0$; $a^* = -11.0$; $b^* = 20.0$:如使用D65照明体通过比色计确定的。

[0087] 实施方案19:组合物,其包含以下物质的组合:(i)按组合物的总重量计,多于10重量%至59.99重量%的前述任一实施方案的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯;(ii)按组合物的总重量计,多于40重量%至小于89.99重量%的选自以下的成员:脂肪族聚酯、脂肪族聚碳酸酯、淀粉、芳香族聚酯、脂环族聚酯、聚酰胺酯、芳香族聚碳酸酯及其组合;(iii)按组合物的总重量计,0.01重量%至5重量%的选自以下的添加剂:成核剂、抗氧化剂、UV稳定剂、增塑剂、环氧化合物、熔体强度添加剂或其组合;(iv)按组合物的总重量计,0.01重量%至45重量%的选自以下的添加剂:醇、乙酸酯、醇-乙酸酯共聚物及其组合;以及(v)按组合物总的重量计,0.01重量%至2重量%的选自以下的添加剂:交联剂、抗老化剂、退减剂、防粘连剂、水、气味控制剂及其组合。

[0088] 实施方案20:实施方案19的组合物,其中脂肪族聚酯选自聚(乳酸)、聚(羟基链烷酸酯)、聚(琥珀酸丁二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、聚(琥珀酸己二酸丁二醇酯)、聚(己内酯)及其组合。

[0089] 实施方案21:由实施方案19的生物可降解组合物挤出、压延、挤出成型、吹塑成型、溶剂流延或注射成型的制品。

[0090] 实施方案22:实施方案21的制品,其中所述制品是膜。

[0091] 实施方案23:实施方案22的膜,其中所述膜通过将生物可降解组合物挤出成型或压延来形成。

[0092] 实施方案24:一种用于制备实施方案1至18中任一个的生物可降解的脂肪族-芳香族共聚酯的方法,所述方法包括a)使(1)选自芳香族二羧酸、芳香族二羧酸(C_{1-3})烷基酯或其组合的芳香族二羧基化合物,(2)选自己二酸、己二酸低聚物及其组合的己二酸组分,和(3)二元醇在(4)颜色减少量的钛催化剂组合物存在下反应,所述钛催化剂组合物包含钛和颜色减少量的化合物,所述化合物选自含磷化合物、含氮化合物、含硼化合物及其组合;以及b)使反应混合物经受真空,任选地在小于2托的压力和 220°C 至小于 270°C 的温度下蒸馏,以形成熔融脂肪族-芳香族共聚酯。

[0093] 实施方案25:实施方案24的方法,其中钛催化剂组合物包含钛酸四异丙酯和选自以下的反应物的反应产物:(1)含磷化合物,含磷化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于3:1;(2)含氮化合物,含氮化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于4:1;和(3)含硼化合物,含硼化合物:钛酸四异丙酯的摩尔比为大于0.5:1至小于或等于4:1;或(4)其组合。

[0094] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献均通过引用整体并入本文。

[0095] 在以下说明性实施例中进一步描述了本发明,其中除非另有说明,否则所有的份和百分比均按重量计。

实施例

[0096] 以下是实施例中所使用的材料、首字母缩略词和选择来源的列表。

[0097] BDO:1,4丁二醇(来自BASF,纯度规格为99.5重量%)

[0098] TPA:对苯二甲酸(来自Acros)

[0099] 硼酸:硼酸(来自Aldrich)

[0100] ADA:己二酸(来自INVISTA)

[0101] 乙醇胺:乙醇胺(来自Fisher)

[0102] TPT:钛酸四异丙酯(来自DuPont,市售Tyzor等级)

[0103] Yyzor IAM:磷酸烷醇钛(来自DuPont)

[0104] PBT-共聚-己二酸酯:聚(对苯二甲酸丁二醇酯)-共聚-己二酸酯

[0105] HP:磷酸(来自Acros)

[0106] 亚磷酸:亚磷酸(来自Acros)

[0107] 再循环DMT:通过再循环PET的甲醇分解制备

[0108] 再循环PET:薄片或球形式的再循环PET,其得自于总部设于印度的供应商。

[0109] 实施例1至3

[0110] 实施例1至3的目的是制造根据本发明的聚酯PBT-共聚-己二酸酯(PBAT)。材料、量和反应条件示于表1中。

[0111] 表1.用于对比例A和实施例1至2的材料和条件

[0112]

实施例 编号	反应规模 (g)	TPA:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	磷酸: TPT (mol/mol)	催化剂量 (ppm)	EI 温度 (°C)	EI 时间 (分钟)	聚合 温度 (°C)	聚合 时间 (分钟)
A*	143	0.39	0.39	0.1	250	220	45	250	56
1	143	0.39	0.39	0.75:1	250	220	103	250	51
2	143	0.39	0.39	1:1	250	220	200	250	72

[0113] 对比 *

[0114] 技术和方法

[0115] 对比例A

[0116] 在对比例A中,将41.5g对苯二甲酸(TPA)、36.5g己二酸(ADA)和58g1,4-丁二醇(BDO)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为170°C,向反应混合物中添加250ppm TPT,使酯交换(EI)温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。进行酯交换阶段直至观察到澄清点。使反应混合物的温度增加至250°C,通过调节为低于1托的真空开始聚合阶段(聚合(Poly)),维持1小时。在聚合结束时,停止真空。所得聚合物为红色。

[0117] 实施例1

[0118] 在通过1:0.75摩尔比的四异丙氧基钛(TPT)与磷酸之间的络合原位制备的新的含磷聚酯催化剂存在下实施实施例1。因此,将50g BDO和0.38ml磷酸水溶液(0.1g/ml)引入三

颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175℃。20分钟之后,向反应器添加250ppm TPT,在惰性气氛下进行磷酸与TPT之间的原位反应40分钟。然后,将41.5g对苯二甲酸(TPA)、36.5g ADA和30g额外的BDO引入催化剂溶液中,使酯交换温度以2℃/分钟的速率增加至220℃同时在氮气下以260rpm搅拌。进行酯交换阶段直至观察到澄清点。使反应混合物的温度进一步增加至250℃,通过调节为低于1托的真空开始聚合。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为淡粉色。

[0119] 实施例2

[0120] 在通过1:1摩尔比的TPT与磷酸之间的络合原位制备的新的含磷聚酯催化剂存在下实施实施例2。因此,将41.5g对苯二甲酸(TPA)、50gBDO和0.5ml磷酸水溶液(0.1g/ml)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175℃。20分钟之后,向反应器添加250ppmTPT,在惰性气氛下进行磷酸与TPT之间的原位络合反应45分钟。然后,将36.5g ADA和30g额外的BDO引入反应混合物中,使酯交换温度以2℃/分钟的速率增加至220℃同时在氮气下以260rpm搅拌。进行酯交换阶段直至观察到澄清点。使反应混合物的温度进一步增加至250℃并通过调节为低于1托的真空开始聚合。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为白色。

[0121] 表2示出玻璃化转变温度(T_g)、溶解温度(T_m) (得自于DSC)、分子量数据(得自于凝胶渗透色谱(GPC))、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的 L^* 、 a^* 、 b^*)。

[0122] 表2. 对比例A和实施例1至2的结果。

[0123]

实施例 编号	IV (dL/分钟)	T_m (°C)	T_g (°C)	PDI	Mn	Mw	L^*	a^*	b^*	Ti (ppm)	P (ppm)
A	1.13	128	-28	3.2	34000	108000	68.7	20.5	38.2	185	7.8
1	1.19	132	-27	3.5	34000	120000	80.6	3.8	11.5	163	87
2	1.31	123	-27	3.8	38000	128000	82.7	-1.1	1.6	198	111

[0124] 通过TPT与磷酸之间的原位反应制备的新的催化剂还适合于对苯二甲酸、ADA与BDO之间的聚酯化反应。使用新催化剂进行聚酯化产生了高分子量共聚酯。所得共聚酯的溶解温度高于市售PBTA的溶解温度。共聚酯得到的颜色与TPT与磷酸之间的摩尔比成正比。通过1:1摩尔比的TPT和磷酸制备的催化剂不与己二酸酯形成任意络合,其能够得到白色聚合物共聚酯。

[0125] 实施例3至5

[0126] 实施例3至5的目的是制造根据本发明的聚酯PBT-共聚-己二酸酯。材料、量和反应条件示于表3中。

[0127] 表3. 用于实施例3至5的材料和条件

[0128]

实施例编号	反应规模 (g)	TPA:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	亚磷酸:TPT (mol/mol)	催化剂量 (ppm)	EI 温度 (°C)	EI 时间 (分钟)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (分钟)
3	143	0.39	0.39	1:1	250	220	50	250	51
4	143	0.39	0.39	2:1	250	220	126	250	49
5	143	0.39	0.39	3:1	250	220	185	250	69

[0129] 实施例3

[0130] 在通过1:1摩尔比的TPT与亚磷酸之间的络合原位制备的新的含磷聚酯催化剂存在下实施实施例3。因此,将50g BDO和0.38ml亚磷酸水溶液(0.12g/ml)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175°C。20分钟之后,向反应器中添加167ppm TPT,在惰性气氛下进行磷酸与TPT之间的原位反应40分钟。然后,将41.5g对苯二甲酸(TPA)、36.5g ADA和30g额外的BDO引入催化剂溶液中,使酯交换温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。进行酯交换阶段直至观察到澄清点。使反应混合物的温度进一步增加至250°C,通过调节为低于1托的真空开始聚合。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为红色。

[0131] 实施例4

[0132] 除了通过1:2摩尔比的TPT与亚磷酸之间的络合制备原位催化剂之外,使用与实施例2给出的相同方法制备实施例4。所得聚合物表现为淡粉色。

[0133] 实施例5

[0134] 除了通过1:3摩尔比的TPT与亚磷酸之间的络合制备原位催化剂之外,使用与实施例2给出的相同方法制备实施例5。所得聚合物表现为淡粉色。

[0135] 表4示出实施例4至6的玻璃化转变温度(T_g)、熔解温度(T_m) (得自于DSC)、分子量数据(得自于凝胶渗透色谱(GPC))、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的 L^* 、 a^* 、 b^*)。

[0136] 表4. 实施例3至5的结果。

[0137]

实施例编号	IV (dL/分钟)	T_m (°C)	T_g (°C)	PDI	M_n	M_w	L^*	a^*	b^*	Ti (ppm)	P (ppm)
3	0.96	137	-28	3.1	25000	78000	64.4	25.4	47.2	267	13
4	0.94	134	-27	3.2	25000	79000	62.1	22.9	31.9	320	53
5	1.12	128	-29	3.2	26000	84000	85.2	0.1	6.1	228	175

[0138] 通过TPT与亚磷酸之间的原位反应制备的新的催化剂还适合于对苯二甲酸、ADA与BDO之间的聚酯化反应。使用新催化剂进行聚酯化产生了高分子量共聚酯。所得共聚酯的熔解温度高于市售PBTA的熔解温度。共聚酯得到的颜色与TPT与亚磷酸之间的摩尔比成正比。通过1:3摩尔比的TPT和磷酸制备的催化剂不与己二酸酯形成任意络合,其能够得到白色聚合物共聚酯。

[0139] 实施例6至7

[0140] 实施例6至7的目的是在通过1:1摩尔比的TPT与硼酸之间的原位络合制备的新的含硼聚酯催化剂存在下,制造根据本发明的聚酯PBT-共聚-己二酸酯(PBAT)。材料、量和反应条件示于表5中。

[0141] 表5.用于实施例6至7的材料和条件

[0142]

实施例编号	反应规模(g)	TPA:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	硼酸:TPT (mol/mol)	催化剂量(ppm)	EI 温度(°C)	EI 时间(分钟)	聚合温度(°C)	聚合时间(分钟)
6	143	0.39	0.39	1:1	250	220	32	260	52
7	143	0.39	0.39	4:1	250	220	36	260	64

[0143] 实施例6

[0144] 在实施例6中,将50g BDO和0.5ml 硼酸水溶液(0.062g/ml)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175°C。20分钟之后,向反应器中添加167ppm TPT,在惰性气氛下进行磷酸与TPT之间的原位反应40分钟。然后,将41.5g对苯二甲酸(TPA)、36.5g ADA和30g额外的BDO引入催化剂溶液中,使酯交换温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。在水释放停止之后,使反应温度进一步增加至250°C。通过调节为低于1托的真空开始聚合,维持50分钟。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为粉色-淡褐色。

[0145] 实施例7

[0146] 除了通过1:4摩尔比的TPT与硼酸之间的络合制备催化剂之外,使用与实施例6给出的相同方法制备实施例7。所得聚合物表现为白色。

[0147] 表6示出玻璃化转变温度(T_g)、得自于DSC的熔解温度(T_m)、得自于凝胶渗透色谱(GPC)的分子量数据、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的 L^* 、 a^* 、 b^*)。

[0148] 表6.实施例6至7的结果。

[0149]

实施例编号	IV (dL/分钟)	T_m (°C)	T_g (°C)	PDI	M_n	M_w	L^*	a^*	b^*	Ti (ppm)	B (ppm)
6	0.79	131	-31	2.7	22000	60000	74.2	18.2	31.2	320	120
7	0.64	131	-28	2.5	18000	44000	87.6	4.4	16.6	227	200

[0150] 通过在BDO溶剂中硼酸与TPT之间的原位反应制备新的聚酯化催化剂。观察到与磷酸相比硼酸的反应性较低。在该步骤中的重要考虑是实现硼酸酸性最大的羟基与TPT之间的反应中的完全转化。结果表明根据本发明成功制备了PBTA。新的原位催化剂能够使共聚酯得到高分子量和白色。实施例6至7的熔解温度非常接近于市售PBAT的熔解温度。该方法表明使用硼酸代替磷酸以进行颜色消除并且适合于大规模扩大工艺。在原位催化剂的制备中硼酸与TPT之间的最优比是4:1,以提供白色聚酯。

[0151] 实施例8

[0152] 实施例8的目的是在通过1:4摩尔比的TPT与乙醇胺之间的络合原位制备的新的含胺聚酯催化剂存在下,制造根据本发明的聚酯PBT-共聚-己二酸酯(PBAT)。材料、量和反应条件示于表7中。

[0153] 表7.用于实施例8的材料和条件

[0154]

实施例编号	反应规模 (g)	TPA:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	乙醇胺:TPT (mol/mol)	催化剂量 (ppm)	EI 温度 (°C)	EI 时间 (分钟)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (分钟)
8	143	0.39	0.39	4:1	250	220	30	260	45

[0155] 在实施例8中,将50g BDO和0.5ml乙醇胺水溶液(0.062g/ml)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175°C。20分钟之后,向反应器中添加166ppm TPT,在惰性气氛下进行乙醇胺与TPT之间的原位反应40分钟。然后,将41.5g TPA、36.5g ADA和30g额外的BDO引入催化剂溶液中,使酯交换温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。在水释放停止并且观察到澄清溶液之后,使反应温度进一步增加至250°C。通过调节为低于1托的真空开始聚合,维持50分钟。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为粉色。

[0156] 表8示出玻璃化转变温度(T_g)、得自于DSC的熔解温度(T_m)、得自于凝胶渗透色谱(GPC)的分子量数据、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的 L^* 、 a^* 、 b^*)。

[0157] 表8. 实施例8的结果。

实施例编号	IV (dL/分钟)	T_m (°C)	T_g (°C)	PDI	Mn	Mw	L^*	a^*	b^*
8	1.17	125	-28	3.5	30000	103000	68.5	8.5	23.5

[0159] 通过在BDO溶剂中乙醇胺与TPT之间的原位反应制备新的聚酯化催化剂。因为与磷酸、亚磷酸和硼酸相比乙醇胺显示出碱性特征,所以通过高比率乙醇胺与TPT制备的原位催化剂导致了有色的聚酯。实施例8的熔解温度非常接近于市售PBAT的熔解温度。

[0160] 实施例9

[0161] 实施例9的目的是使用市售催化剂制造聚酯PBT-共聚-己二酸酯(PBAT)。材料、量和反应条件示于表9中。

[0162] 表9. 用于实施例9的材料和条件

[0163]

实施例编号	反应规模 (g)	TPA:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	催化剂	催化剂量 (ppm)	EI 温度 (°C)	EI 时间 (分钟)	聚合温度 (°C)	聚合时间 (分钟)
9	143	0.39	0.39	Tyzor [®] IAM	250	220	30	260	45

[0164] 在Tyzor[®] IAM聚酯催化剂存在下实施实施例9。在实施例9中,将41.5g TPA、36.5g ADA和120g BDO引入引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175°C。向反应器中添加250ppm Tyzor[®] IAM,使酯交换温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。在水/乙二醇释放停止之后,使反应温度进一步增加至260°C。通过调节为低于1托的真空开始聚合,维持50分钟。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为白色。

[0165] 表10提供了玻璃化转变温度(T_g)、得自于DSC的熔解温度(T_m)、得自于凝胶渗透色谱(GPC)的分子量数据、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag

Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的L*、a*、b*)。

[0166] 表10. 实施例9的结果。

实施例 编号	IV (dL/分钟)	T _m (°C)	T _g (°C)	PDI	Mn	Mw	L*	a*	b*
9	1.23	133	-30	3.5	32000	125000	68.5	8.5	23.5

[0168] **Tyzor**[®] IAM聚酯催化剂用于PBAT聚合。实施例9的熔解温度非常接近于市售PBAT的熔解温度。通过这种市售催化剂得到了高分子量聚酯。

[0169] 实施例10

[0170] 实施例10的目的是使用来源于聚酯的对苯二甲酸二甲酯(DMT)(再循环DMT)制造根据本发明的聚酯PBT-共聚-己二酸酯。材料、量和反应条件示于表11中。

[0171] 表11. 用于实施例10的材料和条件

[0172]

实施 例 编号	反应 规模 (g)	再循环 DMT:BDO (mol/mol)	ADA:BDO (mol/mol)	磷酸:TPT (mol/mol)	催化 剂量 (ppm)	EI温度 (°C)	EI 时间 (分钟)	聚合 温度 (°C)	聚合 时间 (分钟)
10	143	0.39	0.39	1:1	250	220	32	250	62

[0173] 技术和方法

[0174] 在通过1:1摩尔比的TPT与磷酸之间的原位络合制备的新的含磷聚酯催化剂存在下实施实施例10。因此,将48.1g再循环DMT、50g BDO和0.5ml磷酸水溶液(0.1g/ml)引入三颈圆底烧瓶中。将反应器放置在油浴中,其温度调节为175°C。20分钟之后,向反应器中添加250ppmTPT,在惰性气氛下进行磷酸与TPT之间的原位络合反应45分钟。然后,将36.5g ADA和30g额外的BDO引入反应混合物中,使酯交换温度以2°C/分钟的速率增加至220°C同时在氮气下以260rpm搅拌。进行酯交换阶段直至观察到澄清点。使反应混合物的温度进一步增加至250°C,通过调节为低于1托的真空开始聚合。在实现期望的特性粘度之后停止聚合。所得共聚酯表现为白色。

[0175] 表12示出玻璃化转变温度(T_g)、熔解温度(T_m)(得自于DSC)、分子量数据(得自于凝胶渗透色谱(GPC))、特性粘度(I.V.)和颜色(通过基于具有D65照明体的Gretag Macbeth Color-Eye7000A获得的漫反射法得到的L*、a*、b*)。

[0176] 表12. 实施例10的结果。

实施例 编号	IV (dL/分钟)	T _m (°C)	T _g (°C)	PDI	Mn	Mw	L*	a*	b*
10	1.29	116	-29	3.7	33000	122000	77.4	-11.0	4.6

[0178] 通过TPT与磷酸之间的原位反应制备的新的催化剂还适合于再循环DMT、ADA与BDO之间的聚酯化反应。使用新催化剂进行聚酯化产生了高分子量共聚酯。所得共聚酯的熔解温度高于市售PBTA的熔解温度。共聚酯得到的颜色与TPT与磷酸之间的摩尔比成正比。通过1:1摩尔比的TPT和磷酸制备的催化剂不与己二酸酯形成任意络合,其能够得到白色聚合物共聚酯。

[0179] 虽然参照本发明的一些优选文本详细描述了本发明,但是其他变化也是可能的。因此,所附权利要求书的精神和范围不应限于本文所包括文本的描述。