



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 16 029 T2** 2007.06.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 298 158 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 16 029.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 256 146.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/664** (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08G 81/00 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001293162 26.09.2001 JP

(73) Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toshiba, Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Marks & Clerk, Luxembourg, LU

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Oyasatu, K.K. Toshiba, Yumico, Tokyo 105-8001, JP; Fujieda, K.K. Toshiba, Shinetsu, Tokyo 105-8001, JP; Matsumoto, K.K. Toshiba, Kazutaka, Tokyo 105-8001, JP

(54) Bezeichnung: **Copolymer-Harzzusammensetzung und Verfahren zu seiner Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Copolymerharzzusammensetzung.

[0002] Während des zwanzigsten Jahrhunderts wurden Ölressourcen unbegrenzt ausgebeutet und als Kunststoff- oder Energiequelle verwendet. Jedoch weisen nicht nur die Ölressourcen begrenzte Vorräte auf, sondern produzieren die verwendeten Kunststoffe beim Verbrennen auch große Mengen an Kohlendioxid und tragen Schuld an vielen Umweltproblemen, wie globale Erwärmung. Außerdem zersetzen sich Altkunststoffmaterialien in der natürlichen Umgebung kaum und bewirken folglich eine ernste Umweltverschmutzung.

[0003] Zum Bewältigen dieser Probleme wurde viel Aufwand zur Entwicklung von Materialien unternommen, die, wenn sie entsorgt und in der natürlichen Umgebung zurückgelassen werden, auf natürliche Weise durch Mikroorganismen oder andere natürliche Faktoren zu unschädlichen Materialien abgebaut werden.

[0004] Ein Beispiel ist ein in der japanischen Patentoffenlegung Nr. Hei. 9-143253 offenbartes Polyestermaterial, welches durch Kondensationspolymerisation eines Polysaccharids wie Cellulose mit einer Hydrocarbonsäure, einem aliphatischen Polyol oder einer aliphatischen mehrwertigen Säure hergestellt wird. Es ist bekannt, dieses Material als biologisch abbaubares, umweltfreundliches Formmaterial zu verwenden. Obwohl das Polyestermaterial biologisch abbaubar ist und beim Zurücklassen nach der Verwendung in der natürlichen Umgebung keine Umweltverschmutzung zur Folge hat, kann es nicht recycelt werden und muss deshalb nach Verwendung entsorgt werden. Aus diesem Grund ist das Polyestermaterial wirtschaftlich ungünstig.

[0005] Andererseits wurden verschiedene Versuche unternommen, das Altkunststoffmaterial zu recyceln: Gegenwärtig werden aus Polyethylenterephthalat (PET) geformte Produkte gesammelt, geschmolzen und dann erneut zu verschiedenen Formprodukten gegossen. Jedoch weist der aus den recycelten Materialien hergestellte Kunststoff verglichen mit neu synthetisiertem Kunststoff im Allgemeinen eine reduzierte Festigkeit, Wärmebeständigkeit und Formbarkeit auf. Aus diesem Grund sind die Anwendungen von recycelten Kunststoffen auf diejenigen beschränkt, in welchen geringe physikalische Eigenschaften zu keinerlei praktischen Problemen führen. Als Folge ist das Recyceln von Kunststoff noch nicht ausreichend verbreitet.

[0006] DE-A-4213282 offenbart ein Copolymer von Zitronensäure oder Isozitronensäure mit einem Polysaccharid.

[0007] Die vorliegende Erfindung ist eine wie in Anspruch 1 definierte Copolymerharzzusammensetzung.

[0008] Die vorliegende Erfindung wurde entwickelt, um die vorstehend bezeichneten, mit herkömmlichen Kunststoffmaterialien verbundenen Probleme zu verringern und richtet sich auf die Bereitstellung einer hauptsächlich aus natürlich vorkommenden Materialien zusammengesetzten Harzzusammensetzung. Die Harzzusammensetzung ist nicht nur beim Entsorgen für die Umwelt unschädlich, sondern weist auch eine verbesserte Formbarkeit auf und ist recycelbar.

[0009] Im Laufe der Studien zum Finden von Wegen, diese Probleme zu lösen, fanden die Erfinder, dass ein Copolymerharz mit beträchtlicher Festigkeit und Abbaubarkeit mit einer Polyesterseitenkette mit hohem Molekulargewicht durch Dehydratisierungspolykondensation eines Monosaccharids oder Polysaccharids mit einer Carboxygruppe und einer Hydroxygruppe im selben Molekül mit einer Hydroxycarbonsäure wie Milchsäure oder einer aliphatischen mehrwertigen Säure und einem aliphatischen Polyol erhalten werden kann. Der Fund führte letztendlich dazu dass der Erfinder die vorliegende Erfindung vollendete.

[0010] Der Begriff „Monomer“ bedeutet hier Hydroxycarbonsäure, aliphatisches Polyol oder aliphatische mehrwertige Säure, und der Begriff „Polymer“ bedeutet Polyhydroxycarbonsäure oder aliphatisches Polyester von aliphatischem Polyol und aliphatischer mehrwertige Säure. Erfindungsgemäß können die folgenden Copolymere innerhalb einer kurzen Zeitdauer wirksam erhalten werden: Copolymere mit Alginsäure, einem Polysaccharidgerüst und aus Hydroxycarbonsäureeinheiten mit hohem Molekulargewicht hergestellten Seitenketten; Copolymere mit einem Polysaccharidgerüst und Seitenketten von aliphatischen Polyoleinheiten mit hohem Molekulargewicht und aliphatischen mehrwertigen Säureeinheiten; Copolymere mit Alginsäure, einem Polysaccharidgerüst und aus Hydroxycarbonsäureeinheiten mit hohem Molekulargewicht hergestellten Seitenketten, aliphatische Polyoleinheiten mit hohem Molekulargewicht und aliphatischen mehrwertigen Säureeinheiten.

[0011] Das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltene Copolymer weist ein hohes Molekular-

gewicht und einen hohen Schmelzpunkt auf und ist von beträchtlicher Festigkeit. Deshalb kann das Copolymer als geeignetes Material in verschiedenen Formungstechniken wie Spritzguss, Extrusionspressung, Kalandrierformung, Blasformung, Ballonformung, Hohlformung, Vakuumbildung und Schaumbildung verwendet werden. Insbesondere weist das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltene Copolymer verglichen mit Homopolymeren wie Polyhydroxycarbonsäure oder aliphatischer Polyester, der aus aliphatischem Polyol und aliphatischer mehrwertiger Säure hergestellt ist, eine wesentlich höhere Schmelzspannung auf und ist deshalb bei Verwendung beim Blasformen oder bei der Herstellung von geschäumten Materialien besonders wirksam. Das resultierende Copolymer weist nicht nur hohe Festigkeit, Transparenz und Wärmefestigkeit, bei welchen es sich um Merkmale von Polymilchsäure handelt, auf, es weist auch eine hohe Schmelzspannung auf und ist deshalb dafür geeignet, zu verschiedenen Formprodukten, wie geschäumte Materialien und geblasene Flaschen, geformt zu werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0012] Materialverbindungen und Nebenmaterialien wie Lösungsmittel und Katalysatoren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung, sowie ein Herstellungsverfahren der Erfindung werden nun im Folgenden beschrieben.

[Monosaccharide und Polysaccharide mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe oder einer Ionenaustausch-Carboxygruppe]

[0013] Beispiele für Monosaccharide zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe oder einem Salz davon schließen Mannuronsäure und Guronsäure ein, welche zusammen Alginsäure bilden. Beispiele für Polysaccharide mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe oder einer Ionenaustausch-Carboxygruppe schließen Alginsäuren, Pektin, Gellankautschuk, Rhamsankautschuk, Welankautschuk und Salze davon ein. Darunter sind die Alginsäuren auf Grund ihrer Verfügbarkeit und der mechanischen Festigkeit und Abbaubarkeit von aus den Harzen geformten Produkten besonders bevorzugt, wobei jedes davon eine gewünschte Eigenschaft in der vorliegenden Erfindung ist.

[Alginsäuren]

[0014] Wie hier verwendet, bezeichnet Alginsäuren, jeweils ein Polysaccharid zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung, nicht nur Alginsäure, sondern auch Derivate davon sowie Ionenaustausch-Formen davon. Diese Verbindungen können entweder unabhängig oder in Kombination verwendet werden. Des Weiteren können die Polysaccharide ein beliebiges von denjenigen, die aus natürlichen Gegenständen extrahiert sind, oder denjenigen, die künstlich synthetisiert oder halbsynthetisiert sind, sein. Die natürlichen Gegenstände, die als die Quelle der Polysaccharide dienen, können ein beliebiger lebender Organismus oder Mikroorganismus sein.

[0015] Die Ionenaustausch-Formen von Alginsäure können ein Salz sein, das die Carboxylgruppe von Alginsäure mit einem Alkalimetall oder Alkalierdmetall bildet.

[0016] In der vorliegenden Erfindung weisen die Alginsäuren vorzugsweise ein Molekulargewicht von 3.000 oder mehr auf, um die Copolymerharzzusammensetzung von praktischer Festigkeit innerhalb einer kurzen Zeitdauer herzustellen.

[Hydroxycarbonsäure]

[0017] Die Hydroxycarbonsäure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist eine aliphatische Carbonsäure mit einer Hydroxygruppe im Molekül. Beispiele schließen Milchsäure, Glycolsäure, 3-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxybuttersäure, 3-Hydroxyvaleriansäure, 5-Hydroxyvaleriansäure und 6-Hydroxycapronsäure ein. Weist die Hydroxycarbonsäure einen chiralen Kohlenstoff im Molekül auf, kann die D-Form und die L-Form der Verbindung entweder einzeln oder als racemisches Gemisch verwendet werden. Vorzugsweise wird allein die L-Form verwendet. Die alleinige Verwendung der L-Form ist bevorzugt, da das resultierende Polymer einen hohen Polymerisationsgrad und folglich eine hohe Formbarkeit aufweist. Auch kann ein Hydroxycarbonsäuretyp mit einem anderen Hydroxycarbonsäuretyp gemischt werden. Zum Beispiel kann Milchsäure mit Glycolsäure gemischt werden, um ein Copolymer von Milchsäure und Glycolsäure herzustellen.

[Polyhydroxycarbonsäure]

[0018] Die Polyhydroxycarbonsäure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann entweder durch De-

hydratisierungspolykondensation der vorstehend beschriebenen Hydroxycarbonsäure oder durch Ringöffnungspolymerisation eines cyclischen Dimers von Hydroxycarbonsäure wie Lactid und Glycolid oder eine cyclische Form von Hydroxycarbonsäure wie ϵ -Caprolacton erhalten werden. Es sollte klar sein, dass die Polyhydroxycarbonsäure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ein Copolymer sein kann, das durch Kondensationspolymerisation von einem Hydroxycarbonsäuretyp mit einem anderen erhalten wird. Das Molekulargewicht von Polyhydroxycarbonsäure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist nicht auf einen bestimmten Bereich beschränkt. Folglich können Polyhydroxycarbonsäure mit einem Polymerisationsgrad von mehreren Duzend oder weniger oder auch Oligomere von Hydroxycarbonsäure verwendet werden.

