



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 32 310 T2 2004.10.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 684 270 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 310.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 303 369.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.05.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.1995**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 63/64**

**C08G 63/85, C08G 63/91**

(30) Unionspriorität:

**10842194 23.05.1994 JP**

**17668194 28.07.1994 JP**

**17668294 28.07.1994 JP**

**28177394 16.11.1994 JP**

**28177494 16.11.1994 JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo,  
JP**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**Kawai, Ryozo, Tsukuba-shi, JP; Miura, Mitsuo,  
Tsukuba-shi, JP; Takakuwa, Kyohei, Tsukuba-shi,  
JP; Isahaya, Yoshinori, Tsukuba-shi, JP; Fujimori,  
Takayasu, Tsukuba-shi, JP; Suito, Jiro,  
Tsukuba-shi, JP; Nakamura, Makoto, Tsukuba-shi,  
JP**

(54) Bezeichnung: **Aliphatisches Polyestercarbonat 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

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von aliphatischen Polyestercarbonaten mit hoher relativer Molekülmasse, die über Biozersetzbarkeit verfügen, und betrifft speziell ein Verfahren zum Herstellen von aliphatischen Polyestercarbonaten mit hoher relativer Molekülmasse mit Biozersetzbarkeit und hervorragender Wärmestabilität beim Verarbeiten und die geeignet sind, zu Feinfolien geformt zu werden, zu Folien, Filamenten, Schaumstoffen und anderen.

**[0002]** Die mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugten aliphatischen Polyestercarbonate sind hinsichtlich ihres Fließvermögens und ihrer Spritzgießbarkeit hervorragend und eignen sich, um geformte Erzeugnisse zu erhalten, wie beispielsweise Feinfolien, Folien und Fasern. Die resultierenden geformten Produkte verfügen über mechanische Festigkeit und zeigen hohe Biozersetzbarkeit im Boden oder im Belebtschlammverfahren und können vielseitig zur Herstellung von Verpackungsmaterialien und Formteilen eingesetzt werden. Beispielsweise können sie für Mehrfachfolien eingesetzt werden, bei denen die Oberfläche des Bodens zur Wärmeisolation abgedeckt wird, für Kulturgefäße und Bindematerialien bei der Neuaufforstung und für Abdeckmaterialien bei Düngemitteln in der Landwirtschaft; Angelleinen und Fischereinetze auf dem Gebiet der Fischerei und für medizinische Materialien und Hygienematerialien, wie beispielsweise Sanitärtücher auf dem Gebiet der medizinischen Versorgung.

### Hintergrund der Erfindung

**[0003]** Angesichts der weltweiten Probleme des Umweltschutzes wird seit Kurzem die Entwicklung von Polymermaterialien angestrebt, die sich in der natürlichen Umgebung zersetzen. Auf den technischen Gebieten werden besonders Kunststoffe, die durch Mikroorganismen zersetzt werden, als umweltangepasste Materialien oder funktionelle Materialien eines neuen Typs stark gefragt.

**[0004]** Aliphatische Polyester waren dafür gut bekannt, dass sie über Biozersetzbarkeit verfügen und repräsentativ dafür sind Poly-3-hydroxybutyrate (PHB), die mit Hilfe von Mikroorganismen und Polycaprolactone (PCL) hergestellt werden, die synthetische Polymere sind. Biopolyester, die hauptsächlich aus PHB zusammengesetzt sind, verfügen über ein hervorragendes ökologisches Anpassungsvermögen, sind hinsichtlich der Produktivität jedoch schlecht und in ihrer Eignung als Ersatz für Mehrzweck-Kunststoffe beschränkt. Was die PCL betrifft, so sind solche mit hohem Polymerisationsgrad erhalten worden, die sich zu Feinfolien formen lassen, die jedoch einen Schmelzpunkt unterhalb von 65°C haben und hinsichtlich der Wärmebeständigkeit unterlegen sind und bei einer großen Zahl von Anwendungen nicht eingesetzt werden können.

**[0005]** Darüber hinaus ist beispielsweise aus "Polym. Sci. Technol.", Bd. 3, S. 61 (1973) bekannt, dass aliphatische Polyester, die aus aliphatischen, zweibasischen Säuren und aliphatischen Dihydroxy-Verbindungen erhalten werden, über Biozersetzbarkeit verfügen. Diese Polymere haben jedoch eine geringe Wärmestabilität und sind außerdem von einer Zersetzungsreaktion zum Zeitpunkt der Polykondensation begleitet, so dass lediglich solche mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse von etwa 10.000 erhalten werden können.

**[0006]** Nach Veröffentlichungen der JP-A-4-189822A, der US-P-5 310 782 und der EP-A-0572 256 werden aliphatische Polyester mit Diisocyanaten behandelt, wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, um deren relative Molekülmasse zu erhöhen. Diese Polyester sind Polyesterurethane, die Urethan-Bindungen enthalten, die durch Diisocyanate und Vernetzungen in den Molekülen erzeugt werden, und sind hinsichtlich der Biozersetzbarkeit unzureichend und haben Probleme im Zusammenhang mit dem Aussehen, wenn sie zu Feinfolien geformt werden.

**[0007]** Es ist bekannt, dass Polyestercarbonate, die unter Verwendung von aliphatischen Verbindungen erhalten wurden, wie solche die unter Verwendung alicyclischer Verbindungen oder aromatischer Verbindungen und aliphatischer Verbindungen erhalten wurden, in Form von Formartikeln Anwendung finden können, da sie normalerweise einen hohen Schmelzpunkt oder eine hohe Glasübergangstemperatur haben. Allerdings verfügen sie über eine sehr geringe Zersetzbarkeit mit Mikroorganismen oder zeigen keine Biozersetzbarkeit.

**[0008]** Als biozersetzbare Polymere werden lediglich die aliphatischen Polyestercarbonate klassifiziert, die durch Ringöffnungspolymerisation unter Verwendung cyclischer Monomere erhalten wurden. Diese weisen als konstitutive Elemente eine Hydroxycarbonsäure-Einheit und eine aliphatische Carbonat-Einheit auf und verfügen über Kompatibilität mit dem lebenden Körper und sind auf medizinischem Gebiet einsetzbar, wobei jedoch

für ihre Verwendung als Feinfolien, Folien oder Formartikel eine Beschränkung besteht, da sie über Hydrolysierbarkeit verfügen.

**[0009]** Andererseits ist die Herstellung von Polyestercarbonaten aus aliphatischen zweibasischen Säuren, aliphatischen Dihydroxy-Verbindungen und Diarylcarbonaten bekannt. Beispielsweise offenbart die JP-A-60-13811 ein Verfahren zum Herstellen von aliphatischen Polyestercarbonaten aus niedermolekularen Polyesterdiolen oder Polyetherdiolen und Diphenylcarbonat. Allerdings sind die resultierenden aliphatischen Polyestercarbonate kautschukartig und bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran löslich und es hat sich lediglich gezeigt, dass sie als Additive für Kunststoffe verwendet werden können.

**[0010]** Die aus aliphatischen, zweibasischen Säuren und aliphatischen Dihydroxy-Bindungen aufgebauten aliphatischen Polyestercarbonate haben in der Regel einen niedrigen Schmelzpunkt, verfügen über kautschukähnliche Eigenschaften und sind hinsichtlich der Wärmebeständigkeit und der Lösemittelbeständigkeit unterlegen. Derartige aliphatische Polyestercarbonate werden hauptsächlich als Ausgangsmaterialien für Urethan als flüssige, niedermolekulare Verbindungen verwendet und werden gegenwärtig beispielsweise als Klebmittel, Versiegelungsmittel, Beschichtungsmittel und Additive für andere Harze eingesetzt und sind bis jetzt praktisch noch nicht als Formartikel verwendet worden, wie beispielsweise Feinfolien, Folien und Fasern.

**[0011]** Die am 28. Februar, 1995, veröffentlichte JP-A-7-53693 offenbart jedoch die Herstellung eines aliphatischen Polyestercarbonats mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse von 15.000 und größer durch die Polykondensation eines aliphatischen Diols, einer aliphatischen zweibasischen Säure und eines Carbonatdiesters, wie beispielsweise Diphenylcarbonat. Die Reaktion wird bevorzugt in zwei Schritten ausgeführt: es wird ein Polyester-Oligomer mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse von 10.000 oder weniger zuerst durch Umsetzen des aliphatischen Diols mit der aliphatischen Disäure hergestellt; durch Reaktion mit dem Carbonatdiester wird das Oligomer anschließend zum hochmolekularen Polyestercarbonat-Erzeugnis umgesetzt. Nach der Beschreibung ist das Produkt für Verpackungsmaterialien und Formerzeugnisse einsetzbar und als biozersetzbare Polymere verwendbar.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0012]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Gewährung eines Verfahrens zum Herstellen eines aliphatischen Polyestercarbonats mit hoher relativer Molekülmasse und hohem Schmelzpunkt, ausreichend für die praktische Verwendung und mit Verformbarkeit, Wärmebeständigkeit, Lösemittelbeständigkeit und mechanischer Festigkeit.

**[0013]** Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Gewährung eines Verfahrens zum Herstellen eines biozersetzbaren aliphatischen Polyestercarbonats mit einer ausreichend hohen relativen Molekülmasse für die praktische Verwendung und mit hervorragender Lösemittelbeständigkeit und Wärmebeständigkeit.

**[0014]** Noch eine andere Aufgabe ist ferner die Gewährung eines Verfahrens zum Herstellen eines aliphatischen Polyestercarbonats mit hoher relativer Molekülmasse, das über Biozersetzbarkeit verfügt, und zwar aus aliphatischen zweibasischen Säuren, aliphatischen Dihydroxy-Verbindungen und Diarylcarbonaten.

**[0015]** Als Ergebnis umfangreicher Forschung, die von den Erfindern ausgeführt wurde, ist festgestellt worden, dass aliphatische Polyestercarbonate, die über eine hohe relative Molekülmasse und einen ausreichend hohen Schmelzpunkt für die praktische Verwendung verfügen und die Verformbarkeit besitzen, Wärmebeständigkeit, Lösemittelbeständigkeit und mechanische Festigkeit, erhalten werden können durch Umsetzen einer aliphatischen, zweibasischen Säure, hauptsächlich zusammengesetzt aus Succinsäure, mit einer aliphatischen Dihydroxy-Verbindung, hauptsächlich zusammengesetzt aus 1,4-Butandiol, und durch anschließendes Umsetzen des resultierenden Oligomers mit einem Diarylcarbonat, wobei eine spezielle Verbindung als ein Ester-Austauschkatalysator verwendet wird und wobei die Säurezahl des Oligomers in einem vorgegebenen Bereich liegt und wobei die Menge der restlichen Dihydroxy-Verbindung in dem Oligomer in einem vorgegebenen Bereich liegt. Die resultierenden aliphatischen Polyestercarbonate verfügen über eine verbesserte Biozersetzbarkeit in Folge der Anwesenheit von Carbonat-Einheiten und können somit bei solchen Anwendungen zum Einsatz gelangen, bei denen Biozersetzbarkeit gefordert wird. Es ist ferner festgestellt worden, dass die Wärmebeständigkeit der resultierenden Polyestercarbonate weiter durch Zusatz einer Phosphorverbindung dazu verbessert werden kann. Auf diesem Weg ist man zur vorliegenden Erfindung gelangt.

**[0016]** Dieses bedeutet, dass sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Herstellen eines aliphatischen Polyestercarbonats bezieht, das über Biozersetzbarkeit verfügt und einen Gehalt an Carbonat-Einheiten

von mindestens 5 Molprozent hat, eine massegemittelte relative Molekülmasse von mindestens 100.000, eine Schmelzviskosität von 200 bis 5.000 Pa·s (2.000 bis 50.000 P) bei 190°C unter einer Belastung von 60 kg und einem Schmelzpunkt von 70° bis 180°C hat, welches Verfahren umfasst: Umsetzen einer aliphatischen Dihydroxy-Verbindung, hauptsächlich zusammengesetzt aus 1,4-Butandiol, mit einer aliphatischen, zweibasischen Säure, hauptsächlich zusammengesetzt aus Succinsäure, in Gegenwart eines Ester-Austauschkatalysators, um ein aliphatisches Polyester-Oligomer zu erhalten, das eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 10.000 oder weniger hat, eine Säurezahl von 2,5 KOH mg/g oder weniger und enthaltend 2,0% (Gewicht/Gewicht) oder weniger nicht umgesetzte aliphatische Dihydroxy-Verbindung, wobei der Ester-Austauschkatalysator eine Zr-Verbindung oder eine Hf-Verbindung ist; und wahlweise mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Y, La, Zn und Sn, und anschließend Umsetzen des aliphatischen Polyester-Oligomers mit einem Diarylcarbonat, wobei, wenn der Ester-Austauschkatalysator, der in der Reaktion der Oligomersynthese verwendet wird, nicht mindestens eine der vorstehend festgelegten wahlweisen Y-, La-, Zn- und Sn-Verbindungen einschließt, die Reaktion des aliphatischen Polyester-Oligomers mit einem Diarylcarbonat in Gegenwart eines weiteren Ester-Austauschkatalysators ausgeführt wird, wobei dieser weitere Katalysator mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Y, La, Zn und Sn.

**[0017]** Nach einer der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung lässt sich eine aliphatische Polyester-carbonat-Zusammensetzung mit hoher relativer Molekülmasse, die über Biozersetzbarkeit verfügt und Lösemittelbeständigkeit und hervorragende Wärmestabilität hat durch Zusetzen von 0,0005 bis 0,01 Gewichtsteilen einer Phosphorverbindung zu 100 Gewichtsteilen eines aliphatischen Polyestercarbonats erhalten, das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wird.

**[0018]** Die Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats nach der vorliegenden Erfindung umfasst den ersten Schritt, bei dem man eine aliphatische Polyester-Oligomerform einer aliphatischen Dihydroxy-Verbindung und einer aliphatischen zweibasischen Säure erhält, und den zweiten Schritt, dem man das aliphatische Polyestercarbonat durch Umsetzen des aliphatischen Polyester-Oligomers mit einem Diarylcarbonat erhält.

**[0019]** Der erste Schritt besteht in der Herstellung eines Polyester-Oligomers mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse von 10.000 oder weniger und gewöhnlich 500 bis 10.000 bei einer Temperatur von 100° bis 250°C und vorzugsweise 150° bis 220°C in Gegenwart eines Katalysators unter gleichzeitigem Entfernen des Nebenprodukts Wasser, das in der Reaktion erzeugt wird, und der überschüssigen Dihydroxy-Verbindung. Wenn in diesem ersten Schritt die relative Molekülmasse des Polyester-Oligomers größer ist als der vorgenannte Bereich, so ist der Anteil der Carbonat-Einheit in dem fertigen Polymer sehr gering, was zu einer Beeinträchtigung der Biozersetzbarkeit führt. Wenn die relative Molekülmasse des Polyester-Oligomers kleiner ist als 500, so nimmt der Schmelzpunkt des fertigen Polymers ab und es können keine praktischen und verwendbaren Polymere erhalten werden.

**[0020]** Allerdings kann das Polyester-Oligomer eines mit einer relativen Molekülmasse sein, die den vorgenannten Bereich überschreitet, sofern die Anwendung auf einem Gebiet erfolgt, wo eine besonders starke Biozersetzbarkeit nicht gefordert ist.

**[0021]** Der erste Schritt wird bei einer Reaktionstemperatur von 100° bis 250°C und schließlich unter vermindertem Druck ausgeführt, da es notwendig ist, überschüssige Dihydroxy-Verbindung und die Nebenprodukte Wasser oder Alkohole, die in der Reaktion der aliphatischen zweibasischen Säure und der aliphatischen Dihydroxy-Verbindung gebildet werden, zu entfernen. Der Druck lässt sich so wählen, dass die Aufgaben der Erfindung gelöst werden, wobei in der Regel ein verringerter Druck von weniger als 300 mmHg für den Zweck der Beschleunigung der Reaktion bevorzugt ist.

**[0022]** Die Reaktion zwischen der aliphatischen, zweibasischen Säure und der aliphatischen Dihydroxy-Verbindung in diesem Schritt wird unter Verwendung der aliphatischen Dihydroxy-Verbindung mit überschüssiger stöchiometrischer Menge in Bezug auf die aliphatische, zweibasische Säure ausgeführt. Speziell wird die aliphatische Dihydroxy-Verbindung in einer Menge von 1,05 bis 2,00 Mol pro 1 Mol der zweibasischen Säure verwendet.

**[0023]** Die relative Molekülmasse und die Säurezahl des aliphatischen Polyester-Oligomers und der restlichen Menge der Dihydroxy-Verbindung können durch geeignetes Ausbalancieren der Destillationsgeschwindigkeit von nicht umgesetzter Dihydroxy-Verbindung und der Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert werden. Als praktische Methoden können eine Methode zum Wahlweisen auswählen und kombinieren der Bedingungen der Beschickung, des Molverhältnisses, Katalysators, Temperatur, Grad der Druckverminderung und Reakti-

onszeit und eine Methode zum Einführen eines Inertgases bei einer geeigneten Durchsatzmenge eingesetzt werden.

**[0024]** In der Regel kann dieses durch schrittweises Einstellen des Umfanges der Druckverminderung bei einer Reaktionstemperatur von 100° bis 250°C in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt werden. Beispielsweise wird zuerst die Veresterung unter Atmosphärendruck ausgeführt und das durch Kondensation erzeugte Wasser entfernt und anschließend weiter die Dehydratation-Kondensationsreaktion bei einem verminderten Druck von etwa 200 bis 80 mmHg zur Verringerung der Säurezahl und schließlich eine Druckverminderung bis zur Größe eines Vakuums von weniger als 5 mmHg ausgeführt.

**[0025]** Die Verkürzung der Reaktionszeit und die Verringerung der Restmenge der Dihydroxy-Verbindung in dem Oligomer können erzielt werden, indem die Geschwindigkeit des Abdestillierens von überschüssiger Dihydroxy-Verbindung erhöht wird und die Geschwindigkeit der Zunahme des Grades der Druckverminderung, wobei es jedoch in diesem Fall nicht erforderlich ist, darauf zu achten, dass die Reaktion beendet ist, um die Menge von nicht umgesetzter Carbonsäure, nämlich die Säurezahl, herabzusetzen. Bei der Herstellung von aliphatischen Polyester-carbonaten nach der vorliegenden Erfindung beträgt die Säurezahl des Oligomers 2,50 KOH mg/g oder weniger, mehr bevorzugt 1,50 KOH mg/g oder weniger. Angesichts der Probleme, wie beispielsweise der Zersetzung und Verfärbung der Endprodukte, die durch die Nebenreaktion des Diarylcarbonats hervorgerufen werden, wird eine Erhöhung der Säurezahl nicht bevorzugt.

**[0026]** Die relative Molekülmasse des aliphatischen Polyester-Oligomers kann durch den Umfang der Destillation der Dihydroxy-Verbindung eingestellt werden, die mit der Reaktion durch Entfernung von Glykol auftritt, und wobei es wünschenswert ist, dass die Menge der freien Dihydroxy-Verbindung in dem Oligomer zur Kontrolle der Reaktion in dem zweiten Schritt kleiner ist. Wenn die Menge der freien Dihydroxy-Verbindung groß ist, besteht die Möglichkeit des Auftretens unerwünschter Nebenreaktionen, wie beispielsweise eine Reaktion mit Diarylcarbonat unter Erzeugung cyclischer Carbonate, eine Eigenreaktion eines Moleküls der Dihydroxy-Verbindung unter Erzeugung cyclischer Ether, und die Reaktion zweier Moleküle der Dihydroxy-Verbindung unter Erzeugung von verketteten Ethern sowie die Zersetzung von Diarylcarbonat, die durch das in Folge dieser Reaktionen erzeugte Wasser hervorgerufen wird.

**[0027]** Daher wird bei der Herstellung des aliphatischen Polyester-carbonats nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung die Menge der freien Dihydroxy-Verbindung in dem Polyester-Oligomer, das in dem ersten Schritt erhalten wird, so kontrolliert, dass sie 2,0% (Gewicht/Gewicht) oder weniger beträgt und die abschließende Hydroxylzahl bevorzugt im Bereich von 20 bis 200 KOH mg/g liegt.

**[0028]** Der zweite Schritt ist ein Schritt, bei dem das in dem ersten Schritt erhaltene Polyester-Oligomer mit einem Diarylcarbonat umgesetzt wird, um ein Polymer herzustellen, wobei dieser Schritt normalerweise bei 150° bis 250°C und bevorzugt bei 200° bis 220°C in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird und das Nebenprodukt Phenol, das in der Reaktion erzeugt wird, entfernt wird. Bei einer Temperatur unterhalb von 150°C kann eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit nicht erhalten werden, wobei bei einer Temperatur oberhalb von 250°C die Polymerisationsgeschwindigkeit rasch zunimmt, das resultierende Polymer gelegentlich jedoch verfärbt ist und dieses nicht bevorzugt wird. Die Reaktion wird vorzugsweise unter allmählicher Einstellung des Grades der Druckverminderung ausgeführt, um schließlich einen verminderten Druck von 3 mmHg oder weniger zu erreichen.

**[0029]** Eine Erklärung wird in einem Beispiel gegeben, bei dem 1,4-Butandiol als die aliphatische Dihydroxy-Verbindung verwendet wird, Succinsäure als die Komponente der aliphatischen Dicarbonsäure verwendet wird und Diphenylcarbonat als das Diarylcarbonat verwendet wird.

**[0030]** Bei dem ersten Schritt werden Succinsäure und 1,4-Butandiol in einer Menge von 1,05 bis 2,0 Mol pro Mol der Succinsäure gemeinsam mit einem Katalysator bei 100° bis 200°C unter Atmosphärendruck erhitzt und das durch die Kondensation erzeugte Wasser entfernt. Anschließend wird eine Dehydratation-Kondensationsreaktion bei 180° bis 220°C unter einem verminderten Druck von 200 bis 80 mmHg ausgeführt und der Druck schließlich bis zu einem Vakuum von 5 mmHg oder darunter vermindert, um 1,4-Butandiol zu entfernen und die angestrebte relative Molekülmasse zu erreichen. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der relativen Molekülmasse schwanken, beträgt bevorzugt jedoch etwa 5 bis 12 Stunden.

**[0031]** Bei dem zweiten Schritt wird zu dem resultierenden aliphatischen Polyester-Oligomer Diphenylcarbonat in einer Menge von 0,4 bis 0,6 Mol pro Mol Hydroxyl-Gruppe des Oligomers und gegebenenfalls ein Katalysator zugesetzt und das Nebenprodukt Phenol bei 150° bis 250°C unter einem verminderten Druck von 200

bis 1 mmHg entfernt. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der angestrebten relativen Molekülmasse variieren, beträgt vorzugsweise jedoch etwa 4 bis 8 Stunden.

**[0032]** Der Anteil der Carbonat-Einheiten in dem aliphatischen Polyestercarbonat kann auf den gewünschten Wert gebracht werden, indem die Menge von terminalen Hydroxyl-Gruppen des aliphatischen Polyester-Oligomers kontrolliert wird. Sofern der Anteil der Carbonat-Einheiten zu groß ist, wird der Schmelzpunkt des resultierenden aliphatischen Polyestercarbonats herabgesetzt und es können keine Polymere erhalten werden, die über eine brauchbare Wärmebeständigkeit verfügen. Wenn andererseits der Anteil der Carbonat-Einheiten zunimmt, so erhöht sich die Biozersetzbarkeit durch Mikroorganismen. Daher wird der Anteil der Carbonat-Einheiten bevorzugt so eingestellt, dass eine geeignete Biozersetzbarkeit erhalten wird und eine brauchbare Wärmebeständigkeit realisiert wird. Damit beträgt der Anteil der Carbonat-Einheiten in dem aliphatischen Polyestercarbonat mindestens 5 Molprozent, bevorzugt 5% bis 30 Molprozent und speziell 5% bis 25 Molprozent.

**[0033]** Beispiele für die aliphatische Dihydroxy-Verbindung, die zur Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind Ethylenglykol, Trimethylenglykol, Propylenglykol, 1,3- und 1,4-Butandiole, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol und Cyclohexandiol.

**[0034]** Beispiele für die aliphatische, zweibasische Säure, die für die Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind Succinsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Azelainsäure sowie Ester oder Säureanhydride davon, die ebenfalls zur Anwendung gelangen können. Diese aliphatische Dihydroxy-Verbindung und die aliphatische, zweibasische Säure können allein oder als eine Mischung verwendet werden und können in einer gewünschten Kombination zur Anwendung gelangen. Es werden jedoch solche mit hohem Schmelzpunkt bevorzugt, um Produkte zu erhalten, die über eine geeignete Biozersetzbarkeit verfügen sowie über eine brauchbare Wärmebeständigkeit. Dementsprechend wird die Verwendung einer zweibasischen Säure bevorzugt, die mindestens 60% Succinsäure enthält, und eine aliphatische Dihydroxy-Verbindung, die mindestens 60% 1,4-Butandiol enthält. Die zweibasische Säure, die mindestens 60% Succinsäure enthält, und die aliphatische Dihydroxy-Verbindung, die mindestens 60% 1,4-Butandiol enthält, werden nachfolgend gelegentlich bezeichnet als "zweibasische Säure, hauptsächlich zusammengesetzt aus Succinsäure" bzw. "aliphatische Dihydroxy-Verbindung, hauptsächlich zusammengesetzt aus 1,4-Butandiol".

**[0035]** Beispiele für das Diarylcarbonat, das für die Herstellung des aliphatischen Polyestercarbonats in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sind Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Bis(chlorphenyl)carbonat und m-Cresylcarbonat.

**[0036]** Besonders bevorzugt ist Diphenylcarbonat. Das Diarylcarbonat wird in einer Menge von 0,40 bis 0,60 Mol, mehr bevorzugt 0,45 bis 0,55 Mol und besonders bevorzugt 0,47 bis 0,52 Mol pro Mol der terminalen Hydroxyl-Gruppe des aliphatischen Polyester-Oligomers verwendet.

**[0037]** Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren werden aus Ester-Austauschkatalysatoren ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Composit-Katalysatoren, die Kombinationen einer Zirconiumverbindung oder Hafniumverbindung mit mindestens einer Verbindung von Y, La, Zn und Sn aufweisen und die in einer Menge von vorzugsweise  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteile der Mischung des Ausgangsmaterials verwendet werden. Die bevorzugte Form des Katalysators ist ein Fettsäuresalz, -hydroxid, -alkoholat, -phenolat, -acetylacetonat oder dergleichen.

**[0038]** Beispiele für die Zirconiumverbindung und Hafniumverbindung sind: Zirconiumacetylacetonat, Acetylacetatozirconyl, Zirconiumtetraäthoxid, Zirconiumtetraisopropoxid, Zirconium-tetra-n-butoxid, Zirconiumtetra-tert-butoxid, Zirconylchlorid, Zirconiumchlorid, Zirconiumsulfat, Zirconiumoxyacetat, Zirconiumoctanoat, Zirconiumoxystearat, Hafniumacetylacetonat, Hafniumtetraäthoxid und Hafniumtetraisopropoxid. Besonders bevorzugt sind Zirconiumacetylacetonat und Hafniumacetylacetonat.

**[0039]** Beispiele für die Verbindungen von Y, La, Zn oder Sn sind Yttriumacetat, Yttriumnaphthenat, Tris-(Acetylacetonato)yttrium, Lanthanacetat, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkstearat, Zinkoxid, Zinkphosphat, Zinnoxalat, Zinkacetylacetonat, Dibutylzinnoxid und Zinnchlorid. Besonders bevorzugt sind Zinkacetylacetonat, Zinkacetat und Dibutylzinnoxid.

**[0040]** Indem der Composit-Katalysator, der die Zirconiumverbindung oder Hafniumverbindung aufweist und eine Verbindung von Y, La, Zn oder Sn, als der Ester-Austauschkatalysator verwendet wird, lässt sich eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit selbst bei einer kleinen Gesamtmenge der Katalysatoren erzielen. Be-

sonders ist es von Vorteil, dass die Polymerisationsreaktion beim zweiten Schritt innerhalb einer kurzen Zeit ausgeführt werden kann.

**[0041]** Was den Zeitpunkt betrifft, zu dem der Katalysator zugesetzt wird, können die Zirconiumverbindung oder Hafniumverbindung und mindestens eine der Verbindungen, die ausgewählt ist aus den Verbindungen von Y, La, Zn und Sn, gleichzeitig und von Anbeginn zugesetzt werden, d. h. sie können vom Reaktionsstart bei dem ersten Schritt verwendet werden. Alternativ können die Zirconiumverbindung oder Hafniumverbindung in der Reaktion des ersten Schrittes, nämlich der Synthesereaktion von Oligomer verwendet werden, und mindestens eine der Verbindungen von Y, La, Zn und Sn, z. B. eine Zinkverbindung oder eine Zinn-Verbindung, können in der Reaktion des zweiten Schrittes verwendet werden.

**[0042]** Da der Katalysator, der zur Anwendung gelangt, in dem Polymer nach Beendigung der Polymerisationsreaktion verbleibt, wird die Wärmestabilität des Polymers beeinträchtigt, wenn die Menge des Katalysators zu groß ist, und wenn sie zu gering ist, wird eine lange Zeit für die Herstellung des Oligomers und die Beendigung der Polymerisationsreaktion benötigt. Außerdem wird angestrebt, dass die Menge der Metalle, die aus dem verbleibenden Katalysator resultieren, so gering ist wie möglich wie beispielsweise in dem Fall der Verwendung des Polymers für Verpackungsmaterialien, die zum Verpacken von Lebensmitteln verwendet werden. In Anbetracht dieser Fakten beträgt die Katalysatormenge in der Regel  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Gewichtsteile und bevorzugt  $1 \times 10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Mischung der Ausgangsmaterialien.

**[0043]** Das auf diese Weise erhaltene aliphatische Polyestercarbonat hat von sich aus eine brauchbare und ausreichende Wärmebeständigkeit, wobei jedoch in einigen Fällen eine lange Zeit zum Austragen des Harzes aus dem Reaktionskessel benötigt wird oder eine Abnahme der relativen Molekülmasse oder eine Verfärbung auftreten, wenn die Formgebung bei hohen Temperaturen ausgeführt wird.

**[0044]** Eines der Merkmale einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Wärmestabilität des aliphatischen Polyestercarbonats weiter verbessert werden kann, indem eine Phosphorverbindung dem Polyestercarbonat nach Beendigung der Polymerisationsreaktion zugesetzt wird. Darüber hinaus führt die Zugabe der Phosphorverbindung zu einer Verzögerung der Verfärbung. Der Zusatz und das Einmischen der Phosphorverbindung kann in dem Reaktionskessel nach Beendigung der Polymerisationsreaktion ausgeführt werden. Alternativ wird das Polymer aus dem Reaktionsbehälter ausgetragen und anschließend mit der Phosphorverbindung in einem separaten Mischbehälter oder mit Hilfe eines bekannten Apparates abgemischt, wie beispielsweise einem Doppelschneckenextruder.

**[0045]** Als Beispiele für die Phosphorverbindung lassen sich Phosphite und Phosphate nennen, wie beispielsweise Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Triphenylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, 4,4'-Butylidenbis(3-methyl-6-tert-butylphenyl-di-tridecylphosphit) und 4,4'-Isopropylidendiphenolalkyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)-phosphite, Trimethylphosphat, Tributylphosphat und Dibutylbutylphosphat; sowie anorganische Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Phosphor(V)-säure, Phosphor(III)-säure und Polyphosphorsäure. Besonders bevorzugt sind Phosphor(V)-säure, Phosphor(III)-säure und Polyphosphorsäure. Phosphor(V)-säure ist der Phosphor(III)-säure und der Polyphosphorsäure hinsichtlich ihres wärmestabilisierenden Einflusses bei hohen Temperaturen etwas unterlegen; Phosphor(III)-säure hat Zerschmelzeigenschaften und ein Problem hinsichtlich der Verarbeitbarkeit weshalb Polyphosphorsäure besonders bevorzugt ist.

**[0046]** Die Menge der Phosphorverbindung beträgt 0,0005 bis 0,01 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des aliphatischen Polyestercarbonats. Wenn die Menge der Phosphorverbindung weniger beträgt als 0,0005 Gewichtsteile, kann ein ausreichend stabilisierender Einfluss zum Zeitpunkt des Erhitzens nicht erzielt werden, und wenn die Menge mehr als 0,01 Gewichtsteile beträgt, wird die Wärmestabilität erheblich beeinträchtigt. Außerdem kann dem aliphatischen Polyestercarbonat gleichzeitig mit der Zugabe der Phosphorverbindung ein bekanntes Oxidationsmittel zugesetzt werden. Beispiele für das Antioxidationsmittel sind Antioxidationsmittel vom gehinderten Phenol-Typ.

**[0047]** Das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugte aliphatische Polyestercarbonat enthält mindestens 5 Molprozent Carbonat-Einheiten und hat eine massgemittelte relative Molekülmasse (Mw) von 100.000 oder mehr und gewöhnlich 100.000 bis 250.000, eine Schmelzviskosität von 200 bis 5.000 Pa·s (2.000 bis 50.000 P) bei 190°C und unter einer Belastung von 60 kg sowie eine Schmelztemperatur von 70° bis 180°C. Die massgemittelte relative Molekülmasse (Mw) wird mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Wenn die massgemittelte relative Molekülmasse (Mw) kleiner ist als 100.000, so lässt sich keine ausreichende Festigkeit erhalten, und wenn sie größer ist als 250.000, so ist die Schmelzviskosität

des Harzes bei der Formgebung hoch, was nicht bevorzugt wird. Der Gehalt an Carbonat-Einheiten beträgt hinsichtlich der Biozersetzbarkeit 5 Molprozent oder mehr.

**[0048]** Das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugte aliphatische Polyestercarbonat kann einem Spritzgießverfahren und einem Strangpressen unterworfen werden und es können Filamente, durch Blasformen erzeugte Artikel, durch Formverschäumung erzeugte Artikel und andere erhalten werden. Ebenfalls ist es möglich, mit Hilfe der an sich bekannten Formgebungsverfahren eine feste Feinfolie oder Folie zu erhalten, wie beispielsweise mit Hilfe der Methode des Aufblasens und der mittig gespeisten Breitschlitzdüse. Die resultierenden unverstreckten Produkte können zu verstreckten Folien durch einaxiales Verstrecken oder biaxiales Verstrecken verarbeitet werden. Bei der Ausführung dieser Formgebungsverfahren können nach Erfordernis bekannte Gleitmittel, Wachse, Farbstoffe, Füllstoffe u. a. verwendet werden.

**[0049]** Bei der Erzeugung von Formartikeln aus dem aliphatischen Polyestercarbonat, das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzeugt wurde, lässt sich die relative Molekülmasse des verwendeten Polymers wahlweise in Abhängigkeit von den Formgebungsbedingungen wählen, von der Art der Formartikel, der Formgebungstemperatur und dergleichen. Mit Ausnahme in speziellen Fällen ist ein  $M_w$  im Bereich von 120.000 bis 170.000 für das Spritzgießverfahren ausreichend. Bei der Herstellung von Aufblasfolien werden Polymere mit relativ hoher Molekülmasse für die Stabilisierung des Formteils und zum Erlangen einer ausreichenden Folienfestigkeit bevorzugt und besonders solche mit einem  $M_w$  von 150.000 bis 230.000 bevorzugt.

**[0050]** Das mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte aliphatische Polyestercarbonat hat darüber hinaus eine Schmelzviskosität von 200 bis 5.000 Pa·s (2.000 bis 50.000 P). Diese Schmelzviskosität wird mit Hilfe eines Durchflussmessgerätes bei 190°C und unter einer Belastung von 60 kg gemessen. Sobald die Schmelzviskosität kleiner ist als 200 Pa·s (2.000 P), fließt das Harz zu stark und kann nicht stabil einer Formgebung unterworfen werden. Sofern sie größer ist als 5.000 Pa·s (50.000 P) kann kein ausreichendes Fließvermögen erzielt werden und die Formgebung des Harzes wird schwierig. Daher wird eine Schmelzviskosität von 200 bis 5.000 Pa·s (2.000 bis 50.000 P) bevorzugt. Besonders wird eine Schmelzviskosität von 500 bis 3.000 Pa·s (5.000 bis 30.000 P) bevorzugt, um eine gleichförmige Folie guter Qualität mit Hilfe der Folienformgebung herzustellen.

**[0051]** Darüber hinaus ist die Formgebungstemperatur von Bedeutung, um stabile Formgebungsbedingungen mit einer geeigneten Schmelzviskosität des Harzes zu erlangen. Die Zylindertemperatur und die Düsentemperatur des Extruders beträgt bevorzugt 120° bis 240°C und mehr bevorzugt 130° bis 220°C. Sobald die Temperaturen niedriger sind als 120°C, ist die Viskosität zu hoch, und wenn sie höher sind als 240°C, wird das Harz beeinträchtigt und es können keine Formartikel mit guter Qualität erhalten werden.

**[0052]** Eine unverstreckte Folie, die unter Verwendung eines aliphatischen Polyestercarbonats hergestellt wurde, das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung mit einer Schmelzviskosität von 500 bis 3.000 Pa·s (5.000 bis 30.000 P) bei 190°C und unter einer Belastung von 60 kg nach der Methode mit mittig gespeister Breitschlitzdüse bei 130° bis 200°C erzeugt wurde, hat beispielsweise einen Elastizitätsmodul von 0,1 Giga Pascal (GPa) oder mehr und eine Dehnung von 400% oder mehr.

**[0053]** Das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung hergestellte aliphatische Polyestercarbonat ist ein hochkristallines Polymer mit einer Schmelztemperatur von 70° bis 180°C und verfügt über hervorragende Lösemittelbeständigkeit: es wird in Chloroform und Dichlormethan aufgelöst, wird jedoch nicht aufgelöst in den meisten Alkoholen, Ketonen, Ethern, Estern und aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton, Ethylacetat, Diethylether, Hexan, Toluol und Xylol.

**[0054]** Die Biozersetzbarkeit wird durch relative Molekülmasse und Gehalt von Carbonat-Einheiten beeinträchtigt, wenn jedoch die resultierende Folie einem Verrottungsversuch unter den Bedingungen von 25°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit unterworfen wird, zeigt das aliphatische Polyestercarbonat mit einem Gehalt an Carbonat-Einheiten von mindestens 5 Molprozent im Vergleich zu aliphatischen Polyestern, die keine Carbonat-Einheiten aufweisen, selbst dann eine höhere Zersetzbarkeit, wenn es über eine hohe relative Molekülmasse verfügt. Wenn der Gehalt an Carbonat-Einheiten in dem Polymer höher ist als 7,0 Molprozent, so wird das Polymer innerhalb von 18 Wochen um mehr als die Hälfte zersetzt, während das Polymer, das mehr als 20 Molprozent Carbonat-Einheiten enthält, innerhalb von 15 Wochen vollständig zersetzt wird. Dieses ist eine Zersetzbarkeit, die um das 5-fache besser ist als die von aliphatischen Polyestern, die keine Carbonat-Einheit aufweisen.

**[0055]** Wie vorstehend ausgeführt, können nach der vorliegenden Erfindung aliphatische Polyestercarbonate



erzeugt werden, die über eine Wärmebeständigkeit und Lösemittelbeständigkeit und eine hohe relative Molekülmasse verfügen, die für die praktische Verwendung ausreichend sind. Darüber hinaus lässt sich die Wärmebeständigkeit dieser aliphatischen Polyestercarbonate durch Zusatz einer Phosphorverbindung verbessern. Darüber hinaus sind die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten aliphatischen Polyestercarbonate hinsichtlich der Biozerstörbarkeit hervorragend. Die Biozerstörbarkeit kann mit zunehmendem Gehalt an Carbonat-Einheiten verbessert werden und damit die Geschwindigkeit der Biozerstörung in der Umwelt, wie beispielsweise im Boden, die sich gegebenenfalls durch Wahl des Gehaltes von Carbonat-Einheiten wählen lässt.

**[0056]** Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele detaillierter beschrieben.

**[0057]** In den Beispielen wurde die Schmelztemperatur mit Hilfe der DSC (SSC 5000, hergestellt von Seiko Electron Co., Ltd.) gemessen. Die relative Molekülmasse ( $M_w$  und  $M_n$ , ermittelt mit Hilfe einer Eichkurve, die unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelt wurde) wurde mit Hilfe der GPC (GPC System-11, hergestellt von Showa Denko Co., Ltd.) unter Verwendung von Chloroform als Lösemittel gemessen. Der Gehalt an Carbonat-Einheiten wurde mit Hilfe der NMR (NMR EX-270, hergestellt von Japan Electron Co., Ltd.) als ein Anteil (Molprozent) der Carbonat-Einheiten an der Gesamtheit der Dicarboxylatester-Einheiten und Carbonat-Einheit entsprechend mit  $^{13}\text{C}$ NMR gemessen. Die Schmelzviskosität wurde mit Hilfe eines Durchflussmessgerätes (CFT-500C, hergestellt von Shimadzu Seisakusho Ltd.) bei  $190^\circ\text{C}$  und unter einer Belastung von 60 kg gemessen. Die Menge von 1,4-Butandiol, die in dem Polyester-Oligomer zurückbleibt, wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt, der mit einem TCD-Detektor (GC-14B, hergestellt von Shimadzu Seisakusho Ltd.) ausgestattet war. Die Hydroxylzahl und die Säurezahl des Polyester-Oligomers wurden nach dem Standard JIS K-1557 gemessen. Aus der gemessenen Hydroxylzahl wurde die Molzahl von terminalen Hydroxyl-Gruppen pro Masseinheit erhalten und die Hälfte davon als eine stöchiometrische Menge des Diarylcarbonats eingesetzt. Die Eigenschaften der erhaltenen Folien wurden nach dem Standard JIS Z-1707 gemessen.

#### Beispiel 1

**[0058]** In einen mit einem Rührwerk, einem Fraktionierkühler, einem Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 50-Liter-Reaktionsapparat wurden 18.740 g (158,7 Mol) Succinsäure, 21.430 g (237,8 Mol) 1,4-Butandiol und 745 mg Zirconiumacetylacetonat geladen und die Reaktion unter einer Stickstoffatmosphäre bei  $150^\circ$  bis  $220^\circ\text{C}$  für 2. Stunden ausgeführt und Wasser abdestilliert. Danach wurde für 3 Stunden unter vermindertem Druck von 150 bis 80 mmHg eine Alterung ausgeführt, um den Ablauf einer Dehydratationsreaktion zu ermöglichen. Darüber hinaus wurde der Grad der Druckverminderung allmählich so weit erhöht, dass schließlich ein verminderter Druck von 2 mmHg oder weniger erhalten wurde, um weiter Wasser und 1,4-Butandiol abzudestillieren. Sobald die Gesamtmenge der Destillation 10.460 g erreichte, wurde die Reaktion angehalten. Das resultierende Oligomer hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 1.780, eine terminale Hydroxylzahl von 102 KOH mg/g und eine Säurezahl von 0,51 KOH mg/g. Die Menge des in dem Oligomer zurückbleibenden 1,4-Butandiols betrug 0,50 Gew.-%.

**[0059]** Sodann wurden 24.000 g des resultierenden Oligomers in einen mit einem Rührwerk, einem Fraktionierkühler, einem Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr ausgestatteten 50-Liter-Reaktionsapparat geladen und dazu 4.680 g Diphenylcarbonat und 1,40 g Zinkacetat zugesetzt. Die Reaktion wurde für 5 Stunden bei  $210^\circ$  bis  $220^\circ\text{C}$  unter einem verminderten Druck von abschließend 1 mmHg ausgeführt. Das erhaltene Polymer (A-1) hatte eine Schmelztemperatur von  $104^\circ\text{C}$  und eine massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) von 188.000, die mit Hilfe der GPC gemessen wurde und die 14,3% Carbonat-Bindung als die Polycarbonat-Einheit gemessen nach der  $^{13}\text{C}$ NMR enthielt. Der Verlust von Diphenylcarbonat betrug 3,2 Gew.-%. Das Polymer löste sich vollständig in Chloroform auf und enthielt keine Gel-Komponente. Es löste sich überhaupt nicht auf in Tetrahydrofuran.

**[0060]** Die resultierenden Pellets (A-1) wurden für 10 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Vakuumtrockners getrocknet, einem Trichtertrockner (Schneckendurchmesser 20 mm, L/D = 25) zugeführt und durch eine mittig gespeiste Breitschlitzdüse von 200 mm Breite, mit der der Extruder ausgestattet war, bei  $185^\circ\text{C}$  extrudiert, um eine Feinfolie mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  zu erzeugen. Nachdem die Feinfolie für anhaltend 4 Stunden hergestellt worden war, verfärbte sich die Folie etwas, wobei die Verfärbung jedoch von der Art war, dass sie keinerlei praktische Probleme hervorrief. Die Eigenschaften der resultierenden unverstreckten Folie sind in Tabelle 1 gezeigt.

**[0061]** Die Pellets wurden auf einen Wassergehalt von 1.000 ppm bei  $190^\circ\text{C}$  für 5 min bzw. 30 min in einem Heizzylinder gehalten und anschließend die Schmelzviskosität mit Hilfe eines Durchflussmessgerätes gemessen.

sen, um 9.900 P bzw. 9.100 P zu erhalten. Es wurden eine Zunahme der Verfärbung in Folge der Verweilzeit und eine gewisse Abnahme der relativen Molekülmasse festgestellt, wobei diese jedoch von der Art waren, dass keinerlei praktische Probleme hervorgerufen wurden.

#### Beispiel 2

**[0062]** Es wurden 100 Gewichtsteile des in Beispiel 1 erhaltenen Polyestercarbonats (A-1) und 0,003 Gewichtsteile Phosphorsäure mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders bei einer Harztemperatur von 190°C extrudiert, um Pellets zu erhalten.

**[0063]** Die resultierenden Pellets (B-1) wurden bei 90°C für 10 Stunden mit Hilfe eines Vakuumtrockners getrocknet, einem Extruder mit Trichtertrockner (Schneckendurchmesser 20 mm, L/D = 25) zugeführt und durch eine mittig eingespeiste Breitschlitzdüse mit einer Breite von 200 mm, mit der der Extruder ausgestattet war, bei 185°C extrudiert, um eine Folie einer Dicke von 50 µm zu erhalten. Nachdem die Folie anhaltend für 4 Stunden hergestellt wurde, wurde keinerlei Verfärbung der Folie festgestellt.

**[0064]** Die Pellets wurden auf einen Wassergehalt von 1.000 ppm eingestellt und bei 190°C für 5 min bzw. 30 min in einem Heizzylinder gehalten und anschließend mit Hilfe eines Durchflussmessgeräts die Schmelzviskosität gemessen, um 980 Pa·s (9.800 P) bzw. 960 Pa·s (9.600 P) zu erhalten. Es wurden im Wesentlichen keine Zunahme der Verfärbung in Folge der Verweilzeit und im Wesentlichen keine Abnahme der relativen Molekülmasse beobachtet. Damit kann entnommen werden, dass die Phosphorverbindung hinsichtlich der Verbesserung der Wärmestabilität der aliphatischen Polyestercarbonate sehr wirksam ist.

#### Beispiele 3 und 4

**[0065]** Die Reaktion von Beispiel 1 wurde in dergleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Änderung der Art des Katalysators und des Zeitpunktes der Zugabe ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, dass eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden kann, indem die zwei Arten der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung unabhängig vom Zeitpunkt der Zugabe der Katalysatoren verwendet werden.

#### Vergleichsbeispiele 1 und 2

**[0066]** Die Reaktion von Beispiel 1 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Änderung der Art des Katalysators, der Zahl der Katalysatoren und des Zeitpunktes der Zugabe ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, dass eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit durch Verwendung von nur einer Art des Katalysators nicht erhalten werden kann.

#### Beispiele 5 und 6 und Vergleichsbeispiel 3

**[0067]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurden aliphatische Polyestercarbonate hergestellt, die 7,1% bzw. 20,7% Carbonat-Einheiten enthielten. Für Vergleichszwecke wurde unter den gleichen Bedingungen der Herstellung von Oligomer wie in Beispiel 1 ein aliphatischer Polyester mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 120.000 hergestellt, indem die Reaktion für 9 Stunden unter Zugabe von 6.000 ppm Zirconiumacetylacetat ausgeführt wurde.

#### Testbeispiele 1 bis 4

**[0068]** Es wurden Folien einer Dicke von 150 µm unter Anwendung der in den Beispielen 1, 5 und 6 hergestellten Polyestercarbonate und des in Vergleichsbeispiel 3 hergestellten aliphatischen Polyesters erzeugt. Diese Folien wurden einem Verrottungstest unter den Bedingungen von 25°C und 60% relative Luftfeuchtigkeit unterworfen. Der Test wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Es wurde eine Probe von 20 mm × 90 mm aus jeder der Folien ausgestanzt und in einer Tiefe von 15 cm unterhalb der Oberfläche in den Boden vergraben. Nach 18 Wochen des Tests verschwanden die Proben aus aliphatischem Polyestercarbonat oder unterlagen einer Änderung, wie beispielsweise der Bildung von Löchern in Folge von Zersetzung. Die Änderung des Gewichtes der Proben ist in Tabelle 3 dargestellt.

**[0069]** Wie festgestellt werden kann, wird die Biozersetzbarkeit mit zunehmender Menge der Carbonat-Komponente erhöht, wobei die aliphatischen Polyestercarbonate hinsichtlich der Biozersetzbarkeit den Polyestern, die kein Carbonat enthielten, überlegen waren.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0070]** In den gleichen 50-Liter-Reaktionsapparat, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, wurden 18.720 g (158,5 Mol) Succinsäure, 21.430 g (237,8 Mol) 1,4-Butandiol und 700 mg Zirconiumacetylacetonat geladen und die Reaktion für 2 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre bei 150° bis 220°C ausgeführt und Wasser abdestilliert. Anschließend wurde die Druckverminderung allmählich erhöht, so dass schließlich 3 mmHg oder weniger erreicht wurden, um weiter Wasser und 1,4-Butandiol über eine Dauer von 2,5 Stunden abzudestillieren. Das resultierende Prepolymer hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 1.300, eine terminale Hydroxylzahl von 158 KOH mg/g und eine etwas höhere Säurezahl von 2,96 KOH mg/g. Die Menge des zurückbleibenden 1,4-Butandiols betrug 1,2 Gew.-%.

**[0071]** Sodann wurden 24.000 g des resultierenden Prepolymers in den gleichen 50-Liter-Reaktionsapparat geladen, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, und 7.250 g Diphenylcarbonat und 1,2 g Zinkacetylacetonat zugegeben. Die Reaktion wurde für 6,5 Stunden bei 210° bis 220°C unter vermindertem Druck von abschließend 1 mmHg ausgeführt. Es wurde ein Polymer erhalten, das jedoch eine massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) von 101.000 hatte, gemessen mit Hilfe der GPC, und hinsichtlich des Polymerisationsgrades dem in Beispiel 1 erhaltenen Polymer unterlegen war, wobei es schwierig war, bei einer daraus hergestellten Folie ein biaxiales Verstrecken vorzunehmen. Darüber hinaus war das erhaltene Polymer stärker verfärbt als das in Beispiel 1 erhaltene Polymer.

## Vergleichsbeispiel 5

**[0072]** In den gleichen 50-Liter-Reaktionsapparat, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, wurden 18.740 g (158,7 Mol) Succinsäure, 21.430 g (237,8 Mol) 1,4-Butandiol und 690 mg Zirconiumacetylacetonat geladen und die Reaktion für 2 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre bei 150° bis 220°C ausgeführt und Wasser abdestilliert. Anschließend wurde die Temperatur bei 220°C gehalten, für 30 min 1,4-Butandiol abdestilliert unter 50 mmHg und danach unter vermindertem Druck von 10 mmHg und die Reaktion angehalten, sobald die Gesamtmenge der Destillation 7.600 g erreichte. Das resultierende Oligomer hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 1.020, eine terminale Hydroxylzahl von 207 KOH mg/g und eine Säurezahl von 1,0 KOH mg/g. Die Menge an 1,4-Butandiol in dem Oligomer war etwas größer, nämlich 2,23 Gew.-%.

**[0073]** Sodann wurden 24.000 g des resultierenden Oligomers in den gleichen Reaktionsapparat geladen, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, und dazu 9.500 g Diphenylcarbonat und 1,2 g Zinkacetat zugegeben. Die Reaktion wurde für 5 Stunden bei 220° bis 230°C unter vermindertem Druck von abschließend 1 mmHg ausgeführt. Das resultierende Polymer hatte eine massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) von 175.000, gemessen mit Hilfe der GPC, und hatte einen genau so hohen Polymerisationsgrad wie in Beispiel 1. Allerdings betrug die Menge der Carbonat-Komponente 20,8% und der Verlust an Diphenylcarbonat 14,9 Gew.-%.

## Beispiel 7

**[0074]** Es wurde der Reaktionsapparat verwendet wie in Beispiel 1 und mit 18.740 g (158,7 Mol) Succinsäure, 18.560 g (206,0 Mol) 1,4-Butandiol, 3.760 g (31,8 Mol) Hexamethylenglykol und 730 mg Zirconiumacetylacetonat geladen und die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre bei 150° bis 220°C für 2 Stunden ausgeführt und Wasser abdestilliert. Anschließend wurde der Grad der Druckverminderung allmählich erhöht, so dass schließlich 2 mmHg oder weniger erreicht wurden, um weiter Wasser und 1,4-Butandiol abzudestillieren. Die Reaktion wurde angehalten, sobald die Gesamtmenge der Destillation 9.900 g erreichte. Das resultierende Oligomer hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 1.400, eine terminale Hydroxylzahl von 120 KOH mg/g und eine Säurezahl von 1,69 KOH mg/g. Die Menge des verbleibenden 1,4-Butandiols betrug 0,68 Gew.-%.

**[0075]** Sodann wurden 24.000 g des resultierenden Oligomers in den gleichen Reaktionsapparat geladen, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, und 5.400 g Diphenylcarbonat und 1,2 g Zinkacetat zugegeben. Die Reaktion wurde für 5 Stunden bei 220° bis 230°C unter vermindertem Druck von abschließend 1 mmHg ausgeführt. Das resultierende Polymer hatte eine massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) von 210.000, gemessen mit Hilfe der GPC, und enthielt 16,6 Carbonat-Bindung als Polycarbonat-Komponente, gemessen mit Hilfe der <sup>13</sup>CNMR, und hatte eine Schmelztemperatur von 97,8°C. Der Verlust an Diphenylcarbonat betrug 3,7 Gew.-%.

## Beispiel 8

**[0076]** In den gleichen Reaktionsapparat, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, wurden 10.040 g (142,6 Mol)

Succinsäure, 2.320 g (15,0 Mol) Adipinsäure, 21.430 g (237,8 Mol) 1,4-Butandiol und 750 mg Zirconiumacetylacetonat geladen und die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre bei 150° bis 220°C für 2 Stunden ausgeführt und Wasser abdestilliert. Anschließend wurde der Umfang der Druckverminderung allmählich erhöht, so dass schließlich 2 mmHg oder weniger erreicht wurden, um Wasser und 1,4-Butandiol abzudestillieren. Die Reaktion wurde angehalten, sobald die Gesamtmenge der Destillation 10.330 g erreichte. Das resultierende Oligomer hatte eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 1.800, eine terminale Hydroxylzahl von 105 KOH mg/g und eine Säurezahl von 0,69 KOH mg/g. Die Menge des verbleibenden 1,4-Butandiols betrug 0,72 Gew.-%.

**[0077]** Sodann wurden 24.000 g des resultierenden Oligomers in den gleichen Reaktionsapparat geladen, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, und 4.810 g Diphenylcarbonat und 1,5 g Zinkacetylacetonat zugegeben. Die Reaktion wurde für 5 Stunden bei 220° bis 230°C unter vermindertem Druck von abschließend 1 mmHg ausgeführt. Das resultierende Polymer hatte eine massegemittelte relative Molekülmasse ( $M_w$ ) von 180.000, gemessen mit Hilfe der GPC, und eine Schmelztemperatur von 84,4°C und enthielt 14,7% Carbonat-Bindung als Polycarbonat-Einheit, gemessen mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ NMR. Der Verlust an Diphenylcarbonat betrug 4,1 Gew.-%.

Tabelle 1: Eigenschaften der Folie

			Beispiel 1
Schmelzviskosität	Poise <sup>a</sup>		9.800
E-Modul	GPa	MD	0,19
		TD	0,22
Streckgrenze	MPa	MD	22,8
		TD	22,1
Reißfestigkeit	MPa	MD	91,8
		TD	89,4
Dehnung	%	MD	690
		TD	800

Schmelzviskosität bei 190°C, und unter einer Belastung von 60 kg

MD Verarbeitungsrichtung

TD Querrichtung senkrecht zur MD

(1 Poise =  $10^{-1}$  Pa·s)

Tabelle 2: Vergleich der Art des Katalysators, der Katalysatormenge und des Zeitpunktes der Zugabe des Katalysators

	Beispiel 1	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Der erste Schritt Katalysator 1 (g)	Zr(acac) <sub>4</sub> (0,745) -	Zr(acac) <sub>4</sub> (0,740) Zr(acac) <sub>2</sub> (1,500) 0,58	Hafniumacetylacet. (0,680) -	Zr(acac) <sub>4</sub> (2,0000) -	Zinkacetat (2,000) -
Katalysator 2 (g)	0,51		0,57	0,50	3,40
Säurezahl					
Der zweite Schritt Katalysator	Zinkacetat (1,400)				
(g)	188.000	182.000	Dibutylzinnlaurat (1.020) 184.000	81.000	110.000
massegem. relative Molekül- masse	Mw				
Verlust an DPC	Gew. % 3,2	5,0	5,0	7,0	7,0
Reaktionsdauer	h 5,0	3,1	2,9	13,1	9,8

Zr(acac)<sub>4</sub>: Zirconiumacetylacetonat, Zr(acac)<sub>2</sub>: Zinkacetylacetonat

5 Verlust an DPC: Verlust an Diphenylcarbonat in Folge einer Nebenreaktion

Tabelle 3: Ergebnisse des Verrottungsversuchs

	Testbeispiel 1	Testbeispiel 2	Testbeispiel 3	Testbeispiel 4
Herstellungsbeispiel für Polymer	Beispiel 1	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel 3
Gehalt an Carbonat-Einheiten (%)	14,3	7,1	20,7	0
masse-gemittelte relative Molekülmasse	188.000	183.000	189.000	12.000
Gewichtsabnahme (%)				
n. 3 Wochen	10	4	18	3
n. 6 Wochen	17	11	24	10
n. 9 Wochen	29	23	47	15
n. 12 Wochen	38	31	70	18
n. 15 Wochen	52	43	verschwunden	20
n. 18 Wochen	76	56		22

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines aliphatischen Polyestercarbonats mit Biozersetzbarkeit und einem Gehalt von Carbonat-Einheiten von mindestens 5 Molprozent, einer massegemittelten relativen Molekülmasse von mindestens 100.000, einer Schmelzviskosität von 200 bis 5.000 Pa·s (2.000 bis 50.000 P) bei 190°C und unter einer Belastung von 60 kg und einer Schmelztemperatur von 70° bis 180°C, welches Verfahren umfasst: Umsetzen einer aliphatischen Dihydroxy-Verbindung, hauptsächlich zusammengesetzt aus 1,4-Butandiol, mit einer aliphatischen, zweibasischen Säure, hauptsächlich zusammengesetzt aus Succinsäure, in Gegenwart eines Ester-Austauschkatalysators, um ein aliphatisches Polyester-Oligomer zu erhalten, das eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von 10.000 oder weniger hat, eine Säurezahl von 2,5 KOH mg/g oder weniger und enthaltend 2,0% (Gewicht/Gewicht) oder weniger nicht umgesetzte aliphatische Dihydroxy-Verbindung, wobei der Ester-Austauschkatalysator eine Zr-Verbindung oder eine Hf-Verbindung ist; und wahlweise mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Y, La, Zn und Sn, und anschließend

Umsetzen des aliphatischen Polyester-Oligomers mit einem Diarylcarbonat, wobei, wenn der Ester-Austauschkatalysator, der in der Reaktion der Oligomersynthese verwendet wird, nicht mindestens eine der vorstehend festgelegten wahlweisen Y-, La-, Zn- und Sn-Verbindungen einschließt, die Reaktion des aliphatischen Polyester-Oligomers mit einem Diarylcarbonat in Gegenwart eines weiteren Ester-Austauschkatalysators ausgeführt wird, wobei dieser weitere Katalysator mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Y, La, Zn und Sn.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner einschließend den Zusatz von 0,0005 bis 0,01 Gewichtsteilen einer Phosphor-Verbindung zu 100 Gewichtsteilen des aliphatischen Polyestercarbonats.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zr-Verbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Zirconiumacetylacetonat, Zirconiumtetraethoxid, Zirconiumtetrakisopropoxid, Zirconium-n-butoxid, Zirconium-tert-butoxid, Zirconiumchlorid, Zirconylchlorid, Zirconylsulfat, Zirconyloxyacetat, Zirconyloctanoat und Zirconiumoxystearat.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hf-Verbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hafniumacetylacetonat, Hafniumtetrabutoxid und Hafniumtetrakisopropoxid.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Y-Verbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Yttriumacetat, Yttriumnaphthenat und Tris(acetylacetonato)yttrium.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die La-Verbindung Lanthanacetat ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zn-Verbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkstearat, Zinkoxid und Zinkphosphat.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Sn-Verbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinnoxalat, Zinnacetylacetonat, Dibutylzinnoxid und Zinnchlorid.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Gesamtmenge von Ester-Austauschkatalysator  $5 \times 10^{-5}$  bis 1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Ausgangsverbindungen beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Phosphorverbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphor(V)säure, Polyphosphorsäure und Phosphor(III)-säure sowie Estern davon.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der in der Oligomer-Synthesereaktion verwendete Ester-Austauschkatalysator ein Composit-Katalysator ist, der eine Kombination einer Zr-Verbindung oder einer Hf-Verbindung mit mindestens einer Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen von Y, La, Zn und Sn.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen