



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007160 B

(45) 授权公告日 2013.05.29

(21) 申请号 200980113100.2

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(22) 申请日 2009.04.07

代理人 钟守期 苏萌

(30) 优先权数据

08154537.8 2008.04.15 EP

(51) Int. Cl.

C08G 63/78(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.10.14

审查员 王舟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/054114 2009.04.07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/127555 DE 2009.10.22

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 U·威特 山本基仪

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

连续生产生物降解聚酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种连续生产基于脂肪族二羧酸或脂肪族和芳香族二羧酸以及脂肪族二羟基化合物的生物降解聚酯的方法。根据所述方法,将脂肪族二羟基化合物、脂肪族和芳香族二羧酸和任选地其他共聚单体(组分C)的混合物在不添加催化剂的情况下混合以生成一种糊状物;或者,将所述二羧酸的液态酯和所述二羟基化合物以及任选地其他共聚单体供给至所述混合物,而不添加催化剂,i) 第一步,将此混合物与全部量或部分量的钛催化剂一起进行连续酯化或酯交换;ii) 第二步,将由i)获得的酯交换或酯化产物在塔式反应器中经由降膜式蒸发器在一个均匀流中预缩合,并将反应蒸汽从所述反应混合物中原位移除直至粘数达到20-80cm³/g(DIN 53728);iii) 第三步,将由ii)获得的产物连续地进行缩聚直至粘数达到100-220cm³/g(DIN53728)。

CN 102007160 B

1. 一种连续生产基于脂肪族和芳香族二羧酸并基于脂肪族二羟基化合物的生物降解聚酯的方法,其中

将由脂肪族二羟基化合物、脂肪族和芳香族二羧酸组成的混合物在不添加催化剂的情况下混合以生成一种糊状物;或者作为替代方案,将所述二羧酸的液态酯供给至体系中,并将所述二羟基化合物也供给至体系中,而不添加任何催化剂,

i) 第一阶段,将所述混合物与全部量或一部分钛催化剂一起连续地进行酯化或进行酯交换;

ii) 第二阶段,将 i) 中获得的酯化产物或酯交换产物在塔式反应器中并流地通过降膜式蒸发器连续地进行预缩合至根据 DIN 53728 的特性粘数为 20-80cm³/g,反应蒸汽从反应混合物中原位移除;

iii) 第三阶段,将由 ii) 获得的产物连续地进行缩聚至根据 DIN53728 的特性粘数为 100-220cm³/g,其中在阶段 ii) 和 iii) 之间,将 0.001-1.5 重量%的颜色稳定化或活化磷化合物加入产物流中,计量均以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准。

2. 权利要求 1 的方法,其中在阶段 ii) 和 iii) 之间将 0.001-0.1 重量%的去活化磷化合物加入产物流中,以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准计。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述生物降解聚酯由以下组分组成:

A) 一种由以下物质组成的酸组分:

a1) 30-99mol% 的至少一种脂肪族二羧酸或其酯,或其混合物,

a2) 1-70mol% 的至少一种芳香族二羧酸或其酯,或其混合物,和

a3) 0-5mol% 的含有磺酸酯基的化合物,

其中组分 a1) 到 a3) 的总摩尔百分比为 100%;以及

B) 由以下物质组成的二醇组分:

b1) 至少与组分 A 等摩尔量的 C₂-C₁₂ 烷二醇,或其混合物,和

b2) 以组分 A 和 b1) 为基准计 0-2 重量%的含有至少 3 个官能团的化合物;

D) 以阶段 iii) 后的聚酯量为基准计 0-4 重量%的双官能或低官能环氧化物、噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述生物降解聚酯包含:

作为脂肪族二羧酸(组分 a1)) 的琥珀酸、己二酸或癸二酸,其酯,或其混合物;

作为芳香族二羧酸(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,以及

作为组分 b2) 的甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述酯化 / 酯交换(阶段 i)) 使用带有热交换器的旋液分离器进行。

6. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中阶段 iii) 在转盘式反应器或笼式反应器中进行。

7. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中,在阶段 iii) 的开始、过程中或之后,加入以聚酯量为基准计 0-4 重量%的双官能或低官能环氧化物、噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺。

连续生产生物降解聚酯的方法

[0001] 本发明涉及一种连续生产基于脂肪族二羧酸或脂肪族和芳香族二羧酸并基于脂肪族二羟基化合物的生物降解聚酯的方法,其中

[0002] 将一种由脂肪族二羟基化合物、脂肪族和芳香族二羧酸以及——如果合适——其他共聚单体(组分C)组成的混合物在不添加催化剂的情况下混合以生成一种糊状物;或者作为替代方案,将所述二羧酸的液态酯供给至体系中,并将所述二羟基化合物和——如果合适——其他共聚单体也供给至体系中,而不添加任何催化剂,其中

[0003] i) 第一阶段,将所述混合物与全部量或一部分钛催化剂一起连续地进行酯化或进行酯交换;

[0004] ii) 第二阶段,将 i) 中得到的酯化产物或酯交换产物在一个塔式反应器中并流地通过一个降膜式蒸发器连续地进行预缩合至根据 DIN 53728 的特性粘数为 20-80cm³/g,反应蒸汽从反应混合物中原位移除;

[0005] iii) 第三阶段,将由 ii) 得到的产物连续地进行缩聚至根据 DIN53728 的特性粘数为 100-220cm³/g。

[0006] 特别地,本发明涉及一种连续制备基于脂肪族和芳香族二羧酸并基于脂肪族二羟基化合物的生物降解聚酯的方法,其中

[0007] 将一种由脂肪族二羟基化合物、脂肪族和芳香族二羧酸以及——如果合适——其他共聚单体(组分C)组成的混合物在不添加催化剂的情况下混合以生成一种糊状物;或者作为替代方案,将所述二羧酸的液态酯供给至体系中,并将所述二羟基化合物和——如果合适——其他共聚单体也供给至体系中,而不添加任何催化剂,其中

[0008] i) 第一阶段,将所述混合物与全部量或一部分钛催化剂一起连续地进行酯化或进行酯交换反应;

[0009] ii) 第二阶段,将 i) 中获得的酯化产物或酯交换产物在一个塔式反应器中并流地通过一个降膜式蒸发器连续地进行预缩合至根据 DIN 53728 的特性粘数为 30-80cm³/g,反应蒸汽从反应混合物中原位移除;

[0010] iii) 第三阶段,将由 ii) 中得到的产物连续地进行缩聚至根据 DIN53728 的特性粘数为 120-180cm³/g。

[0011] 生产基于脂肪族和芳香族二羧酸并基于脂肪族二羟基化合物的生物降解聚酯的现有技术特别描述了分批法(WO-A 92/09654 和 WO-A 96/15173)。这些方法的一个缺点是脂肪族/芳香族聚酯需要在反应容器中在较高温度下停留较长时间以达到高分子量——所需根据 DIN 53728 的特性粘数为大于 120cm³/g。在高温下长停留时间会导致敏感性脂肪族/芳香族聚酯发生一定量的降解。聚酯的酸值迅速上升并可容易地达到高于 1.6mg KOH/g 的值。高酸值生物降解聚酯的耐水解性非常有限。

[0012] 有文献描述了生产芳香族聚酯例如 PET 和 PBT 的高效连续方法(参见例如 WO 03/042278 和 DE-A 199 29 790)。然而,无法将这些聚酯直接转化为脂肪族/芳香族聚酯。首先,所述芳香族聚酯常常具有较高的酸值,其次,耐水解性的问题在芳香族聚酯中没有在脂肪族/芳香族聚酯中严重。

[0013] 因此,本发明的目的是提供可生产根据 DIN 53728 的特性粘数大于 120、同时具有较低的根据 DIN EN 12634 的酸值(优选小于 1.0mgKOH/g,特别是小于 0.9mg KOH/g)的生物降解脂肪族/芳香族聚酯的工业方法。对于工业方法特别重要的其他因素为可加工性和成本效益(产物收率和时空产率)。

[0014] 出人意料地,在介绍中提到的连续 3 阶段法实现了所述目的每个方面。

[0015] 生物降解聚酯为脂肪族/芳香族聚酯——如例如 WO-A 96/15173 和 DE-A 10 2005053068 中描述的。

[0016] 特别地,生物降解聚酯为构成如下的脂肪族/芳香族聚酯:

[0017] A) 由以下物质组成的酸组分:

[0018] a1) 30-99mol% 的至少一种脂肪族二羧酸或其酯,或其混合物,

[0019] a2) 1-70mol% 的至少一种芳香族二羧酸或其酯,或其混合物,和

[0020] a3) 0-5mol% 的含有磺酸酯基的化合物,

[0021] 其中组分 a1) 到 a3) 的总摩尔百分比为 100%,以及

[0022] B) 由以下物质组成的二醇组分:

[0023] b1) 至少与组分 A 等摩尔量的 C₂-C₁₂ 烷二醇,或其混合物,和

[0024] b2) 以阶段 iii 后的聚酯量(相当于组分 A 和 B 的使用量减去移出的反应蒸汽的量)为基准计 0-2 重量%的含有至少三个官能团的化合物;

[0025] C) 0-30 重量%的一种或多种选自以下物质的组分 C),

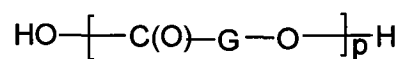
[0026] c1) 至少一种含有醚官能团的式 I 的二羟基化合物

[0027] HO-[(CH₂)_n-O]_m-H (I)

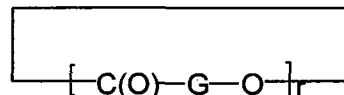
[0028] 其中 n 为 2、3 或 4 且 m 为 2-250 的整数,

[0029] c2) 至少一种式 IIa 或 IIb 的羟基羧酸

[0030]



(IIa)



(IIb)

[0031] 其中 p 为 1-1500 的整数, r 为 1-4 的整数, G 为选自亚苯基; -(CH₂)_q-, 其中 q 为 1-5 的整数; -C(R)H- 和 -C(R)HCH₂, 其中 R 为甲基或乙基的基团,

[0032] c3) 至少一种氨基 C₂-C₁₂ 烷醇,或至少一种氨基 C₅-C₁₀ 环烷醇,或其混合物,

[0033] c4) 至少一种二氨基 C₁-C₈ 烷烃,

[0034] 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-氨基十一酸的氨基羧酸化合物,

[0035] 或由 c1) 到 c5) 组成的混合物,

[0036] D) 以阶段 iii) 后的聚酯量为基准计 0-4 重量%的双官能或低官能(oligofunctional) 环氧化物、噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和/或碳二亚胺。

[0037] 在一个优选实施方案中,所述半芳香族聚酯的酸组分 A 包含 30-70mol%、特别是 40-60mol% 的 a1 和 30-70mol%、特别是 40-60mol% 的 a2。在一个特别优选的实施方案中,所述半芳香族聚酯的酸组分 A 包含高于 50mol% 的脂肪族二羧酸 a1)。这些聚酯的一个特

征为优良的生物降解性。

[0038] 可用的脂肪族酸及相应的衍生物 a1 通常具有 2-40 个碳原子, 优选具有 4-14 个碳原子。它们可为直链或支链的。可用于本发明目的的脂环族二羧酸通常具有 7-10 个碳原子, 特别是具有 8 个碳原子。然而, 原则上, 也可使用具有更多碳原子例如最多至 30 个碳原子的二羧酸。

[0039] 可提及的实例为: 丙二酸、丁二酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、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 Cognis 的 Empol[®] 1061)、1,3-环戊二酸、1,4-环己二酸、1,3-环己二酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐和 2,5-降冰片烷二羧酸。

[0040] 还可使用的并可提及的上述脂肪族或脂环族二羧酸的成酯衍生物特别是二 C₁-C₆ 烷基酯, 例如二甲酯、二乙酯、二正丙酯、二异丙酯、二正丁酯、二异丁酯、二叔丁酯、二正戊酯、二异戊酯或二正己酯。还可使用所述二羧酸的酸酐。

[0041] 所述二羧酸或其成酯衍生物可单独使用或以其中的两种或多种物质组成的混合物的形式使用。

[0042] 优选使用丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸或其各自的成酯衍生物, 或其混合物。特别优选使用丁二酸、己二酸或癸二酸, 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例如其烷基酯, 或其混合物。当生产具有“硬”或“脆”的组分 ii) 例如聚羟基丁酸酯或者特别是聚交酯的聚合物混合物时, 优选使用癸二酸或者癸二酸与己二酸的混合物作为脂肪族二羧酸。当生产具有“软”或“韧”的组分 ii) 例如聚羟基丁酸酯-共-戊酸酯或聚-3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯的聚合物混合物时, 优选使用丁二酸或者丁二酸与己二酸的混合物作为脂肪族二羧酸。

[0043] 丁二酸、壬二酸、癸二酸和十三烷二酸还具有可作为可再生原材料获得的优点。

[0044] 可提及的芳香族羧酸 a2 通常具有 8-12 个碳原子, 优选具有 8 个碳原子。例如, 可提及对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘甲酸和 1,5-萘甲酸, 及其成酯衍生物。此处特别提及二 C₁-C₆ 烷基酯, 例如二甲酯、二乙酯、二正丙酯、二异丙酯、二正丁酯、二异丁酯、二叔丁酯、二正戊酯、二异戊酯或二正己酯。所述二羧酸 a2 的酸酐也是合适的成酯衍生物。

[0045] 然而, 原则上, 也可使用具有更多碳原子例如最多至 20 个碳原子的芳香族二羧酸 a2。

[0046] 这些 a2 的芳香二羧酸或成酯衍生物可单独使用或以其中的两种或多种物质的混合物的形式使用。特别优选使用对苯二甲酸或其成酯衍生物, 例如对苯二甲酸二甲酯。

[0047] 使用的含有磺酸酯基的化合物通常为含有磺酸酯基的二羧酸或其成酯衍生物的碱金属或碱土金属盐之一, 优选 5-磺基间苯二甲酸的碱金属盐或其混合物, 特别优选其钠盐。

[0048] 根据优选实施方案之一, 所述酸组分 A 包含 40-60mol% 的 a1, 40-60mol% 的 a2 和 0-2mol% 的 a3。根据另一个优选实施方案, 所述酸组分 A 包含 40-59.9mol% 的 a1, 40-59.9mol% 的 a2 和 0-1mol% 的 a3, 特别是 40-59.8mol% 的 a1, 40-59.8mol% 的 a2 和 0-0.5mol% 的 a3。

[0049] 所述二醇 B 通常选自具有 2-12 个碳原子、优选 4-6 个碳原子的支链或直链烷二

醇。

[0050] 合适的烷二醇的实例为乙二醇、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,特别是乙二醇、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);环戊二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇或2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇。特别优选1,4-丁二醇——特别是与作为组分a1)的己二酸组合——和1,3-丙二醇——特别是与作为组分a1)的癸二酸组合。1,3-丙二醇还具有可以作为可再生原料获得的优点。还可使用不同烷二醇的混合物。

[0051] 在所述方法的阶段i)和ii)中通常设定的组分b1(二醇)与二酸A的比例为1.5-2.5,优选1.8-2.2。

[0052] 所述化合物b2)优选包括含有至少三个官能团的交联剂。特别优选的化合物具有3-6个羟基基团。可提及的实例为: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、均苯三酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯四酸和均苯四酸二酐。优选多元醇,例如三羟甲基丙烷、季戊四醇,特别是甘油。所述化合物b2)可用作支化剂或用作交联剂。通过使用组分b2),可构建假塑性生物降解聚酯。熔体的流变性改善;所述生物降解聚酯易于加工,例如易于用熔体凝固方法拉拔以形成箔。所述化合物b2)具有剪切稀化效应,因此粘度在负载时降低。

[0053] 以阶段iii)后的聚合物的量为基准计,化合物b2)的用量优选为0.01-2重量%,优选0.05-1重量%,特别优选0.08-0.20重量%。

[0054] 本发明聚酯混合物所基于的聚酯除组分A和B外还可包含其他组分。

[0055] 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,也可以使用这些化合物的混合物,还可使用具有不同变量n(参见式I)的化合物,例如可通过使用本身已知的聚合方法首先与环氧乙烷聚合然后与环氧丙烷聚合而获得的、例如包含亚丙基单元($n=3$)的聚乙二醇,特别优选基于具有不同变量n的聚乙二醇的、其中单元主要由环氧乙烷构成的聚合物。所述聚乙二醇的摩尔质量(M_n)通常在250-8000g/mol,优选600-3000g/mol的范围内选择。

[0056] 根据生产所述半芳香族聚酯的优选实施方案之一,以B和c1的摩尔量为基准计,可使用例如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。

[0057] 可用于生产共聚酯的羟基羧酸c2)为:乙醇酸,D-、L-或D,L-乳酸,6-羟基己酸,这些化合物的环状衍生物,例如乙交酯(1,4-二噁烷-2,5-二酮),D-或L-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,例如聚3-羟基丁酸、聚羟基戊酸、聚交酯(例如可以以NatureWorks®(Cargill)的形式获得的聚交酯),或者聚3-羟基丁酸和聚羟基戊酸(聚羟基戊酸可作为来自Zeneca的Biopol®获得)的混合物,并且,为生产半芳香族聚酯,特别优选其低分子量和环状衍生物。

[0058] 以A和B的量为基准计,可使用的羟基羧酸的量的实例为0.01-50重量%,优选0.1-40重量%。

[0059] 用于本发明的氨基 C_2-C_{12} 链烷醇或氨基 C_5-C_{10} 环烷醇(组分c3)还包括4-氨基

甲基环己烷甲醇,其优选为氨基 C₂-C₆ 链烷醇,例如 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;或者氨基 C₅-C₆ 环烷醇,例如氨基环戊醇和氨基环己醇;或其混合物。

[0060] 使用的二氨基 C₁-C₈ 烷烃(组分 c4)优选为二氨基 C₄-C₆ 烷烃,例如 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”)。

[0061] 在一个生产半芳香族聚酯的优选实施方案中,可使用以 B 的摩尔量为基准计 0.5-99.5mol%、优选 0.5-50mol% 的 c3 和以 B 的摩尔量为基准计 0-50mol%、优选 0-35mol% 的 c4。

[0062] 使用的组分 c5 可包括选自己内酰胺、1,6-氨基己酸、月桂内酰胺、1,12-氨基月桂酸和 1,11-氨基十一酸的氨基羧酸化合物。

[0063] 以组分 A 和 B 总量为基准,c5 的通常用量为 0-20 重量%,优选 0.1-10 重量%。

[0064] 在所述方法的优选实施方案中,在阶段 iii 的开始、过程中或优选地在结束时,通常在 220-270°C 下加入选自双官能或低官能环氧化物、噁唑啉、噁嗪、己内酰胺和 / 或碳二亚胺的酸清除剂(组分 D)。以所述生物聚合物为基准,组分 d 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%。

[0065] 使用的组分 d 可包含双官能或低官能环氧化合物,例如: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环氧丙脂、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、亚丙基二缩水甘油醚、亚丁基二缩水甘油醚、亚己基二缩水甘油醚、山梨糖醇二缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚、一缩二甘油多缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、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、二乙二醇二缩水甘油醚、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。

[0066] 特别合适的组分 d 为基于苯乙烯、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的含有环氧基的共聚物。带有环氧基的单元优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。已证明有利的化合物为共聚物中甲基丙烯酸缩水甘油酯的比例超过 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。这些聚合物中的环氧重量当量 (EEW) 优选为 150-3000 克 / 当量,特别优选地为 200-500 克 / 当量。所述聚合物的平均分子量(重均分子量)M_w 优选为 2000-25000,特别是 3000-8000。所述聚合物的平均分子量(数均分子量)M_n 优选为 400-6000,特别是 1000-4000。其多分散性(Q)通常为 1.5-5。包含环氧基的上述类型的共聚物例如由 BASF Resins B. V. 以 Joncryl®ADR 的商标市售。特别合适的增链剂为 Joncryl®ADR 4368、欧洲申请 08166596.0 中所述的长链丙烯酸酯和来自 Shell 的 Cardura®E10。

[0067] 二噁唑啉通常可通过 Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11(1972), pp. 287-288 中公开的方法而获得。特别优选的二噁唑啉和二噁嗪是桥连部分为单键;(CH₂)_z 亚烷基基团,其中 z = 2,3 或 4,例如亚甲基、乙-1,2-二基、丙-1,3-二基或丙-1,2-二基;或者亚苯基基团的那些。可提及的特别优选的二噁唑啉为 2,2'-二(2-噁唑啉)、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,特别是 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

他实例为：2,2' -二(2-噁唑啉)、2,2' -二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4,4' -二甲基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-乙基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4,4' -二乙基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-丙基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-丁基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-己基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-环己基-2-噁唑啉)、2,2' -二(4-苄基-2-噁唑啉)、2,2' -对亚苯基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2' -对亚苯基二(4,4' -二甲基-2-噁唑啉)、2,2' -间亚苯基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2' -间亚苯基二(4,4' -二甲基-2-噁唑啉)、2,2' -六亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2' -八亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2' -十亚甲基二(2-噁唑啉)、2,2' -亚乙基二(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2' -四亚甲基二(4,4' -二甲基-2-噁唑啉)、2,2' -9,9' -二苯氧乙烷二(2-噁唑啉)、2,2' -亚环己基二(2-噁唑啉)和2,2' -二亚苯基二(2-噁唑啉)。

[0068] 优选的二噁嗪为2,2' -二(2-噁嗪)、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,特别是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。

[0069] 碳二亚胺和聚合碳二亚胺例如由Lanxess以Stabaxol®的商标或者由Elastogran以Elastostab®的商标市售。

[0070] 实例为：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。

[0071] 以阶段iii后的聚酯为基准,组分d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%。

[0072] 特别优选可生物降解的半芳香族聚酯,所述聚酯包含：

[0073] 作为脂肪族二羧酸(组分a1)的丁二酸、己二酸或癸二酸,其酯,或其混合物;作为芳香族二羧酸(组分a2)的对苯二甲酸或其酯；

[0074] 作为二醇组分(组分B)的1,4-丁二醇或1,3-丙二醇,以及

[0075] 作为组分b2)的甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷。

[0076] 本发明的方法还可用于生产脂肪族聚酯。脂肪族聚酯为由脂肪族 C₂-C₁₂ 烷二醇和脂肪族 C₄-C₃₆ 烷二羧酸制成的聚酯,例如聚丁二酸亚丁酯 (PBS)、聚己二酸亚丁酯 (PBA)、聚丁二酸己二酸亚丁酯 (PBSA)、聚丁二酸癸二酸亚丁酯 (PBSSe),聚癸二酸己二酸亚丁酯 (PBSeA)、聚癸二酸亚丁酯 (PBSe) 或相应的聚酯酰胺。所述脂肪族聚酯由 Showa Highpolymers 作为 Bionolle 以及由 Mitsubishi 作为 GSPla 市售。EP08165370.1 描述了更多最近的进展。

[0077] 通过本发明方法生产的脂肪族聚酯根据 DIN 53728 的特性粘数通常为 100-220cm³/g, 优选 150-250cm³/g。

[0078] 根据 EN ISO 1133(190 °C, 2.16kg 重量) 的 MVR(熔体体积速率) 通常为 0.1-70cm³/10min, 优选 0.8-70cm³/10min, 特别是 1-60cm³/10min。

[0079] 根据 DIN EN 12634 的酸值通常为 0.01-1.5mg KOH/g, 优选 0.01-1.0mg KOH/g, 特别优选 0.01-0.7mg KOH/g。

[0080] 所述本发明的脂肪族和半芳香族聚酯以及聚酯混合物是可生物降解的。

[0081] 出于本发明的目的, 所述特征“可生物降解”由一种物质或一种物质混合物实现, 只要这种物质或物质混合物的生物降解的百分比程度——如 DIN EN 13432 所定义——为至少 90%。

[0082] 生物降解通常导致所述聚酯或聚酯混合物在合适的可论证时间段内分解。所述降解可通过酶、水解或氧化途径, 和 / 或通过暴露于电磁辐射例如 UV 照射而发生, 并在大多数情况下可主要通过接触微生物例如细菌、酵母、真菌和藻类而发生。生物降解能力可例如通过将聚酯与堆肥混合并存放一段特定的时间而定量。例如, 根据 DIN EN13432, 使不含 CO₂ 的空气在堆肥化过程中通过成熟堆肥, 并将所述堆肥置于规定的温度分布下。此处生物降解能力定义为生物降解的百分比程度, 即从样品中释放出的 CO₂ 净量 (减去由无样品的堆肥中释放的 CO₂ 的量之后的量) 与可从样品中释放出的 CO₂ 的最大量 (由样品的碳含量计算) 的比例。生物降解聚酯或生物降解聚酯混合物通常在堆肥化几天之后就表现出显著的降解迹象, 例如真菌生长、开裂和穿孔。

[0083] 在例如 ASTM D5338 和 ASTM D6400 中描述了测定生物降解能力的其他方法。

[0084] 半芳香族聚酯通常为无规共聚酯, 即所述芳香族和脂肪族二酸单元完全无规则地混合。各个嵌段的长度的分布可通过 B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen Chemie(大分子化学基础原理) 的方法进行计算。如 Witt 等人在 J. Environ. Pol. Degradation 第 4 卷第 1 期 (1996) 第 9 页所述, n ≥ 3 的芳香族模型低聚物在堆肥中的降解通常非常慢。然而, 对于半芳香族聚酯, 嵌段结构降解得很快。

[0085] 优选的半芳香族聚酯的摩尔质量 (Mn) 通常为 1000-80 000g/mol, 特别是 9000-60 000g/mol, 优选 20 000-40 000g/mol, 它们的摩尔质量 (Mw) 通常为 50 000-250 000g/mol, 优选 75 000-180 000g/mol, 它们的 Mw/Mn 比例通常为 1-5, 优选 2-4。熔点为 60-170°C, 优选 80-150°C。

[0086] 阶段 iii) 后的 MVR(熔体体积速率) 通常为 1.0-15.0cm³/10min, 优选 2.5-12.0cm³/10min, 特别优选 3.5-10.0cm³/10min。

[0087] 有利的是提供不仅具有高特性粘数而且具有根据 DIN EN 12634 的低酸值的脂肪族 / 芳香族共聚酯。不论单独存在还是以与生物聚合物例如淀粉、聚交酯 (PLA) 或聚羟基

烷酸酯的混合物的形式存在,所述脂肪族/芳香族共聚酯的酸值越低,所述聚酯的耐水解性越好。所述聚酯或聚酯混合物的贮藏寿命相应增加。

[0088] 下面更详细地描述本发明的方法。

[0089] 在初始阶段将组分 A、B 和——如果合适——C 混合。通常所混合的物质为 1.0mol 当量的由脂肪族和芳香族二羧酸或其酯组成的混合物(组分 A),1.1-1.5mol 当量、优选 1.2-1.4mol 当量的脂肪族二羟基化合物(组分 b1)和以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准计 0-2 重量%、优选 0.01-0.5 重量%的化合物 b2;如果合适,还预混其他共聚单体(组分 C)。

[0090] 在一个优选方法中,所述二羧酸以游离酸的形式使用(组分 A)。此处将混合物以上述混合比例混合——不添加任何催化剂——以生成糊状物,其温度通常控制为 20-70°C。

[0091] 作为此实施方案的一个替代方案,将所述二羧酸(组分 A)的液态酯与所述二羟基化合物以及——如果合适——其他共聚单体以上述混合比例混合,不添加任何催化剂,所述混合通常在 140-200°C 的温度下进行。

[0092] 在另一个替代方案中,将二羧酸之一或二者均在初始阶段与所述脂肪族二羟基化合物酯化以生成纯的脂肪族或芳香族聚酯,然后将此聚酯分别与其他二羧酸和其他脂肪族二羟基化合物以及——如果合适——化合物 b2 混合。例如,聚对苯二甲酸亚丁酯和/或聚己二酸亚丁酯可用于此初始阶段。

[0093] 在阶段 i) 中,将由脂肪族和芳香族二羧酸(A)、脂肪族二羟基化合物(b1)和——如果合适——化合物(b2)和其他共聚单体(组分 C)组成的上述(初始阶段)液体、浆体和/或糊状物在以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准计 0.001-1 重量%、优选 0.03-0.2 重量%的催化剂的存在下酯化,直至达到根据 DIN 53728 通常为 5-15cm³/g 的特性粘数。

[0094] 过量的二醇组分通常通过蒸馏除去,并在例如蒸馏纯化后返回循环中。

[0095] 在阶段 i) 中,计量加入全部量或一部分——优选 50-80 份——的催化剂。所用的催化剂特别是钛化合物。钛催化剂例如原钛酸四丁酯或原钛酸四异丙酯与文献中常用的锡化合物、锑化合物、钴化合物和铅化合物例如二辛酸锡相比的另一优点是产物中残留量的催化剂或催化剂下游产物的毒性较小。这对于生物降解聚酯特别重要,因为它们是以例如堆肥袋或地膜的形式直接输送到环境中。

[0096] 同时,在阶段 i) 中,设定 180-260°C、优选 220-250°C 的温度以及 0.6-1.2bar、优选 0.8-1.1bar 的压力。阶段 i) 可在混合装置例如旋液分离器中进行。一般停留时间为 1-2 小时。

[0097] 阶段 i) 和 ii) 有利地在单个反应器例如塔式反应器(参见例如 W003/042278 和 DE-A 199 29 790) 中进行,所述反应器具有适合各阶段的内部构件。

[0098] 如果合适,可在阶段 i) 和/或 ii) 中加入其他组分 b1 以及任选的组分 c)。在阶段 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。

[0099] 在阶段 ii) 中,将在阶段 i) (酯化) 中获得的液体与——如果合适——剩余量的催化剂一起供给至适于预缩合反应的反应器中。已证实适于预缩合反应的反应器为管束式反应器、级联反应器或泡罩塔,特别是下流式级联反应器,如果合适还带有脱气单元(过程 iia)。设定的反应温度通常为 230-270°C,优选地为 240-260°C;在阶段 ii) 的开始设定的压力通常为 0.1-0.5bar,优选 0.2-0.4bar,在阶段 ii) 的结束时设定的压力通常为

5-100mbar, 优选 5-20mbar。通过使用 60-160 分钟的停留时间, 可生产根据 DIN 53728 的特性粘数为 30-80cm³/g, 优选 40-60cm³/g 的脂肪族 / 芳香族预聚酯。所述预聚酯根据 DIN EN 12634 的酸值在阶段 ii) 后仍可因生产方法不同而极大地变动。如果所述初始阶段从游离二羧酸起始, 那么在阶段 ii) 结束时的酸值仍相对较高; 但是它们在阶段 iii) 降低。如果所述初始阶段从相应的二羧酸酯起始, 那么在阶段 ii) 结束时的酸值比较低。但是在这种情况下酸值在阶段 iii) 的过程中升高。在阶段 ii) 结束时的根据 DIN EN12634 的酸值通常为 0.7-2mg KOH/g。

[0100] 所述预缩合反应 ii) 的重要特征为 WO-A 03/042278 和 WO-A05/042615 中详细描述塔式反应器中的过程, 其中产物流并流通过单级或多级降膜式蒸发器, 其中反应蒸汽——特别是水、THF 和 (如果使用二羧酸酯的话) 醇——自分布于反应器上的多个位点抽出 (过程 iib)。WO-A 03/042278 和 WO-A 05/042615 中描述的并流过程以及反应蒸汽的连续移除——至少在多个位点——特此通过引用的方式纳入本文。此过程特别是具有如下优点:

[0101] - 基本可省去输送产物流的泵; 可使用更简单的重力流动方法使产物前进; 反应器可在略微超过大气压的压力或大气压力下运行, 或使用略微低于大气压的压力运行 (见上)。

[0102] - 在一个在任何情况下都极其温和的过程中, 反应蒸汽从反应混合物中的连续原位移除使得平衡向反应产物一侧偏移; 而且反应蒸汽的快速移除还可避免、或至少抑制副反应;

[0103] - 通过使用上述过程, 通常可生产根据 DIN 53728 的特性粘数为 30-80cm³/g 的脂肪族 / 芳香族预聚酯; 而且这些预聚酯具有非常低的根据 DIN EN 12634 的酸值。

[0104] 所述反应蒸汽主要由水和——如果使用二羧酸酯的话——醇组成, 或者——如果使用作为二醇的 1,4-丁二醇的话——主要由过量的二醇和 THF 副产物组成, 其通过常规蒸馏方法纯化并返回所述方法中。

[0105] 在所述缩合步骤 iii) 中, 如果合适, 将所述催化剂的去活化剂与所述预缩合聚酯混合。可使用的去活化剂特别是磷化合物: 有机亚磷酸酯例如亚磷酸或者亚磷酸。如果使用高反应活性的钛催化剂, 那么特别可取的是使用去活化剂。以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准, 所述去活化剂可加入的量为 0.001-0.1 重量%, 优选 0.01-0.05 重量%。优选设定的 Ti/P 比例为 1.3-1.5 : 1, 特别优选 1.1-1.3 : 1。

[0106] 如果合适, 将用于缩合过程的颜色稳定剂与所述预缩合聚酯在缩聚步骤 iii) 中混合。可用的颜色稳定剂特别是磷化合物。实例为磷酸、亚磷酸、亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯、IrgafosPEPQ、次磷酸钠和亚磷酸钠。这些磷化合物也可以混合物的形式使用。使用颜色稳定剂通常导致缩合速率降低。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。

[0107] 以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准, 所述颜色稳定剂可加入的量为 0.001-1.5 重量%, 优选 0.01-1.0 重量%。优选将 Ti/P 比例 (mol/mol) 设定为 1.0 : 0.3-1.0, 特别优选 1.0 : 0.5-1.0。

[0108] 在缩聚步骤 iii) 中, 如果合适, 将用于所述缩合过程的活化剂与所述预缩合聚酯混合。可使用的活化剂特别是磷化合物。实例为磷酸氢二钠、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、Irgafos 168。这些磷化合物也可以混合物的形式使用。特别合适的活化剂为磷酸氢二钠和亚磷酸钠。

[0109] 以阶段 iii) 后的聚合物的量为基准,所述活化剂可加入的量为 0.001-1.5 重量%,优选 0.01-1.0 重量%。优选将 Ti/P 比例 (mol/mol) 设定为 1.0-1.5 : 1,特别优选 1.1-1.3 : 1。

[0110] 颜色稳定剂和活化剂的结合使用受到特别关注,一个实例为磷酸三苯酯 / 磷酸氢二钠。

[0111] 所述缩聚过程在称为整理机的设备中发生。已证明特别合适的整理机为诸如转盘式反应器或笼式反应器的反应器,这些反应器描述于 US 5779986 和 EP 719582 中。对于笼式反应器要特别注意聚酯的粘度随反应时间的增加而增加。设定的反应温度通常为 220-270°C,优选 230-250°C;设定的压力通常为 0.2-5mbar,优选 0.5-3mbar。

[0112] 通过使用 30-90 分钟、优选 40-80 分钟的停留时间,可生产根据 DIN 53728 的特性粘数为 120-180cm³/g、且根据 DIN EN 12634 的酸值为 0.5-1.2mg KOH/g、优选 0.6-0.9mg KOH/g 的脂肪族 / 芳香族聚酯。此阶段的典型分子量 (Mn) 为 9 000-60 000,分子量 (Mw) 为 50000-250 000。MVR(熔体体积速率)通常为 1.0-15.0cm³/10min,优选 2.5-12.0cm³/10min,特别优选 3.5-10.0cm³/10min。

[0113] 测试方法:

[0114] 根据 1998 年 10 月的 DIN EN 12634 测定了酸值。所用的溶剂混合物包含一种 1 体积份的 DMSO、8 体积份的丙-2-醇和 7 体积份的甲苯的混合物。将样品加热到 50°C,环路使用一个单杆电极和氯化钾填充物。所用的标准溶液为四甲基氢氧化铵。

[0115] 根据 1985 年 1 月 3 日的 DIN 53728 第 3 部分测定了特性粘数。所用的溶剂包含如下混合物:苯酚 / 二氯苯,50/50 重量比。

[0116] 根据 ISO 1133 测定了熔体体积速率 (MVR)。测试条件为 190°C、2.16kg。熔化时间为 4 分钟。MVR 给出了熔融的塑料模塑组合物在规定的温度、负载和活塞位置条件下通过限定长度和限定直径的挤出模头的挤出速率。测定限定时间内挤出的挤压式塑性计的桶中的体积。

实施例

[0117] 1. 聚己二酸亚丁酯 - 共 - 对苯二甲酸酯的连续生产

[0118] 为生产生物降解聚酯,将 19kg/h 的对苯二甲酸、19kg/h 的己二酸、32kg/h 的 1,4-丁二醇和 0.05kg/h 的甘油在 35°C 下物理混合,然后将所述混合物连续转移至酯化反应器(例如设计为例如 W003/042278 A1 中描述的旋液分离器的形式)中。将所述混合物在 240°C 的温度和 0.85bar 的压力下在添加 16kg/h 的 1,4-丁二醇和 0.022kg/h 的原钛酸四丁酯 (TBOT) 的情况下以 2.0 小时的停留时间进行酯化,通过蒸馏除去产生的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数 (IV) 为 14cm³/g。

[0119] 然后将反应混合物在从 250°C 升至 265°C 的温度和从 250mbar 降至 10mbar 的压力下在另外添加 0.012kg TBOT/h 的情况下以 2.5 小时的停留时间通过下流式级联反应器(例如 W0 03/042278 A1 中描述的),蒸馏除去大部分过量的丁二醇。所得聚酯的特性粘数

(IV) 为 $56\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0120] 在加入 $0.01\text{kg}/\text{h}$ 亚磷酸后,将所述反应混合物转移至缩聚反应器(例如 EP 0719582 中描述的)中,在 255°C 的温度和 1mbar 的压力下缩聚 70 分钟,并通过蒸馏除去残余的过量丁二醇。所得聚酯的 IV 为 $158\text{cm}^3/\text{g}$,其酸值 (AN) 为 $0.70\text{mg KOH}/\text{g}$ 。MVR 为 $12.0\text{cm}^3/10$ 分钟 (190°C 、 2.16kg 重量)。