[0019] Vorzugsweise ist im Hinblick der Verfügbarkeit des Materials, die Preise und Eigenschaften der resultierenden Copolymere die Hydroxycarbonsäure Milchsäure und die Polyhydroxycarbonsäure Polymilchsäure.

[Aliphatisches Polyol]

[0020] Das aliphatische Polyol zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt jede beliebige Verbindung ein, die mindestens zwei Hydroxygruppen im Molekül aufweist. Beispiele schließen Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Neopentylglycol, Polytetramethylenglycol, und 1,4-Cyclohexandimethanol ein. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0021] Weist das aliphatische Polyol einen chiralen Kohlenstoff im Molekül auf, können die D-Form und die L-Form der Verbindung entweder einzeln oder als racemisches Gemisch verwendet werden.

[Aliphatische mehrwertige Säure]

[0022] Die aliphatische mehrwertige Säure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt jede beliebige Verbindung ein, die mindestens zwei Carboxygruppen im Molekül aufweist. Beispiele schließen Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinensäure, Undecandisäure und Dodecandisäure ein. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Weist die aliphatische mehrwertige Säure einen chiralen Kohlenstoff im Molekül auf, können die D-Form und die L-Form der Verbindung entweder einzeln oder als racemisches Gemisch verwendet werden.

[0023] Bevorzugte Kombinationen des aliphatischen Polyols und der aliphatischen mehrwertigen Säure zum Gewährleisten der Flexibilität des Polymers der vorliegenden Erfindung sind gegeben, wenn das aliphatische Polyol Ethylenglycol oder 1,4-Butandiol und die aliphatische mehrwertige Säure Adipinsäure oder Bernsteinsäure ist.

[Aliphatischer Polyester]

[0024] Der aliphatische Polyester zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließt einen beliebigen aliphatischen Polyester ein, der von dem vorstehend erwähnten aliphatischen Polyol und der aliphatischen mehrwertigen Säure oder reaktiven Derivaten davon erhalten wird. Beispiele schließen Polyethylenadipat, Polybutylenadipat, Polyethylensuccinat und Polybutylensuccinat ein.

[0025] Vorzugsweise liegt die Menge des aliphatischen Polyesters im Copolymer der vorliegenden Erfindung mit einer Polyhydroxycarbonsäureseitenkette und einer aliphatischen Polyesterseitenkette im Bereich von 3,0 bis 51 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich von 5,0 bis 40 Gew.-%. Mit der in diesen Bereich fallenden Menge kann das Copolymer mit besonders hoher Flexibilität und Transparenz erhalten werden. Ist diese Menge zu gering, reichen die Weichheit, Formbarkeit, Plastizität oder Flexibilität des Copolymers tendenziell nicht aus, wohingegen die Transparenz reduziert wird, falls die Menge zu groß ist. Das Molekulargewicht des aliphatischen Polyesters zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist nicht auf einen bestimmten Bereich beschränkt. Folglich können auch aliphatische Polyester mit dem Polymerisationsgrad von einigen Duzenden oder weniger verwendet werden.

[Kondensationspolymerisation]

[0026] Die erfindungsgemäße Kondensationspolymerisationsreaktion kann ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zum Beispiel können das Monosaccharid oder Polysaccharid mit einer Hy-

droxygruppe und einer Carboxygruppe oder einer Ionenaustausch-Carboxygruppe (hier nachstehend werden die Monosaccharide oder Polysaccharide mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe oder einer Ionenaustausch-Carboxygruppe gemeinsam als Alginsäuren oder dergleichen bezeichnet) mit dem aliphatischen Polyol und der aliphatischen mehrwertigen Säure in einem homogenen System wirksam umgesetzt werden.

[0027] Soll das Polymer mit der Alginsäure oder dergleichen in der vorliegenden Erfindung umgesetzt werden, weist die Alginsäure oder dergleichen vorzugsweise eine hohe Verträglichkeit mit dem Polymer auf. Weist die Alginsäure oder dergleichen eine geringe Verträglichkeit mit dem Polymer auf, dann wird die Reaktion während der Dehydratisierungspolykondensation tendenziell ungleichförmig und kann zur Bildung von gelartigen Bestandteilen führen, die im Lösungsmittel unlöslich sind. Aus diesem Grund ist die Alginsäure oder dergleichen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Alginsäure, die keinem Ionenaustauschverfahren unterzogen wurde.

[Organisches Lösungsmittel]

[0028] Das organische Lösungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann ein beliebiges Lösungsmittel sein, das die Materialbestandteile lösen kann, jedoch die Dehydratisierungspolykondensation nicht verhindert. Beispiele für das organische Lösungsmittel schließen Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Toluol, Xylol und Mesitylen; halogenhaltige Lösungsmittel wie Chlorbenzol, Brombenzol, Iodbenzol, Dichlorbenzol, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und p-Chlortoluol; Ketonlösungsmittel wie 3-Hexanon, Acetophenon und Benzophenon; Etherlösungsmittel wie Dibutylether, Anisol, Phenetol, o-Dimethoxybenzol, p-Dimethoxybenzol, 3-Methoxytoluol, Dibenzylether, Benzylphenylether und Methoxynaphthalin; Thioetherlösungsmittel wie Phenylsulfid und Thioanisol; Esterlösungsmittel wie Methylbenzoat, Methylphthalat und Ethylphthalat; Diphenyletherlösungsmittel, einschließlich Diphenylether, alkylsubstituierte Diphenylether wie 4-Methylphenylether, 3-Methylphenylether und 3-Phenoxytoluol, halogensubstituierter Diphenylether wie 4-Bromphenylether, 4-Chlorphenylether, 4-Bromdiphenylether und 4-Methyl-4'-bromdiphenylether, alkoxy-substituierte Diphenylether wie 4-Methoxydiphenylether, 4-Methoxyphenylether, 3-Methoxyphenylether, 4-Methyl-4'-methoxydiphenylether und cyclische Diphenylether wie Dibenzfuran und Xanthen ein. Diese Lösungsmittel können entweder unabhängig oder als Gemisch verwendet werden.

[0029] Da das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung eine Dehydratisierungsreaktion ist aus den nachstehend beschriebenen Gründen, kann das organische Lösungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ein beliebiges organisches Lösungsmittel sein, das die im Wesentlichen vollständige Entfernung von Wasser aus dem System ermöglicht, und kann eines sein, das ein azetropisches Gemisch mit Wasser bildet oder nicht, oder kann eines sein, das eine separate Phase aus der wässrigen Phase bildet. Es ist jedoch bevorzugt, dass das organische Lösungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eines ist, dass die Trennung von Wasser durch die Verwendung von Trennmitteln oder Destillationsmitteln ermöglicht. Vorzugsweise weist das organische Lösungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung einen Siedepunkt von 100°C oder darüber, stärker bevorzugt 135°C oder darüber auf. Das Durchführen der Reaktion bei einer niedrigen Temperatur unter Hochvakuumbedingungen ermöglicht, dass die Dehydratisierungsreaktion ohne Verursachung von ungünstigen Nebenreaktionen wirksam verläuft.

[0030] Aus den vorstehend beschriebenen Gründen sind die halogenhaltigen Lösungsmittel, die Etherlösungsmittel, die Alkylaryletherlösungsmittel und die Diphenyletherlösungsmittel für die Zwecke des Erhalts des Copolymers mit besonders großem Molekulargewicht besonders bevorzugt. Darunter sind die Halogenlösungsmittel, die Alkylaryletherlösungsmittel und die Diphenyletherlösungsmittel noch stärker bevorzugt. Während in der vorliegenden Erfindung das organische Lösungsmittel in einer beliebigen Menge verwendet werden kann, die den Verlauf der Reaktion gewährleisten kann, ist die Menge vorzugsweise derart, dass die Konzentration des resultierenden Polymers innerhalb des Bereichs von 5 bis 95% fällt. Im Allgemeinen wird vom industriellen Standpunkt aus die Menge des organischen Lösungsmittels auf der Basis der Reaktionsgeschwindigkeit, der Reinheit des Reaktionsprodukts, der volumetrischen Effizienz und Sammelgeschwindigkeit des Lösungsmittels und von anderen Faktoren bestimmt.

[0031] Da die Reaktion der vorliegenden Erfindung eine Dehydratisierungsreaktion ist, wird Wasser beim Verlauf der Reaktion hergestellt. Das resultierende Wasser erleichtert die Hydrolyse des durch Dehydratisierungspolykondensation hergestellten Copolymers, wodurch die Bildung von Copolymeren mit hohem Molekulargewicht verhindert wird. Überschüssiges Wasser im Reaktionssystem verhindert die Reaktion. Falls ein Monomer wie das in der Reaktion verwendete aliphatische Polyol oder die aliphatische mehrwertige Säure im Reaktionssystem an einer bestimmten Reaktionsstufe verbleibt, wird zudem die Dehydratisierungspolykondensationsreaktion behindert. Folglich muss Wasser und/oder das Monomer aus dem Reaktionssystem entfernt werden,

um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und das Polymer mit einem größeren Molekulargewicht zu erhalten.

[0032] Das Verfahren zur Entfernung von Wasser und/oder dem Monomer aus dem Reaktionssystem gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst auch ein Verfahren, in welchem überschüssiges organisches Lösungsmittel verwendet und einfach zusammen mit dem Wasser entfernt wird, und ein Verfahren, in welchem organisches Lösungsmittel im Reaktionssystem mit anderen organischen Lösungsmitteln verarbeitet wird. Irgendein Trockenmittel oder Absorptionsmittel kann zur Verarbeitung des Lösungsmittel welches aus dem Reaktionssystem entfernt wurde verwendet werden. Derartige Mittel können ein beliebiges Trockenmittel oder Absorptionsmittel sein, die Wasser und/oder das Monomer aus dem Reaktionssystem auf einen Grad, der es ermöglicht, dass die Reaktion zu einem Grad verläuft, der die Herstellung von einem Produkt mit hohem Molekulargewicht mit einem ausreichend hohem Polymerisationsgrad ermöglicht, oder auf einen Grad, der die Zersetzung des Produkts auf Grund der Umkehrreaktion verhindert, entfernen kann.

[Trockenmittel/Absorptionsmittel]

[0033] Während ein beliebiges herkömmliches Trockenmittel oder Feuchtigkeitsadsorptionsmittel verwendet werden kann, um als das Trockenmittel oder das Feuchtigkeitsadsorptionsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung zu dienen, sind Molekularsiebe wie das Molekularsieb 3A, Molekularsieb 4A, Molekularsieb 5A und Molekularsieb 13X, Aluminiumoxid, Silicagel, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Diphosphorpentoxid, konzentrierte Schwefelsäure, Magnesiumperchlorat, Bariumoxid, Calciumoxid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Metallhydride wie Calciumhydrid, Natriumhydrid und Lithiumaluminiumhydrid, Alkalimetalle wie Natrium und Ionenaustauschharze besonders bevorzugt. Diese Trockenmittel oder Adsorptionsmittel können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Darunter sind Molekularsiebe und Ionenaustauschharze (insbesondere Kationenaustauschharze) auf Grund ihrer Einfachheit bei Handhabung und Recycling besonders bevorzugt. Auch werden in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Katalysatoren zum Erhöhen der Reaktionsgeschwindigkeit und Erhalt eines Copolymers mit hohem Molekulargewicht verwendet.

[Katalysator]

[0034] Während beliebige herkömmliche Katalysatoren zum Katalysieren der Dehydratisierungspolykondensationsreaktion verwendet werden können, um als Katalysator zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung zu dienen, sind Metalle der Gruppen II, III, IV und V des Periodensystems und Oxide und Salze davon besonders bevorzugt. Spezifische Beispiele schließen Metalle wie Zinkstaub, Zinnstaub, Aluminium und Magnesium, Metalloxide wie Zinnoxid, Antimonoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid und Germaniumoxid, Metallhalogenide wie Zinn(II)chlorid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(II)bromid, Zinn(IV)bromid, Antimonfluorid, Zinkchlorid, Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid, Sulfate wie Zinnsulfat, Zinksulfat und Aluminiumsulfat, Carbonate wie Magnesiumcarbonat und Zinkcarbonat, Salze von organischen Carbonsäuren wie Zinnacetat, Zinnoctanoat, Zinnlactat, Zinkacetat und Aluminiumacetat, Salze von organischen Sulfonsäuren wie Zinntrifluormethansulfonat, Zinktrifluormethansulfonat, Magnesiumtrifluormethansulfonat, Zinnmethansulfonat und Zinn-p-toluolsulfonat ein. Diese Katalysatoren können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Darunter sind Zinnkatalysatoren auf Grund ihrer Reaktivität bei der Polymerisation besonders bevorzugt.

[0035] Andere Beispiele für die Katalysatoren schließen organische Metalloxide der vorstehend beschriebenen Metalle wie Dibutylzinnoxid, Metallalkoxide der vorstehend beschriebenen Metalle wie Titanisopropoxid und Metallalkyle der vorstehend beschriebenen Metalle wie Diethylzink ein. Diese Katalysatoren können ebenso entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Der Katalysator zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann in einer Menge verwendet werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöhen kann.

[0036] Vorzugsweise liegt die Menge des Katalysators im Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Monomers und/oder des Polymers im Hinblick auf die wirtschaftliche Effizienz.

[0037] Bezieht die Reaktion der vorliegenden Erfindung ein organisches Lösungsmittel ein, kann die Reaktion bei jeder beliebigen Temperatur durchgeführt werden, bei welcher das organische Lösungsmittel des Reaktionssystems in einer flüssigen Phase bleibt, um zu ermöglichen, dass die Reaktion verläuft. Da das Lösungsmittel ein azeotropisches Gemisch mit Wasser bilden kann, ergibt sich kein wesentliches Problem, sollte der Siedepunkt gesenkt werden, solange die Reaktion bei einer vorbestimmten Reaktionstemperatur verlaufen kann. Wenn die Reaktion in der vorliegenden Erfindung ein organisches Lösungsmittel einbezieht, liegt die Re-

aktionstemperatur typischerweise im Bereich von 80 bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 200°C und stärker bevorzugt im Bereich von 110 bis 180°C im Hinblick auf die Geschwindigkeit, bei welcher das Polymer hergestellt wird, und die Geschwindigkeit, bei welcher das Polymer thermisch abgebaut wird. Die Reaktion wird typischerweise bei einer Temperatur durchgeführt, bei welcher das organische Lösungsmittel unter Atmosphärendruck abdestilliert. Wird ein organisches Lösungsmittel mit einem relativ hohen Siedepunkt verwendet, um die Reaktionstemperatur in einen bevorzugten Bereich zu bringen, kann die Reaktion unter reduziertem Druck durchgeführt werden.

[0038] Das Verfahren zur Herstellung des Polymers der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise in Vakuum oder in einer Atmosphäre aus Inertgas wie Stickstoff und Argon durchgeführt, wobei keine Feuchtigkeit in das System von außen zugelassen wird, während die im System erzeugte Feuchtigkeit entfernt wird. In einer anderen Ausführungsform kann das Verfahren den kontinuierlichen Austausch der Reaktionsatmosphäre durch ein Inertgas oder Spülen mit Inertgas einbeziehen. Die Reaktion zur Herstellung des Copolymers der vorliegenden Erfindung kann entweder als kontinuierliches Verfahren oder als Chargenverfahren durchgeführt werden. Die Dehydratisierung des Lösungsmittels und Ergänzung des Lösungsmittels kann entweder als kontinuierliches Verfahren oder als Chargenverfahren durchgeführt werden.

[Reaktionsschritte]

[0039] Beim Umsetzen der aliphatischen mehrwertigen Säure und des aliphatischen Polyols mit der Alginsäure oder dergleichen in der vorliegenden Erfindung oder beim Umsetzen der Hydroxycarbonsäure oder Polyhydroxycarbonsäure und des aliphatischen Polyesters mit der Alginsäure oder dergleichen in der vorliegenden Erfindung wird eine Reihe an Reaktionsschritten in einer angemessenen Sequenz durchgeführt, welche auf der Basis der Monomer- und Polymertypen bestimmt wird. Eine bevorzugte Sequenz der Reaktionsschritte wird nachstehend beschrieben.

1) Eine bevorzugte Sequenz an Reaktionsschritten zum Umsetzen der Alginsäure oder dergleichen mit dem Polyester der aliphatischen mehrwertigen Säure und des aliphatischen Polyols.

i) Erster Schritt: Schritt zur Herstellung eines Polyesters mit niedrigem Molekulargewicht

[0040] Man lässt eine Menge an aliphatischer mehrwertiger Säure und eine gleiche oder größere Menge an aliphatischem Polyol eine Dehydratisierungspolykondensation ohne Verwendung von jeglichem Lösungsmittel und in Gegenwart des Katalysators unter einer Temperatur-/Druckbedingung, die die Verdampfung des aliphatischen Polyols nicht bewirkt, unterlaufen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des in dieser Reaktion erhaltenen aliphatischen Polyesters beträgt etwa 500 bis etwa 1.000 und kann auf so groß wie 5.000 erhöht werden.

ii) Zweiter Schritt: Herstellung eines Polyesters mit hohem Molekulargewicht.

[0041] Nach Beendigung des ersten Schritts wird das Reaktionssystem unter einem reduzierten Druck zum Entfernen des überschüssigen Polyols erwärmt. Diesem folgt die Zugabe von Lösungsmittel und Erwärmen unter reduziertem Druck. Aus der Dehydratisierungsreaktion resultierendes Wasser und das übrige aliphatische Polyol werden zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt, um das Molekulargewicht des aliphatischen Polyesters weiter zu erhöhen. Unter Verwendung eines Wasserabscheiders wird Wasser aus dem ausgefällten Lösungsmittel entfernt und das Lösungsmittel dem Reaktionssystem rückgeführt. Die Menge des im Lösungsmittel verbleibenden Wassers wird vorzugsweise auf 500 ppm oder weniger reduziert, bevor das Lösungsmittel dem System rückgeführt wird. Das organische Lösungsmittel kann in jeder beliebigen Menge verwendet werden, die den Verlauf der Reaktion gewährleistet. Eine bevorzugte Menge an organischem Lösungsmittel ist z.B. derart, dass die Konzentration des resultierenden Polymers etwa 25% beträgt. Man lässt dann die Reaktion für eine Dauer von mehreren Stunden verlaufen, um ein aliphatisches Polyester mit einem Molekulargewicht von etwa 15.000 bis etwa 50.000 herzustellen, obwohl das Molekulargewicht je nach Lösungsmitteltyp variieren kann.

iii) Umsetzung von Alginsäure oder dergleichen mit aliphatischem Polyester

[0042] Nach Abschluss des zweiten Schritts wird die Alginsäure oder dergleichen dem Reaktionssystem zugesetzt und das System unter reduziertem Druck zum Durchführen der Dehydratisierungskondensationsreaktion erwärmt. Beim Durchführen dieser Reaktion wird der im zweiten Schritt verwendete Wasserabscheider entfernt und stattdessen eine mit dem Trockenmittel oder dem Feuchtigkeitsadsorptionsmittel gefülltes Rohr

an den Reaktor angeschlossen. Das abdestillierte Lösungsmittel wird durch die Schicht des Trockenmittels oder des Adsorptionsmittels geleitet, um die Konzentration des Wassers im abdestillierten Lösungsmittel auf 50 ppm oder weniger zu reduzieren, und das Lösungsmittel wird dem Reaktorsystem rückgeführt. In einer anderen Ausführungsform kann das abdestillierte Lösungsmittel, das abdestilliert wurde, in einem mit dem Trockenmittel oder dem Adsorptionsmittel gefüllten separaten Reaktor verarbeitet werden, bevor es dem Reaktionssystem rückgeführt wird. Auch kann ein neues Lösungsmittel mit einem niedrigen Wassergehalt dem Reaktor zugesetzt werden. Das in Spuren Mengen abdestillierte Polyol wird ebenfalls von dem Trockenmittel oder dem Adsorptionsmittel adsorbiert, um das Molekulargewicht des resultierenden Copolymers weiter zu erhöhen. Man lässt dann die Reaktion für eine Dauer von 10 bis 60 Stunden verlaufen, um das Polymer mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 50.000 bis 500.000 zu erhalten.

2) Eine bevorzugte Sequenz an Reaktionsschritten zum Umsetzen von Alginsäure oder dergleichen, Hydroxycarbonsäure oder Polyhydroxycarbonsäure und aliphatischem Polyester.

[0043] Die hohe Löslichkeit der Alginsäure oder dergleichen in anderen Polymeren oder Lösungsmitteln ermöglicht es, die Reaktion in verschiedenen Sequenzen der Reaktionsschritte durchzuführen. In einem Beispiel wird die Polyhydroxycarbonsäure zuerst mit der Alginsäure in Gegenwart des Katalysators und dann der aliphatische Polyester mit dem Produkt der ersten Reaktion umgesetzt. In einem anderen Beispiel wird zuerst die Polyhydroxycarbonsäure mit dem aliphatischen Polyester und anschließend die Alginsäure mit dem Produkt der ersten Reaktion umgesetzt. In beiden Fällen können gleichförmige Reaktionsprodukte ohne Verursachung von Problemen wie Gelbildung und Erzeugung von unlöslichen Produkten erhalten werden. Dieselben Ergebnisse werden erhalten, wenn die Polyhydroxycarbonsäure, der aliphatische Polyester und die Alginsäure zum Zeitpunkt des Umsetzens in Gegenwart des Katalysators im organischen Lösungsmittel gelöst werden.

[0044] Bevorzugte Umsetzungen von jedem Monomer und jedem Polymer mit dem Polysaccharid werden nun nachstehend beschrieben.

[ERSTE AUSFÜHRUNGSFORM]

1) Umsetzung von Alginsäure oder dergleichen mit Milchsäure

[0045] Ein Verfahren zum Umsetzen der Alginsäure oder dergleichen mit Milchsäure im organischen Lösungsmittel in Gegenwart des Katalysators wird nachstehend detailliert beschrieben. Das Copolymer der vorliegenden Erfindung wird durch Umsetzen von Milchsäure mit der Alginsäure oder dergleichen im organischen Lösungsmittel in Gegenwart des Katalysators erhalten. Ist es erwünscht, das Molekulargewicht des während der Reaktion erhaltenen Polymers weiter zu erhöhen, kann zumindest ein Teil des organischen Lösungsmittels aus dem System entfernt und das organische Lösungsmittel, das Wasser in einer Menge von weniger als oder gleich dem wie im entfernten Lösungsmittel enthält, dem Reaktionssystem zugesetzt werden. Vorzugsweise weist die als das Material dienende Alginsäure oder dergleichen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000 oder mehr auf.

[0046] Vorzugsweise liegt die Menge der Alginsäure oder dergleichen im Copolymer der vorliegenden Erfindung in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%. Mit der in diesem Bereich fallenden Menge weist das resultierende Copolymer eine hohe Schmelzspannung und Transparenz auf. Ist die Menge der Alginsäure oder dergleichen zu klein, wird die Schmelzspannung des resultierenden Copolymers tendenziell unzureichend, wohingegen die Gleichförmigkeit der Reaktion verloren geht, wenn die Menge der Alginsäure oder dergleichen übermäßig groß ist. Die Menge des verwendeten Katalysators liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-% in Bezug auf die Menge an Milchsäure und Alginsäure oder dergleichen, stärker bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% im Hinblick auf wirtschaftliche Effizienz.

[0047] Insbesondere wird die Umsetzung in dieser Ausführungsform in der folgenden Weise durchgeführt.

[0048] Vorbestimmte Mengen des Lösungsmittels, der L-Milchsäure, der Alginsäure oder dergleichen oder des Katalysators werden in einen Reaktor gegeben. Der Reaktor wird dann erwärmt, und man lässt die Reaktanten reagieren, um ein Oligomer zu bilden, während Wasser von dem System abdestilliert wird. Anschließend wird ein mit dem Lösungsmittel und dem Trockenmittel, wie ein Molekularsieb, gefülltes Rohr an den Reaktor angeschlossen, sodass das abdestillierte Lösungsmittel durch das Rohr zurückfließt. In einer anderen Ausführungsform kann das destillierte Lösungsmittel in einem separaten das Trockenmittel enthaltenden Reaktor verarbeitet werden und dem ersten Reaktor rückgeführt werden. Auch kann eine weniger Wasser enthal-

tende neue Zufuhr an Lösungsmittel dem Reaktor zugesetzt werden. Unter Verwendung einer beliebigen dieser Techniken wird die Menge an Wasser im Lösungsmittel bei 50 ppm oder weniger gehalten, und die Reaktion verläuft über mehrere Duzend Stunden, um das Polymer von L-Milchsäure und der Alginsäure oder dergleichen mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000 zu erhalten.

[0049] Obwohl das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des resultierenden Copolymers je nach Reaktionsbedingungen, einschließlich des Lösungsmitteltyps, des Typs und der Menge des Katalysators, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und der zum Verarbeiten des azeotropen destillierten Lösungsmittel verwendeten Technik, variiert, weist das Copolymer vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 50.000 bis 100.000 auf. Das Copolymer mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 50.000 weist verglichen mit denjenigen mit hohem Gewichtsmittel des Molekulargewichts eine relativ geringe Zugfestigkeit und Dehnbarkeit auf, wenn es als Folie oder ähnliche Anwendungen verwendet wird. Dieses Copolymer ist transparent, weist eine hohe Schmelzspannung auf und verleiht den aus dem Copolymer hergestellten Produkten wie einer Folie, Fäden und verschiedenen Formprodukten ausgezeichnete Festigkeit und Haltbarkeit. Des Weiteren weist das Copolymer eine Schmelzspannung von mehr als das 10-Fache der Festigkeit wie diejenige der Polymilchsäure auf und wird folglich leicht zu geschäumten Produkten und schmelzgeformten Produkten verarbeitet.

[ZWEITE AUSFÜHRUNGSFORM]

2) Umsetzung von Alginsäure oder dergleichen, 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure.

[0050] Vorbestimmte Mengen an 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure, der Alginsäure oder dergleichen und der Katalysator werden zusammen mit dem Lösungsmittel in einem Reaktor, ausgestattet mit einem Wasserabscheider (z.B. Dean-Stark-Falle), gegeben. Der Reaktor wird erwärmt, um das Lösungsmittel und das Wasser in den Wasserabscheider azeotrop abdestillieren. Überschüssiges Wasser über der Löslichkeit des Lösungsmittels wird durch den Wasserabscheider aus dem System entfernt und das Lösungsmittel, das nun gerade die Menge an Wasser, die im Lösungsmittel löslich ist, enthält, wird dem Reaktorsystem rückgeführt. An dieser Stufe bilden 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure und die Alginsäure oder dergleichen zusammen ein Oligomer. Während das Produkt an dieser Stufe typischerweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 500 bis etwa 1.000 aufweist, kann auch das Produkt mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von größer als 5.000 erhalten werden. Die Zeit, die zum Verlaufen der Reaktion zu dieser Stufe benötigt wird, beträgt von etwa 0,5 Stunden bis mehrere Stunden.

[0051] Dieses Oligomerisationsverfahren kann im Verlauf in einem separaten Reaktor unter reduziertem Druck und in Abwesenheit von Lösungsmittel oder Katalysator oder unter Verwendung des Lösungsmittels jedoch ohne Katalysator durchgeführt werden. Die Reaktion kann bei einer Temperatur, die es ermöglicht, dass das Lösungsmittel abdestilliert wird, fortgesetzt werden, während das beim Verlauf der Reaktion hergestellte Wasser entfernt und das mit Wasser gesättigte Lösungsmittel dem Reaktorsystem rückgeführt wird. Obwohl es vom Lösungsmitteltyp abhängt, werden Oligomere mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 bis 50.000 nach weiteren wenigen Stunden der Reaktion erhalten.

[0052] Zum Erhalt des Polymers mit noch höheren Molekulargewichten müssen die folgenden Verfahren durchgeführt werden:

- i) Nachdem Wasser im Reaktionssystem durch den Wasserabscheider im Wesentlichen vollständig abdestilliert wurde, wird der Wasserabscheider entfernt und das destillierte Lösungsmittel derart rückgeführt, dass es ein mit dem Trockenmittel oder dem Adsorptionsmittel gefülltes Rohr zur weiteren Dehydratisierung durchläuft.
- ii) Nachdem Wasser im Reaktionssystem durch den Wasserabscheider im Wesentlichen vollständig abdestilliert wurde, wird der Wasserabscheider entfernt und das destillierte Lösungsmittel derart rückgeführt, dass es einen separaten mit dem Trockenmittel oder dem Adsorptionsmittel gefüllten Reaktor durchläuft, und dann dem ersten Reaktor zur weiteren Dehydratisierung rückgeführt.
- iii) Nachdem Wasser im Reaktionssystem durch den Wasserabscheider im Wesentlichen vollständig abdestilliert wurde, wird der Wasserabscheider entfernt und der Reaktor mit einer weniger Wasser enthaltenden neuen Zufuhr an Lösungsmittel beladen.

[0053] Unter Verwendung einer beliebigen dieser Techniken wird die Menge an im Lösungsmittel gelöstem Wasser bei 50 ppm oder weniger gehalten. Mit der innerhalb dieses Bereichs gehaltenen Menge an Wasser lässt man die Reaktion für zusätzliche mehrere Duzend Stunden verlaufen. Als Ergebnis wird das Copolymer mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 50.000 bis 500.000 erhalten, obwohl es vom Lösungsmittel

telyp abhängt. Das resultierende Copolymer weist eine hohe Schmelzspannung und hohe Flexibilität auf.

[DRITTE AUSFÜHRUNGSFORM]

3) Umsetzung von Alginsäure oder dergleichen, Polybutylensuccinat und Milchsäure.

[0054] Man lässt Milchsäure die Dehydratisierungspolykondensation in Gegenwart des Katalysators auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000 oder darüber unterlaufen. Die Alginsäure oder dergleichen wird dann zugesetzt, um mit dem Produkt zu reagieren, gefolgt von der Zugabe von Polybutylensuccinat. Das Reaktionsgemisch wird zur weiteren Dehydratisierungspolykondensation erwärmt. Ist es erwünscht, das Molekulargewicht des Polymers während der Reaktion weiter zu erhöhen, kann zumindest ein Teil des organischen Lösungsmittels aus dem System entfernt und das weniger Wasser als das entfernte Lösungsmittel enthaltende Lösungsmittel dem Reaktionssystem zugesetzt werden. Zu diesem Zweck kann das abdestillierte Lösungsmittel derart zurückfließen, dass es ein mit dem Trockenmittel gefülltes Rohr durchläuft. Vorzugsweise weist die als das Material dienende Alginsäure oder dergleichen ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000 oder mehr auf.

[0055] Vorzugsweise liegt die Mengeneinheit der Alginsäure oder dergleichen im Copolymer der vorliegenden Erfindung im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%. Mit der in diesen Bereich fallenden Menge kann das Copolymer erhalten werden, das hohe Flexibilität, Transparenz und Schmelzspannung unter anderen Eigenschaften aufweist. Ist die Menge der Alginsäure oder dergleichen zu klein, wird die Schmelzspannung tendenziell unzureichend, wohingegen die Gleichmäßigkeit der Reaktion verloren wird und das resultierende Copolymer tendenziell spröde wird, falls die Menge an Alginsäure oder dergleichen übermäßig groß ist. Vorzugsweise weist das als das Material dienende Polybutylensuccinat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 10.000 oder mehr auf.

[0056] Vorzugsweise liegt die Menge an Polybutylensuccinat im Copolymer der vorliegenden Erfindung im Bereich von 3,0 bis 51 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich von 5,0 bis 40 Gew.-%. Mit der in diesen Bereich fallenden Menge weist das resultierende Copolymer hohe Flexibilität und Transparenz auf. Ist die Menge an Polybutylensuccinat zu klein, werden die Weichheit, Formbarkeit, Plastizität oder Flexibilität des resultierenden Copolymers tendenziell unzureichend, wohingegen die Transparenz reduziert wird, falls die Menge zu groß ist. Die verwendete Menge an Katalysator liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% in Bezug auf die Menge an Milchsäure und der Alginsäure oder dergleichen im Hinblick auf die wirtschaftliche Effizienz.

[0057] Insbesondere wird die Umsetzung in der folgenden Weise durchgeführt. Vorbestimmte Mengen an Lösungsmittel, L-Milchsäure und der Katalysator werden in einen Reaktor gegeben, der dann erwärmt wird, um der L-Milchsäure die Bildung von Oligomeren zu ermöglichen, während Wasser aus dem System abdestilliert wird. Anschließend werden Alginsäure und Polybutylensuccinat zugesetzt, und ein mit dem Lösungsmittel und dem Trockenmittel, wie ein Molekularsieb, gefülltes Rohr wird an den Reaktor derart angeschlossen, dass das abdestillierte Lösungsmittel durch das Rohr zurückfließt. In einer anderen Ausführungsform kann das abdestillierte Lösungsmittel in einem separaten, das Trockenmittel enthaltenden Reaktor verarbeitet und dem ersten Reaktor rückgeführt werden. Des Weiteren kann dem Reaktor eine neue Zufuhr an weniger Wasser enthaltendem Lösungsmittel zugesetzt werden. Unter Verwendung einer beliebigen dieser Techniken wird die Menge an Wasser im Lösungsmittel bei 50 ppm oder weniger gehalten und die Reaktion für mehrere Duzende Stunden fortgesetzt, um das Copolymer von L-Milchsäure, der Alginsäure und Polybutylensuccinat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000 zu erhalten. [Verfahren nach der Kondensationspolymerisation]

[0058] Das erfindungsgemäß hergestellte Copolymer kann unter Verwendung eines beliebigen allgemein bekannten Verfahrens isoliert werden, das das Sammeln des Reaktionsprodukts mit einer gewünschten Reinheit ermöglicht. In einem spezifischen Beispiel des Verfahrens zum Isolieren des Copolymers aus der Reaktionslösung nach Abschluss der Reaktion wird der Reaktionslösung eine überschüssige Menge an schwachem Lösungsmittel (wie Isopropylalkohol) mit den darin gelösten Reaktionsprodukten bei einer angemessenen Temperatur zugesetzt, um die Reaktionsprodukte zu kristallisieren. Die kristallisierten Reaktionsprodukte werden dann durch Dekantieren oder Filtrieren isoliert, mit einem schwachen Lösungsmittel, welches den Kristall nicht lösen kann, gründlich gewaschen und dann getrocknet.

[0059] In der erfindungsgemäßen Reaktion bleibt, wenn die Kondensation in Gegenwart des Katalysators durchgeführt wird, der Katalysator im resultierenden Copolymer. Der im resultierenden Copolymer bleibende

Katalysator kann die Wärmestabilität und Wasserfestigkeit ungünstig beeinflussen und wird folglich vorzugsweise aus dem Copolymer entfernt. In einem Beispiel des Verfahrens zum Entfernen des Katalysators wird das in Form eines pulverähnlichen Feststoffs erhaltene Copolymer durch Kühlen der Polymerisationsreaktionslösung mit einer sauren Substanz in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels mit oder ohne Rühren der Lösung in Kontakt gebracht.

[0060] Beispiele für das in diesem Verfahren verwendete hydrophile organische Lösungsmittel schließen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol; Ketone wie Aceton und Methylethylketon; Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Methyl-t-butylether; Carbonsäuren wie Essigsäure und Buttersäure; Nitrile wie Acetonitril; und Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, 1,3-Dimethylimidazolidinon und Hexamethylphosphoramid ein. Diese organischen Lösungsmittel können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Unter diesen sind Alkohole besonders bevorzugt, da sie im Allgemeinen billig sind und das Copolymer nicht lösen können.

[0061] Beispiele für saure Substanzen schließen anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure und organische Säuren wie Essigsäure und p-Toluolsulfonsäure ein. Diese Substanzen können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Unter diesen Substanzen sind Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, die im Allgemeinen billig sind, besonders bevorzugt.

[0062] Das feste Copolymer für den Zweck, dem Verfahren zum Entfernen des Katalysators unterzogen zu werden, kann jede beliebige Gestalt annehmen. Zum Beispiel kann das dem Verfahren zum Entfernen des Katalysators zu unterziehende Copolymer in Form von Pulvern, Granulaten, Körnern, Flocken, Blöcken und in lyophilisierter Form bereitgestellt werden. Das feste, dem Verfahren zur Entfernung des Katalysators zu unterziehende Copolymer kann eine beliebige Raumdichte aufweisen.

[0063] Beim Behandeln des Copolymers mit der sauren Substanz zum Entfernen des Katalysators beträgt der Gewichtsanteil des Copolymers vorzugsweise etwa 3 bis 40 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht des hydrophilen organischen Lösungsmittels und des Copolymers. Vorzugsweise wird das Copolymer mit der sauren Substanz zum Entfernen des Katalysators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C stärker bevorzugt bei einer Temperatur von 0 bis 60°C behandelt. Vorzugsweise wird das Polymer mit der sauren Substanz zum Entfernen des Katalysators über eine Zeitdauer von etwa 0,1 bis etwa 24 Stunden, stärker bevorzugt über eine Zeitdauer von etwa 0,5 bis etwa 8 Stunden behandelt.

[Copolymerharzzusammensetzung]

[0064] Das durch die vorstehend beschriebenen Schritte erhaltene Copolymer ist ein Copolymer, in welchem die Alginsäure oder dergleichen über gebildete Esterbindungen an Milchsäure gebunden ist, wenn zumindest eine Carboxygruppe der Alginsäure oder dergleichen mit einer Hydroxygruppe von Milchsäure und eine Hydroxygruppe von Alginsäure oder dergleichen mit einer Carboxygruppe von Milchsäure reagiert. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Copolymers liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 50.000 bis 300.000, obwohl es je nach Reaktionsbedingungen, einschließlich des Lösungsmitteltyps, des Typs und der Menge des Katalysators, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und dem Typ der verwendeten Technik zum Herstellen der azeotrop destillierten Lösung variiert wird. Das resultierende Copolymer weist eine hohe Festigkeit, Haltbarkeit, Transparenz und Flexibilität auf, wenn es zu Folien, Fäden und gegossenen Produkten verarbeitet wird. Des Weiteren kann das resultierende Copolymer leicht in geschäumte Produkte und schmelzgeblasene Produkte verarbeitet werden, da es eine deutliche Schmelzspannung von 0,7 g oder darüber aufweist, wenn der Schmelzflussindex 10 g/10 Min beträgt.

[0065] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts und die Molekulargewichtsverteilung des erfindungsgemäß erhaltenen Copolymers kann durch geeignete Auswahlbedingungen für die Reaktion einschließlich Gegenwart oder Abwesenheit des Lösungsmittels, des Lösungsmitteltyps, Gegenwart oder Abwesenheit des Katalysators, des Katalysatortyps, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit, des Typs der verwendeten Technik zum Verarbeiten des azeotrop destillierten Lösungsmittels und des Grads an Dehydratisierung des Lösungsmittels im Reaktionssystem in einer gewünschten Weise gesteuert werden. Mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 50.000 oder mehr weist das erfindungsgemäße Copolymer hohe Verarbeitbarkeit durch Verarbeitung zu Formprodukten, wie Folien, geblasene Flaschen und geschäumte Produkte, die später beschrieben werden, auf.

[0066] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Copolymer bereitgestellt, das eine höhere Schmelzspannung als die typische Polyhydroxycarbonsäure aufweist. Auf Grund der hohen Spannung, die

das Copolymer aufweist, wenn es geschmolzen ist, tritt während der Herstellung der durch eine T-Matrize extrudierten Folie eine Reduktion in der Folienbreite auf, welche durch Durchhängen oder „Einschnürung“ des geschmolzenen Folienmaterials verursacht wird und normalerweise ein Problem darstellt, reduziert. Als ein Ergebnis wird die Bildung einer Folie vereinfacht. Zudem weist das Copolymer den weiteren Vorteil auf, dass es bei Verwendung der typischen Polyhydroxycarbonsäure den Erhalt eines stark geschäumten Materials vereinfacht. Außerdem erleichtert das Copolymer den Direktblasvorgang während eines Blasschmelzvorgangs und erleichtert auch auf Grund des reduzierten Durchhängens der erwärmten Bahnen das Vakuumformen der Produkte aus Bahnen. Durch Umsetzung einer Hydroxycarbonsäure oder einer Polyhydroxycarbonsäure mit einem Polysaccharid und weiteres Umsetzen mit dem Produkt eines aliphatischen Polyesters, der durch die Umsetzung einer aliphatischen Polycarbonsäure mit einem aliphatischen Polyol erhalten wird, gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann ein Copolymer erhalten werden, das flexibel und transparent ist und eine hohe Schmelzspannung aufweist.

[0067] Wird eine Ionenaustausch-Alginsäure oder dergleichen verwendet, um in der vorliegenden Erfindung als die Alginsäure oder dergleichen zu dienen, weist das resultierende Copolymer selbst dann eine deutlich reduzierte Kristallisationsgeschwindigkeit auf, wenn die Polyhydroxycarbonsäure wie Poly-L-milchsäure von Natur aus die Fähigkeit zum Kristallisieren aufweist. In Anwendungen wie verschiedenen Formprodukttypen, in welchen der Transparenz gegenüber anderen Eigenschaften Vorrang gegeben wird, muss das verwendete Copolymer seinen nicht kristallinen Zustand bewahren. Wird es einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit unterzogen, kristallisiert das Copolymer jedoch, um die Transparenz des gegossenen Produkts zu verlieren. Das wie vorstehend beschriebene Copolymer kann ein derartiges Problem abschwächen. Dieses Copolymer kann auch ein mit der Herstellung von biaxial gestreckten Folien verbundenes Problem eliminieren. Das heißt, da die Folie in eine Richtung gestreckt ist, wird die Kristallisationstemperatur der Folie gesenkt, wodurch es schwierig wird, die Folie in eine andere Richtung zu strecken. Das erfindungsgemäß erhaltene Copolymer dient als geeignetes Material für verschiedene Formungsverfahren, einschließlich Spritzguss, Extrusionspressen, Kalanderformung, Blasformung, Ballonformung, Hohlformung, Vakuumformung und Schäumen. Das erfindungsgemäß erhaltene Copolymer ist insbesondere zur Verwendung in einigen der vorstehenden Verfahren, die eine Festigkeit des geschmolzenen Polymers erfordern, wie Blasformung, Schaumformung und Extrusionspressen geeignet. Bei der Herstellung von Bahnen durch Extrusionspressen unterstützt z.B. das Copolymer der vorliegenden Erfindung mit einer hohen Schmelzspannung die Reduktion des Durchhängens der geschmolzenen Bahnen und der durch „Einschnürung“ der Lage verursachten Reduktion in der Lagenbreite.

[Anwendungen]

[0068] Anwendungen des erfindungsgemäß erhaltenen Copolymers werden nun im Folgenden detailliert beschrieben. Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann durch ein geeignetes Verfahren geformt werden, um für verschiedene Anwendungen geeignet zu sein, einschließlich Teile für Schreibgeräte wie Kugelschreiber, Druckbleistifte und Bleistifte, Teile für Schreibwaren, Golftees, Teile für einen rauchenden Golfball, der im feierlichen ersten Schlag verwendet wird, Kapseln für oral einnehmbare Medikamente, Träger für Zäpfchen zur rektalen oder vaginalen Verabreichung, Träger für auf die Haut oder Schleimhaut aufgebrachte medizinische Pflaster, Kapseln für landwirtschaftliche Chemikalien, Kapseln für Düngemittel, Kapseln für Samen und Setzlinge, Kompostsäcke, Angelrollen, Angelschwimmer, Köder für die Fischerei, Köder, Bojen für die Fischerei, Köder für die Jagd, Ummantelungen für Schrottkugeln, Campingartikel wie Teller und Geräte, Nägel, Pfähle, Bündelungsmaterialien, Antirutschmaterialien zur Verwendung auf schmutzigen oder verschneiten Straßen und Bauklötze.

[0069] Neben den vorstehend beschriebenen Anwendungen kann das Copolymer der vorliegenden Erfindung durch ein geeignetes Verfahren zum Gestalten verschiedener anderer Anwendungen geformt werden, einschließlich Brotdosen, Teller und Geräte, Behälter für Mittagessen und vorbereitete Beilagen, die in Fertigerichtgeschäften verkauft werden, Esstäbchen, Wegwerfessstäbchen, Gabeln, Löffeln, Spieße, Zahnstocher, Behälter für Instantnudeln, Tassen zur Verwendung in Getränkeautomaten, Behälter und Schalen für Lebensmittel wie rohen Fisch, Frischfleisch, Früchte, Tofu, gebrauchsfertige Beilagen, „Thoro-Bako“-Behälter (Fischbehälter) zur Verwendung auf dem Fischmarkt, Flaschen und Becher für tägliche Produkte wie Milch, Joghurt und Getränke mit Milchsäurebakterien, Flaschen und Becher für Softdrinks wie Limonade, Flaschen und Becher für alkoholische Getränke wie Bier und Whiskey, Flaschen für Shampoo und Flüssigseife mit oder ohne Spendermechanismus, Zahnpastatuben, Behälter für Kosmetikartikel, Behälter für Reinigungsmittel, Behälter für Bleichen, Kühlboxen, Pflanzentöpfe, Gehäuse für Wasserreinigungspatronen, Behälter für künstliche Nieren und Lebern, Materialien für Spritzen, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von elektronischen Heimgeräten wie Fernsehgeräten und Stereoanlagen, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von Prä-

zisionsgeräten wie Computern, Druckern und Uhren, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von optischen Geräten wie Kameras, Brillen, Mikroskopen und Teleskopen und Polsterungen zur Verwendung beim Transport von keramischen Produkten wie Glas, China und Porzellan.

[0070] Das erfindungsgemäß erhaltene Copolymer dient als geeignetes Material zur Herstellung von Folien und Bahnen. Folien und Bahnen, die das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthalten, können durch verschiedene Techniken, einschließlich allgemein bekannter Extrusionstechnik, Koextrusionstechnik, Kalandertechnik, Heißpresstechnik, Lösungsmittelgusstechnik, Aufblastechnik, Ballontechnik und Spannrahmentech-nik, hergestellt werden. Beim Verarbeiten des Copolymers der vorliegenden Erfindung zu Folien oder Bahnen unter Verwendung von Extrusion können allgemein bekannte Matrizen, einschließlich T-Matrizen, Aufblasma-trizen (kreisförmige Matrizen), Flachmatrizen, Zufuhrblock/Einzel-Mehrfachmatrizen und Einzel-Mehrfachma-trizen, die jeweils aus mehreren Zufuhrblöcken bestehen, verwendet werden. Die Koextrusionstechnik kann ebenfalls verwendet werden, die die Herstellung von mehrschichtigen Folien unter Verwendung verschiedener Polymertypen der Erfindung mit unterschiedlichen Eigenschaften und/oder dem Polymer der vorliegenden Erfindung in Kombination mit anderen Polymeren ermöglicht.

[0071] Jede der Aufblastechnik und der Ballontechnik ermöglicht es, das Material entlang zwei verschiedener Achsen gleichzeitig zu strecken. Auf diese Weise können Produkte von beträchtlicher Robustheit mit geringer Streckbarkeit, hoher Elastizität und hoher Festigkeit in einer hochproduktiven, relativ billigen Weise hergestellt werden. Da die unter Verwendung dieser Techniken hergestellten Produkte eine nahtlose, im Allgemeinen beu-telförmige Gestalt aufweisen, sind die Techniken für die Herstellung von Beuteln und Tüten, einschließlich Ein-kaufstüten zur Verwendung in Supermärkten, Tüten, die zum Halten von auf Verpackungen gekühlter Lebens-mittel, wie Fleisch oder gefrorene Nahrungsmittel, aus Benetzungsumgebungen gebildeten Tau verwendet werden und Kompostsäcke geeignet. Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann in Verbindung mit der Köextrusionstechnik verwendet werden, um in einer hochproduktiven Weise eine mehrschichtige Folie, zu-sammengesetzt aus verschiedenen Typen des abbaubaren Copolymers der vorliegenden Erfindung mit ver-schiedenen Eigenschaften und/oder dem Polymer der vorliegenden Erfindung in Kombination mit anderen Po-lymeren, herzustellen. Die Aufblastechnik oder Ballontechnik kann in Verbindung mit der Koextrusionstechnik verwendet werden.

[0072] Die Folie oder die Bahn, einschließlich des erfindungsgemäß erhaltene Copolymer, ist auch für die Zwecke einer Sekundärverarbeitung geeignet, welche durch Strecken, Blasen oder Vakuumformen durchge-führt wird, um dem Produkt zweidimensionale oder dreidimensionale Gestalten zu verleihen. Die Folie oder die Bahn, einschließlich des Copolymer der vorliegenden Erfindung, wird geeigneterweise verwendet, um Ein-kaufstüten, Müllsäcke, Kompostsäcke, Zementsäcke, Düngersäcke, Folien zum Verpacken von Nahrungsmit-teln und Süßigkeiten, Folien zum Umhüllen von Nahrungsmitteln, Folien zur landwirtschaftlichen oder gärtne-rischen Verwendung, Folien zur Verwendung in Glashäusern, Folien zum Verpacken von Magnetkassetten-bandprodukten für VCR- oder Audiokassettenabspielgeräten, Folien zum Verpacken von flexiblen Scheiben, Zäunen, Ölzäunen zur Verwendung im Meer, Flüssen und Seen, Klebebänder, Bänder, Bündelungsmateriali-en, wasserdichte Bahnen, Regenschirme, Zelte, Sandsäcke, Zementsäcke und Düngersäcke herzustellen.

[0073] Zudem kann eine perforierte Luft atmungsaktive Folie durch Strecken der aus dem Polymer hergestell-ten extrudierten Folie, enthaltend anorganische Verbindungen wie Calciumcarbonat, Bariumsulfat und Titano-xid, erhalten werden. Eine derartige Folie kann zum Bilden von Windelhüllen und spezielle Einwickelmaterial-ien verwendet werden. Nahtlose Rohre, die das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthalten, können durch Extrusion durch eine kreisförmige Matrize hergestellt werden. Mehrschichtige nahtlose Rohre können unter Verwendung verschiedener Typen des abbaubaren Copolymers der vorliegenden Erfindung und/oder anderen Polymertypen, unter Verwendung des Copolymers der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit der Koextrusionstechnik, ebenfalls hergestellt werden. Die Extrusion durch eine Matrize ermöglicht die Herstellung von das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthaltenden länglichen Materialien, die entweder einen run-den oder quadratischen Querschnitt aufweisen. Das Copolymer der vorliegenden Erfindung kann in Verbin-dung mit der Koextrusionstechnik verwendet werden, um längliche Materialien, die verschiedene Typen an ab-baubarem Copolymer der vorliegenden Erfindung und/oder andere Polymertypen verwenden und einen mehr-schichtigen Querschnitt aufweisen, der entweder rund oder quadratisch ist, hergestellt werden. Diese Kombi-nation mit der Koextrusionstechnik ermöglicht die Herstellung von länglichen Materialien mit entweder rundem oder quadratischem Querschnitt, welche eine gleichmäßige, geschichtete Querschnittsstruktur entlang der Länge aufweisen.

[0074] Auch können Folien und Bahnen, die das abbaubare Copolymer der vorliegenden Erfindung enthalten und gewünschte physikalische Eigenschaften, Gassperreigenschaften, optische Eigenschaften, Wellenlän-

genspektrum des übertragenen Lichts, Lichtblockiereigenschaften, Ölfestigkeit und andere Eigenschaften aufweisen, durch die geeignete Auswahl von Additiven (z.B. Antioxidationsmittel, Wärmestabilisator, UV-Stabilisator, Schmiermittel, Füllstoff, Antihafmittel, Antistatikmittel, Mittel zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit von Oberflächen, Verbrennungsfördermittel, Antirutschmittel, Pigmente und andere Mittel) Bedingungen für Extrusion und Bedingungen zum Strecken, hergestellt werden. Beim Verarbeiten des Copolymers der vorliegenden Erfindung zu Folien oder Bahnen kann die Folie oder die Bahn verschiedenen Nachbehandlungen oder Endverfahren, einschließlich Schweißen, Heißversiegeln, Perforation, Haftvermittlerbeschichtung, Klebstoffbeschichtung, Arzneimittelbeschichtung, Phosphatierung, Dampfabscheidung, Sputtern, CVD, Beschichten, Ätzen, Sprühen, Anfärben, Lackieren, elektrostatisches Beschichten, Airbrushen, Laminieren, Einlegen, Prägen, Reliefgravieren, Stempeln, Riffeln, Bedrucken, Übertragen, Schmirgeln, Sandstrahlen, Kräuseln, Stanzen, Herstellung einer Honigwabenstruktur, Herstellung einer geriffelten Faserplattenstruktur und mehrschichtigen Struktur, unterzogen werden.

[0075] Je nach Zweck können allgemein bekannte Verfahren bei der Nachbehandlung oder dem Veredelungsverfahren, einschließlich Kalandrierung, Extrusion, Siebdrucken, Gravurdrucken, Reliefdrukken, Tiefdruck, Streichmesser, Tauchen, Sprühen, Airbrushen und elektrostatisches Beschichten, eingesetzt werden. Die Folie oder die Bahn, die das Polymer der vorliegenden Erfindung einschließt, kann durch Laminierung oder Kleben der Folie oder der Bahn auf eine aus anderen Materialien wie Papier oder anderen Polymeren hergestellte Bahn, als mehrschichtige Struktur konstruiert werden.

[0076] Wie vorstehend beschrieben, weist das erfindungsgemäße Copolymer eine beträchtliche große Schmelzspannung auf und ist deshalb für die Herstellung von geschäumten Produkten geeignet. Wie hier verwendet, bedeutet geschäumtes Produkt, dass es zwei- oder mehrphasige Harzstrukturen umfasst, welche aus kontinuierlichen Harzphasen bestehen, die zahlreiche leere Räume (einschließlich Luftblasen, Poren, Mikroporen oder Hohlräume) enthalten und folglich eine relativ kleine scheinbare Dichte und eine Leerraumphase (entweder kontinuierlich oder isoliert), die über die kontinuierliche Harzphase verteilt ist, aufweisen. Beispiele der Struktur des geschäumten Materials schließen im Allgemeinen Polymerstrukturen mit Zellen, geschäumte Polymerstrukturen, ausgedehnte Polymerstrukturen, Polymerschäumstrukturen und Polymerschäum ein. Das geschäumte Produkt kann entweder weich oder hart sein.

[0077] Das geschäumte das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthaltende Produkt kann unter Verwendung von allgemein bekannten Verfahren wie Gaseinblasschäumen und Perlenschäumen hergestellt werden. Je nach Zweck können die Eigenschaften des Leerraums des geschäumten Produkts (einschließlich Luftblasen, Poren, Mikroporen und Hohlräume) wie Kontinuität, Isolationsgrad, Größe, Gestalt, Verteilung und Gleichmäßigkeit der Größe durch geeignete Einstellungsbedingungen zum Schäumen gesteuert werden. Beispiele für Schaumbildner zur Herstellung des geschäumten Produkts schließen Inertgas, chemische Schaumbildner, die Inertgas durch Abbau erzeugen können, Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Fluorkohlenstoffe, Freon, Wasser, Stickstoff, LPG, LNG, organische Flüssigkeiten mit niedrigen Siedepunkten, Kohlendioxid und Ammonium, ein. Beispiele für den chemischen Schaumbildner schließen Hydrogencarbonat, Dinitrosopentamethylentetramin, Sulfonylhydrazid, Azodicarbonamid, p-Toluolsulfonylsemicarbazid, 5-Phenyltetrazol, Diisopropylhydrazodicarboxylase, 5-Phenyl-3,6-dihydro-1,3,4-oxadiazin-2-on und Natriumborhydrid ein.

[0078] Beispiele für physikalischen Schaumbildner schließen Pentane wie n-Pentan, 2,2-Dimethylpropan und 1-Penten, Hexane wie n-Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan und Cyclohexan, Heptane wie n-Heptan, 2,2-Dimethylpentan, 2,3-Dimethylpentan, 3-Ethylpentan und 1-Hepten, Toluol, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorfluormethan, Methanol, 2-Propanol, Isopropylether und Methyläthylketon ein. Beispiele für Fluorkohlenstoff schließen Fluorkohlenstoffe einer Reihe von CFCs wie CFC-11, CFC-12, CFC-113 und CFC-114 ein. Beispiele für Chlorfluorkohlenstoff (CFC) schließen in einer anderen Ausführungsform HCFC-141a, HCFC-142b, HFC-134a, HCFC-141b, HCFC-22, CFC-1113, HFC-32, HFC-125, HCFC-124, HFC-125, HFC-152a, HCFC-123 und HFC-4310 ein.

[0079] Das geschäumte, das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthaltende Produkt, ist zur Verwendung in verschiedenen Anwendungen geeignet, einschließlich Brotdosen, Teller und Geräte, Behälter für Mittagessen und vorbereitete Beilagen, die in Fertigerichtgeschäften verkauft werden, Tassen für Instantnudeln, Tassen zur Verwendung in Getränkeautomaten, Behälter und Schalen für Lebensmittel wie rohen Fisch, Fischfleisch, Früchte, Tofu, fermentierte Sojabohnen und gebrauchsfertige Beilagen, „Thoro-Bako“-Behälter (Fischbehälter) zur Verwendung auf dem Fischmarkt, Behälter für tägliche Produkte wie Milch, Joghurt und Getränke mit Milchsäurebakterien, Behälter für Softdrinks wie Limonade, Behälter für alkoholische Getränke wie Bier und Whiskey, Behälter für Kosmetikartikel, Behälter für Reinigungsmittel, Behälter für Bleichen, Kühlboxen,

Pflanzentöpfe, Bänder, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von elektronischen Heimgeräten wie Fernsehgeräten und Stereoanlagen, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von Präzisionsgeräten wie Computern, Druckern und Uhren, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von optischen Geräten wie Kameras, Brillen, Mikroskopen und Teleskopen, Polsterungen zur Verwendung beim Transport von keramischen Produkten wie Glas, China und Porzellan, Lichtblockiermaterialien, Wärmeisolatoren und Schallschutzmaterialien.

[0080] Das geschäumte, das Copolymer der vorliegenden Erfindung enthaltende Produkt, ist für die Verwendung in medizinischen oder hygienischen Anwendungen geeignet. Beispiele schließen Verband, Träger für auf die Haut oder Schleimhaut aufgebrachte medizinische Pflaster, Schlinge, Klebepflaster, Handtuch, Wegwerfhandtuch, feuchtes Wegwerfhandtuch, Waschlappen zur Verwendung in Bars und Restaurants, feuchte Lappen, Gewebe, feuchte Wischtücher für Reinigungs-/antiseptische Zwecke, feuchte Tücher für Babywischtzwecke, Wegwerfwindeln, Damenbinden, hygienische Tampons, Tampons zur Verwendung bei chirurgischen Vorgängen, Zwecke zur Geburt von Kindern und Blutadsorption, Vorratsmaterial für hygienische Abdeckungen und sterilisierte Beutel, ein.

[0081] Vor dem aseptischen Verpacken können diese medizinischen oder hygienischen Produkte unter Verwendung allgemein bekannter Sterilisationstechniken wie Heiß- oder Dampfsterilisation, Sterilisation durch gasförmiges Ethylenoxid, Sterilisation durch Wasserstoffperoxid und Ozon, Sterilisation durch Aussetzen an UV- oder elektromagnetische Wellen, Sterilisation durch Aussetzen an radioaktive Strahlung wie Gammastrahlung und Sterilisation unter Verwendung von Desinfektionsmitteln wie Ethanol und Benzalkoniumchlorid, sterilisiert oder desinfiziert werden.

[0082] Diese Produkte können auch hergestellt und aseptisch und/oder in einer Weise, die die Kontamination mit Endoxinen durch Platzieren der Verarbeitungslinie in eine Sterilbank oder einen Reinraum, in welchem ein laminarer Fluss an superreiner Luft durch einen HEPA Filter zugeführt wird, verhindert, verpackt werden.

[0083] Das geschäumte, das Polymer der vorliegenden Erfindung enthaltende Produkt, wird geeigneterweise in verschiedenen industriellen Anwendungen, einschließlich Landwirtschaft, Fischerei, Forstwirtschaft, Industrie, Bauwesen und Konstruktion und Transportwesen sowie in verschiedenen Freizeitwendungen, einschließlich Freizeit und Sport verwendet. Zum Beispiel ist das geschäumte Produkt für die Verwendung in Anwendungen wie Buttermusselin für landwirtschaftliche Verwendung, Ölabsorptionsmittel, Verstärkungsmittel für weichen Untergrund, Kunstleder, Auskleidung für flexible Scheiben, Sandsäcke, Wärmeisolatoren, Schallschutzmaterialien, Kissen, Kissen für Möbel wie Betten und Stühle, Bodenkissen, Verpackungsmaterialien, Bündelungsmaterialien und Antirutschmaterialien zur Verwendung auf schmutzigen oder verschneiten Straßen geeignet.

BEISPIELE

BEISPIEL 1

[0084] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 1,9 g Alginsäure mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 7.800, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurde ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A zusammen mit 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 9 Stunden bei 130°C/13 mmHg zur Reaktion in einer Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Die Reaktionslösung, 800 ml 0,7%ige Salzsäure/Isopropylalkohollösung, wurde zugesetzt und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen und mit einem heißen Luftstrahl luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 100.000 auf. Eine Differentialwärmeeanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 58,1°C und einen Schmelzpunkt von 156,4°C auf-

wies.

BEISPIEL 2

[0085] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 178,6 g 90%iger L-Milchsäure, 1,3 g Alginsäure mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 7.800 und 0,74 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 2 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurden 300 g o-Dichlorbenzol, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser, dem Gemisch zugesetzt und ein Rohr, enthaltend 70 g Molekularsieb 3A und 96,5 g o-Dichlorbenzol, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser, wurde angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Rückflussverfahrens abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 10 Stunden bei 140°C/250 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Der Reaktionslösung wurden 800 ml 0,7%ige Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 100.000 auf. Eine Differentialwärmeanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 57,5°C und einen Schmelzpunkt von 159,1°C aufwies.

BEISPIEL 3

[0086] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Das Polymer wies während der Reaktion ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 auf. 0,6 g Alginsäure mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 6.000 wurden dem Gemisch zugesetzt. Ein Dean-Stark-Abscheider wurde angeschlossen und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 20 Stunden bei 130°C/15 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt.

[0087] Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf 30°C abkühlen, gefolgt von der Zugabe von 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 120.000 auf. Eine Differentialwärmeanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 58,1°C und einen Schmelzpunkt von 156,4°C aufwies.

BEISPIEL 4

[0088] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Das Polymer in der Reaktionsmasse wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 5.000 auf. 1,9 g Natriumalginat mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 10.000 wurde dem Gemisch zugesetzt. Ein Dean-Stark-Abscheider wurde angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde abgeklemmt und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekular-

siebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 20 Stunden bei 130°C/15 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt.

[0089] Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf 30°C abkühlen, gefolgt von der Zugabe von 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 120.000 auf. Eine Differentialwärmanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 57,6°C und einen Schmelzpunkt von 156,0°C aufwies.

BEISPIEL 5

[0090] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure und 0,37 g Zinnpulver für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 2 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurden dem Gemisch 301 g o-Dichlorbenzol zugesetzt und ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen. Das Gemisch wurde dann für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/250 mmHg azeotrop dehydratisiert. Das in der Reaktionsmasse vorliegende Polymer wies nach der azeotropen Dehydratisierung ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 96.000 auf. 0,6 g Natriumalginat mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 10.000 wurden dem Gemisch zugesetzt. Der Dean-Stark-Abscheider wurde abgeklemmt und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g o-Dichlorbenzol, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 20 Stunden bei 130°C/180 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt.

[0091] Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf 30°C abkühlen, gefolgt von der Zugabe von 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 130.000 auf. Eine Differentialwärmanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 58,0°C und einen Schmelzpunkt von 156,3°C aufwies.

BEISPIEL 6

[0092] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurden dem Gemisch 301 g o-Dichlorbenzol zugesetzt und ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen. Das Gemisch wurde dann für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/250 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g o-Dichlorbenzol, enthaltend 10 ppm oder weniger Wasser, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Man ließ das Gemisch unter Rühren für eine Dauer von 8 Stunden bei 130°C/180 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise einer Reaktion unterziehen, die kein Wasser in das System zulässt. Das Polymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000 auf. 0,6 g Alginsäure mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 6.000 wurden dem Gemisch zugesetzt, und man ließ das Gemisch für eine Dauer von zusätzlichen 15 Stunden bei 130°C/180 mmHg einer Reaktion unterziehen.

[0093] Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es durch das Molekularsieb gelaufen war, 2 ppm. Man ließ das Reaktionsgemisch dann auf 30°C abkühlen, gefolgt von der Zugabe von 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal

wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Das resultierende Copolymer wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 150.000 auf. Eine Differentialwärmanalyse des Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 57,5°C und einen Schmelzpunkt von 157,0°C aufwies.

BEISPIEL 7

[0094] Es wurde ein Reaktor verwendet, der mit einem Rührer, einer Vakuumleitung, einem Heizer zum Steuern der Temperatur und einer Lösungsmittlrückflussleitung ausgestattet war, um an ein mit Molekularsieb 5A gefülltes Rohr angeschlossen zu werden. 22,9 g Ethylenglycol, 35,4 g Bernsteinsäure, 0,427 g Alginsäure mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 6.500 und 0,216 g metallisches Zinn wurden in den Reaktor platziert. Man ließ die Polymerisationsreaktion für eine Dauer von 7 Stunden bei 150°C unter Atmosphärendruck verlaufen, gefolgt von einer Dauer von weiteren 4 Stunden bei 150°C/10 mmHg, gefolgt durch eine zusätzliche Dauer von 4 Stunden bei 150°C/4 mmHg, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurden dem Reaktionssystem 129,7 g Diphenylether zugesetzt, und ein mit 20 g Molekularsieb 5A gefülltes Rohr wurde an den Reaktor derart angeschlossen, dass das abdestillierte Lösungsmittel die Molekularsiebschicht durchläuft und dem Reaktor rückgeführt wird. Man ließ dann die Reaktion für die anschließende Dauer von 45 Stunden bei 130°C/15 mmHg verlaufen.

[0095] Nach Abschluss der Reaktion wurden dem Reaktorsystem 500 ml Chloroform zugesetzt, um die Materialien zu lösen. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Filtrat zu 5,5 l Aceton zugesetzt, um das gelöste Material wieder auszufällen. Das ausgefällte feste Material wurde filtriert und als Filtrationsrückstand gesammelt. Dem Filtrationsrückstand wurden 600 ml 1%ige Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen, um gelöstes Zinn zu entfernen. Dem Filtrationsrückstand mit dem daraus entfernten Zinnbestandteil wurden 600 ml frischer Isopropylalkohol zugesetzt und das Gemisch wurde durchgehend gerührt, gefolgt von Vakuumfiltration. Dieser Waschvorgang wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Nach dem Waschen wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Polymer zu erhalten, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 80.000 aufwies.

BEISPIEL 8

[0096] Es wurde derselbe Reaktor verwendet, der im Beispiel 7 verwendet wurde. 41,0 g 1,4-Butandiol, 53,1 g Bernsteinsäure und 0,774 g Zinn(II)oxid wurden in den Reaktor platziert. Man ließ die Polymerisationsreaktion für eine Dauer von 2,5 Stunden bei 150°C unter Atmosphärendruck verlaufen, gefolgt von einer Dauer von zusätzlichen 0,5 Stunden bei 150°C/15 mmHg, wobei Wasser aus dem System destilliert wurde. Anschließend wurden dem Reaktionssystem 232 g o-Dichlorbenzol zugesetzt, und ein mit 20 g Molekularsieb 5A gefülltes Rohr wurde an den Reaktor derart angeschlossen, dass das abdestillierte Lösungsmittel die Molekularsiebschicht durchläuft und dem Reaktor rückgeführt wird. Anschließend ließ man die Reaktion für eine Dauer von 7 Stunden bei 110°C/100 mmHg verlaufen. 0,782 g Natriumalginat mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 10.000 wurde dann dem Reaktor zugesetzt, und man ließ die Reaktion für eine Dauer von 15 Stunden bei 110°C/100 mmHg verlaufen.

[0097] Nach Abschluss der Reaktion wurden dem Reaktorsystem 465 g o-Dichlorbenzol zur Kristallisation zugesetzt. Das kristallisierte Material wurde filtriert und als Filtrationsrückstand gesammelt. Dem Filtrationsrückstand wurden 600 ml 1%ige Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen, um gelöstes Zinn zu entfernen. Dem Filtrationsrückstand mit dem daraus entfernten Zinnbestandteil wurden 600 ml frischer Isopropylalkohol zugesetzt, und das Gemisch wurde durchgehend gerührt, gefolgt von Vakuumfiltration. Dieser Waschvorgang wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Nach dem Waschen wurde der Rest mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Polymer zu erhalten.

BEISPIEL 9

[0098] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 1 g Pektin mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg gefolgt von einer Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurde ein Dean-Stark-Abscheider

angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm Wasser oder weniger, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 9 Stunden bei 130°C/13 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Der Reaktionslösung wurden 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen und mit einem heißen Luftstrahl luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Eine Differentialwärmeanalyse des erhaltenen Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 59°C und einen Schmelzpunkt von 158°C aufwies.

BEISPIEL 10

[0099] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 1,2 g Mannuronsäure, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg, gefolgt von einer Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurde ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A und 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm Wasser oder weniger, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss destillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 9 Stunden bei 130°C/13 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Der Reaktionslösung wurden 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt. Das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen und mit einem heißen Luftstrahl luftgetrocknet. Eine Differentialwärmeanalyse des erhaltenen Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 58°C und einen Schmelzpunkt von 158°C aufwies.

BEISPIEL 11

[0100] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 1 g Gluronsäure, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurde ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A zusammen mit 73,0 g Diphenylether, enthaltend 10 ppm Wasser oder weniger, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 9 Stunden bei 130°C/13 mmHg zur Reaktion in einer derartigen Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Die im Lösungsmittel vorliegende Menge an Wasser betrug, nachdem es das Molekularsieb durchlaufen hatte, 2 ppm. Der Reaktionslösung wurden 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde zum Entfernen des Zinnpulvers zweimal wiederholt. 600 ml Isopropylalkohol wurden dem Filtrationsrückstand zugesetzt und das Gemisch wurde gerührt und der Vakuumfiltration unterzogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen und mit einem heißen Luftstrahl luftgetrocknet, um ein Copolymer zu erhalten. Eine Differentialwärmeanalyse des erhaltenen Copolymers ließ erkennen, dass es eine Glasübergangstemperatur von 58°C und einen Schmelzpunkt von 157°C aufwies.

BEISPIEL 12

[0101] Es wurde ein Reaktor verwendet, der mit einem Rührer, einer Vakuumleitung, einem Heizer zum Steuern der Temperatur und einer Lösungsmittelrückflussleitung ausgestattet war, um an ein mit Molekularsieb 5A gefülltes Rohr angeschlossen zu werden. 22,9 g Diethylenglycol, 35,4 g Oxalsäure, 0,427 g Pektin mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 3.000 und 0,216 g metallisches Zinn wurden in den Reaktor gegeben. Man ließ die Polymerisationsreaktion für eine Dauer von 7 Stunden bei 150°C unter Atmosphärendruck verlaufen, gefolgt von einer Dauer von weiteren 4 Stunden bei 150°C/10 mmHg, gefolgt von einer zusätzlichen Dauer von 4 Stunden bei 150°C/4 mmHg, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurden dem Reaktionssystem 129,7 g Diphenylether zugesetzt, und ein mit 20 g Molekularsieb 5A gefülltes Rohr wurde an den Reaktor derart angeschlossen, dass das abdestillierte Lösungsmittel die Molekularsiebschicht durchläuft und dem Reaktor rückgeführt wird. Man ließ dann die Reaktion für die anschließende Dauer von 45 Stunden bei 130°C/15 mmHg verlaufen.

[0102] Nach Abschluss der Reaktion wurden dem Reaktorsystem 500 ml Chloroform zugesetzt, um die Materialien zu lösen. Die resultierende Lösung wurde filtriert und das Filtrat zu 5,5 l Aceton zugesetzt, um das gelöste Material wieder auszufällen. Das ausgefällte feste Material wurde filtriert und als Filtrationsrückstand gesammelt. Dem Filtrationsrückstand wurden 600 ml 1%ige Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann der Vakuumfiltration unterzogen, um gelöstes Zinn zu entfernen. Dem Rückstand mit dem daraus entfernten Zinnbestandteil wurden 600 ml frischer Isopropylalkohol zugesetzt und das Gemisch wurde durchgehend gerührt, gefolgt von Vakuumfiltration. Dieser Waschvorgang wurde wiederholt, bis das Filtrat neutral wurde. Nach dem Waschen wurde der Rückstand mit einem heißen Luftstrahl bei 60°C luftgetrocknet, um ein Polymer zu erhalten, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 90.000 aufwies.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0103] Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 89,3 g 90%iger L-Milchsäure, 1,9 g Acetylcellulose mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 30.000 und einem Substitutionsgrad von 1,5, 300 g Diphenylether und 0,37 g Zinnpulver zur Oligomerisation für eine Dauer von 3 Stunden bei 130°C/50 mmHg und für eine weitere Dauer von weiteren 3 Stunden bei 130°C/30 mmHg erwärmt, wobei Wasser aus dem System abdestilliert wurde. Anschließend wurde ein Dean-Stark-Abscheider angeschlossen, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 8 Stunden bei 140°C/24 mmHg azeotrop dehydratisiert. Der Dean-Stark-Abscheider wurde dann abgeklemmt, und ein Rohr, enthaltend 50 g Molekularsieb 3A zusammen mit 73,0 g Diphenylether, wurde stattdessen angeschlossen, um zu ermöglichen, dass das während des Kochens unter Rückfluss abdestillierte Lösungsmittel durch die Molekularsiebschicht dem System rückgeführt wird. Das Gemisch wurde unter Rühren für eine Dauer von 9 Stunden bei 130°C/13 mmHg zur Reaktion in einer Weise erwärmt, die kein Wasser in das System zulässt. Der Reaktionslösung wurden 800 ml einer 0,7%igen Salzsäure/Isopropylalkohollösung zugesetzt, und das Gemisch wurde für eine Dauer von 1 Stunde gerührt und dann zum Entfernen des Zinnpulvers der Vakuumfiltration unterzogen. Der Rückstand wurde dann mit Hexan gewaschen bis das Filtrat neutral wurde und luftgetrocknet, um ein Polymer zu erhalten.

[0104] Das resultierende Polymer wies ein Molekulargewicht von 600.000 auf.

VERGLEICH VON HYDROLYSEEIGENSCHAFTEN

[0105] Die in den Beispielen 1 bis 8 und im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Harzzusammensetzungen wurden auf die Hydrolyseneigung bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

BEDINGUNGEN FÜR DIE HYDROLYSE:

[0106] 2 g Natriumhydroxid wurden in jede der Vielzahl an Testrohre zusammen mit 6 ml Methanol gegeben. 1 g des in jedem Versuch erhaltenen Polymers wurde jedem Rohr zugesetzt, das wiederum in ein Wärmebad bei 65°C gegeben wurde, wobei das Polymer mit einem Glasstab gegen die Rohrwand gehalten wurde. Der Teil des Polymers, der in Kontakt mit dem Natriumhydroxid gehalten wurde, wurde beobachtet. Ein Kreis weist darauf hin, dass das Polymer unter diesen Bedingungen abgebaut wurde, wohingegen ein Kreuz darauf hinweist, dass das Polymer nicht reagierte.

VERGLEICH DER FORMBARKEIT

[0107] Unter Verwendung der im vorstehenden Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel erhaltenen Harzzusammensetzungen wurden Folienbahnen mit einer Dicke von 100 µm und einer Breite von 10 cm durch Extrusion hergestellt.

[0108] Es stellte sich heraus, dass eine Folienbahn so lang wie 100 m ohne irgendwelche Fehler hergestellt werden konnte, als die Harzzusammensetzung von Beispiel 1 verwendet wurde, wohingegen die Folie während der Extrusion riss, als die Harzzusammensetzung des Vergleichsbeispiels verwendet wurde.

TABELLE 1

	Gewichtsmittel des Molekulargewichts	Glasübergangstemperatur (°C)	Hydrolyseeneigung
Beispiel 1	100.000	58,1	Gut
Beispiel 2	100.000	57,5	Gut
Beispiel 3	120.000	58,1	Gut
Beispiel 4	120.000	57,6	Gut
Beispiel 5	130.000	58,0	Gut
Beispiel 6	150.000	57,5	Gut
Beispiel 7	80.000		Gut
Beispiel 8			Gut
Beispiel 9		59,0	Gut
Beispiel 10		58,0	Gut
Beispiel 11		58,0	Gut
Beispiel 12	90.000		Gut
Vergleichsbeispiel	600.000		Schlecht

INDUSRTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0109] Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung, die Materialien verwendet, die von natürlichen Gegenständen abgeleitet sind, wird leicht hydrolysiert und kann folglich vom Polymer zum Monomer abgebaut werden, um als Polymerisationsmaterial erneut verwendet zu werden. Demgemäß kann die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung leicht recycelt werden und ist folglich für die Herstellung verschiedener Produkte geeignet.

Patentansprüche

1. Copolymerharzzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens ein Copolymer umfasst, das erhalten wird durch Dehydrierung-Polykondensation von:

(A) mindestens einem, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alginsäure und ihren Derivaten; und
(B) mindestens einem, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (b1) Milchsäure, (b2) Polymilchsäure, (b3) einem Gemisch aus einem Ethylenglycol oder 1,4-Butandiol und Bersteinsäure oder Adipinsäure und (b4) Polyethylensuccinat oder Polybutylensuccinat.

2. Copolymerharzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der Alginsäure oder ihrer Derivate mindestens 3000 beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen