

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01809406.6

[51] Int. Cl.

D01F 6/84 (2006.01)

D01F 6/82 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

D01F 8/14 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100507101C

[51] Int. Cl. (续)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

[22] 申请日 2001.5.11 [21] 申请号 01809406.6

[30] 优先权

[32] 2000.5.12 [33] US [31] 09/570,456

[86] 国际申请 PCT/US2001/040713 2001.5.11

[87] 国际公布 WO2001/085824 英 2001.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.12

[73] 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 W·A·海勒 L·R·德安

R·L·麦克康内尔

C·M·布查南 A·W·怀特

M·E·廷彻尔

[56] 参考文献

WO92/09654A2 1992.6.11

JP11-32596A 1999.2.9

WO00/12792A1 2000.3.9

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 78 页 附图 7 页

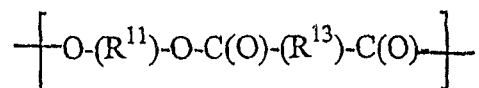
[54] 发明名称

共聚酯和由其形成的纤维状材料

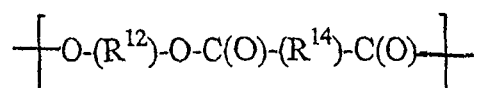
[57] 摘要

本发明涉及纤维素酯与脂肪族-芳香族共聚酯、纤维素酯与脂肪族聚酯的二元共混物以及纤维素酯和/或脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯和/或聚合物的三元共混物,以及由它们制成的纤维、无纺布物、模塑制品和薄膜。

1. 一种包含至少 2 种聚酯的组合物，第一聚酯包含聚乳酸，第二聚酯包含二元羧酸组分与二元醇组分，该聚酯包含下述结构的重复单元：



和



其中， R^{11} 和 R^{12} 选自下列一组： C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_5 - C_{10} 环亚烷基、 C_2 - C_{12} 氧基亚烷基及它们的混合物；

其中，所述二元羧酸组分包含脂肪族二元羧酸组分 R^{13} 和芳香族或脂环族二元羧酸组分 R^{14} ；

其中， R^{13} 选自下列一组： C_0 - C_{10} 亚烷基、 C_2 - C_4 氧基亚烷基及它们的混合物，其中， R^{13} 的 mol % 范围为二元羧酸组分的 45 % - 95 %； R^{14} 选自下列一组： C_6 - C_{12} 芳基、脂环基和它们的混合物，其中 R^{14} 的 mol % 为二元羧酸组分的 5 % - 55 %。

2. 权利要求 1 的组合物，其中，所述组合物为纤维的形式。

3. 权利要求 1 的组合物，其中，所述组合物的形式选自下列一组：熔喷纤维、纺粘纤维、切段纤维和它们的组合。

4. 一种由权利要求 3 的组合物形成的纺织品。

5. 一种由权利要求 3 的组合物形成的无纺制品。

6. 权利要求 1 的组合物，其中，所述组合物的形式是一种多组分粘合用纤维。

7. 权利要求 1 的组合物，它还包含另一种聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、丙烯酸纤维、纤维素纤维、羊毛纤维、玻璃纤维、碳纤维或它们的混合物。

共聚酯和由其形成的纤维状材料

发明领域

本发明涉及纤维素酯与脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯的二元共混物以及纤维素酯与脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯和/或其它聚合物的三元共混物。这些树脂适于用作模塑制品或挤出塑料制品、纤维或薄膜。本发明还涉及适于用作模塑制品或挤出塑料制品、纤维或薄膜的脂肪族-芳香族无规共聚酯。此外，在共混物或脂肪族-芳香族无规共聚酯中能加入各种添加剂，以提高水蒸汽透过率或可生物降解性等性能。此外，本发明的共聚酯可以成形为多种产品，尤其是纤维，如二元纤维，用于无纺织物、纺织物/工业纱和织物、复合材料、层压材料和其它模塑制品。

发明背景

众所周知，纤维素酯是重要的商业塑料和纤维。一般地说，纤维素酯用在需要硬而透明塑料的应用中。例如，将纤维素酯用于工具柄、眼镜框、玩具、牙刷柄等中。所有这些应用都要求兼具高熔点与高玻璃化转变温度以及高模量与良好的拉伸强度。以纤维素酯为基础的使塑料薄膜具有低模量但良好的拉伸强度，同时又保持足够高的熔点与玻璃化转变温度(Tg)使之可以热加工的配方，一般尚鲜为人知。以纤维素酯为基础的允许热挤出纤维的配方一般也不知道。

由于许多这类纤维素酯的高熔点和低熔体稳定性，常要在纤维素酯中加入增塑剂，如己二酸二辛酯或磷酸三苯酯，以便在聚合物的熔体加工期间降低熔点。虽然这一技术是有效的，但加入一种单体增塑剂常常产生与挥发性或可提取增塑剂相关的从属问题，如熔体挤出期间的口模流涎或纤维素酯制品的长期尺寸稳定性(蠕变)问题。

对聚合物-聚合物混溶性最基本的要求是混合自由能为负值($\Delta G < 0$)。虽然表面上似乎聚合物-聚合物的混溶性是普遍的，实际上已知的混溶二元共混物仅有少数几种，已知的混溶三元共混体系甚至更少(Brannock, G. R.; Paul, D. R., *Macromolecules*, 23, 5240-5250 (1990))。混溶的二元或三元共混物的发现是非常难得的。

确定聚合物共混物混溶性的经典实验技术包括确定由共混物制成

的薄膜的光学透明度、测定适当的力学性能和用适当的热分析技术，如动态力学热分析(DMTA)或差示扫描量热法(DSC)，测定玻璃化转变温度。如果共混物是混溶的，则由该共混物制成的薄膜一般是透明的。同样，共混物的力学性能如拉伸强度或正切模量常常介于共混组分的这些性能之间。更进一步，混溶的无定形共混物将呈现一个介于组分均聚物 T_g 之间的单个 T_g ，而不混溶或部分混溶的共混物则将呈现多个 T_g 。在完全不混溶共混物的情况下，多个 T_g 将是几个组分均聚物的 T_g 。对于部分混溶共混物，几个 T_g 将是对应于富集组分之一的部分混溶相的中间值。二元共混物 T_g 的变化可以用 Fox-Flory 方程模型： $T_{g12}=T_{g1}(W_1)+T_{g2}(W_2)$ ，其中 T_{g12} 是共混物的 T_g ， T_{g1} 和 T_{g2} 是均聚物的 T_g ，以及 W_1 和 W_2 是共混物中各组分的重量百分数。由于 Fox 方程未考虑共混物组分之间的特定相互作用，所以在共混物分析中，常优选 Gordon-Taylor 方程： $T_{g12}=T_{g1}+[kW_2(T_{g2}-T_{g12})/W_1]$ ，其中， k 是一个常数。对于均匀的充分混合的体系，将 T_{g12} 对 $W_2(T_{g2}-T_{g12})/W_1$ 作图将产生一条直线，其斜率等于 k ，在坐标轴上的截距等于 T_{g1} 。常数 k 常作为共混组分间次级相互作用的一种量度。当 k 等于 1 时，Gordon-Taylor 方程就变成简单的组分 T_g 的重量平均值。

纤维素酯与其它聚合物的混溶性共混物一般尚鲜为人知。最明显的例外包括 Koleske 等 (美国专利 3,781,381(1973))、Bogan 和 Combs (美国专利 3,668,157(1972))、Waniczek 等 (美国专利 4,506,045(1985)) 和 Wingler 等 (美国专利 4,533,397(1985)) 公开的工作。Koleske 等曾报告，由聚己内酯与纤维素酯混合物溶液浇注所形成的共混物是混溶的。后来 Hubbell 和 Cooper (J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21, 3035) 的工作证明乙酸丁酸纤维素酯/聚己内酯共混物实际上不混溶。Bogan 和 Combs 曾报告，聚醚-聚酯的嵌段共聚物与一些纤维素酯形成混溶的共混物。Bogan 和 Combs 发明的要点是使用一种弹性体嵌段共聚物；据他们报告，对应的均聚弹性体与纤维素酯不相容。Waniczek 等曾公开，聚酯碳酸酯和聚醚碳酸酯共聚物与许多纤维素酯形成混溶的共混物并且可用作热塑性树脂。据 Wingler 等报告，接触镜可以用由 (A) 97-70 重量% 一种或多种纤维素酯与 (B) 3-30 重量% 同一聚合物链上含酯部分、碳酸酯部分或同时含酯与碳酸酯部分的脂肪族聚合物组成的共混物制成。Wingler 等的发明限于脂肪族

聚合物；未曾提及由脂肪族二元酸、芳香族二元酸和合适的二元醇或多元醇组成的无规共聚物。Wingler 的发明还限于羟基重量百分数为 1.2 % -1.95 % 的纤维素混合酯 ($DS_{OH}=0.11-0.19$ ，其中“DS”或“DS/AGU”是指每个葡糖酐单元上的取代基数目，其中 DS/AGU 的最大值为 3)。Wingler 等的发明还限于二元混溶性共混物并受到共混物组成范围的限制 (3-30 % 脂肪族聚合物)。未曾提及含一种不混溶组分的共混物，其中不混溶组分可用来提高性能，如水蒸汽透过率或可生物降解性。Pollock 等也曾公开了纤维素酯与芳香族聚酯的不混溶共混物 (美国专利 4,770,931 (1980))，它们适用于纸代用品之类的应用中。

一次性使用的物品很普遍。这类一次性使用制品的实例包括如下物品：婴儿尿布、成人失禁使用品、卫生巾、塞子、床垫、褥子、绷带、食品袋、农业堆肥片等等。其它一次性使用物品的实例包括剃须刀柄、牙刷柄、一次性使用注射器、钓鱼线、钓鱼网、包装材料、杯子、蛤壳夹等等。对于一次性使用物品，最好是不耐环境的。

一次性使用尿布是一次性使用物品的典型。一般地说，一次性使用尿布有一层柔软的聚乙烯薄膜覆盖层、一个吸收性填料中间层和一个通常是无纺聚丙烯的多孔内衬。尿布的结构还需要固定尿布用的接头片或带 (一般是聚丙烯) 以及各种弹性体与粘结剂。虽然吸收性填料通常是可生物降解或易分散在含水环境中的，但目前不论外层或内衬以及其它零件如接头片或粘结剂都不会因微生物作用而降解。因此，一次性使用的吸收性材料如尿布都被集中到掩埋场并给废物系统施加了巨大的压力。其它一次性使用物品如塑料袋或塑料堆肥片也遇到同样的问题。

大量研究已证明，纤维素或取代程度低，即小于 1 的纤维素衍生物可生物降解。纤维素在环境中被厌氧或需氧的有机微生物降解。这种微生物降解的典型终产物包括细胞生物质、甲烷 (仅在厌氧情况下)、二氧化碳、水和其它发酵产物。终产物取决于环境类型和存在的微生物种群类型。但是，据报告，DS 大于约 1 的纤维素酯能完全抵抗有机微生物的进攻。例如，Stutzenberger 和 Kahler (J. Appl. Bacteriology, 66, 225 (1986)) 曾报告，乙酸纤维素对弯曲嗜热单孢菌的抵抗力非常强。

聚羟基链烷酸酯(PHA), 如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)或聚羟基丁酸酯与聚羟基戊酸酯的共聚物(PHBV), 至少已知了 20 年。除聚己内酯以外, 它们一般都用生物技术制取, 并且已报导它们都可生物降解(M. Kunioka 等, Appl. Microbiol. Biotechnol., 30, 569 (1989))。

据报告, 从脂肪族二元酸或相应的低级醇和二元醇的羧酸酯制成的聚酯是可生物降解的。例如, Fields 和 Rodriguez (“Proceedings of the Third International Biodegradation Symposium”, J.M. Sharpley and A.M. Kaplan, Eds., Applied Science, Barking, England, 1976, p. 775) 从 C_2 - C_{12} 二元酸与 C_4 - C_{12} 二元醇的偶合制备了聚酯并发现有许多是可生物降解的。

脂肪族聚酯已用在很少的应用中, 主要是因为它们的熔点低和玻璃化转变温度低(一般分别低于 65°C 和 -30°C)。在室温下, 许多脂肪族聚酯的物理形式是一种粘稠液体。因此, 不期望脂肪族聚酯会有广泛应用。

另一方面, 芳香族聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲酯、聚(对苯二甲酸-间苯二甲酸)乙二酯和聚萘二羧酸乙二酯都已证明是非常有用的材料。但是芳香族聚酯一般都非常耐生物降解(J.E. Potts, “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, Suppl. Vol, Wiley - Interscience, New York, 1984, pp. 626-668)。已制得同时含脂肪族与芳香族结构的嵌段共聚酯, 并已证明它们可生物降解。脂肪族-芳香族嵌段共聚酯-醚的实例包括 Reed 和 Gilding 用聚对苯二甲酸乙二酯/聚环氧乙烷的工作(Polymer, 22, 499 (1981)), 在其中, 研究了这类嵌段共聚物并发现它们在体外可生物降解。Tokiwa 和 Suzuki 调研了衍生自聚己内酯和聚对苯二甲酸丁二酯之类的嵌段共聚酯并发现它们可以被脂肪酶降解(J. Appl. Polym. Sci., 26, 441-448 (1981))。估计生物降解性取决于共聚酯中的脂肪段; 而由芳香族聚酯组成的嵌段仍然耐生物降解。在这方面, 已研究了脂肪族-芳香族无规共聚酯。

虽然具有低含量脂肪族二元酸的无规共聚酯是已知的(例如, Droscher 和 Horlbeck, Ange. Makromol. Chemie, 128, 203-213 (1984)), 但具有高含量($>30\%$)脂肪族二元羧酸组分的共聚酯一般

还鲜为人知。脂肪族二元羧酸组分多达 40% 的共聚酯已公开在粘结剂应用中；但是，为了达到所希望的粘结性能，这类共聚酯粘结剂含至少 2 个二元醇组分(Cox, A., Meyer, M.F., 美国专利 4,966,959 (1990))。

关于从聚羟基丁酸酯(PHB)之类的聚合物制造薄膜的参考文献很多。从 PHB 生产薄膜一般都涉及溶剂浇注，主要因为 PHB 聚合物在温度降低到低于 PHB 的熔点后，在相当时间内仍倾向于保持粘稠状。为避开这个问题，Martini 等(美国专利 4,826,493 和 4,880,592)提出将 PHB 与一种不粘的热塑性塑料共挤出的作法。这类热塑性塑料作为一个永久层留在 PHB 薄膜上或者可以是挤出后要被除去的牺牲性薄膜。

也有文献报告 PHB 适用于一次性使用制品的制造。Potts(美国专利 4,372,311 和 4,503,098)已公开可以用可生物降解的水不溶性聚合物如 PHB 涂布水溶性聚合物如聚环氧乙烷。在这些发明中，与水溶性层明显不同的 PHB 层发生降解，因而暴露出水溶性层，后者随后将分散在含水环境中。

关于制备一次性使用制品中所用的可生物降解阻隔膜，已有其它一些报告。Comerford 等(美国专利 3,952,347)已公开，分离得很细的可生物降解材料如纤维素、淀粉、碳水化合物和天然树胶可以分散在耐水溶解性的不可生物降解薄膜形成材料的基体中。Wielicki(美国专利 3,602,225)提出使用由增塑的再生纤维素薄膜制成的阻隔膜。Comerford(美国专利 3,683,917)提出用涂布了斥水性材料的纤维素材料。

市场上需要适用于模塑品、纤维和薄膜应用的热塑性塑料。为这些应用，希望热塑性共混物能在低熔体温度下加工但有一个高玻璃化转变温度。这类热塑性塑料不应含挥发性或可提取的增塑剂。而且，市场上需要适用于一次性使用制品如尿布、剃须刀等中的可生物降解材料。例如，与从 PHB 之类的聚合物制成的薄膜不同，这种材料应该既适合于溶剂浇注又适合于熔体挤出。在熔体挤出这种材料时，不应要求与其它热塑性塑料共挤出。这种可生物降解的新材料应具有足够的阻隔性能，从而不需要涂布水不溶性聚合物。这种新材料应完全分散在环境中且不需要涂布水溶性聚合物。这种材料的力学性能应满足能制造低模量但高拉伸强度的薄膜。

此外还须指出, 目前需要可生物降解的无纺制品。无纺布已广泛用于许多产品中。例如, 无纺布适用于保健品、卫生巾和吸收性产品中, 内科/外科/医院用的制品和应用中, 过滤介质、拭布、面罩、保护性服装、土工织物、压合板和其它建筑材料中, 复合材料、汽车应用, 面料与背衬, 稀松窗帘布、衬里、绝缘材料、农用织物、漆辊、床上用品、桌布、手帕和许多其它一次性使用、有限使用, 耐久和可回收的产品中。高蓬松无纺絮垫应用在多种产品中, 包括盖被、长袍和胸罩在内。一次性使用物品包括拭布、尿布、卫生巾和失禁品。一般地说, 无纺布以聚酯纤维、纤维素纤维、丙烯酸纤维、尼龙纤维、碳纤维、玻璃纤维和其它纤维为基础, 它们可以用胶乳粘结剂、粘合用纤维、稀松织物和无纺粘结剂形式或粉末状聚合物粘结起来。无纺布用粘合用纤维(纤网、稀松布或粘结剂粉末)的粘结提供了一种无需用环境不够友好的水或溶剂-基粘结剂就能制造无纺布的便利方法。用粘合用纤维粘结的无纺布生产成本低且提供了一种制造性能独特或优良制品的方法。其它应用是: 用在纱线中以提高强度和降低起球或起毛, 以及用在预浸料、预型坯和广泛的工程复合材料结构中。

一般地说, 如美国专利 4,217,426 和 4,419,507 中所述, 线形结晶或部分结晶聚合物已被报告为适用于形成可熔结的衬里粘结剂, 而且在有些情况下, 作为粘合用纤维。事实上, 从聚对苯二甲酸亚己基酯共聚酯(PHT)制造的粘合用纤维与粉末已有出售。这类粘结剂粉末和粘合用纤维包括由含 20mol % 1,4-丁二醇的共聚酯形成的且熔点为 125℃的 Eastobond® FA-300 以及含 20mol % 间苯二甲酸和 20mol % 1,4-丁二醇且熔点为 104℃的 Eastobond®FA-250。

虽然前述聚酯和粘合用纤维能适用于某些目的, 但这类聚酯尚未证明能有效地应用于需要弹性、堆肥性和/或可生物降解性的地方。

发明概述

本发明部分地涉及纤维素酯与脂肪族-芳香族共聚酯、纤维素酯与脂肪族聚酯的二元共混物以及纤维素酯和/或脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯和/或聚合物的三元共混物, 以及由它们制成的具有一种或多种前述或下述所需性能的纤维、模塑品和薄膜。更具体地说, 本发明的目标是一种共混物, 它包含:

I. (A) 约 5 %-约 98 % 纤维素的 C_1-C_{10} 酯, 其 DS/AGU 为约 1.7-

3.0, 当将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷溶液中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 3.0dL/g, 以及

(B) 约 2%-约 95% 脂肪族-芳香族共聚酯, 当将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 2.0dL/g, 所述百分数以组分(A)与组分(B)的重量之和为基准。

II. (A) 约 5%-约 98% 纤维素的 C_1-C_{10} 酯, 其 DS/AGU 为约 1.7-2.75, 将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 3.0dL/g, 以及

(B) 约 2%-约 95% 脂肪族聚酯, 当将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 2.0dL/g, 所述百分数以组分(A)与组分(B)的重量之和为基准。

III. (A) 约 4%-约 97% 纤维素的 C_1-C_{10} 酯, 其 DS/AGU 为约 1.7-3.0, 将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 3.0dL/g,

(B) 约 2%-约 95% 脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯, 当将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 2.0dL/g。

(C) 约 1%-约 94% 不混溶、部分混溶或混溶的聚合物, 当将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.2-约 2.0dL/g, 所述百分数以组分(A)、组分(B)与组分(C)的重量之和为基准。

IV. (A) 约 50%-约 99% (I) 或 (II) 的二元共混物或 (III) 的三元共混物, 将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.4-约 3.0dL/g,

(B) 约 1%-约 50% 可生物降解添加剂, 所述百分数以组分(A)与组分(B)的重量之和为基准。

V. (A) 约 95%-约 99.95% (I) 或 (II) 的二元共混物或 (III) 的三元共混物, 将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时, 其特性粘度为约 0.4-约 3.0dL/g,

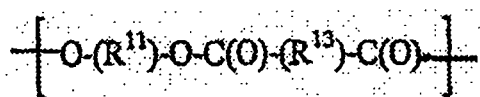
(B) 约 0.05%-约 5% 不混溶疏水剂, 所述百分数以组分(A)与组分(B)的重量之和为基准。

本发明的目标还有：

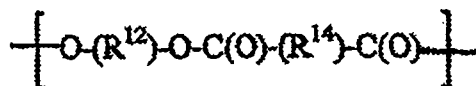
VI. 一种基本上线形、无规、半结晶的脂肪族-芳香族共聚酯，将 0.5g 样品溶于 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中于 25℃测定时，其特性粘度为约 0.5-约 1.8dL/g，熔点在 75℃与 160℃之间。

VII. 50-99% (VI) 与约 1%-约 50% 可生物降解添加剂的混合物，所述百分数以组分 (VI) 与可生物降解添加剂的重量之和为基准。

VIII. 一种由含二元羧酸组分与二元醇组分的共聚酯制成的纤维或纤维混合物，其中共聚酯含有下述结构的重复单元：

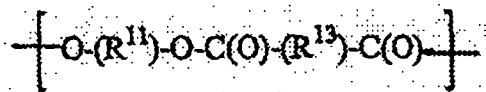


和

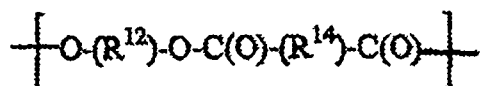


在上式中， R^{11} 和 R^{12} 选自下列一组： C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_5 - C_{10} 环亚烷基、 C_2 - C_{12} 氧基亚烷基及它们的混合物，以及 R^{11} 和 R^{12} 是 100% 二元醇组分。二元酸组分含有脂肪族二元羧酸 R^{13} 和芳香族或脂环族二元羧酸组分 R^{14} 。 R^{13} 选自下列一组： C_0 - C_{10} 亚烷基或 C_2 - C_4 氧基亚烷基和它们的混合物， R^{14} 选自下列一组： C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{10} 脂环基和它们的混合物。共聚酯中 R^{13} 的 mol% 范围为二元羧酸组分的约 45-95% 以及 R^{14} 的 mol% 范围为二元羧酸组分的约 5-55%。这种聚酯能在 0-约 20mol% 至少一种选自下列一组的胺化合物存在下形成：氨基醇、氨基酸、二胺、内酰胺和它们的混合物。这类共聚酯的熔点优选在约 75℃-约 160℃ 范围内。这类共聚酯纤维的形式选自下列一组：熔喷纤维、纺粘纤维、切段纤维和它们的组合。

IX. 由至少 2 种聚酯形成的一种组合物，第一聚酯是聚乳酸，第二聚酯组合物由二元羧酸组分与二元醇组分形成，所以第二聚酯含以下结构的重复单元：



和



在上式中 R^{11} 和 R^{12} 选自下列一组： C_2-C_{12} 亚烷基、 C_5-C_{10} 环亚烷基、 C_2-C_{12} 氧基亚烷基及它们的混合物，以及 R^{11} 和 R^{12} 是 100% 二元醇组分。第二共聚酯中的二元羧酸组分含有脂肪族二元羧酸组分 R^{13} ，和芳香族或脂环族二元羧酸组分 R^{14} 。 R^{13} 选自下列一组： C_0-C_{10} 亚烷基、 C_5-C_{10} 环亚烷基或 C_2-C_4 氧基亚烷基和它们的混合物， R^{14} 选自下列一组： C_6-C_{12} 芳基、脂环基和它们的混合物。 R^{13} 的 mol % 范围为二元羧酸组分的约 45-95 % 以及 R^{14} 的 mol % 范围为二元羧酸组分的约 5-55 %。

本发明通过使聚酯和纤维具有提高的弹性和改进的染色性解决了先前聚酯和纤维中出现的问题。本发明的聚酯与纤维能表现出优良的热塑性流动特性同时具有良好的粘结通用性。而且，本发明的聚酯与纤维可单独使用或作为聚合物添加剂加进配方，使其它组合物具有改进的染色性、涂装性和印刷性。事实上，本发明的聚酯适用于许许多多应用，尤其适用于粘结纤维素、聚乳酸(PLA)和其它“绿色”(可生物降解/可堆肥化)组合物以及卫生与其它吸收性产品中的某些超吸收性聚合物(SAP)。

附图简述

图 1A 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜光滑外表面的扫描电镜(SEM)照片，放大倍数为 200 倍。

图 1B 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜在体外微生物富集体系中培养 4 天后，光滑外表面的 SEM 照片，放大倍数为 200 倍。

图 2A 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜粗糙内表面的 SEM 照片，放大倍数为 300 倍。

图 2B 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜在体外微生物富集体系中培养 4 天后，粗糙内表面的 SEM 照片，放大倍数为 300 倍。

图 3 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜在

体外微生物富集体系中培养 4 天后但细菌尚未洗去的光滑外表面的 SEM 照片, 放大倍数为 4,000 倍。

图 4 是通过拉伸乙酸纤维素在 50/50(体积/体积)水/丙酮混合物中 20 重量%的溶液所形成的薄膜得到的乙酸纤维素(DS=1.7)薄膜在体外微生物富集体系中培养 4 天后但细菌尚未洗去的粗糙内表面的 SEM 照片, 放大倍数为 4,000 倍。

图 5 是用来将薄膜条悬浮在废水槽中的柱型。宽 0.5 英寸、长 6 英寸、重量与厚度已知的薄膜条放在缚在钢缆上的柱内并浸泡在废水槽内。

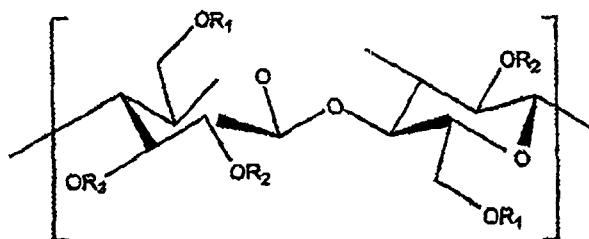
图 6 是一个优选淬火设备的示意图, 它在纤维制造中可用来克服直接在喷丝头表面以下的纤维发生熔并。

图 7 是一个优选淬火设备的示意图, 它在纤维制造中可用来克服直接在喷丝头表面以下的纤维发生熔并。

发明详述

我们已发现, 纤维素酯与脂肪族聚酯和脂肪族-芳香族共聚酯形成二元共混物以及与下列共混物和其它聚合物形成三元共混物: 脂肪族聚酯/聚丙烯酸酯, 脂肪族聚酯/聚醋酸乙烯酯、脂肪族聚酯/聚乙烯醇、脂肪族聚酯/聚氯乙烯、脂肪族聚酯/聚碳酸酯、脂肪族聚酯/聚醋酸乙烯酯-聚乙烯共聚物、脂肪族聚酯/纤维素醚、脂肪族聚酯/聚酰胺、脂肪族-芳香族共聚酯/聚丙烯酸酯、脂肪族-芳香族共聚酯/聚醋酸乙烯酯、脂肪族-芳香族共聚酯/聚乙烯醇、脂肪族-芳香族共聚酯/聚氯乙烯、脂肪族-芳香族共聚酯/聚碳酸酯、脂肪族-芳香族共聚酯/聚醋酸乙烯酯-聚乙烯共聚物、脂肪族-芳香族共聚酯/纤维素醚或脂肪族-芳香族共聚酯/聚酰胺, 以产生适于用作模塑或挤出塑料制品、纤维或薄膜的树脂。而且在共混物中可加入各种添加剂以提高水蒸汽透过率或可生物降解之类的性能。

本发明的纤维素酯一般都包含以下结构的重复单元:



其中, R^1 , R^2 , R^3 独立地选自氢或含 2-10 个碳原子的直链烷醇基。

适用于配制所述共混物的纤维素酯可以是纤维素三酯或次级纤维素酯。纤维素三酯的实例包括三乙酸纤维素、三丙酸纤维素或三丁酸纤维素。次级纤维素酯的实例包括乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素。这类纤维素酯在美国专利 1,698,049; 1,683,347; 1,880,808; 1,880,560; 1,984,147; 2,129,052; 和 3,617,201 中已有所述, 所有这些全文均包括于此供参考。

适用于本发明的纤维素酯可以用本领域内已知的技术制备, 也有商品可购, 例如购自 Eastman Chemical 公司, Kingsport, Tenn., U. S. A.

适用于本发明的纤维素酯含至少 2 个葡萄糖酐环且一般都有 2-5000 个葡萄糖酐环; 而且, 这类聚合物的特性粘度(I.V.), 用 0.5g 样品在 100ml 60/40 重量份的苯酚/四氯乙烷中的溶液于 25℃测定时, 一般为约 0.2-约 3.0dL/g, 优选约 1-约 1.5。此外, 适用于本发明的纤维素酯的 DS/AGU 为约 1.7-约 3.0。优选的纤维素酯包括乙酸纤维素(CA)、丙酸纤维素(CP)、丁酸纤维素(CB)、乙酸丙酸纤维素(CAP)、乙酸丁酸纤维素(CAB)、丙酸丁酸纤维素(CPB)等等。CAP 和 CAB 是更优选的纤维素酯。最优选的纤维素酯是 CAP。

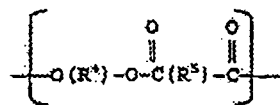
对于二元共混物, 优选与脂肪族-芳香族共聚酯共混的纤维素酯是 CAP 和 CAB。优选的纤维素酯是 DS/AGU 为 2.1-2.85 的 CAP, 其中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 1-50%。最优选的 CAP 的 DS/AGU 为 2.5-2.75, 其中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 4-30%。

对于二元共混物, 优选与脂肪族聚酯共混的纤维素酯是 CA、CAP 和 CAB。优选的纤维素酯是 DS/AGU 为 1.7-2.75 的 CA。另一个优选的纤维素酯是 DS/AGU 为 1.7-2.75 的 CAP, 其中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 1-50%。最优选的 CAP 的 DS/AGU 为 2.1-2.6, 其中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 4-30%。还优选 CAP 的玻璃化转变温度(T_g)为约 140℃-180℃。

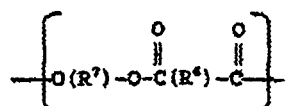
对于三元共混物, 优选与脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯和/或聚合物、可生物降解添加剂或疏水剂共混的纤维素酯是 CAP 和 CAB。优选的纤维素酯是 DS/AGU 为 1.7-3.0 的 CAP, 其中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 1-50%。最优选的 CAP 的 DS/AGU 为 2.5-2.75, 其

中乙酰酯的 DS/AGU 为总酯量的 4-30%。

适用于本发明共混物的脂肪族-芳香族共聚酯是无规共聚物，优选包含如下的重复单元：



和



其中， R^4 和 R^7 选自下列一组中的一种或多种： C_2 - C_{12} 亚烷基或氧基亚烷基；带 1-4 个取代基的 C_2 - C_{12} 亚烷基或氧基亚烷基，取代基独立地选自下列一组：卤素、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_4 烷氧基； C_5 - C_{10} 环亚烷基；带 1-4 个取代基的 C_5 - C_{10} 环亚烷基，取代基独立地选自以下一组：卤素、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_4 烷氧基； R^5 选自下列一组中的一种或多种： C_0 - C_{12} 亚烷基或氧基亚烷基；带 1-4 个取代基的 C_1 - C_{12} 亚烷基或氧基亚烷基，取代基独立地选自下列一组：卤素、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_4 烷氧基； C_5 - C_{10} 环亚烷基；以及带 1-4 个取代基的 C_5 - C_{10} 环亚烷基，取代基独立地选自以下一组：卤素、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_1 - C_4 烷氧基； R^6 选自下列一组中的一种或多种： C_6 - C_{10} 芳基，带 1-4 个取代基的 C_6 - C_{10} 芳基，取代基独立地选自下列一组：卤素、 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基。

优选所述脂肪族-芳香族共聚酯包含 10-1,000 个重复单元。非常优选所述脂肪族-芳香族共聚酯包含 15-600 个重复单元。

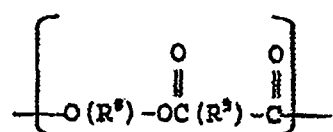
在本发明中，共聚物中 R^5 的 mol % 为 30-95%， R^6 的 mol % 为 5-70%。更优选的范围是 R^5 的 mol % 为约 45-85%， R^6 的 mol % 为约 15-55%。最优选的范围，一般地说，取决于共聚酯与纤维素酯所需的混溶性水平及所希望的物理性能。对于混溶性共混物，最优选的范围是 R^5 是戊二酸以及共聚酯中 R^5 的 mol % 为 70-85%， R^6 的 mol % 为 15-30%。对于部分混溶共混物，最优选的范围是 R^5 是戊二酸以及共聚酯中 R^5 的 mol % 为 45-60%， R^6 的 mol % 为 40-55%。特定共混物的混溶性范围能随共混物组分的分子量变化而改变。一般地说，具有较低分子量或特性粘度的脂肪族-芳香族聚酯与给定纤维素酯的混溶性比较高分子量的聚酯更好。

优选脂肪族-芳香族共聚酯的特性粘度，用 0.5g 样品在 100ml

60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液于 25℃测定时, 为约 0.4-约 1.2。

如本文所用, 术语“烷基”和“亚烷基”是指直链或支链部分, 如-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-和-CH₂CH(X)-CH₂-。同时, 环烷基和环亚烷基部分中所有的碳原子不一定在一个环结构中, 例如, 一个 C₈ 环烷基可以是环辛基, 也可以是二甲基环己基。术语“氧基亚烷基”是指含 1-4 个醚氧基的亚烷基链。

适用于本发明的一类脂肪族聚酯优选包含以下重复单元:



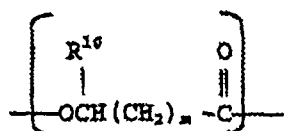
其中, R⁸ 选自下列一组中的一种或多种: C₂-C₁₂ 亚烷基或 C₂-C₁₂ 氧基亚烷基; 带 1-4 个取代基的 C₂-C₁₂ 亚烷基或 C₂-C₁₂ 氧基亚烷基, 取代基独立地选自下列一组: 卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基; C₅-C₁₀ 环亚烷基; 带 1-4 个取代基的 C₅-C₁₀ 环亚烷基, 取代基独立地选自以下一组: 卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基; R⁹ 选自下列一组中的一种或多种: C₀-C₁₂ 亚烷基或氧基亚烷基; 带 1-4 个取代基的 C₁-C₁₂ 亚烷基或氧基亚烷基, 取代基独立地选自下列一组: 卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基; C₅-C₁₀ 环亚烷基; 以及带 1-4 个取代基的 C₅-C₁₀ 环亚烷基, 取代基独立地选自以下一组: 卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基。

优选 R⁸ 是 C₂-C₆ 亚烷基, C₄-C₈ 氧基亚烷基或 C₅-C₁₀ 环亚烷基; 以及 R⁹ 是 C₀-C₁₀ 亚烷基、C₂ 氧基亚烷基或 C₅-C₁₀ 环亚烷基。

更优选 R⁸ 是 C₂-C₄ 亚烷基, C₄-C₈ 氧基亚烷基或 C₅-C₁₀ 环亚烷基; 以及 R⁹ 是 C₂-C₄ 亚烷基、C₂ 氧基亚烷基或 C₅-C₁₀ 环亚烷基。

优选所述脂肪族聚酯包含 10-1,000 个重复单元。非常优选所述脂肪族聚酯包含 15-600 个重复单元。术语“烷基”和“亚烷基”如上定义。

第二类脂肪族聚酯包括由如下结构的重复单元组成的聚羟基烷羧酸酯:



其中, m 是一个 0-10 的整数, R^{10} 选自下列一组: 氢; C_1-C_{12} 烷基; 带 1-4 个取代基的 C_1-C_{12} 烷基, 取代基独立地选自下列一组: 卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基; C_5-C_{10} 环烷基; 带 1-4 个取代基的 C_5-C_{10} 环烷基, 取代基独立地选自下列一组: 卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基。

为本发明的目的, 把脂肪族聚酯定义为不含大量碳酸酯键的脂肪族聚酯。更进一步, 聚酯定义为由缩聚过程或生物过程制备的聚酯。

适用于三元共混物的典型聚合物包括聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 或它们的共聚物, 如可购自 Rohm 和 Haas 的那些。聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯和聚醋酸乙烯酯-聚乙烯共聚物也适用于三元共混物且是普通的商品聚合物, 可购自如 Air Products and Chemical 有限公司。聚碳酸酯, 可购自 GE Plastics, 也适用于三元共混物。纤维素醚可购自 Aqualon 等公司且也适用于三元共混物中。聚酰胺, 例如可购自 Ashley Polymer 公司的尼龙 6, 在三元共混物中也很有用。对于本发明, 优选的聚丙烯酸酯是 PMMA 聚合物。优选的聚乙烯醇是水解度为 5-60% 和分子量为 1,000-30,000 的聚乙烯醇。优选的纤维素醚是羟丙基纤维素 (HPC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC)。优选的聚醋酸乙烯酯的分子量应为 1,000-1,000,000。

适用于本发明二元和三元共混物的代表性可生物降解添加剂包括微晶纤维素、单乙酸纤维素、淀粉和其它碳水化合物。优选的材料是微晶纤维素, 可购自 FMC, 或淀粉, 可购自 National Starch 公司, 其典型的颗粒尺寸是 1-200 μm ; 优选的颗粒尺寸是 0.1-15 μm 。还优选 DS/AGU 为 1.2-0.4 且是水溶性或可水溶胀的单乙酸纤维素 (美国专利申请系列号 509,385; 509,400(1990))。

典型的不混溶疏水剂包括石蜡、单酰基碳水化合物和单甘油酯。单酰基碳水化合物的一个实例是 6-邻硬脂酰基吡喃葡萄糖苷。优选的疏水剂是含 $C_{12}-C_{18}$ 脂肪酸的单甘油酯。这类含 $C_{12}-C_{18}$ 脂肪酸的单甘油酯也可任选地用 5-95% 乙酰基、丙酰基、丁酰基或丁二酰基进行酰基化。更优选的单甘油酯是含 $C_{16}-C_{18}$ 脂肪酸的那些。最优选的疏水剂是单硬脂酸甘油酯。

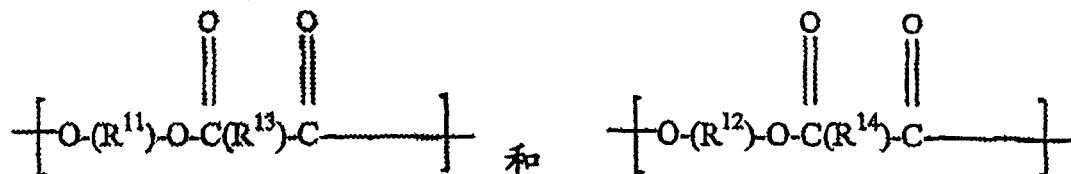
聚酯与共聚酯的制备方法是本领域内熟知的 (美国专利 2,012,267, 全文包括于此供参考)。这类反应通常在有缩聚催化剂如

烷氧化钛、二乙酸锰、氧化锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或它们的组合物存在下于 150℃-300℃ 的温度下进行。催化剂的用量一般为反应物总重量的 10-1000ppm。为本发明的目的，一种代表性脂肪族聚酯是戊二酸二甲酯和 1,6-己二醇的缩聚产物。这种聚酯，即聚戊二酸亚己基酯，是在真空下且有 100ppm Ti 存在下将戊二酸二甲酯和 1,6-己二醇在大约 210℃ 加热 4 小时，然后在 260℃ 加热 1.5 小时生成的。一种代表性脂肪族-芳香族共聚酯是含 30mol % 对苯二甲酸酯的聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯共聚酯。这种聚酯是在真空下且在有起始形式为 $Ti(OiPr)_4$ 的 100ppm Ti 存在下，将戊二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇在 200℃ 加热 1 小时然后在 245℃ 加热 0.9 小时生成的。

优选共混中所用的所述脂肪族-芳香族共聚酯由二元羧酸或其衍生物与二元醇的任何聚酯形成组合物制备。所述二元羧酸选自下列一组二元酸：丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、2,5-降冰片烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘甲酸、1,5-萘甲酸和它们的酯形成衍生物，以及它们的组合物；所述二元醇选自下列一组：乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫二乙醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、三甘醇、四甘醇和它们的组合物。

优选用于共混的脂肪族-芳香族共聚酯的具体实例包括聚(戊二酸-对苯二甲酸-二甘醇酸)亚丁基酯[50/45/5]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[50/50]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[60/40]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[70/30]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[85/15]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)乙二酯[70/30]、聚(己二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[85/15]、聚(丁二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[85/15]和聚(戊二酸亚丁酯/乙二酯-对苯二甲酸亚丁酯/乙二酯)[50/50, 70/30]。

适用于本发明不需要共混大量另一组分的脂肪族-芳香族共聚酯(称做 AAPE)是基本线形的无规共聚物, 优选包含以下重复单元:



其中 R^{11} 和 R^{12} 相同, 选自 C_2 - C_8 亚烷基或氧基亚烷基; R^{13} 选自 C_0 - C_8 亚烷基或 C_2 - C_4 氧基亚烷基中的一种或多种, 以及 R^{13} 的 mol % 为约 95-35 %; R^{14} 选自 C_6 - C_{10} 芳基以及 R^{14} 的 mol % 是约 5-65 %。更优选的 AAPE 是满足下列条件的那些: 其中 R^{11} 和 R^{12} 相同, 选自 C_2 - C_4 亚烷基; R^{13} 选自 C_2 - C_6 亚烷基或 C_2 氧基亚烷基中的一种或多种, 以及 R^{13} 的 mol % 是约 95-40 %; R^{14} 是 1, 4-二取代的- C_6 芳基以及 R^{14} 的 mol % 为约 5-60 %。用于这些 AAPE 的最优选组合物是由下列二元醇与二元酸(或它们的聚酯形成衍生物)按下述 mol % 制备的那些:

(1) 戊二酸(30-65 %); 二甘醇酸(0-10mol %); 对苯二甲酸(25-60 %); 1, 4-丁二醇(100mol %)。

(2) 丁二酸(30-85 %); 二甘醇酸(0-10 %); 对苯二甲酸(5-60 %); 1, 4-丁二醇(100mol %)。

(3) 己二酸(30-65 %); 二甘醇酸(0-10 %); 对苯二甲酸(25-60 %); 1, 4-丁二醇(100mol %)。

为不需要共混的应用, 优选 AAPE 的具体实例包括聚(戊二酸-对苯二甲酸-二甘醇酸)亚丁基酯[50/45/5]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯 [50/50]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[60/40]、聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[40/60]、聚(丁二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[85/15]、聚(丁二酸-对苯二甲酸)乙二酯[70/30]、聚(己二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[85/15]、聚(丁二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯[70/30]。

优选所述脂肪族聚酯由下述任何聚酯形成组合物制备:

- (i) 羟基酸,
- (ii) 二元羧酸或它们的衍生物, 以及
- (iii) 二元醇。

所述羟基酸选自下列一组: 4-(羟基甲基)环己烷羧酸、羟基新戊酸、6-羟基己酸、乙醇酸、乳酸、它们的酯形成衍生物以及它们的组

合物；所述二元羧酸选自下列一组二元酸：丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、2,5-降冰片烷二羧酸、它们的酯形成衍生物以及它们的组合物；以及所述二元醇选自下列一组：乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫乙二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇和它们的组合物。

优选脂肪族聚酯的具体实例包括聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯与聚羟基戊酸酯的一种共聚物、聚戊二酸亚己基酯、聚己二酸亚己基酯、聚癸二酸乙二酯、聚戊二酸亚丁基酯、聚己二酸亚丁基酯、聚癸二酸亚丁基酯、聚戊二酸乙二酯、聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸亚丁基酯或聚己二酸乙二酯。

适用于本发明的其它脂肪族聚酯是衍生自生物源的聚羟基烷羧酸酯。许多实验室(参看 Makromol.Chem., 191,1957-1965(1990); J.Bacteriol, 154,870(1983); Macromolecules, 22,1106(1989))已证明有机微生物,例如,食油假单胞菌、真养产碱杆菌、巨大芽孢杆菌、深红红螺菌,在正烷或正烷羧酸上生长时,在营养有限的条件下能积聚带侧烷基的聚羟基烷羧酸酯。在食油假单胞菌的情况下,会产生带侧苯基的聚羟基烷羧酸酯。该聚合物成为细胞内的颗粒,以渗透上惰性的形式为细胞提供储备脂肪酸。当有机微生物面临能量或饥饿条件时,该聚合物就分解为食物源;因此细菌的聚羟基烷羧酸酯是本身可生物降解的。

衍生自生物源的聚羟基烷羧酸酯很少是均聚物。在生物合成期间,碳链段,一般是2个碳片段,或被除去,或被加入原来的烷羧酸酯,导致共聚物的形成(Int. J. Biol. Macromol., 11,49-55(1989))。例如,当把正辛烷或正辛酸作为唯一的碳源喂给食油假单胞菌时,生成的产物是大多含C₆-C₈单元的共聚物。

本发明的任何共混物、AAPE、薄膜、塑料制品和纤维能任选地另外包含组合物总重量0.001-50重量%的至少一种其它添加剂,添加剂选自非聚合物增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、助氧化剂、酸清除剂、紫

外光稳定剂、光降解促进剂、无机物和着色剂。典型的非聚合物增塑剂包括己二酸二辛酯、磷酸酯和苯二甲酸二乙酯。代表性无机物包括滑石、 TiO_2 、 CaCO_3 、 NH_4Cl 和二氧化硅。着色剂可以是单体、齐聚物和，当然，聚合物。优选的聚合物着色剂是脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚酯或芳香族聚酯，在其中，生色单体，即一种染料，以共价键结合进聚合物。Weaver 等在美国专利 4,892,922, 4,892,923, 4,882,412, 4,845,188, 4,826,903 和 4,749,773 中描述过这类代表性聚合物着色剂，这些参考资料全文包括于此供参考。这类聚合物染料以含 10% 1,5-二(邻-羧基苯胺基)蒽醌的聚对苯二甲酸亚丁基酯为代表。

当然，也优选，但不要求，本发明的共混物以及由这类共混物制造的薄膜、塑料制品和纤维是相容和/或可生物降解的。优选的共混物、薄膜、塑料制品和纤维是相容的，这可以从力学性能的提高、有单个 T_g 和/或基本上透明或基本上不混浊得到证明。也优选，但不要求，AAPE 和由它制造的薄膜、塑料制品和纤维是可生物降解的。

由所述共混物制造的薄膜具有良好的拉伸性能并且非常柔软，取决于所选的纤维素酯和脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚酯和/或聚合物的类型。许多薄膜具有良好的光学性能，即优选基本透明；薄膜也可含大量着色剂(即颜料或染料)。由于这类薄膜可以含染料或颜料，就不需要为除去细胞物质而进一步纯化 PHB 之类的 PHA。

对于用在环境上非持久应用中的薄膜，优选用来制造薄膜的共混物包含 DS 为 (2.1-2.75) 并具有高 T_g (140-180°C) 的纤维素酯。由于本发明的共混物一般具有能从 $T_{g12} = T_{g1}W\%_1 + T_{g2}W\%_2$ 预测的 T_g ，所以在使用具有较高 T_g 的纤维素酯时，与使用具有较低 T_g 的纤维素酯时相比，允许在共混物中加入更多的聚酯而仍然保持共混物有相同的 T_g 。而且，我们已意外的发现，由于 DS 较低的纤维素酯一般都具有较高的模量，因此，在含低 DS 纤维素酯的共混物中加入更多聚酯会使薄膜具有与由较低 T_g 的纤维素酯和较低含量聚酯组成的共混物制成的薄膜相同的力学性能。在共混物中加入较多聚酯是非常优选的，因为聚酯含量较高的共混物将以更快的速率生物降解。

当然，本发明中许多不需要共混的 AAPE 也适用于薄膜应用中。虽然这些 AAPE 的熔点不如聚对苯二甲酸乙二酯的高，但它们比脂肪族聚酯中一般观察到的熔点高，因此适用于许多应用，特别在要求可生物

降解性的那些应用中。基于丁二酸的 AAPE 因它们较高的熔点，在这些应用中表现出特别好的应用性。这类共聚酯已表现出可降解性，即使它们是半结晶的并含大量芳香族基团。更进一步，已发现二甘醇酸是适用于这些 AAPE 的共聚单体，因为它有助于薄膜的初始断裂。

这类 AAPE 也特别适用于模塑零件、挤出制品、纤维、无纺织物和泡沫制品，它们得益于可生物降解。由这些共聚酯制成的薄膜与纤维可以进行取向。在许多这类共聚物(特别是含 1,4-丁二醇的那些)中的取向伴随着物理性能的提高并从不透明变为透明。AAPE 薄膜可单轴取向或双轴取向并能在吹塑薄膜操作中取向。

本发明的共混物和/或 AAPE 适用于希望是薄膜的包装应用。本发明的共混物和/或 AAPE 中有许多特别适合在必须起阻隔作用同时又可生物降解的地方作阻隔膜。例如，这些共混物宜用作保护性阻隔膜并可用于一次性使用的吸收性制品中，如婴儿尿布、失禁便利用品、卫生巾、塞子、床垫、便盆衬里、包扎带等。优选本发明薄膜的正切模量为 2.5×10^5 磅/英寸² - 0.01×10^5 磅/英寸²，拉伸强度至少约 0.5×10^3 磅/英寸²，平均撕力至少为约 7.0g/mil，以及断裂伸长率至少约 5%。也优选所述薄膜的厚度为约 0.1mil-约 20mil 以及水蒸汽透过率小于约 500 g mil/m²-24h。

本发明的共混物和/或 AAPE 也能用于一次性使用尿布中的其它零件。除了用作保护性阻隔膜之外，这些共混物和/或 APPE 还能用作接头、无纺织物、纤维、带和尿布构造中所需的其它零件。

我们已发现，由这些纤维素酯的二元或三元共混物以及由 AAPE 制成的薄膜具有理想的隔湿性能。用这类共混物，能通过改变共混物的组成而改变具体速率。例如，水蒸汽透过率可以由二元或三元共混物中存在的脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚酯或聚合物的量来控制。水蒸汽透过率也可以由共混物中脂肪族-芳香族共聚酯组分中存在的芳香族二元羧酸单体的用量来控制。当然，共混物的水蒸汽透过率还可以通过加入不混溶疏水剂来控制。

本发明的共混物和/或 AAPE 也适合作模塑零件或固体泡沫塑料制品。这类零件的实例包括眼镜框、牙刷柄、玩具、汽车内饰件、工具柄、照相机零件、剃须刀零件、钢笔墨水管、一次性注射器、瓶子、拭布等等。本发明的塑料零件，特别是用增加塑料零件表面积的发泡

法所制造的那些，特别适用于要求塑料零件在环境上非持久的应用中。由本发明的共混物和/或 AAPE 制成的注塑棒一般弯曲模量为 5.0×10^5 磅/英寸² - 0.1×10^5 磅/英寸²，弯曲强度为 13×10^3 磅/英寸² - 0.1×10^3 磅/英寸² 以及缺口 Izod 冲击强度 (23℃) 为 1.0 - 25 英尺-磅/英寸。优选注塑棒的弯曲模量为 3.8×10^5 磅/英寸² - 1.5×10^5 磅/英寸²，弯曲强度为 11.4×10^3 磅/英寸² - 4×10^3 磅/英寸² 以及缺口 Izod 冲击强度 (23℃) 为 2-15 英尺-磅/英寸。

本发明的共混物和/或 AAPE 也适合作纤维。纤维应用的实例包括香烟过滤咀、尿布顶层、卫生巾、拭布、钓鱼线、钓鱼网、制造外科服的纤维、保健品、吸收性纤维、输运液体的纤维等等。我们已发现，除了从适当的溶剂纺纤外，本发明的共混物和/或 AAPE 能熔纺成具有优良强度的纤维。纤维可通过在纤维纺出后进行拉伸而取向，也可以通过纺纤期间的取向而取向（丝室取向）。由这些共混物和/或 AAPE 制成的纤维具有良好的形状保留率，即使纤维具有复杂的截面形状。我们还发现，这类纤维很容易卷曲。由这些共混物和/或 AAPE 制成的纤维一般每根单丝的旦数 (DPF) 为 30-0.1。优选的旦数是 10-1.5 DPF。为液体处理，纤维可含有疏水剂或任选地，可涂布疏水剂。

由本发明的共混物制成的共混物、薄膜、塑料制品和纤维的熔点在约 120℃ - 280℃ 之间。优选的熔点范围为 150℃ - 190℃。同时，这些共混物、薄膜、塑料制品和纤维的玻璃化转变温度 (T_g)，用差示扫描量热法 (DSC) 或动态力学热分析 (DMTA) 测定时，为约 25℃ - 约 200℃。玻璃化转变温度的优选范围为 50℃ - 100℃。还优选共混物与薄膜是非粘性的。

本发明的优选 AAPE 和由其制成产品的熔点在 75℃ 与 160℃ 之间。更优选的范围是在 80℃ - 140℃ 之间。

对于本发明中含纤维素酯和脂肪族-芳香族共聚酯的共混物，共混物中聚酯的优选用量一般取决于对共混物要求的混溶性水平和所需的物理性能。优选的范围是：组分 I (B) 的存在量为约 5% - 约 75% 和组分 I (A) 的存在量为约 25% - 约 95% 以及组分 I (A) 的 DS 值为 2.1 - 2.75。当希望模塑制品等具有更高的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量时，更优选的范围是：组分 I (B) 的存在量为约 5% - 约 25% 和组分 I (B) 的 I. V. 为 0.2 - 2.0，以及组分 I (A) 的存在量为约 75% - 约 95% 以及组

分 I(A) 的 DS 为 2.1-2.75。当希望用于模塑制品的共混物是混溶的即光学透明的时, 优选组分 I(B) 的 I.V. 为 0.3-0.6 以及存在量为 5-25%。

当希望有模量较低的共混物应用于薄膜、瓶子、纤维之类时, 更优选的范围是: 组分 I(B) 的存在量为约 30%-约 75%, 组分 I(A) 的存在量为约 25%-约 70%, 以及组分 I(A) 的 DS 为 2.1-2.75。当希望有一种混溶共混物用于薄膜、瓶子、纤维等时, 更优选的范围是: 组分 I(B) 的存在量为约 30%-约 55%, R^5 是存在量为 70-85% 的戊二酸, 以及组分 I(A) 的存在量为约 45%-约 70% 和组分 I(A) 的 DS 为 2.5-2.75。适用于薄膜的最优选的部分混溶共混物是: 组分 I(B) 的存在量为约 60%-约 75%, R^5 是存在量为 45-60% 的戊二酸, 组分 I(A) 的存在量为约 25%-约 40%, 以及组分 I(A) 的 DS 为 2.5-2.75。

对于本发明含纤维素酯和脂肪族聚酯的共混物, 优选组分 II(B) 的存在量为约 10%-约 60%, 组分 II(A) 的存在量为约 40%-约 90% 以及组分 II(A) 的 DS 为 2.1-2.7。非常优选组分 II(B) 的存在量为约 35%-约 55%, 组分 II(A) 的存在量为约 45%-约 65% 以及组分 II(A) 的 DS 为 2.1-2.5。

对于本发明含纤维素酯和/或脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族共聚酯和/或聚合物的共混物, 优选组分 III(B) 的存在量为约 10%-约 50%, 组分 III(A) 的存在量为约 40%-约 88% 和组分 III(A) 的 DS 为 2.1-2.75, 以及组分 III(C) 的存在量为 2%-10%。还优选组分 III(B) 的存在量为约 2%-约 10%, 组分 III(A) 的存在量为约 40%-约 88% 和组分 III(A) 的 DS 为 2.1-2.75, 以及组分 III(C) 的存在量为 10%-50%。此外还优选组分 III(B) 的存在量为约 40%-约 88%, 组分 III(A) 的存在量为约 2%-约 10% 和组分 III(A) 的 DS 为 2.1-2.7, 以及组分 III(C) 的存在量为 10%-50%。还优选组分 III(B) 的存在量为约 10%-约 50%, 组分 III(A) 的存在量为约 2%-约 10% 和组分 III(A) 的 DS 为 2.1-2.7, 以及组分 III(C) 的存在量为 40%-88%。另一个优选范围是组分 III(B) 的存在量为约 20%-约 40%, 组分 III(A) 的存在量为约 20%-约 40% 以及组分 III(A) 的 DS 为 2.1-2.7, 以及组分 III(C) 的存在量为 20%-40%。

对于含可生物降解添加剂的二元与三元共混物, 优选组分 IV(B)

的存在量为约 1%-约 10% 以及组分 IV(A)的存在量为约 90%-约 99%。

对于含不混溶疏水剂的二元与三元共混物, 优选组分 V(B)的存在量为约 0.1%-约 1% 以及组分 V(A)的存在量为约 99%-约 99.9%。

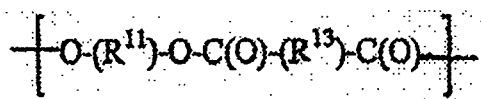
各组分形成共混物的物理混合可以有多种途径实现, 例如在适当的溶剂中(例如, 丙酮、THF、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 、 CHCl_3 、二噁烷、DMF、DMSO、AcOMe、AcOEt、吡啶)混合各组分, 然后薄膜浇注或纤维挤出。共混物组分可以热混法进行混合。最优选的方法是在诸如扭转流变仪、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机之类的设备中热混合共混物。由热混合法形成的共混物可以用本领域内技术人员已知的许多方法转化成薄膜。例如, 可以用美国专利 4,372,311 所述的浸涂法, 美国专利 4,427,614 中所述的模压法, 美国专利 4,880,592 中所述的熔体挤出法、熔喷法或其它类似的方法形成薄膜。共混物可以通过注塑成型转化为模塑制品, 也可以挤出成片材, 从片材上切割或冲切制品。热混合共混物也可用于纤维的熔体挤出。

由本发明的共混物和/或 AAPE 制成的纤维和薄膜适用于需要保护阻隔膜的应用中。例如, 它们可用于吸收性制品如婴儿尿布、失禁便利品(成人尿布)、卫生巾、塞子、床垫、便盆、便盆衬里、包扎带、拭布等等。因环境考虑, 本发明的可生物降解薄膜、纤维、AAPE 和共混物特别适用于一次性使用制品。本发明的共混物和/或薄膜也可用来制造非吸收性制品如包装材料(例如, 包装用的泡沫板)、食品袋、垃圾袋、农用堆肥片、带和照相底片的片基以及固体塑料制品如注射器和照相机盒。

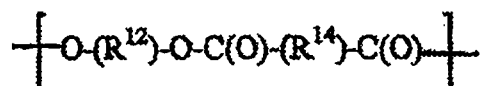
可生物降解材料, 如本发明的优选阻隔膜, 是由满足下述条件的组分组成的材料: 通过微生物催化降解, 薄膜或纤维的强度因聚合物尺寸减小到单体或短链而下降, 单体或短链被微生物消化。在一个需氧环境中, 这些单体和短链最终被氧化成 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物质。在一个厌氧环境中, 单体和短链最终被氧化成 CO_2 、 H_2 、乙酸酯、甲烷和细胞生物质。成功的生物降解要求在可生物降解材料与活性微生物群或由活性微生物群产生的酶之间建立直接物理接触。能用来降解本发明的薄膜和共混物的活性微生物一般能从任何城市或工业废水处理设备中获得, 在该设备中流体(废物流)含有丰富的纤维素材料。而且,

成功的生物降解需要满足某些小小的物理和化学要求如合适的 pH 值、温度、氧浓度、合适的营养和湿含量。我们已发现，某些纤维素酯在传统的废水处理设备和体外富集体系中是可生物降解的，因此特别适用于制备拟用于一次性使用制品中的阻隔膜和纤维。我们还发现许多共混物和 AAPE 在堆肥化环境中会降解，因此适用于制备拟用作环境上非持久材料的材料。

此外，本发明的材料和纤维可以从含二元羧酸组分和二元醇组分的共聚酯形成，该共聚酯含下述结构的重复单元：



和



其中， R^{11} 和 R^{12} 选自下列一组： C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_5 - C_{10} 环亚烷基、 C_2 - C_{12} 氧基亚烷基及它们的混合物。 R^{11} 和 R^{12} 优选包含高于 80mol%，优选 100mol% 二元醇组分。一般地说， R^{11} 和 R^{12} 含至少 50mol% 的一个含 4 个或 6 个碳原子的二元醇组分，单独使用或与另二元醇组分组合使用。优选该二元醇组分是 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇或它们的混合物。此外，为更好地控制本发明聚酯的熔点，优选该二元醇组分含少于约 20mol% 的乙二醇或二甘醇。更进一步，在组合物可能含少量乙二醇或二甘醇的同时，更优选这些二元醇的用量少于二元醇组分的 10mol%，非常优选少于 6mol%。

可使用的其它二元醇包括，但不限于，含约 3-约 12 个碳原子的常用二元醇。适用的常用二元醇包括，但不限于，丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇、2,4-二甲基-2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫二乙醇和 1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇和 1,4-环己烷二甲醇。所述环己烷二甲醇部分可以顺式-、反式-或异构体的混合物存在。也可用少量聚二醇如聚 1,4-丁二醇或聚乙二醇或它们的混合物。用这类聚二醇时，合适的分子量范围是约 150-约 5,000。

上式的二元羧酸组分含脂肪族二元羧酸 R^{13} , 和芳香族或脂环族二元羧酸组分 R^{14} 。对于二元羧酸, R^{13} 选自下列一组: C_0 - C_{10} 亚烷基或 C_2 - C_4 氧基亚烷基和它们的混合物以及 R^{14} 选自下列一组: C_6 - C_{12} 芳基、 C_6 - C_{12} 脂环基和它们的混合物。

一般地说, R^{13} 和 R^{14} 二元羧酸组分从二元酸、酸酐、酰氯或酯形成。例如, R^{14} 可以由含约 8-约 14 个碳原子的二元羧酸、含约 8-约 14 个碳原子的脂环族二元羧酸或它们的混合物形成。优选 R^{14} 由对苯二甲酸、萘二羧酸和 1, 3-或 1, 4-环己烷二羧酸的酸或酯形成。

应该指出, 任何萘二羧酸异构体或异构体的混合物都可以用, 优选 1, 4-, 1, 5-, 2, 6-和 2, 7-异构体, 非常优选 2, 6-异构体。1, 3-或 1, 4-环己烷二羧酸部分可以是顺式、反式、或顺/反异构体混合物。

在上式中, R^{13} 可以由含约 2-约 12 个碳原子的脂肪族二元羧酸和含约 4-约 6 个碳原子的氧基亚烷基二元羧酸或它们的混合物形成。优选 R^{13} 由丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸和 1, 12-十二烷双酸中的一种酸或酯形成。非常优选 R^{13} 从己二酸或戊二酸的一种酸或酯形成。

此外, 在二元羧酸组分中还可以用其它二元羧酸。除前述的以外, 其它二元羧酸一般含约 4-约 40 个碳原子, 例如, 芳香族、脂肪族或脂环族二元羧酸的一种酸或酯。适用的其它二元羧酸或酯在美国专利 5, 608, 031 和 5, 668, 243 中已有所述, 全文包括于此供参考。特别优选的其它二元羧酸组分的实例包括, 但不限于, 1, 4-环己烷二乙酸、二苯基-4, 4'-二羧酸和二聚酸。其它二元羧酸组分的加入量最多可以为二元羧酸组分的约 20mol%, 更优选最多约 10mol%。

在上式中, R^{13} 的存在量一般为二元羧酸组分的约 45-约 95mol% 以及 R^{14} 的存在量一般为二元羧酸组分的约 5-约 55mol%。优选 R^{13} 的存在量为二元羧酸组分的约 45-约 65mol%, 更优选约 50-约 65mol%。优选 R^{14} 的存在量为二元羧酸组分的约 35-约 55mol%, 更优选约 35-约 50mol%。但是, 如上所述, 在该发明的一个实施方案中, R^{13} 的存在量少于二元羧酸组分的约 95mol% 而大于它的 60mol%, 以及 R^{14} 的存在量大于二元羧酸组分的约 5mol% 但小于它的 40mol%, 优选的范围是小于二元羧酸组分的 40mol%-约 25mol%。

胺化合物

此外,本发明的聚酯和共聚酯也能在至多约 20mol % 胺化合物的存在下形成。适用的含胺化合物包括,但不限于,用量至多为二元醇组分的约 20mol % 的氨基醇和二胺,或胺化合物,例如,用量至多为二元羧酸组分的约 20mol % 的氨基酸和内酰胺。在二元醇和二元羧酸组分中存在氨基醇、氨基酸、二胺或内酰胺有利于形成聚酯酰胺。这类聚酯酰胺具有良好的粘合用纤维的性能,此外,还有优良的染色特性。特别是,与具有相同 I. V. 的未改性聚对苯二甲酸乙二酯相比,通过使用聚酯酰胺可实现较深的染色。

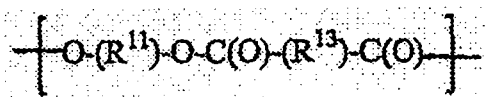
一般地说,本发明中所用的氨基醇包括,但不限于,2-氨基乙醇、N,N-二乙基-3-氨基-1,2-丙二醇和 4-氨基甲基环己烷甲醇。典型的二胺包括,但不限于,乙二胺、亚丙基二胺、亚丁基二胺、亚戊基二胺、亚己基二胺、亚辛基二胺、亚十二烷基二胺和 1,4-环己烷-二甲胺。此外,适用的内酰胺的实例包括,但不限于,己内酰胺、月桂酸内酰胺和氮杂环十二-2-酮。

支化剂

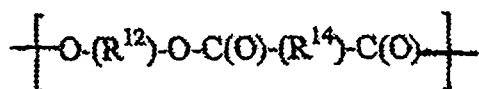
本发明的聚酯可以是线形的也可以是支化的。在二元醇组分与二元羧酸组分的反应中加入支化剂,可提高所得聚酯的熔体强度。使用支化剂时,一般少于约 2mol % 的少量常用支化剂可以与二元醇组分和二元羧酸组分发生反应而生成本发明的聚酯。常用支化剂包括多官能度酸、酸酐、醇和它们的混合物。合适的支化剂的实例包括,但不限于,1,2,4-苯三酸酐、1,2,4,5-苯四酸二酐、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、3-氨基-1,2-丙二醇以及 1,3-二氨基-2-丙醇。

含聚乳酸的聚酯组合物

或者,本发明的材料如纤维,可以由至少 2 种聚酯生成,第一聚酯为聚乳酸,第二聚酯组合物由二元羧酸组分与二元醇组分生成,所以第二聚酯含以下结构的重复单元:



和



其中, R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 R^{14} 如前定义。这样一种聚酯的组合提供良好的粘结性和粘合性。由这种聚酯组合物形成的纤维, 其形式可以是熔喷纤维、纺粘纤维、切段纤维和它们的混合物。这类纤维可以是单组分纤维或多组分纤维, 如多组分粘合用纤维。适用纤维的一个实例是一种鞘/芯纤维构型, 其中芯是聚乳酸, 鞘由第二聚酯形成。在鞘/芯构型中, 本发明的聚酯最多可以占组合物的约 90 重量%, 但是, 优选该聚酯是全部或部分鞘, 少于总重量的 50%。这类纤维可用来生产许多产品, 如无纺布、多层无纺布、层压材料和复合材料。

形成聚酯的反应方法

在形成本发明的聚酯中, 二元醇组分与二元羧酸组分的反应可以用常用聚酯聚合条件进行。当以酯交换反应, 即从二元羧酸组分的酯形式制备聚酯时, 反应过程可包含 2 步。在第一步中, 二元醇组分与二元羧酸组分, 例如, 对苯二甲酸二甲酯和己二酸二甲酯在高温下, 一般在约 180℃-约 280℃, 和约 0.0-约 60 磅/英寸²表压 (psig) 的压力下发生反应。优选酯交换反应的温度范围在约 190℃-约 240℃之间, 更优选约 190℃-约 230℃, 同时优选压力范围为约 15psig-约 40psig。然后在更高的温度和减压条件下加热反应产物以形成聚酯, 同时除去二元醇, 二元醇在这些条件下容易挥发并排出体系。第二步, 或曰缩聚步骤, 可以在较高的真空下和一般在约 240℃-约 290℃的温度下继续。优选该温度范围为约 245℃-约 265℃, 直到聚酯达到所需的聚合度, 聚合度由 I.V. 确定。为了获得具有优良色泽的聚合物, 最好把最终的缩聚温度限于约 260℃-265℃的最大值。该缩聚步骤可以在约 400mm Hg (托)-约 0.1mmHg (托) 范围内的减压条件下进行。

为确保二元醇组分与二元羧酸组分以酯交换反应机理进行的反应完全, 优选二元醇组分的用量超过化学计量值 (例如, 约 1.05-约 3mol, 更优选约 1.1-约 2.0mol 二元醇组分: 1mol 二元羧酸组分)。但是, 二元醇组分与二元羧酸组分之比一般取决于聚合反应在其中进行的反应器的设计。

聚酯可以通过直接酯化, 即从二元羧酸组分的酸形式制备。例如, 聚酯可以由至少一种选自下列一组的二元羧酸与二元醇组分反应而成: 对苯二甲酸、萘二羧酸和 1,3-或 1,4-环己烷二羧酸和/或一种或多种脂肪族二元羧酸。直接酯化在约 1-约 200 磅/英寸²表压的压力下

进行。为生成平均聚合度为约 1.4-约 10 的低分子量线形聚酯产物，优选采用低于 100 psig 的压力。在直接酯化反应期间所用的温度一般为约 180℃-约 280℃，更优选约 200℃-约 260℃。这种低分子量聚合物随后可通过缩聚反应而聚合。

为确保二元醇与二元羧酸按直接酯化反应的机理完全反应，优选二元醇组分的用量超过化学计量值(例如，约 3.0-1.01mol，更优选 2.5-1.1 mol 二元醇组分: 1mol 二元羧酸组分)。但二元醇组分与二元羧酸组分之比将取决于反应在其中进行的反应器的设计。

形成本发明聚酯的工艺可以间歇法、半间歇法或连续法进行。最好以连续法操作该工艺。事实上，用连续法时有可能得到色泽非常好的聚酯，因为如果允许聚酯在高温反应器中滞留太长的时间，则聚酯的外观会受到损害。

催化剂体系

许多催化剂体系都适用于促进二元醇组分与二元羧酸组分的反应。一般而言，优选在反应中使用催化剂，因为，没有合适催化剂的辅助，聚合反应不可能以令人满意的速率进行。一般地说，催化剂体系将含有催化剂物质和催化抑制剂。

催化剂物质

适用于催化剂体系的催化剂物质包括，但不限于，含钛、锰、锌、钴、锆、镓、锂、钙、硅和锗的材料。这类催化剂体系在美国专利 3,907,754, 3,962,189, 4,010,145, 4,356,299, 5,017,680, 5,668,243 和 5,681,918 中已有所述，所有这些全文均包括于此供参考。一般地说，制备本发明聚酯所用的催化剂体系包含含钛、锰和/或锌和它们混合物的材料。虽然催化剂体系中各催化剂物质的用量可变，但希望催化剂体系中催化剂物质的总量低于约 125ppm，一般低于约 100ppm，优选低于约 80ppm，非常优选低于约 50ppm。催化剂体系中催化剂物质和下述催化抑制剂的“ppm”是指相关元素的重量并以最终聚酯产物的重量为基准。

虽然钛催化剂物质可以如美国专利 5,017,680 中所述的络合材料的形式加入，但钛催化剂物质适合以烷氧化物的形式以约 1-约 85ppm 的用量加入，优选约 3-约 60ppm，更优选约 5-约 45ppm，非常优选至多约 35ppm，例如，约 8-约 35ppm。事实上，用较少量钛催化剂物质

所形成的共聚酯在保持熔体状态时有更好的稳定性。适用的烷氧化钛包括，但不限于，钛酸乙酰基三异丙基酯、钛酸四异丙基酯和钛酸四异丁基酯。特别优选的钛催化剂物质包括钛酸乙酰基三异丙基酯和钛酸四异丙基酯。钛催化剂物质可以在直接酯化或酯交换反应前或在缩聚反应前加入反应中。

锰催化剂材料一般以盐的形式，例如有机酸盐，以约 0-70ppm 的用量加入。当采用酯交换反应时，优选锰的存在量为约 20-约 70ppm，更优选约 30-约 70ppm，非常优选约 40-约 70ppm。适用的锰催化剂盐的实例包括，但不限于，苯甲酸锰四水合物、氯化锰、氧化锰、乙酸锰、乙酰基乙酸锰和丁二酸锰。锰在直接酯化或酯交换反应前加入反应中。

催化剂体系中除锰以外还可加入锌或用锌取代锰催化剂。锌催化剂物质一般以盐的形式加入，用量为 0-100ppm，优选约 25-约 100ppm，更优选约 50-约 80ppm。适用的锌化合物的实例包括，但不限于，乙酸锌、丁二酸锌和烷氧化锌。锌一般在酯交换反应前加入反应中。

如果需要，也可以用钴催化剂物质作为部分催化剂体系。使用时，钴一般以盐的形式，如有机酸盐的形式加入。适用的钴盐的实例包括，但不限于乙酸钴三水合物、硝酸钴、氯化钴、乙酰基丙酮酸钴、苯酸钴和水杨酸钴。钴可以至多约 100ppm，更优选至多约 90ppm 的用量加入。如下文所述，钴既起催化剂物质的作用又起着色剂作用。作为着色剂，钴一般在直接酯化或酯交换反应后加入反应过程。由于钴一般作着色剂用，因此在计算催化剂物质的总量时不考虑钴的量。

在某些实施方案中，可以用铈，但优选催化剂体系不含铈。事实上，在本发明的一个优选实施方案中，本发明的共聚酯以及由它们制成的纤维和粘合用纤维不含任何铈催化剂物质。但如果用时，则适用的铈化合物包括，但不限于，无机酸的铈酸酯、氧化铈、烷氧化铈如异丙氧化铈、卤化铈如氯化铈、溴化铈和氟化铈、铈酸钠或钾、羧酸铈如乙酸铈和甘醇酸铈或它们的混合物。优选铈组分是甘醇酸铈或氧化铈。铈一般在酯交换或直接酯化反应之后加入。当用共聚酯来形成粘合用纤维时，可以从催化剂体系中略去铈，以免因存在含铈催化剂而在喷丝头表面堆积起沉积物。

虽然不大优选，但在催化剂体系中可以用钙、镓和硅催化剂物质。

适用的钙催化剂物质包括，但不限于，乙酸钙、甘醇酸钙和磷酸钙一水合物。适用的镓催化剂物质包括，但不限于，氯化镓、硝酸镓水合物，氧化镓、乳酸镓和磷化镓。适用的硅催化剂物质包括，但不限于，乙酸硅和正硅酸四乙酯。锆催化剂物质包括，但不限于，氧化物、有机盐，特别是甘醇酸锆。

用于二元羧酸组分与二元醇反应的优选酯化催化剂体系含有钛和，任选地，钴催化剂物质。在酯化催化剂体系中，钛的存在量为约 1-约 85ppm，优选约 3-约 60ppm，更优选 5-45ppm，非常优选至多约 35ppm，例如约 8-约 35ppm。此外，在酯化催化剂体系的另一个实施方案中，催化剂体系中催化剂物质的总量少于或等于约 125ppm，优选少于约 80ppm，更优选少于约 60ppm，非常优选少于 45ppm。优选的酯化催化剂体系一般都与含约 3-约 90ppm 磷的催化抑制剂；有效量的着色剂，例如，约 2-约 10ppm 蓝和/或红色取代蒽醌染料组合使用。一般地说，优选的酯化催化剂体系基本上无锌催化剂物质，更优选含少于 5ppm 锌催化剂物质，非常优选无锌催化剂物质。此外，当需要粘合用纤维时，优选的酯化催化剂体系基本上无镉催化剂物质，更优选含少于 5ppm 镉催化剂物质，非常优选无镉催化剂物质。

催化抑制剂

为稳定催化剂体系的作用并提高锌、锰和钴催化剂物质的效率，最好在酯交换或直接酯化反应之后但在进行缩聚反应步骤之前将磷催化抑制剂加入反应过程。一般地说，磷以磷酸或有机磷酸酯之类的磷酸酯形式，按约 0-90ppm，更优选约 0-75ppm 的用量加入。当催化剂体系中用较低量钛催化剂时，一般用较低量的磷抑制剂。适用于本发明的磷酸酯包括，但不限于，酸式磷酸乙酯、酸式磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸芳基烷基酯和磷酸三-2-乙基己酯。杜邦公司(Delaware, Wilmington)以商品名 Merpol® A 出售一种有用的磷酸酯催化抑制剂。

着色剂

在形成本发明的聚酯中，可以加入着色剂，后者有时也叫做有机调色剂，使所得聚酯具有所需的中性色彩和/或光泽。这有助于抵消聚酯中任何天然出现的泛黄度。当希望着色聚酯时，颜料，不论增白剂或着色剂，都可在二元醇组分与二元羧酸组分反应期间加入反应混合

物中，或者它们也可以与预成型聚酯进行熔体共混。加入着色剂的一种优选方法是共聚带反应基团的热稳定有机着色剂，使着色剂结合进聚酯以改进聚酯的色彩。例如，可以将包括，但不限于，蓝或红取代蒽醌在内的具有反应性羟基和/或羧基的着色剂共聚进聚合物链。着色剂和染料在美国专利4,521,556, 4,740,581, 4,749,772, 4,759,773, 4,749,774, 4,950,732, 5,252,699, 5,384,377, 5,372,864, 5,340,910 和 5,681,918 中已有详述，它们的全文包括于此供参考。当用染料作为着色剂时，可以在酯交换或直接酯化反应之后加入聚酯反应过程。更进一步，当用染料或染料混合物作聚酯的有机调色剂时，优选染料的总量少于约 10ppm。此外，在本发明的一个优选实施方案中，着色剂不含钴，即所用的着色剂在没有钴存在下产生所需要的颜色。

或者也可以在聚酯反应中加入无机颜料，如二氧化钛和含钴材料。优点是，当催化剂材料含钴时，钴也可以起着色剂作用。必须仔细控制本发明聚酯中的钴含量以免混浊和黯淡的外观。为控制混浊度和昏暗度，钴的用量可至多约 90ppm。

本发明的优选聚酯

本发明的共聚酯倾向于具有良好的色彩并能比先前的聚酯更易吸纳染料。事实上，利用本发明可以生成半结晶或结晶共聚酯聚合物且容易加工成纤维，例如具有优良粘结性的粘合用纤维。本发明的共聚酯能表现出优良的色彩并比聚对苯二甲酸乙二酯聚酯更易吸纳染料。而且，这些共聚酯更易在较低温度下染色且一般更易印刷。

本发明优选共聚酯的特性粘度，即 I.V.，为约 0.40-约 1.80。优选这类聚酯的 I.V. 为约 0.50-约 1.55，非常优选约 0.60-约 1.40。本发明聚酯的 I.V. 用 0.5g 聚合物在 100ml 由 60 重量%苯酚和 40 重量%四氯乙烷组成的溶剂中于 25℃下测定。确定聚酯 I.V. 的基本方法规定在 ASTM D-2857-95 中。

一般地说，可以控制二元醇组分与二元羧酸组分的选择以形成玻璃化转变温度优选低于聚对苯二甲酸乙二酯的结晶性或无定形共聚酯。特别优选本发明的共聚酯要成为半结晶或结晶性聚酯。优选这类共聚酯的熔点为约 75- 约 160℃。非常优选半结晶或结晶共聚酯具有一个相当窄的熔点并在低于 140℃的温度下，优选在约 105℃-约 125

℃下熔化。例如，通过使用含4个或6个碳原子的二元醇，如1,4-丁二醇或1,6-己二醇，有可能形成所需的半结晶或结晶聚酯并很好地控制其熔点。

本发明的共聚酯与它们可控熔点的一个优点是，它们用常用的方法活化就能粘结到制品上的能力。本发明的共聚酯，尤其是低I.V.共聚酯，较之一般改性的无定形共聚酯，能在较低温度下粘结活化并在较低温度下有改进的熔体流动性，正如用类似于Tinius Olsen Indexer的Kayeness仪器所测。这种提高的熔体流动性可能有利于在较低温度下或较短的暴露时间内形成较强的粘结，并在无纺粘结活化步骤中允许较高的制造速度。使用较低的粘结温度有助于在较高熔点的纤维与本发明的聚酯共混时，尽量减少对较高熔点纤维的不良影响。例如，用较低的粘结温度有助于减少褪色、收缩、卷曲与回弹性损失、手感变化、纤维整理剂较少的挥发和冒烟。

该共聚酯的另一个特点是，适当活化时，共聚酯能与许多聚酯和纤维素(棉花、亚麻、浆粕、棉毛浆粕、短纤浆粕、木纤维、人造丝、lyocell、醋酸纤维素和其它的天然或再生形式)加上其它纤维状和薄膜材料形成强粘结。本发明的共聚酯能熔纺成纤维，不论短切纤维或长丝。这类共聚酯很可能适用于传统的织物或纤维网/织物形成挤出工艺，如纺粘和熔喷。很显然，这种共聚酯的弹性行为为很多应用提供了许多优点且能在加工步骤如纺丝中加以改变。

由本发明的共聚酯形成的产品

本发明的共聚酯可用来成形很多产品。本发明的聚酯可用来成形制品或用来作为添加剂，如用作另一聚合物体系的混合添加剂浓缩物或母粒。此外，可以与纤维素、聚酯或玻璃形成粘合用纤维和其它制品，包括，但不限于，吸收性产品，建筑材料、预型件、复合材料、薄膜和纤维。本发明的聚酯可以是拟成形制品的零件，也可形成整个制品。

在本发明的聚酯中可加入常用的添加剂，取决于对聚酯要求的最终用途。适用于聚酯的添加剂在美国专利5,608,031和5,773,554中已有详述，它们的全文包括于此供参考。用于聚酯的典型添加剂包括颜料、抗氧剂、稳定剂、成核剂、增韧剂、阻燃剂、消光剂、脱模剂、环氧化合物、冲击改性剂、增粘剂、增塑剂、导电或抗静电剂、湿润

剂、斥液剂、抗微生物剂、自由基稳定剂、其它表面改性剂、润滑剂、粘度改性剂、流动剂和其它加工试剂。

本发明的一种优选制品是纤维。本发明的纤维可以本领域内已知的任何所需长度制备，一般形式是连续长丝或短切纤维。纤维可以从本发明的共聚酯通过任何已有的传统方法制成，包括，但不限于，熔纺成纤维或直接成形为织物，后者包括纺粘和熔喷无纺布物在内。取决于最终用途，使用本发明的聚酯可以形成任何所需旦数的纤维，包括旦数为微旦-约 300 旦之间的纤维在内，更具体地说，至多约 100 旦，优选至多约 75 旦，更优选至多约 20 旦，非常优选约 1-约 15 旦。

由本发明共聚酯的熔体挤出和纺丝所形成的纤维很易染色，而且在使用相同的水染条件下，比聚对苯二甲酸乙二酯均聚物染得更深。事实上，当使用类似的染色条件时，有可能把本发明的共聚酯染得更深。相反，与聚对苯二甲酸乙二酯均聚物的染色相比，用较低的染色成本就能达到相同深度的色调。较低的染色温度和能量消耗也是可能的。当这类纤维形成织物时，它们也比未改性 PET 织物更易印刷。

按照 ASTM D1774-94 测定，由本发明的聚酯形成的纤维会比聚对苯二甲酸乙二酯聚酯纤维具有更高的弹性。由于明显的性能提高，本发明的纤维能在层压、模塑和其它粘结结构中产生高度可回复弹性粘结。当受反复弯曲时，这类弹性粘结较不易开裂、应力开裂和失效。因此由本发明的共聚酯形成的纤维，如粘合用纤维，一般都能在长时间内保持粘结产品的形状、外观和尺寸稳定性。

本发明的共聚酯可用来形成纤维，包括，但不限于熔喷纤维、纺粘纤维、各种切段纤维及它们的组合。切段纤维包括短切纤维或连续长丝。这类纤维可制成本领域内已知的任何所需构型。本发明的聚酯优选为粘合用纤维形式，不论本身是纤维形式还是进入纤维状结构中。优选的粘合用纤维是一种可结晶粘合用纤维。粘合用纤维的主要优点在于，能通过对纤维织物或未粘结絮垫施以热、微波频率、射频、超声频率或其它密封带宽能量，在加压或不加压的条件下获得含粘合用纤维的粘结产品。活化时，粘合用纤维中的聚酯软化并流动，而在冷却时，与相邻纤维形成牢固粘结。本发明的粘合用纤维特别适合于粘结纤维素纤维，如棉纤维、人造丝、lyocell、乙酸纤维素酯和浆基纤维、亚麻、洗净羊毛、聚酯、丙烯酸类纤维、尼龙纤维、碳纤维和

玻璃纤维。一般地说，用本发明的聚酯形成的粘合用纤维的旦数将小于约 300，更具体地说，小于约 100，优选小于约 75，以及更优选约 1.2-15。但是，应该理解，其它纤维状形式如熔喷纤网、纺粘材料或可分离的分段纺纤构型也可具有微旦尺寸。而且，本发明的纤维还可以用，例如，锯齿填塞箱或螺旋卷曲机进行卷曲。

本发明粘合用纤维的形式可以是单组分或双组分粘合用纤维或其它多组分形式。例如，应用多种聚合物和改性聚合物，有时与作为增粘层以促进界面粘结的中间层一起，也有可能形成三组分纤维。增粘层可以是本发明的聚酯或这种聚酯与其它聚合物的共混物。同样，本发明的聚酯可用来作层压和挤出涂布中的增粘层。

多组分粘合用纤维，如双组分粘合用纤维，可具有鞘/芯、并列或本领域内已知的其它构型。例如，可以在挤出期间把成形的粘合用纤维制成星形截面，突起被粘结剂材料包封。这种制备与粘结低熔点双组分粘合用纤维的工艺在美国专利 3,589,956 中已有详述，全文包括于此供参考。本发明中一种典型的双组分纤维可含有约 10-约 90 重量 % 本发明的聚酯。在本发明的一种优选双组分纤维中，本发明聚酯的用量将是双组分纤维的约 10-约 75 重量 %。其它组分可包括很宽范围的其它聚合物材料，包括，但不限于，聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸亚丙基酯 (PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸环亚己基二亚甲基酯聚酯 (PCT)、聚萘二羧酸乙二醇酯 (PEN) 和聚乳酸 (PLA) 基聚合物或它们的混合物。双组分粘合用纤维可以与其它纤维共混或单独用来制造具有不同性能的无纺织物和蓬松絮垫。一般地说，双组分粘合用纤维含高熔点聚合物以保证粘结工艺期间的结构整体性和较低熔点或无定形聚合物以便粘结。有时，成本问题会决定使用较便宜的芯材。在选择的情况下，可以要求鞘和芯都满足一定的可生物降解或可堆肥化要求。

本发明的纤维，特别是粘合用纤维，很容易与许多其它纤维和聚合物共混，然后进行热或能量活化，以使无纺织物具有良好的整体性和强度。例如，共混物中的其它聚合物可以包括，但不限于，聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚烯烃、功能化聚烯烃、丙烯酸类、尼龙、玻璃、纤维素 (棉纤维、浆粕基纤维、纤维素酯纤维等) 以及其它合成和天然聚合物与纤维。熔体共混物可制成多种形式，如薄膜、模塑制品、无

纺织物、纺织/工业纱线和织物、复合材料、层压材料或粉末。加进无纺织物也能有助于层压到其它织物、薄膜和某些金属表面上去。无纺织物中粘合用纤维的用量一般将是约 5-约 30 重量%，但也可以用少至 2 重量%的量。在某些情况下，织物由 100% 粘合用纤维形成。

用本发明的聚酯可制成的另一种纤维状结构是一种由少于约 50% 的聚酯与聚烯烃或功能化聚烯烃或非本发明的聚酯熔体共混而成的纤维。熔体共混时，可以用适当的增容剂以获得所需的效果。熔体共混聚酯/聚烯烃可以作为纤维纺成纤维状结构。熔体共混允许聚烯烃在本色状态下纺丝，然后在分立的后续操作中染色，有时这是用未改性聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯所不能实现的。

与纤维级聚对苯二甲酸乙二酯均聚物相比，本发明的优点在于，含本发明聚酯的纤维能具有更深的染色性和提高的可印刷性。事实上，当按照 AATCC (美国纺织染化工作者协会) 沾色试验测试时，本发明的纤维能达到最高档的颜色牢度。更具体地说，AATCC 沾色试验是一种设计来确定擦拭时从着色纺织材料表面转移到其它表面的色量的一种方法。它可应用于由所有纤维以纱线或织物形式制成的纺织品，不论染色的、印刷的或着色的。原则上该试验步骤包括用白色的沾色擦布在控制条件下摩擦着色试样。转移到白色擦布上的颜色，通过与染斑灰度标尺或色转移标尺比较进行评估并定级。当用 AATCC 沾色试验方法 8-1981 在 1.0-5.0 级 (5.0 是最高级) 范围内试验沾色牢度时，本发明的纤维能达到 4.0-5.0 级这样的优良湿沾色和干沾色等级。

本聚酯也可用作聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸亚丙基酯 (PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚萘二羧酸乙二酯 (PEN)、聚对苯二甲酸环亚己基二亚甲基酯聚酯 (PCT) 或其它聚酯中的添加剂来提高纤维对分散染料的吸纳并使之染得更深，从而在与非本发明聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯聚合物，染色相同的染料量和相同的条件下，提高颜色的深度。与纤维级聚对苯二甲酸乙二酯均聚物相比，该技术也能提高可印刷性。

本发明的纤维结构特别适合于加工成各种各样的无纺织物、纺织品和丝束形式，它们能用多种不同的途径，包括干的和有时湿热以及超声和射频能量进行活化。它们也宜于制造各种各样的产品，包括，但不限于，高度蓬松的絮垫、针刺织物、平整无纺织物、纺粘织物、

流体缠结织物、缝粘织物、湿法成网无纺织物和纸、编织与针织物、服装、拭布、吸收芯、面材、多层无纺织物、医用和农用织物、过滤介质、面罩、夹里、浴垫、散射毯、棉和聚酯地毯、纤维素隔热垫、家具及汽车坐垫和室内装饰材料、足具、手套、颗粒板、纤维板、纤维玻璃复合材料、带、装饰线与织物，以及各种各样的层压和模制品。

除粘合用纤维外，由本发明的聚酯可生产宜于粉末粘结无纺织物与衬里织物的粘结剂粉末。本发明聚酯的另一个适当用途是作为混合载体材料。例如，本发明的聚酯可以与添加剂，包括着色剂、荧光增白剂和紫外光稳定剂混合，以形成聚酯在其中为载体材料的浓缩物或母粒。这种浓缩物或母粒可以在后续工艺中与另一种聚合物组合以提供色彩、不透明度、耐久性、阻燃性或其它有益的性能。本发明的聚酯将比特性粘度相同的聚对苯二甲酸乙二酯容纳更高含量的添加剂如颜料。聚酯可以用本领域内已知的任何适当技术进行共混或混合。

本发明的聚酯还可作为母粒中的一个组分但不是载体材料与许多其它聚合物共混。这类其它聚合物包括其它聚酯、聚酰胺、纤维素酯、聚碳酸酯、聚烯烃等等。这类母粒随后可以与更多拟用于纤维、模塑制品、片材或薄膜的相同或不同的聚合物共混，以改变或提高性能。本发明的聚酯将容纳大量的添加剂如颜料。聚酯可以用本领域内已知的任何适当技术进行共混或混合。此外，本发明的聚酯可以是本发明的聚酯与第一聚合物熔体共混物的添加剂形式，其中当该添加剂在与相同或不同于第一聚合物的第二聚合物混合时能形成纤维。因此任何全部或部分含本发明聚酯的纤维或制品都包括在本发明中。

用于纤维挤出的任选淬火设备

本发明的共聚酯可在多类纤维纺织生产线上纺成本发明的纤维。但是在某种设备上，纤维会在喷丝头表面下立即变成熔结在一起。在这种情况下，更有效地淬火纤维以减少它们熔结在一起的倾向是有益的。为有助于纤维淬火，可以用一种淬火液体通过比空气淬火法更快的热交换来冷却熔融纤维。

淬火纤维的一种方法包括利用如图6和7所示的淬火设备。在纺丝柱中使用这种淬火设备能有助于纤维的形成，包括但不限于，本文讨论的本发明的纤维。已经发现，淬火设备对于在纺纤期间用传统的空气淬火法难以淬火的粘性、无定形或凝固或固化慢的某些纤维的熔

体挤出加工特别有用。它对于玻璃化转变温度(T_g)低的聚合物,特别对于那些 T_g 值低于 0°C 的聚合物也非常有用。而且,在需要较快淬火的地方,淬火设备能保持所需的纤维截面。

可以看到,难以淬火的纤维可以通过使用淬火设备而更好地淬火。这类难以淬火的纤维包括,但不限于,聚乳酸(PLA)聚合物、纤维素酯、聚己内酯(PCL)、其它可降解聚合物/共聚物,其它共聚酯、衍生自聚烯烃的低熔点或无定形聚合物/共聚物、聚醚、聚酰胺(尼龙)等等。利用这种改进的淬火工艺,聚合物共混物也可纺成有用的纤维。这类共混物可包括脂肪族-芳香族共聚酯与纤维素酯、脂肪族共聚酯、聚乙烯醇/乙酸酯、微晶纤维素酯、淀粉衍生物等等的共混物。

图 6 和 7 示意了一种纤维制造中使用的优选淬火设备。如图所示,纤维 10 能通过挤出机 20 经过一个喷丝头 30 而挤出。然后纤维 10 通过一个淬火设备 40 中精密切割的狭缝 44,在此处与淬火液体接触。该淬火设备 40 含一个液体入口 42,它允许淬火液进入管状底部并从狭缝 44 流出来,使淬火液接触纤维。纤维和均匀供入的淬火液高速地不断向柱下移去。狭缝 44 可以是一条长狭缝或许多个精密切割的细缝。在一个优选实施方案中,用一根定位棒 80 把已淬火纤维保持在淬火设备附近。为优化淬火工艺,可以把淬火设备安装得使之能上下内外移动或转动。一种特别优选的淬火设备是一个 21 英寸长, $3/4$ 英寸的空心钢管,带一个 12 英寸长, 0.067mm 宽的纤维狭缝。沿狭缝长度,狭缝尺寸可以不变或略有变化。对于不同的纺丝柱尺寸或设备,尺寸可以不同。

如图 6 所示,淬火液可以由一个淬火液源 50 供给。可以用泵 60 将淬火液从该液源 50 以一个可控的速度经过淬火管 70 泵入淬火液入口 42。除图 6 和 7 以外,其它供液设计也是可能的。

淬火液可以是水或其它合适的液体,从而使淬火液基本不溶解纤维。而且,应该理解,淬火液可含合适的添加剂如抗静电剂、润滑剂、乳化剂等。添加剂的存在可用来提高性能或减少或取消下游工艺操作。在一个优选的实施方案中,淬火液是室温去离子水,虽然也可以用其它温度来淬火纤维。

实施例

在以下实施例中，用3种一般方法制备共混物：

(i) 先将共混物的组分一起摇晃，然后在流变机械分光计中在适当的温度下混合。所得树脂一般要研磨成5mm粒径颗粒，并将一部分树脂在高于该树脂熔点的温度下，在2块金属板之间加压，以形成熔体压制薄膜。

(ii) 通过在30mm Werner-Pfleiderer 双螺杆挤出机中的混合来制备纤维素酯与聚酯的共混物。典型步骤如下：该熔体共混法用2个分立的喂料体系，一个用来加纤维素酯，一个用来加聚酯。纤维素酯以干粉形式加入区1，聚酯作为粘性液体加入区3。用一个 AccuRate 喂料器将纤维素酯以所要求的速率通过一个料斗加进挤出机料筒。聚酯在氮气氛下预热然后倒进一个加热的进料槽。聚酯保持在氮气氛下，靠重力经由一根不锈钢管喂入一个齿轮泵，它将熔融料经由一根不锈钢管(外径1/2英寸)输进挤出机的料筒。喂料系统的所有管线都要加热并绝热。挤出机的产率在10-50磅/小时范围内。区温根据聚酯和纤维素酯的确切性质而定，一般在约100℃-250℃范围内变化。然后，用水淬火这2股从挤出机挤出的材料并用一台 CONAIR JETRO 造粒机切粒。

(iii) 纤维素酯与聚酯的共混物是通过在30mm Werner-Pfleiderer 双螺杆挤出机中的混合而制成的。典型步骤如下：该熔体共混方法用单一喂料系统。将纤维素酯和聚酯干混并以固体形式加进1区。用一个 AccuRate 喂料器将干共混物按所需速率经过一个料斗加进挤出机料筒。挤出机的产率为10-50磅/小时。区温根据聚酯和纤维素酯的确切性质而定，一般在约100℃-250℃范围内变化。然后用水淬火2股从挤出机挤出的材料，并用一台 CONAIR JETRO 造粒机切粒。

薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和正切模量按 ASTM 方法 D882 测定；撕力按 ASTM 方法 D1938 测定；氧和水蒸汽透过率分别按 ASTM 方法 D3985 和 F372 测定；模塑件的拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM 方法 D638 测定；弯曲强度与模量按 ASTM 方法 D790 测定；悬臂梁冲击强度按 ASTM 方法 D256 测定；热变形温度按 ASTM 方法 D648 测定。特性粘度用0.5g样品在100ml 重量比为60/40的苯酚/四氯乙烷中的溶液于25℃测定。动态力学热分析(DMTA)谱用 Polymer Laboratories MK II 以4

°C/min 和 1Hz 采集。

本文所用的缩写如下：“I.V.”是特性粘度；“g”是克；“psi”是磅/英寸²；“cc”是 cm³；“m”是米；“rpm”是每分钟的转数；“DSPr”是每个葡萄糖酐单元上的丙酰基取代度；“DSAc”是每个葡萄糖酐单元上的乙酰基取代度；“DSBu”是每个葡萄糖酐单元上的丁酰基取代度；“BOD”是生物化学需氧量；“vol.”或“v”是体积；“wt.”是重量；“mm”是毫米；“NaOAc”是乙酸钠；“nm”是未测；“CE”是纤维素酯；“PE”是聚酯；“DOA”是己二酸二辛酯；“HDT”是热变形温度；“WVTR”是水蒸汽透过率；“mil”是 0.001 英寸。关于薄膜的透明度，“+”表示混溶共混物的透明薄膜特性；“±”表示部分混溶共混物膜的混浊膜特性；“-”表示不混溶共混物的不透明薄膜特性；“AAPE”是脂肪族-芳香族共聚酯，而且，如本文所用，是指不需要共混的共聚酯。关于纤维素酯的命名，“CAP”是乙酸丙酸纤维素；“CA”是乙酸纤维素；“CAB”是乙酸丁酸纤维素。关于聚酯的命名，代表性实例有：

“PTS(T) [85/15]”是丁二酸酯与对苯二甲酸酯的 mol 百分比为 85/15 的聚(丁二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯。“PTA(T) [85/15]”是己二酸酯与对苯二甲酸酯的 mol 百分比为 85/15 的聚(己二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯；“PTG(T) [85/15]”是戊二酸酯与对苯二甲酸酯的 mol 百分比为 85/15 的聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯。“PTG(T) (D) [60/35/5]”是戊二酸酯-对苯二甲酸酯-二甘醇酸酯的 mol 百分比为 60/35/5 的聚(戊二酸-对苯二甲酸-二甘醇酸)亚丁基酯。“PTG(N) [85/15]”是戊二酸酯与萘二酸酯的 mol 百分比为 85/15 的聚(戊二酸-萘二酸)亚丁基酯；“PES”是聚丁二酸乙二酯；“PHS”是聚丁二酸亚己基酯；“PEG”是聚戊二酸乙二酯；“PTG”是聚戊二酸亚丁基酯；“PHG”是聚戊二酸亚己基酯；“PT(E)C [50/50]”是亚丁基与亚乙基的 mol % 比为 50/50 的聚戊二酸(亚丁基酯-亚乙基酯)；“PFA”是聚己二酸乙二酯；“PDEA”是聚己二酸二甘醇酯。“PHA”是聚己二酸亚己基酯。其它缩写有：

“TEGDA”是二乙酸三甘醇酯；“PVA”是聚醋酸乙烯酯；“PMMA”是聚甲基丙烯酸甲酯；“PEMA”是聚甲基丙烯酸乙酯。MYVAPLEX 600 是浓缩单硬脂酸甘油酯的商品名，可购自 Eastman Chemical 公司。MYVAPLEX 浓缩单硬脂酸甘油酯是一种主要组分为硬脂酸酯的豆油经氢化生成的至少 90% 馏出的单甘油酯。MYVACET 是改性脂肪馏出的乙酰

基化单甘油酯的商品名。MYVACET 507 的乙酰基化百分数为 48.5-51.5; MYVACET 707 的乙酰基化百分数为 66.5-69.5; MYVACET 908 的乙酰基化百分数至少为 96。MYVEROL 是浓缩单硬脂酸甘油酯的商品名, 可购自 Eastman Chemical 公司。MYVEROL 与 MYVAPLEX 非常类似, 除馏出的单甘油酯产自不同的脂肪源以外。

实施例 1

用标准方法制备乙酸丙酸纤维素 ($DS_{Ac}=0.10$, $DS_{Pr}=2.64$, $I.V.=1.3$) 与脂肪族-芳香族共聚酯的共混物和由该共混物制成的薄膜。玻璃化转变温度用 DMTA 测定并用 Fox-Flory 方程计算。结果示于表 I 和 II。

表 1

CAP/脂肪族-芳香族共聚酯共混物的 T_g , $I.V.$ 和透明度						
项号	聚酯	T_g , $^{\circ}C$ (实验)	T_g , $^{\circ}C$ (计算)	$I.V.$ PE	$I.V.$ 共混物	透明度
1	20% PTS (T) [85/15]	124	110	1.0	1.1	+
2	40% PTS (T) [85/15]	93	75	1.0	1.1	+
3	20% PTA (T) [85/15]	125	110	0.7	1.0	+
4	40% PTA (T) [85/15]	87	76	0.7	0.9	+
5	20% PEG (T) [85/15]	139	110	0.6	0.9	+
6	40% PEG (T) [85/15]	75	78	0.6	1.0	+
7	10% PEG (T) [70/30]	146	143	0.9	1.0	+
8	20% PEG (T) [70/30]	136	113	0.9	1.0	+
9	30% PEG (T) [70/30]	126*	97	0.9	1.0	+
10	40% PEG (T) [70/30]	82	83	0.6	1.0	+
11	55% PEG (T) [70/30]	62	59	0.6	0.9	+
12	70% PEG (T) [70/30]	25, 85, 98	34	0.9	0.9	+
13	40% PTG (T) [95/5]	93	66	1.2	nm	+
14	20% PTG (T) [90/10]	127	105	0.9	nm	+
15	40% PTG (T) [90/10]	88	65	0.9	1.0	+
16	20% PT(E)G (T) [50/50, 85/15]	71	72	0.7	1.0	+
17	20% PT(E)G (T) [50/50, 70/30]	125	110	0.7	1.0	+

18	40 % PT(E)G(T) [50/50, 70/30]	76	77	0.7	1.0	+
19	40 % PTG(T) [85/15]	75	71	0.7	1.0	+
20	20 % PTG(T) [70/30]	135	110	0.7	1.0	+
21	40 % PTG(T) [70/30]	82	73	0.7	1.0	+
22	20 % PTG(T) [60/40]	143	113	1.5	1.1	+
23	40 % PTG(T) [60/40]	130*	78	1.5	1.2	+
24	60 % PTG(T) [60/40]	3, 76, 112	43	1.5	1.0	±
25	70 % PTG(T) [60/40]	2, 108	26	1.5	1.2	±
26	80 % PTG(T) [60/40]	5	9	1.5	0.9	±
27	20 % PHG(T) [80/20]	143	106	1.2	1.2	+
28	40 % PHG(T) [80/20]	105*	66	0.7	0.9	+
29	20 % PEG(N) [85/15]	138	111	0.8	1.0	+
30	40 % PEG(N) [85/15]	102*	77	0.8	0.9	+

*带肩的宽转变

表 II

纤维素酯/脂肪族-芳香族共聚酯共混物的
力学性能、撕裂强度和水蒸汽透过率

项号	聚酯样品	断裂 伸长率 (%)	正切 模量 (10 ⁵ psi)	拉伸 强度 (10 ³ psi)	撕裂 强度 (g/mil)	水蒸汽 透过率 (g mil/100)
英寸 ² -24 小时						
1	20 % PTS(T) [85/15]	8	2.11	5.97	14.8	222
2	40 % PTS(T) [85/15]	82	0.22	2.83	14.7	173
3	20 % PTA(T) [85/15]	6	1.86	5.03	12.0	nm
4	40 % PTA(T) [85/15]	61	0.19	1.62	10.3	nm
5	20 % PEG(T) [85/15]	4	2.21	6.11	8.0	nm
6	40 % PEG(T) [85/15]	91	0.31	2.89	14.4	253
7	10 % PEG(T) [70/30]	3	2.21	4.90	10.0	172
8	20 % PEG(T) [70/30]	4	2.21	6.29	7.5	216
9	30 % PEG(T) [70/30]	18	1.35	4.24	11.5	184

10	40 % PEG (T)	[70/30]	47	0.59	2.83	10.9	145
11	55 % PEG (T)	[70/30]	54	0.06	1.16	12.6	272
12	70 % PEG (T)	[70/30]	114	0.02	0.42	25.8	nm
13	40 % PTG (T)	[95/5]	75	0.10	1.70	9.3	nm
14	20 % PTG (T)	[90/10]	21	1.78	5.33	11.4	nm
15	40 % PTG (T)	[90/10]	77	0.12	2.02	9.9	nm
16	40 % PT(E)G (T)	[50/50, 85/15]	81	0.27	2.58	14.1	216
17	20 % PT(E)G (T)	[50/50, 70/30]	3	2.15	5.58	7.2	nm
18	40 % PT(E)G (T)	[50/50, 70/30]	61	0.43	2.81	13.7	175
19	40 % PTG (T)	[85/15]	83	0.24	2.48	11.5	246
20	20 % PTG (T)	[70/30]	5	1.23	6.26	12.4	188
21	40 % PTG (T)	[70/30]	50	0.37	2.05	16.3	238
22	20 % PTG (T)	[60/40]	8	1.13	3.47	20.2	364
23	40 % PTG (T)	[60/40]	82	0.99	4.01	23.6	275
24	60 % PTG (T)	[60/40]	72	0.28	1.89	14.9	nm
25	70 % PTG (T)	[60/40]	63	0.21	1.32	19.1	nm
26	80 % PTG (T)	[60/40]	207	0.09	1.11	59.2	nm
27	20 % PHG (T)	[80/20]	30	1.5	4.87	4.6	nm
28	0 % PHG (T)	[80/20]	45	0.25	1.35	0.5	nm
29	20 % PEG (N)	[85/15]	12	2.14	6.05	11.1	175
30	40 % PEG (N)	[85/15]	69	0.38	2.66	14.4	308

表 I 中的 I.V. 数据表明, 在共混过程中共混组分的分子量保留了下来。正如透明度所示, 薄膜是透明的, 这是混溶共混物的特性。

表 I 说明, 每种含 20 % 脂肪族-芳香族共聚酯的共混物 (项号 1、3、5、8、14、17、20、22、27 和 29) 的 T_{g12} 实验值都比每种共混物的 T_{g12} 计算值高出 14–37 °C。含 C_4 二元酸 (项号 2)、 C_6 二元酸 (项号 4) 或 C_{10} 芳香族二元酸 (项号 30) 的 40 % 脂肪族-芳香族共聚酯共混物也分别表现出 T_{g12} 实验值与 T_{g12} 计算值之间分别有一个 18、11 和 25 °C 的正偏差。在包含 C_5 脂肪族二元酸的 40 % 脂肪族-芳香族共聚酯组中, 项号 6、10、16、19 和 21 (15–30 % C_6 芳香族二元酸) 的 T_{g12} 实验值与 T_{g12} 理论值吻合良好 (± 10 °C)。相反, 含 5、10 和 40 % C_6 芳香族二元酸的 40 % PTG (T) 共混物分别表现出 T_{g12} 实验值与 T_{g12} 理论值之间有一个 27、

23 和 52℃的正偏差。在 10-70% PEG(T) [70/30] 系列中(项号 7-12), 10-30% 共混物表现出 T_{g12} 实验值与 T_{g12} 计算值之间有一个正偏差, 而 40-55% 共混物的 T_{g12} 实验值与 T_{g12} 理论值吻合非常好, 以及 70% 共混物出现了部分混溶共混物有多个 T_g 的特点。相反, 20-70% PTG(T) [60/40] 共混物系列(项号 22-25)或者有多个 T_{g12} , 或者 T_{g12} 与理论值明显不同。在脂肪族-芳香族共聚酯含量非常高时(参考项号 26), 观察到单个 T_g 。这类分析说明, 当共聚酯的芳香族部分约为 15-30% 时, 纤维素酯与含 C_5 脂肪族二元酸的脂肪族-芳香族共聚酯共混物在约 30-55% 范围内一般是混溶的。含 C_5 脂肪族二元酸的脂肪族-芳香族共聚酯共混物在 30-55% 以外时表现出不同程度的混溶性。包含其它脂肪族二元酸的共混物也在一个较宽的范围内表现出不同程度的混溶性。

共混物的混溶性也强烈地依赖于聚酯的分子量。一般地说, 低 I. V. 聚酯有一个较宽的混溶性范围。

纤维素酯一般具有高 WVTR ($>500 \text{ g mil}/100 \text{ in}^2\text{-24h}$)。如表 II 所示, 所有 CAP/脂肪族-芳香族共聚酯共混物的 WVTR 都小于 $500 \text{ g mil}/100 \text{ in}^2\text{-24h}$ 。表 II 还证明, 由共混物制造的材料可能有一个宽阔范围的物理性能, 取决于共混物的组分与共混物的组成。有许多脂肪族-芳香族共聚酯共混物表现出意料之外的和异常的物理性能。例如, 20% 共混物的正切模量(表 II), 大多数都意外地高于 CAP ($2.1 \times 10^5 \text{ psi}$)。除了包含 PTG(T) [70/30] 和 PTG(T) [60/40] 的共混物之外, 正切模量都保持在 $1.5 \times 10^5 \text{ psi}$ 以上; 20% 共混物的拉伸强度甚至更令人惊讶。除 PTG(T) [60/40] 共混物外, 这些共混物的拉伸强度均在 $5.0 \times 10^3 \text{ psi}$ 以上; 在有些情况下, 拉伸强度比 CAP 的 ($5.5 \times 10^3 \text{ psi}$) 还要高。一般地说, 除 PTG(T) [60/40] 共混物外, 所有含 20% 脂肪族-芳香族共聚酯的共混物全都表现出非常类似于共混物主要组分乙酸丙酸纤维素的行为。实际上, 我们能用 20% 一般具有与纤维素酯共混物组分非常不同的物理性能 of 共聚酯来取代纤维素酯而不会降低, 且在有些情况下, 还会提高乙酸丙酸纤维素的固有力学性能。

实施例 2

用标准方法制备纤维素酯与丁二酸酯聚酯的共混物和由它们制成

的薄膜。结果示于表Ⅲ和Ⅳ。

表Ⅲ

纤维素酯/聚酯共混物的 DS/AGU, I. V. 和透明度: C₄ 二元酸

项号	聚酯	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Bu}	I. V.			透明度
					CE	PE	共混物	
31	10 % PES	2.50	-	-	1.2	1.0	1.25	+
32	20 % PES	2.50	-	-	1.2	1.0	1.18	+
33	20 % PES	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.18	+
34	40 % PES	0.10	2.64	-	1.3	1.0	1.11	+
35	20 % PHS	0.10	2.64	-	1.3	1.0	1.16	+
36	40 % PHS	0.10	2.64	-	1.3	1.0	1.11	+

表Ⅳ

从纤维素酯/聚酯共混物制成薄膜的力学性能和撕裂强度: C₄ 二元酸

项号	聚酯	断裂	正切	拉伸	撕裂
		伸长率	模量	强度	强度
			(10 ⁵ psi)	(10 ³ psi)	(g/mil)
31	10 % PES	Nm	nm	Nm	nm
32	20 % PES	Nm	nm	Nm	nm
33	20 % PES	11	1.92	5.45	nm
34	40 % PES	48	0.71	2.97	nm
35	20 % PHS	36	1.70	4.68	nm
36	40 % PHS	87	0.26	2.32	12.2

从表Ⅲ的 I. V. 数据表明, 在共混过程中共混物组分的分子量被保留了下来。正如透明度所示, 薄膜是透明的, 这是混溶共混物的特性。而且, 对代表性样品测定了共混物的 T_g。项号 34 和 36 分别有一个 80℃和 70℃的单个 T_g。单个 T_g 也是混溶材料的特性。如表Ⅳ所示, 对于由共混物制成的材料, 通过适当地选择共混物的组成有可能获得一个很宽范围的物理性能。

实施例 3

用标准方法制备纤维素酯和戊二酸酯聚酯的共混物以及由它们制

备的薄膜。结果示于表 V 和 VI。

表 V

纤维素酯/聚酯共混物的 DS/AGU, I. V. 和透明度: C ₅ 二元酸								
项号	聚酯	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Bu}	I. V.			透明度
					CE	PE	共混物	
37	50 % PEG	2.50	—	—	1.2	—	Nm	+
38	20 % PEG	0.10	2.64	—	1.3	1.2	1.21	+
39	40 % PEG	0.10	2.64	—	1.3	1.2	1.19	+
40	35 % PEG	0.34	2.15	—	1.6	0.9	Nm	+
41	40 % PEG	0.34	2.15	—	1.6	0.9	Nm	+
42	45 % PEG	0.34	2.15	—	1.6	0.9	Nm	+
43	35 % PEG	0.12	2.14	—	1.3	1.1	Nm	+
44	40 % PEG	0.12	2.14	—	1.3	0.9	Nm	+
45	35 % PEG	0.11	2.05	—	1.6	0.9	Nm	+
46	40 % PEG	0.11	2.05	—	1.6	0.9	Nm	+
47	45 % PEG	0.11	2.05	—	1.6	0.9	Nm	+
48	20 % PDEG	0.10	2.64	—	1.3	1.1	1.21	+
49	40 % PDEG	0.10	2.64	—	1.3	1.1	Nm	+
50	40 % PT (E) G [50, 50]	0.10	2.64	—	1.3	0.7	Nm	+
51	10 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.5	1.20	+
52	20 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.5	1.21	+
53	20 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.6	1.07	+
54	35 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.5	1.07	+
55	40 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.5	1.11	+
56	40 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	0.6	1.06	+
57	40 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.1	Nm	+
58	20 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.25	+
59	25 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.27	+
60	30 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.25	+
61	35 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.25	+
62	40 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.31	+
63	50 % PTG	0.10	2.64	—	1.3	1.7	1.30	+

64	40 % PTG	0.17	2.29	-	1.7	1.1	Nm	+
65	40 % PTG	0.04	2.28	-	1.6	1.7	Nm	+
66	40 % PTG	0.34	2.15	-	1.6	1.1	Nm	+
67	35 % PTG	0.34	2.15	-	1.6	1.1	Nm	+
68	40 % PTG	0.10	2.16	-	1.0	1.1	Nm	+
69	40 % PTG	0.12	2.14	-	1.3	1.1	Nm	+
70	35 % PTG	0.11	2.05	-	1.6	1.1	Nm	+
71	40 % PTG	0.11	2.05	-	1.6	1.1	Nm	+
72	45 % PTG	0.11	2.05	-	1.6	1.1	Nm	+
73	30 % PHG	0.10	2.64	-	1.3	0.5	1.06	+
74	40 % PHG	0.10	2.64	-	1.3	0.5	0.99	+
75	35 % PTG	1.01	-	1.67	1.2	-	Nm	+
76	40 % PTG	2.04	-	0.70	1.2	-	NM	+

表 VI

从纤维素酯/脂肪族聚酯共混物制成薄膜的

力学性能和撕裂强度: C₅二元酸

项号	聚酯	断裂	正切	拉伸	撕裂
		伸长率	模量	强度	强度
		(%)	(10 ⁵ psi)	(10 ³ psi)	(g/mil)
37	50 % PEG	nm	Nm	nm	nm
38	20 % PEG	30	1.60	4.79	nm
39	40 % PEG	95	0.24	2.49	13.3
40	35 % PEG	80	0.52	3.44	18.5
41	40 % PEG	84	0.33	2.78	10.0
42	45 % PEG	104	0.21	2.56	15.9
43	35 % PEG	33	0.38	1.80	12.6
44	40 % PEG	19	0.24	1.07	9.8
45	35 % PEG	51	0.48	3.04	13.3
46	40 % PEG	86	0.32	2.80	10.4
47	45 % PEG	77	0.20	1.61	12.7

48	20 % PDEG	24	1.41	3.54	5.1
49	40 % PDEG	60	0.14	1.08	19.8
50	40 % PT (E) G	76	0.15	1.73	9.1
51	10 % PTG	30	1.70	5.49	12.7
52	20 % PTG	43	1.20	3.72	nm
53	20 % PTG	65	0.73	2.97	16.7
54	35 % PTG	88	0.25	2.54	14.9
55	40 % PTG	53	0.15	1.18	11.8
56	40 % PTG	61	0.13	1.26	12.4
57	40 % PTG	71	0.12	1.59	13.3
58	20 % PTG	18	1.68	4.64	12.5
59	25 % PTG	67	1.27	4.41	18.7
60	30 % PTG	69	0.96	3.31	21.5
61	35 % PTG	72	0.45	2.36	22.9
62	40 % PTG	128	0.13	2.68	18.0
63	50 % PTG	117	0.05	2.14	23.0
64	40 % PTG	113	0.22	2.67	15.8
65	40 % PTG	42	0.21	1.29	nm
66	40 % PTG	97	0.27	2.50	19.9
67	35 % PTG	92	0.59	3.94	19.8
68	40 % PTG	37	0.16	1.09	12.2
69	40 % PTG	36	0.22	1.27	15.4
70	35 % PTG	54	0.43	2.45	12.8
71	40 % PTG	53	0.26	1.97	12.9
72	45 % PTG	47	0.19	1.32	9.3
73	30 % PTG	57	0.68	2.43	17.4
74	40 % PTG	60	0.16	1.23	12.4
75	35 % PTG	93	0.32	2.99	12.4
76	40 % PTG	27	0.86	0.35	12.6

表 V 中的 I. V. 数据表明, 在共混过程中共混组分的分子量保留了下来。正如透明度所示, 薄膜是透明的, 这是混溶共混物的特性。而且, 对代表性样品测定了共混物的 Tg。项号 37、49、51、54、55、59

和 74 分别有一个 120℃、70℃、125℃、72℃、66℃、108℃和 70℃ 的单个 Tg。单个 Tg 也是混溶材料的特性。如表 VI 所示，对于由共混物制成的材料，通过适当地选择共混物的组成有可能获得一个很宽范围的物理性能。

实施例 4

用标准方法制备纤维素酯和己二酸酯聚酯的共混物以及由它们制备的薄膜。结果示于表 VII 和 VIII。

表 VII

纤维素酯/脂肪族聚酯共混物的 DS/AGU, I. V. 和透明度: C ₆ 二元酸								
项号	聚酯	DS _{Ac}	DS _{Pr}	I. V.		I. V.	I. V.	透明度
				DS _{Bu}	CE		PE	
77	20 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	1.16 +
78	25 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		X	1.11 +
79	30 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	1.08 +
80	35 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	1.04 +
81	40 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	1.00 +
82	45 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	0.96 +
83	50 % PEA	0.10	2.64	—	1.3		0.6	0.92 +
84	20 % PDEA	0.10	2.64	—	1.3		0.7	1.15 +
85	40 % PDEA	0.10	2.64	—	1.3		0.7	1.11 +
86	20 % PHA	0.10	2.64	—	1.3		0.7	1.17 +
87	40 % PHA	0.10	2.64	—	1.3		0.5	1.05 +

表VIII

从纤维素酯/脂肪族聚酯共混物制成薄膜的力学性能和撕裂强度: C₆二元酸

项号	聚酯	断裂	正切	拉伸	撕裂
		伸长率	模量	强度	强度
		(%)	(10 ⁵ psi)	(10 ³ psi)	(g/mil)
77	20 % PEA	13	1.39	3.95	4.1
78	25 % PEA	43	0.99	3.37	14.1
79	30 % PEA	74	0.57	2.76	16.6
80	35 % PEA	90	0.32	2.44	12.6
81	40 % PEA	75	0.14	1.37	13.0
82	45 % PEA	62	0.06	1.20	4.1
83	50 % PEA	75	0.03	1.03	4.7
84	20 % PDEA	24	1.46	4.05	6.0
85	40 % PDEA	64	0.12	1.11	13.3
86	20 % PHA	18	1.30	3.60	15.2
87	40 % PHA	81	0.14	1.36	13.6

表VII中的 I. V. 数据说明在共混过程中共混组分的分子量保留了下来。正如透明度所示, 薄膜是透明的, 这是混溶共混物的特性。而且, 对代表性样品测定了共混物的T_g。项号80和84分别有一个78℃和130℃的单个T_g。单个T_g也是混溶材料的特性。如表VIII所示, 对于由共混物制成的材料, 通过适当地选择共混物的组成有可能获得一个很宽范围的物理性能。

实施例5

用标准方法制备含不同添加剂的纤维素酯和脂肪族聚酯的共混物以及由它们制成的薄膜。项号96-101、104和105的薄膜是吹塑薄膜, 其中T表示横向而M表示纵向。结果示于表IX和X。

表 IX

含典型添加剂的纤维素酯/脂肪族聚酯共混物

的 DS/AGU, I. V. 和透明度

项号	聚酯/添加剂	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Bu}	I. V. CE	I. V. PE	I. V. 透明度
88	39.9 % PTG 0.1 % 硬脂酸铁	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
89	39.9 % PTG 0.1 % 硬脂酸锌	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
90	39.9 % PTG 0.1 % 辛酸锰	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
91	39.9 % PTG 1 % CaCO ₃	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
92	39 % PTG 1 % CaCO ₃	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
93	37.5 % PTG 2.5 % CaCO ₃	0.10	2.64	—	1.3	1.1	1
94	39.75 % PTG 0.25 % 沸石	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
95	39 % PTG 1 % 沸石	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
96	40 % PTG ^M 1 % 微晶纤维素	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
97	40 % PTG ^T 1 % 微晶纤维素	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
98	40 % PTG ^M 2 % 微晶纤维素	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
99	40 % PTG ^T 2 % 微晶纤维素	0.10	2.64	—	1.3	1.1	+
100	40 % PTG ^M 1 % 微晶纤维素 1 % 二氧化硅	0.10	2.64	—	1.3	1.1	1

	1 % TiO ₂						
101	40 % PTG ^T	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1
	1 % 微晶纤维素						
	1 % 二氧化硅						
	1 % TiO ₂						
102	20 % PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.7	+
	10 % TEGDA						
103	40 % PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	+
	2.5 % 单乙酸纤维素						
	0.5 % MYVA-						
	PLEX 600						
104	41 % PTG ^M	0.10	2.64	-	1.0	Nm	
	0.5 % PBT 染料,						
	2 % TiO ₂						
	1 % MYVAPLEX 600						
105	41 % PTG ^T	0.10	2.64	-	1.0	Nm	1
	0.5 % PBT 染料,						
	2 % TiO ₂						
	1 % MYVAPLEX 600						

1: 由于添加剂, 薄膜不透明或被着色

表 X

从含典型添加剂的纤维素酯/聚酯共混物

制成薄膜的力学性能和撕裂强度

项号	聚酯/添加剂	断裂 伸长率 (%)	正切 模量 (10 ⁵ psi)	拉伸 强度 (10 ³ psi)	撕裂 强度 (g/mil)
88	39.9 % PTG 0.1 % 硬脂酸铁	83	0.18	2.22	10.8
89	39.9 % PTG 0.1 % 硬脂酸锌	68	0.14	1.70	11.1
90	39.9 % PTG 0.1 % 辛酸锰	74	0.14	1.97	11.5
91	39.9 % PTG 0.10 % CaCO ₃	56	0.12	1.42	12.7
92	39 % PTG 0.1 % CaCO ₃	51	0.11	1.17	13.2
93	37.5 % PTG 2.5 % CaCO ₃	52	0.19	1.38	14.2
94	39.75 % PTG 0.25 % 沸石	64	0.08	1.67	12.8
95	39 % PTG 1 % 沸石	52	0.13	1.27	12.4
96	40 % PTG ^M 1 % 微晶纤维素	67	0.27	2.46	7.0
97	40 % PTG ^T 1 % 微晶纤维素	36	0.30	1.09	6.8
98	40 % PTG ^M 2 % 微晶纤维素	43	0.22	1.56	7.1
99	40 % PTG ^T 2 % 微晶纤维素	59	0.27	1.89	6.8
100	40 % PTG ^M	65	0.37	2.11	7.9

	1 % 微晶纤维素				
	1 % 二氧化硅				
	1 % TiO ₂				
101	40 % PTG ^T	48	0.24	1.76	8.3
	1 % 微晶纤维素				
	1 % 二氧化硅				
	1 % TiO ₂				
102	20 % PTG	79	0.42	1.87	12.7
	10 % TEGDA				
103	40 % PTG	56	0.14	1.06	13.7
	2.5 % 单乙酸纤维素				
	0.5 % MYVA-				
	PLEX 600				
104	41 % PTG ^M	80	0.17	3.40	10.0
	0.5 % PBT 染料,				
	2 % TiO ₂				
	1 % MYVA-				
	PLEX 600				
105	41 % PTG ^T	68	0.30	4.48	7.5
	0.5 % PBT 染料,				
	2 % TiO ₂				
	1 % MYVA-				
	PLEX 600				

如表IX所示, 本发明的共混物能含从助氧化剂(参看项号 88-90)、无机物(参看项号 91-95、104、105)、高度可生物降解的有机添加剂(参看 96-101、103)、聚合物染料和颜料(参看 104 或 105)直至单体增塑剂(参看 102)等许多不同类型的添加剂。项号 88-90、102 是透明的, 项号 91-99、103 是透明的, 但正如预料, 共混物因加进了无机物或有机物而变混浊。项号 99 和 100 因 TiO₂ 而呈白色, 而 104 和 105 因 TiO₂ 和染料而呈蓝色。这些实例说明共混物很易染色。正如从表 X 可见, 这些添加剂对由共混物制成的薄膜的力学性能和撕裂强度影响很小或没有影响(参看表 X 和 VI)。因此, 在共混物中可加入如 CaCO₃ 或微晶纤

纤维素之类促进生物降解的添加剂，同时通过适当选择共混物的组成又使共混物所制材料保持宽阔的物理性能范围。

实施例 6

用标准方法制备 DS/AGU 为 2.74 的乙酸丙酸纤维素、脂肪族聚酯和一种第三聚合物组分的三元共混物。表 XI 给出了由该共混物制成薄膜的力学性能、撕裂强度和透明度。

表 XI

由 CAP (DS/AGU=2.75) /脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯/聚合物三元共混物制成薄膜的力学性能、撕裂强度和透明度						
项号	聚酯/聚合物	断裂 伸长率 (%)	正切 模量 (10^5 psi)	拉伸 强度 (10^3 psi)	撕裂 强度 (g/mil)	透明度
106	40 % PTG 2 % 聚乙烯醇 (100 % 水解, Mw=115,000) 0.5 % Myvaplex 600	29	0.09	0.70	13.6	-
107	40 % PTG 5 % 聚乙烯醇 (100 % 水解, Mw=115,000) 0.5 % Myvaplex 600	31	0.05	0.60	14.4	-
108	40 % PTG 5 % 聚乙烯醇 (98-99 % 水解, Mw=31,000-50,000) 0.5 % Myvaplex 600	68	0.05	1.28	11.3	-
109	40 % PTG 2 % 聚乙烯醇 (87-89 % 水解, Mw=124,000-186,000)	35	0.14	0.67	12.2	-

	0.5 % Myvaplex 600					
110	40 % PTG	37	0.10	0.70	14.4	-
	5 % 聚乙烯醇					
	(87-89 % 水解,					
	Mw=124,000-186,000)					
	0.5 % Myvaplex 600					
111	40 % PTG	67	0.11	1.32	11.9	-
	5 % 聚乙烯醇					
	(87-89 % 水解,					
	Mw=31,000-50,000)					
	0.5 % Myvaplex 600					
112	40 % PTG	93	0.08	1.93	10.1	+
	5 % 聚乙烯醇					
	(80 % 水解,					
	Mw=9,000-10,000)					
113	38 % PTG	49	0.06	0.65	12.7	+/-
	2 % ECDEL, 9810					
114	35 % PTG	74	0.32	2.11	15.0	-
	5 % 尼龙 6					
115	37.5 % PTG	92	0.09	1.09	13.7	+/-
	2.5 % 尼龙					
116	40 % PTG	72	0.17	1.38	15.0	+
	2 % PVA,					
	0.5 % Myvaplex 600					
117	40 % PTG	93	0.11	1.56	18.3	+
	5 % PVA					
	0.5 % Myvaplex 600					
118	40 % PTG	88	0.10	1.55	14.4	+/-
	10 % PVA					
119	28 % PEG	306	0.05	1.28	NT	+/-
	52 % PVA					
120	31 % PEG	509	0.02	1.06	NT	+/-

	59 % PVA					
121	40 % PTG	86	0.12	1.45	17.4	+
	5 % PMMA					
	0.5 % Myvaplex 600					
122	40 % PTG	61	0.17	1.15	12.4	+
	2 % PMMA					
	0.5 % Myvaplex 600					
123	40 % PTG	75	0.10	1.48	11.3	+
	10 % PMMA					
124	40 % PTG	48	0.17	0.93	16.2	+
	5 % PEMA					
	0.5 % Myvaplex 600					
125	40 % PTG	71	0.19	1.23	13.2	+
	2 % PEMA					
	0.5 % Myvaplex 600					
126	40 % PTG	57	0.10	0.94	13.9	+
	10 % PEMA					
127	35 % PTG	70	0.20	1.80	20.3	+
	5 % 羟丙基纤维素					
	(Mw=100,000)					
128	39 % PTG	80	0.15	1.71	21.2	+
	1 % 羟丙基纤维素					
	(Mw=1,000,000)					
129	35 % PTG	80	0.22	1.74	16.9	+
	5 % 羟丙基纤维素					
	(Mw=1,000,000)					
130	40 % PTG	81	0.02	0.60	11.1	+
	2 % 乙烯/醋酸乙烯酯					
	共聚物					
	(40 % 醋酸乙烯酯)					
131	35 % PTG	59	0.29	1.92	11.5	+
	2 % 乙烯/醋酸乙烯酯					

	共聚物 (40%醋酸乙烯酯)					
132	35% PTG 5% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (40%醋酸乙烯酯)	43	0.20	1.40	10.9	+
133	35% PTG 10% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (40%醋酸乙烯酯)	44	0.08	0.98	8.8	+/-
134	35% PTG 2% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (50%醋酸乙烯酯)	35	0.46	1.09	8.0	+
135	35% PTG 5% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (50%醋酸乙烯酯)	35	0.13	1.03	8.7	+
136	35% PTG 10% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (50%醋酸乙烯酯)	28	0.05	0.80	10.4	±
137	35% PTG 2% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (70%醋酸乙烯酯)	68	0.28	1.93	13.3	+
138	35% PTG 5% 乙烯/醋酸乙烯酯 共聚物 (70%醋酸乙烯酯)	67	0.24	1.86	14.5	+
139	35% PTG 10% 乙烯/醋酸乙烯酯	79	0.17	1.67	12.5	±

共聚物 (70%醋酸乙烯酯)						
140	40% PTG	75	0.07	1.40	nm	-
	2% Lexan 聚碳酸酯					
141	40% PTG	70	0.08	1.28	nm	-
	5% Lexan 聚碳酸酯					
142	40% PTG	65	0.04	1.15	nm	-
	10% Lexan 聚碳酸酯					

如表XI所示,纤维素酯和脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯能与其它聚合物共混以形成具有优良物理性能的混溶或部分混溶的三元共混物。项号112、116、117、119-130、132、133、135和136是混溶的三元共混物的实施例,而其余的实施例是部分混溶三元共混物。当然,这些共混物能含有实施例5或实施例7(见下面)中所示的不混溶添加剂。

实施例7

用标准方法制备纤维素酯和脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯以及

疏水添加剂的三元共混物。表XII和XIII给出了共混物的DS/AGU、I.V.和透明度以及由这些共混物所制成薄膜的力学性能、撕裂强度和水蒸汽透过率。

表 XII

含疏水添加剂的纤维素酯/聚酯共混物的 DS/AGU, I. V. 和透明度								
项号	聚酯/疏水添加剂	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Se}	I. V. CE	I. V. PE	I. V. 共混物	透明度
143	39.95% PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	0.05% MYVAPLEX 600							
144	39.9% PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	0.1% MYVAPLEX 600							
145	39.75% PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	
	0.25% MYVAPLEX 600							
146	39.5% PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+

	0.5%MYVAPLEX 600							
147	39.25%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	0.75%MYVAPLEX 600							
148	39%PTG	0.10	2.6	-	1.3	1.1	1.19	+
	1%MYVAPLEX 600							
149	38.5%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.22	+
	1.5%MYVAPLEX 600							
150	38%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.18	+
	2%MYVAPLEX 600							
151	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.23	+
	1%MYVACET 507							
152	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.22	+
	1%MYVACET 707							
153	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.23	+
	1%MYVACET 908							
154	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	1%MYVEROL 18-07							
155	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	1%MYVEROL 18-35							
156	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	nm	+
	1%MYVEROL 18-99							
157	39%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.21	+
	1%石蜡							
158	38%PTG	0.10	2.64	-	1.3	1.1	1.18	+
	2%石蜡							
159	49%PTG	0.10	2.64	-	1.3	0.6	0.89	+
	1%MYVAPLEX 600							

表 X III

从含疏水添加剂的纤维素酯/聚酯共混物制成薄膜的 力学性能、撕裂强度和水蒸汽透过率						
项号	聚酯/疏水添加剂	断裂 伸长率 (%)	正切 模量 (10^5 psi)	拉伸 强度 (10^3 psi)	撕裂 强度 (g/mil)	水蒸汽 透过率 (g mil/100) 英寸 ¹ -24 小时
143	39.95 % PTG 0.05 % MYVAPLEX 600	75	0.13	1.66	9.6	306
144	39.9 % PTG 0.1 % MYVAPLEX 600	92	0.17	2.06	11.6	<500
145	39.75 % PTG 0.25 % MYVAPLEX 600	78	0.16	1.64	9.5	244
146	39.5 % PTG 0.5 % MYVAPLEX 600	93	0.11	2.10	14.9	227
147	39.25 % PTG 0.75 % MYVAPLEX 600	81	0.11	1.67	12.8	171
148	39 % PTG 1 % MYVAPLEX 600	71	0.11	1.47	10.8	103
149	38.5 % PTG 1.5 % MYVAPLEX 600	75	0.12	1.71	14.0	159
150	38 % PTG 2 % MYVAPLEX 600	62	0.11	1.45	9.8	178
151	39 % PTG 1 % MYVACET 507	82	0.11	1.76	12.7	200
152	39 % PTG 1 % MYVACET 707	64	0.09	1.69	9.5	261
153	39 % PTG MYVACET 908	75	0.09	2.39	12.6	258
154	39 % PTG 1 % MYVEROL 18-07	62	0.15	1.27	12.5	146
155	39 % PTG	92	0.07	2.04	12.2	181

	1% MYVEROL 18-35					
156	39% PTG	75	0.08	1.32	13.7	397
	1% MYVEROL 18-99					
157	39% PTG	105	0.10	2.35	15.9	238
	1% 石蜡					
158	38% PTG	65	0.15	1.66	17.1	231
	2% 石蜡					
159	49% PTG (T) [70/30]	48	0.10	1.35	7.6	106
	1% MYVAPLEX 600					

表XII和XIII的实施例说明,在纤维素酯和脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯的共混物中可加入疏水添加剂以控制由这类共混物所制材料的水蒸汽透过率而不会损失力学性能或撕裂强度。例如,由含0.25-1% MYVAPLEX 600的CAP/PTG共混物制成薄膜的WVTR可控制在244-103 g mil/100in²-24h之间(参看项号143-146)。随疏水添加剂的增加,WVTR减小,直到添加剂用量达到约1%时趋于平衡。

实施例 8

在30mm W-P双螺杆挤出机上按一般方法在下述条件下制造一种CAP(DS_{Ac}=0.10, DS_{Pr}=2.64)/聚戊二酸亚丁基酯之比为65/35的共混物。

聚戊二酸亚丁基酯的喂料速度=15.0磅/小时

CAP喂料速度=28.0磅/小时

挤出机总产率=43磅/小时

喂料线温度=190℃

螺杆的RPM=207

力矩=30%

挤出机区段温度: 1区=180℃; 2-7区=230℃。

实施例 9

包括10、20和40重量%聚戊二酸亚丁基酯与CAP(DS_{Ac}=0.10, DS_{Pr}=2.64)的其它共混物也在W-P双螺杆挤出机上按一般方法制备,但聚酯的加入方法如下:混合固态聚戊二酸亚丁基酯与CAP(DS_{Ac}=0.10, DS_{Pr}=2.64)并在除此以外类似的条件下将这两种材料喂入挤出机1区。

实施例 10

将如实施例 8 和 9 中所制的共混物在 Toyo 90 注塑机上在下列条件下进行模塑。不应认为这些条件是理想条件,但这些条件是能用于这类共混物的典型条件。

喷嘴温度=200℃

1 区温度=210℃

2 区温度=210℃

3 区温度=190℃

4 区温度=180℃

熔体温度=215℃

注射和保压压力=750psig

模具温度=14℃

螺杆速度=75rpm

实施例 11

如实施例 10 所制共混物的物理性能示于表 X IV, 同时给出含 12 % 单体增塑剂的 CAP 的物理性能。

表 X IV

CAP ($DS_{Ac}=0.1$, $DS_{Pr}=2.64$) 与聚戊二酸亚丁基酯 共混物的物理性能					
性能	*		35 %	40 %	12 %
(单位)	10 % PTG	20 % PTG	PTG	PTG	DOA
拉伸强度	7.9	5.3	2.8	2.3	4.76
(10^3 psi)					
断裂伸长率	14	41	72	93	27
(%)					
弯曲模量	3.3	2.1	0.78	0.18	2.16
(10^5 psi)					
悬臂梁冲击强度	1.7 (c)	4.6 (C)	15.4	12.9	7.43
23℃	*	*	(PB)	(NB)	
(英尺-磅/英寸)					
热变形温度(℃)	81	54	41	NT	67

该实施例表明，脂肪族聚酯共混组分是非常有效的非挥发、非可提取的聚合物添加剂。相对于含单体增塑剂的 CAP，这些共混物提供许多优良的物理性能。例如，相对于含 12% DOA 的 CAP，含 10% PTC 的共混物具有出色的拉伸强度、弯曲模量和较高的热变形温度。

实施例 12

如实施例 10 所制共混物的物理性能示于表 XV。

表 XV

CAP ($DS_{Ac}=0.1$, $DS_{Pr}=2.64$) 和脂肪族-芳香族聚酯共混物的物理性能 以及含 12% 单体增塑剂的 CAP 的物理性能							
性能 (单位)	8%PEG (T) [70/30]	16%PEG (T) [70/30]	24%PEG (T) [70/30]	8%PTG (T) [60/40]	16%PTG (T) [60/40]	24%PTG (T) [60/40]	12%DOA
拉伸强度 (10^3 psi)	8.32	8.79	7.46	8.67	8.64	7.79	4.76
断裂伸长率 (%)	8	8	14	11	11	17	27
弯曲模量 (10^5 psi)	3.53	3.23	2.52	3.43	3.25	2.72	2.16
弯曲强度 (10^3 psi)	10.43	9.98	7.97	10.82	10.32	8.74	5.67
悬臂梁冲击强度 23°C (英尺-磅/英寸)	1.63	1.70	1.82	3.00	2.69	2.96	7.43
悬臂梁冲击强度 -40°C (英尺-磅/英寸)	0.77	0.76	0.25	2.16	2.11	2.23	2.94
热变形温度 (°C) 66psi	82	68	52	93	74	59	67

该实施例表明，脂肪族-芳香族聚酯共混组分是非常有效的非挥发、非可提取的聚合物添加剂。相对于含单体增塑剂的 CAP，这些共混物提供了许多优良的物理性能。例如，相对于含 12% DOA 的 CAP，所有上述共混物在类似的聚合物含量时都具有优良的拉伸强度、弯曲模量、弯曲强度和较高的热变形温度。该实施例也表明，在混溶的纤维

素酯/脂肪族-芳香族共混物，即 PEG (T) [70/30]，与部分混溶的纤维
素酯/脂肪族-芳香族共混物，即 PEG (T) [60/40]，之间，某些物理性
能不同。一般地说，部分混溶共混物具有优良的悬臂梁冲击强度，特
别在-40℃下。

实施例 13

表 XVI

从脂肪族-芳香族共聚酯制备薄膜的 特性粘度、水蒸汽透过率、力学性能和撕裂强度							
项号	聚酯	断裂	正切	拉伸	撕裂	I. V.	水蒸汽
		伸长率 (%)	模量 (10 ⁵ psi)	强度 (10 ³ psi)	强度 (g/mil)		透过率 (g mil/100) 英寸 ² -24 小时
160	PHG (T) [50/50]	357	0.09	0.73	26	0.72	65
161	PTG (T) [60/40]	908	0.05	1.95	214	1.15	137
162	PTG (T) [40/60]	642	0.23	3.07	115	0.94	52
163	PTS (T) [70/30]	722	0.41	4.48	59	nm	nm
164	PTS (T) [85/15]	732	0.28	3.99	42	1.03	42
165	PTG (T) [55/45]	738	0.08	3.54	142	1.11	nm
166	PTG (T) (D) [50/45/5]	927	0.05	5.22	126	1.23	nm

这些实施例表明，由脂肪族-芳香族共聚酯制成的薄膜具有很高的
伸长率，高的撕裂强度，低的 WVTR 以及低的模量，因此在薄膜应用中
很有用。

实施例 14—AAPE 模塑棒的物理性能

表 XVII
AAPE 的物理性能

性能 (单位)	PTS (T) [85/15]	PTS (T) [70/30]	PTG (T) [50/50]
拉伸强度 (10^3 磅/英寸 ¹)	2.89	1.79	1.51
断裂伸长率 (%)	>482	384	437
弯曲模量 (10^5 磅/英寸 ²)	0.57	0.20	0.13
悬臂梁冲击强度 23℃ (英尺-磅/英寸)	6.0 (NB)	6.5 (NB)	3.2 (NB)
悬臂梁冲击强度 -40℃ (英尺-磅/英寸)	0.44 (CB)	0.86 (CB)	8.23 (NB)

该实施例表明, AAPE 具有非常高的断裂伸长率, 低的弯曲模量和优良的悬臂梁冲击强度。

实施例 15

从本发明的共混物生产熔体吹塑薄膜的许多条件是现成的。如果有添加剂的话, 挤出机温度的设定可以随添加剂的用量而变。对于该实施例, 所有加热区均设在 190℃-200℃之间, 螺杆转速为 25-30rpm。由此测得熔体温度为 183℃。如果 TiO_2 (或任何防粘剂如滑石粉或膨润土) 的用量较高, 则加热温度必须提高 5-10℃, 尤其在口模区, 目的是防止口模堵塞。温度设置也随所用的螺杆类型和挤出机尺寸而变。优选的温度是 175℃-215℃。吹塑条件可以用吹胀比 (BUR), 即鼓泡直径与口模直径之比来表征, 该参数指示环向或横向 (TD) 上的拉伸; 或以拉伸比 (DDR) 来表征, 它指示轴向或机器方向 (MD) 的拉伸。如果 BUR 和 DDR 相等, 则在 MD 和 TD 方向上的拉伸就差不多相等, 从而得到“均衡的”薄膜。

吹塑薄膜从由 98% 60/40 的乙酸丙酸纤维素 ($\text{DS}_{\text{Ac}}=0.10$, $\text{DS}_{\text{Pr}}=2.64$) 与聚戊二酸亚丁基酯共混物以及 2% TiO_2 组成的共混物制成。以母粒形式加入 TiO_2 (以 20% 的含量共混并造粒) 以获得不透明薄膜。该吹塑薄膜用实验室规模的吹塑薄膜生产线生产, 生产线由一台带 15:1 的齿轮减速箱的 Killion 1.25 英寸挤出机组成。螺杆是 Maddock 混合型, 其 L/D 为 24/1, 但也曾用过通用螺杆。混合螺杆的

压缩比为 3.5:1。使用一个 1.21 英寸口模，口模间隙为 5mil。空气环是 Killion 单唇 2 号型。加工前，先将共混物在去湿空气干燥器中于 50℃ 下烘过夜。

对于该实施例，BUR 为 2.20 及 DDR 为 1.13，这使薄膜的平均厚度为 2mil。由此生产的薄膜在 MD 和 TD 方向上的平均撕裂强度分别为 8.9 和 7.5g/mil。此外，在这两个方向上的断裂伸长率为 101 和 79%，正切模量为 30 和 24 ksi，以及断裂应力为 3.9 和 3.6 ksi。通过改变吹塑条件并发展到用一个较厚的口模间隙，试验了 2-3.9 的 BUR 值，0.5-20 的 DDR 值。除伸长率减小以外，增加这些参数值一般使性能提高。例如，BUR 为 2.76 和 DDR 为 3.89 的 0.5mil 薄膜，在 MD 和 TD 方向上的平均撕裂强度分别为 31.3 和 29.7g/mil，断裂伸长率分别为 74 和 37%，模量分别为 57 和 86ksi，以及断裂应力分别为 3.2 和 4.9 ksi。

实施例 16

吹塑薄膜由乙酸丙酸纤维素 ($DS_{Ac}=0.10$, $DS_{Pr}=2.64$) 与聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯制备。该吹塑薄膜用实验室规模的吹塑薄膜生产线生产，它由一台带 15:1 的齿轮减速箱的 Killion 1.25 英寸挤出机组成。螺杆是 Maddock 混合型，L/D 为 24/1，但也曾用过通用螺杆。混合螺杆的压缩比为 3.5:1。用一个 1.21 英寸口模，口模间隙为 25mil。空气环是 Killion 单唇 2 号型。在加工前，先将共混物在去湿空气干燥器中于 50℃ 下烘过夜。结果示于表 XVIII。

表 XVIII

乙酸丙酸纤维素和聚(戊二酸-对苯二甲酸)亚丁基酯 吹塑薄膜的条件与结果							
项号 ^a	描述 ^b	薄膜			撕裂 ^c		正切
		厚度 (mil)	BUR	DDR	强度 (g/mil)	伸长率 (%)	模量 (ksi)
167	35/65	2.41	3.2	3.9	50.8	80	55
	[50/50]	*	*	13.4	156	37	
168	25/75	1.21	3.1	8.1	57.7	121	24
	[50/50]				49.0	257	19

169	35/65	2.11	2.6	4.6	74.8	123	36
	[55/45]				15.5	161	33
170	25/75	1.95	2.6	4.9	101.1	121	35
	[55/45]				59.7	344	23
171	35/65	2.19	2.6	4.4	36.6	124	18
	[60/40]				29.4	178	9

^a 每个样品都含无机填料

^b 第一个比值(例如, 35/65)是共混物中纤维素酯与共聚酯之比。
第二个比值(例如[50/50])是共聚酯中戊二酸酯与对苯二甲酸酯之比。

^c 第一个值是机器方向上的值, 第二个值是横向上的值。

该实施例中的所有项都表明, 由乙酸丙酸纤维素与脂肪族-芳香族共聚酯共混物制成的吹塑薄膜具有很高的撕裂强度和断裂伸长率。而且, 撕裂强度之类的物理性能, 可能在一个方向较高, 也可能两个方向上基本相等, 说明这种薄膜可以被取向。一般地说可以通过选择DDR/BUR获得均衡薄膜。

实施例 17

用一种 80/20 乙酸丙酸纤维素 ($DS_{Ac}=0.10$, $DS_{Pr}=2.64$)/聚戊二酸亚丁基酯共混物, 采用 54 个圆孔和 Y 喷丝头 ($55\mu m$ 等直径), 以 $215^{\circ}C$ 的挤出温度和 250 或 600m/m 的收丝速度进行纺纤。把卷装落卷并一起堆在宝塔筒上制成 270 丝纱线。采用两步拉伸工艺制造拉伸纤维。表 XIX 给出了拉伸与未拉伸纤维的典型数据。显微镜照片表明这种纤维具有优良的截面稳定性。

表 XIX

从乙酸丙酸纤维素/聚戊二酸亚丁基酯 80/20 共混物 熔纺纤维的丝束拉伸强度						
温度 (°C)						
项号	/拉伸比	旦	韧度	伸长率	g/旦	g/旦
172	未拉	905	0.42	38	16	0.14
172B	70/1.82	486	0.98	4	45	0.02
173	未拉	1478	0.54	49	16	0.21
173B	85/1.75	892	0.93	5	41	0.03
174	未拉	877	0.66	26	19	0.14
174B	70/1.33	673	1.02	4	42	0.03
175	未拉	898	0.55	26	17	0.12
175B	70/1.40	655	0.88	3	42	0.01

生物降解研究

虽然聚羧基烷羧酸酯在合适的条件下可生物降解这一点已很清楚,但在本领域内,尚不知纤维素酯可生物降解,因为普遍认为酰基取代基会屏蔽纤维素主链骨架使之免受微生物攻击。我们已发现当取代度为 1.7 的乙酸纤维素薄膜浸泡在 Eastman Chemical 公司 (Kingsport, Tenn., U.S.A) 的废水处理设备中时,该薄膜于 27 天内出现了严重的降解。此外,由从相同废水处理设备内活化淤渣中分离出来的混合微生物群组成的培养物,在有相同乙酸纤维素 (DS=1.7) 薄膜存在下生长了。在这种情况下,5 天后观察到乙酸纤维素薄膜有严重降解。图 1A、1B、2A 和 2B 给出了以下述方法制成的乙酸纤维素薄膜两面的扫描电镜 (SEM) 照片:由 20 重量% 乙酸纤维素 (DS=1.7) 在 50/50 水/乙酸酯混合物的溶液拉伸成膜。图 1A 和 2A 是对比薄膜的 SEM 照片,而图 1B 和 2B 是培养物在其上生长 4 天后薄膜的 SEM 照片。培养物由从活化淤渣中分离出来的混合微生物群组成。在图 1B 和 2B 中,乙酸纤维素的严重降解是显而易见的。比较图 1A 与 2A 中的对比薄膜,可以看到膜的两面是不同的。图 1A 显示了由拉伸叶片的剪切作用所形成薄膜的光滑外表面,而 2A 显示了薄膜上与薄膜浇注在其上的表面接触的粗糙内表面。比较图 1B 和 2B,可以看到薄膜的粗糙或内表面降解更严重。粗糙的表面区域促进与细菌的接触,因而降解速率更快。在

实施本发明时, 优选那些有利于形成粗糙表面的工艺, 如发泡薄膜之类。图 3 和 4 显示细菌尚未洗去的乙酸纤维素薄膜的光滑与粗糙面的 SEM 照片。这些薄膜除显示薄膜表面因乙酸纤维素的降解而形成的凹坑以外, 还显示出正在出现降解的坑内所附着的微生物。

体外的富集体系: 活化液渣的新鲜复合样品从 Eastman Chemical 公司 (Kingsport, Tenn, U.S.A) 废水处理厂 AA 03 充气槽获得, 该厂的设计能力为每天接受 2500 万加仑废水, 每天的 BOD 浓度最高达 200,000 磅。废水的主要成分主要由甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸、丁酸和丙酸组成。淤渣的操作温度在 35℃-40℃ 间变化。此外, 为保证最大的降解速率, 要保持溶解的氧浓度为 2.0-3.0, pH 值为 7.1。活化淤渣用来作为本发明中所用的稳定混合微生物群的起始细菌培养物。获得稳定微生物群的方法是将起始培养液 (5% 体积/体积) 依次转移到含葡萄糖或纤维二糖、乙酸酯和乙酸纤维素 (DS=2.5) 的基础盐培养基上。

纤维素酯薄膜的大量降解始于每升中含下述组分的基础盐培养基: 50ml Pfennig 公司的 Macro-无机溶液、1.0ml Pfennig 公司的痕量元素溶液、0.1% (重量/体积) Difco 酵母菌提取液、2mM Na_2SO_4 、10mM 补充 Pfennig Macro-无机溶液氨气量的 NH_4Cl 、0.05% (重量/体积) 纤维二糖、0.05% (重量/体积) NaOAc 。将溶液的 pH 值调到 7.0 和最终体积调到 945ml, 然后在 121℃、15 磅/英寸² 压力下热压 15 分钟。冷却到室温后, 加入已经用 0.02mm 过滤器滤过的 50ml 无菌的 1M 磷酸盐缓冲液和 5ml 复合维生素溶液。然后加进试验纤维素薄膜并在烧瓶中接种稳定的混合微生物群 (5% 体积/体积)。将烧瓶置于 New Brunswick 培养箱内并在 30℃ 和 250rpm 下保持适当的时间。一开始, 常常观察到薄膜转为混浊并笼罩有一层黄色的亲和物质 (Current Microbiology, 9, 195 (1983)), 这是微生物活性的指示。4-12 天后, 薄膜碎成小片, 这时把培养基倒出并通过一个过滤漏斗进行收集。收集碎片并用水洗。把这些碎片悬浮在 90℃ 中性洗涤液中处理 30-60 分钟, 然后充分水洗。将这些薄膜放在 40℃ 真空烘箱内烘干后称重。在每个实验中, 作对比实验, 在对比实验中, 除了用微生物培养之外, 薄膜经受相同的实验方案。

乙酸纤维素, DS=1.7			
薄膜号	起始重量(mg)	最终重量(mg)	重量损失(%)
1*	190	181	5
2*	233	220	6
3*	206	196	5
4	134	2	99
5	214	35	84
6	206	16	92
7*	195	184	5
8*	187	175	6
9	177	3	98
10	181	5	97
11*	167	164	2
12*	174	173	1
13*	188	185	2
14	192	30	84
15	154	5	97

薄膜 1-6、7-10 和 11-15 代表三组独立实验的结果。薄膜 1-6 和 11-15 经 4 天摇晃, 而薄膜 7-10 经 5 天摇晃。带*号的薄膜代表对比薄膜。

在所有情况下, 观察到培养薄膜的重量损失为 84-99%, 而对比薄膜的只有 0.6-6.4%。

乙酸纤维素, DS=2.5			
薄膜号	起始重量(mg)	最终重量(mg)	重量损失(%)
1*	135	136	0
2*	161	161	0
3*	132	131	0.8
4*	147	148	0
5	146	40	73
6	169	60	65
7	175	81	54
8	157	36	77

每种薄膜摇晃 12 天。带*号的薄膜代表对比薄膜。在所有情况下，观察到培养薄膜的重量损失为 54-77%，而对比薄膜的为 0-0.8%。正如预料，取代度较高的薄膜对微生物的进攻有更强的抵抗力。

废水处理研究：将 15 根如图 5 所示的柱子编号并系在钢缆上悬浮在 Eastman Chemical 公司的 AD 02 槽内，每根柱子含一片乙酸纤维素薄膜。21 天后收集薄膜 1-4，27 天后收集薄膜 5-14。将收集的薄膜悬浮在 90℃ 中性洗涤液中处理 30-60 分钟，然后充分水洗，再将薄膜放在 40℃ 真空烘箱内烘干后称重。

乙酸纤维素，DS=1.7

乙酸纤维素 (DS=1.7) 的生物降解

重量 薄膜号	起始 重量 (mg)	最终 损失 (mg)	重量 厚度 (%)	起始 厚度 (mil)	最终 损失 (mil)	厚度 (%)
1	223	176	21	6.40	5.28	18
2	217	172	21	6.33	5.59	12
3	187	150	20	5.61	5.30	6
4	249	200	20	5.96	5.48	8
5	186	51	73	5.56	4.08	21
6	243	75	69	6.95	4.78	31
7	220	62	72	6.35	—	—
8	243	78	68	6.29	4.55	28
9	201	19	91	5.40	4.30	19
10	146	28	81	5.97	4.08	32
11	201	21	90	5.79	3.83	34
12	160	44	73	5.66	4.65	18
13	197	70	65	6.59	4.93	25
14	199	50	75	5.71	4.92	14

薄膜经 21 天试验后，重量损失为 20-21%，而薄膜经 27 天试验后，重量损失达 65-91%。在 21-27 天之间薄膜重量与厚度大量损失的现象是典型的。一般地说，在出现微生物附着期间可观察到一个诱导期。当附着有细菌并已出现明显降解从而暴露出更多表面积时，降

解速率就提高。薄膜 2-4 基本上完整无损, 因此可以试验其力学性能并与对比薄膜(A-C)的进行比较。

薄膜号	正切模量 (10^5 psi)	拉伸强度 (10^3 psi)
2	1.47	2.62
3	1.25	1.49
4	1.44	2.62
A	2.63	4.85
B	2.91	6.04
C	2.41	5.09

在所有情况下, 观察到正切模量和拉伸强度有明显降低, 这说明了薄膜试样的微生物降解是怎样导致薄膜性能下降的。

堆肥生物降解评估: 堆肥化可定义为固体有机废物的微生物催化降解与转化成泥土。堆肥最重要的特点之一是它们能自加热; 热量是有机物质新陈代谢裂解的天然副产物。取决于堆的大小或其绝热能力, 热量可积聚起来并导致内部温度上升。

堆肥内的有效降解依赖于出现的微生物群的天然增长与繁衍。一开始, 堆肥中的微生物群主要是嗜温菌(最佳繁殖温度为 20°C - 45°C)。该过程始于原有嗜温微生物群的繁衍和有机物质的新陈代谢机理。因而产生大量新陈代谢热量, 使堆内温度上升到约 55°C - 65°C 。较高的温度一方面起选择性压力的作用, 有利于嗜热菌的生长(最佳繁殖温度为 45°C - 60°C), 另一方面又抑制嗜温菌。虽然在自然界中温度分布常是周期性的, 在嗜温菌与嗜热菌之间交变, 但市政堆肥厂为获得最佳的降解速率, 有意把操作温度控制在 55 - 60°C 之间。市政堆肥单元一般也是需氧过程, 它们为有机微生物新陈代谢的需要提供足够的氧, 从而可加速生物降解速率。

为了评估试验薄膜生物降解的潜力, 用小型堆肥单元来模拟市政固体废物堆肥厂中进行的活化处理过程。这类小型单元表现出大规模市政堆肥厂相同的特点。将初始有机废物配成典型的市政固体废物流: 碳与氮之比为 25:1, 水份含量 55%, 中性 pH 值, 易降解有机碳源(例如, 纤维素、蛋白质、简单碳水化合物和脂类), 颗粒尺寸允许空气良好地通过物质。所有试验薄膜在放进堆肥单元前都经仔细的烘

干并称重。实验开始时将薄膜与堆肥混合，并与堆肥一起培养 10-15 天。小型堆肥单元的效率通过监控堆肥的温度分布和干重损失来确定。这类小型单元一般在 8 小时内达到 60-65℃。培养 15 天后，堆肥的干重损失一般达 40%。培养 10-15 天后收集薄膜并仔细清洗、干燥和称重，以确定失重率。下面是这类堆肥化实验的代表性结果。

薄膜组成	重量 损失	薄膜 厚度 (mil)
堆肥化结果：15 天堆肥化试验		
55/45 CAP (DS=2.15) /PEG	36 %	0.63
55/45 CAP (DS=2.15) /PTG	29 %	0.68
60/40 CAP (DS=2.7) /PTG + 1 % 微晶纤维素	16 %	2.77
60/40 CAP (DS=2.7) /PTG	14 %	2.38
堆肥化结果：10 天堆肥化试验		
45/55 CAP (DS=2.09) /PEG	47 %	0.45
55/45 CAP (DS=2.15) /PEG	29 %	0.61
55/45 CAP (DS=2.49) /PTG	26 %	0.56
60/40 CAP (DS=2.7) /PTG+	22 %	0.98
2.5 % CaCO ₃		
60/40 CAP (DS=2.7) /PTG+	20 %	5.31
2 % 单乙酸纤维素		
PTG (T) [60/40]	17 %	2.95
PTG (T) (D) [60/35/5]	16 %	19.2

实施例 18

3 密耳多层吹塑薄膜由聚己二酸丁二酯 (PBA) 共聚酯和购自 Cargill-Dow 公司商品名为 4200D 的聚乳酸 (PLA) 聚合物组合制成，所述 PBA 共聚酯含 43mol % 对苯二甲酸和 100mol % 1,4-丁二醇。共挤出薄膜结构由一个 PLA 的芯层和 PBA 脂肪族-芳香族共聚酯的皮层构成。PBA 共聚酯/PLA/PBA 共聚酯的层比为约 15/70/15。同样，还生产了层比为约 33/33/33、总厚度为 1.5mil 和层比为 5/90/5、总厚度为

3 密耳的良好薄膜。这类共挤出吹塑薄膜是在实验室规模薄膜生产线上生产的,该生产线由 2 台 2 英寸挤出机和一台 2-1/2 英寸挤出机构成。所有挤出机的 L:D 为 24:1,压缩比为 3:1。用一个带双唇空气环的螺旋芯口模。

薄膜样品的界面粘结强度按 ASTM 方法 D 1876 所述的 180° T-剥离试验进行评价。该试验包括一开始的分层,以便把样品安装在 Instron 试验机上接着剥离并评价粘结强度。新制成的和老化 3 年的试样都无脱层,说明 PBA 共聚酯与 PLA 这一脂肪族聚酯之间优良的粘结性。

对 3 密耳薄膜还按 ASTM D882 评价了拉伸模量和强度。如以下附表所示,这种薄膜具有良好的薄膜拉伸性能。

性能	PBA 共聚酯/PLA/PBA 共聚酯的共挤出薄膜	
	5/90/5 新膜	15/70/15 老化后
拉伸强度, MPa	42	11
伸长率, %	350	324
正切模量, MPa	105	99
割线模量, MPa	70	58

实施例 19: 含己二酸的聚酯-以 3000m/min 纺成的纤维

将含 43mol% 对苯二甲酸的聚己二酸丁二酯(PBA)共聚酯制成复丝。该结晶共聚酯粒料(1.15I.V., 115℃熔点)在旋转真空烘箱内于 50℃烘 8 小时。然后将烘干的粒料喂入挤出机并在 170℃的熔体温度下用 30 孔喷丝头(0.35mm 圆孔)和纺丝室内标准空气淬火(自后至前,145 英尺³/min, 21℃空气)纺成纤维。收丝速度为 3000m/min。引头直接对准高速卷绕机,通过导丝辊。该 150/30 复丝未经拉伸。

这种未拉伸纱具有弹性而且有一种比对聚酯预期的更加柔软而明显不同的手感。这种纱的绞丝在 90℃循环空气烘箱内暴露 5 分钟逐渐形成螺旋状卷曲。

实施例 20: 含己二酸的聚酯-以 1500m/min 纺成的纤维

将含 41mol% 和 46mol% 对苯二甲酸的聚己二酸丁二酯(PBA)共聚酯熔纺如下: 将 I.V. 约 1.1-1.25 的结晶粒料在旋转真空烘箱内于 50℃烘 4 小时。然后将烘干的粒料喂入挤出机并在 158℃的熔体温度下,以 29 磅/小时的挤出速率,用 154 孔喷丝头(标称 1.0mm 型孔)和纺丝

室内标准空气淬火(自后至前, 145 英尺³/min, 21℃空气)纺成纤维。使用导丝辊的收丝速度为 1500m/min。纤维截面为星形, 具有高表面积, 构型上与其说是圆形不如说是椭圆形。取决于截面与淬火空气流的取向, 或多或少能引进各向异性。让刚纺出的 9 旦纤维以 1.5:1 的拉伸比一步拉伸通过一个 145℃加热室, 而在通过 90℃烘箱时允许纤维在输送带上收缩并发展螺旋卷曲, 然后切成长 1.5 英寸(38mm)的短切纤维。螺旋卷曲的纤维具有良好的松密度。也生产过一些未卷曲的短切纤维[0.25 英寸(6mm)和 0.5 英寸(12mm)], 但在该操作中要关掉烘箱。

还将一束样品用无蒸汽填塞箱法进行卷曲, 卷曲机的辊压被调到 12 磅/英寸²。卷曲后, 把纤维切成 1.5 英寸长。当将这种纤维以 20 重量%与 PET 短切纤维共混时, 共混物形成一种令人满意的梳理织物。也曾用棉花制造梳理织物。所制具有中等弹性的较细的粘合用纤维(小于 6 旦)也宜于与纤维素共混在梳理-粘结无纺布以及木纤维、颗粒和高压板复合材料中。

此外, 还从 I.V. 为 0.86 的类似组合物生产圆截面纤维, 熔体温度 140℃, 纺丝中径向空气淬火, 并以 1.7:1 的拉伸比一步拉伸通过一个 135℃加热室。

实施例 21: 含己二酸的聚酯-用任选淬火设备纺成的纤维

将含 43mol% 对苯二甲酸的 PBA 共聚酯(1.2 I.V.)的结晶粒料在 40℃旋转真空烘箱内烘过夜。在 179℃的熔体温度下用 332 孔(0.55mm 圆孔)喷丝头以 88 磅/小时的挤出速率和 500-750m/min 收丝速度熔纺干粒料。用低速空气流和置于喷丝头表面以下 10 英寸处的本发明中所述的设备(见图 6 和 7)淬热熔纺纤维。将水泵入并计量通过狭缝, 使纤维与该淬火液体在棒上接触时快速冷却。喷丝头以下 3 英尺处的一根导辊把纤维定位于靠在淬火棒狭缝开口处的液体上。用导辊和一个常用的往复式正传动络丝机把来自纺丝室的复丝收在卷筒上。用该喷丝头未出现单丝间的熔合。

实施例 22: 无纺絮垫的制备

将来自实施例 21 中所制复丝的 6 旦/单丝(d/f)单组分粘合用纤维(略经冷拉, 卷曲的短切纤维)与 6d/f PET 短切纤维均匀共混, 粘合用纤维占 20 重量%。用斜槽喂料织纤机和交叉铺网机形成 3 盎司/码²的

完全共混絮垫。然后通过一个空气循环烘箱(140℃下 2min)在线活化絮垫中的粘合用纤维。得到强而弹性的粘结纤维状结构。

从本发明组合物得到的粘合用纤维具有红外线、射频和超声可活化性。同样,当粘合用纤维是含下列组分的 PBT 共聚酯时可达到有益的结果: 20mol % 对苯二甲酸和 20mol % 2,6-萘二羧酸(1.12 I.V.); 25mol % 1,4-环己烷二羧酸和 15mol % 1,6-己二醇(0.93 I.V.); 含 30mol % 对苯二甲酸与 12mol % 1,6-己二醇(1.28 I.V.)的聚戊二酸丁二酯(PBG)共聚酯;或含 21mol % 对苯二甲酸(0.97 I.V.)的聚戊二酸亚己基酯(PHG)。

实施例 23: 坐垫产品

将来自实施例 21 中所制复丝的 6 旦/单丝单组分粘合用纤维(略经冷拉,短切)与 25d/f 聚(对苯二甲酸 1,4-环亚己基二亚甲酯)聚酯(PCT)短切纤维均匀共混,粘合用纤维占 20 重量%。生产无纺絮垫并在 15" × 15" 模具内铺放足够的量,然后在足够高的压力下获得密度为 2 磅/英尺³的试块。然后在 140℃热粘结 30 分钟并在冷却后从模具中取出。由此获得强而耐久的粘结。试样在模拟落坐试验中表现出压缩后有非常好的回复性和抗永久变形的能力。结合进 PBA 粘合用纤维的试样具有非常好的弹性。对样品在刚制成和 2 年后进行试验。当用 PEN(聚萘二羧酸乙二酯)或 PET 聚酯短切纤维代替 PCT 时也能生产成功粘结的试样。

实施例 24: 鞘/芯双组分纤维

用聚丙烯(230℃熔体流率(MFR)为 18)为芯和类似于实施例 20 中所述的 PBA 共聚酯为鞘,制造 40/60 鞘/芯双组分纤维。该双组分纤维的形成过程如下:在挤出机中熔化聚丙烯(PP)粒料,并在 235℃熔体温度下作为芯喂入。对于鞘,在一个第二挤出机中熔化 PBA 共聚酯干粒料,并在 170℃熔体温度下喂入喷丝段。两股熔体流从一个具有鞘/芯孔构型的喷丝头中共挤出,计量率调到使生产的纤维具有 40%共聚酯鞘/60%PP 芯。在辊上拉伸该丝束以产生 4d/f。为得到短切纤维,随后将纤维进行填塞箱式卷曲并切成 1.5 英寸(38mm)长。在另一种组合中,用 PLA 基聚合物代替芯中的 PP 并在 240℃的熔体温度下喂入喷丝段。

这类双组分粘合用纤维与纤维素、超吸收性聚合物颗粒(SAP)、聚

酯或其它基体纤维、织物或薄膜组合时，宜用来制造无纺织物、层压材料和吸收性制品。对于某些无纺织物结构，这类粘合用纤维还可以100%的形式使用。在这类鞘/芯或并列双组分聚合物组合中，有些也可生物降解或可堆肥化。

实施例 25: 熔喷无纺织物

从一种用 43mol % 对苯二甲酸 (0.86 I. V.) 改性的 PBA 共聚酯已成功地生产了一种 24g/m² (gsm) 熔喷织物。将预烘干的共聚酯在 220℃ 口模温度和 220℃ 空气温度下进行熔喷，在口模与集料器距离为 6-8 英寸时空气流率为约 14 SCFM/英寸口模。所得织物作为粘结层在层压试验中性能良好。

制造单丝尺寸为 4-8 μm 的 30gsm 熔喷织物。这种织物具有良好的色彩与外观、弹性和柔软的手感。也曾将相同组合物的织物熔喷到聚酯和棉的无纺织物上。

用较高 I. V. 的聚合物样品 (0.95、1.01、1.10) 的相同组合物以及成核剂和与增塑剂混合的 0.95 I. V. 样品也得到了同样良好的结果。用 1.10 I. V. 时，采用了 230℃ 这一略高的口模和空气温度。

实施例 26: 可分散染色的聚丙烯纤维

聚酯纤维由含 95 重量 % 聚丙烯 (18MFR) 和 5 % 用 43mol % 对苯二甲酸 (1.15 I. V.) 改性的 PBA 共聚酯的熔体制成。将结晶 PBA 共聚酯粒料在旋转真空烘箱内于 50℃ 烘过夜，然后与 PP 粒料共混。将颗粒共混物喂入挤出机并在 235℃ 熔体温度下，用一个 10 孔喷丝头 (0.8mm 圆孔)、标准空气淬火 (从后至前，145cfm 空气流，21℃ 空气) 和 300m/min 的收丝速度纺成纤维。再以独立的一步拉伸将该 19d/f 刚纺成的纤维拉伸到 17 和 15d/f。在另一个纺丝实验中，用 95/5 共混物在相同的熔体温度下，用一个 10 孔喷丝头 (0.35mm 圆孔)、同上的空气淬火和 500m/min 的收丝速度生产较低的 d/f。然后将部分 5.2d/f 纤维拉伸到 3.1d/f。当 PBA 共聚酯粒料未经预烘干时，也观察到良好的结果。

标准 PP 纤维是不可分散染色的。但是加进了本发明聚酯的 PP 纤维可以在 210°F 用分散蓝 27 水染到中等色调。更深的色调可同样由组分类似的 90/10 共混物制成的纤维得到。

实施例 27: 关于织物螺旋卷曲、膨松化和粘结

将来自实施例 21 中所制复丝的 6d/f 单组分粘合用纤维 (略冷拉，

未卷曲短切纤维)与棉花在一个 Spinlab®纤维直头机中进行共混,以形成一种 80/20 棉花/PBA 共聚酯纤维共混物。然后将该共混的原料铺在一个不粘表面上并放在 95℃对流烘箱内处理 5 分钟,在此发生收缩与膨松化。然后将该样品放在 135℃烘箱内处理 2 分钟,以便更充分地活化粘结。此两步处理形成一种无纺织物,它具有良好的松密度并对弯曲与中等形变有良好的回复性。

还用针刺法将同种共混物制成梳理织物并在通空气的烘箱内于 140℃处理 2 分钟活化粘合用纤维。膨松化程度极低但机器方向与横向拉伸性能大幅度提高。

实施例 28: 气流成网无纺织物的制备

气流成网无纺织物样品由一种 20 重量%未卷曲短切纤维与 80 重量%短纤浆粕(50%硬木/50%软木)的共混物用实验室设备制成,短切纤维由含 43mol%对苯二甲酸的 PBA 共聚酯制成。取一些这种完全共混的织物仔细地放在输送带上并通过一个红外炉使之活化,然后立即通过一个略豁开的钳口。将另一组这种织物在热压机上粘结,让上加热板和下加热板以一个很低的压力和一个微小的间隙接触样品。在压机上的粘结周期是 120℃板温下 1 分钟。虽然有一些起毛,但粘结的气流成网织物具有良好的结构整体性和可处理性,而且比一般短纤浆粕制品有更好的湿强度和湿体积保留率。

还曾在筛网上气流成网一种 100%短纤浆粕的无纺织物。将含 43mol%对苯二甲酸的 PBA 共聚酯的粘结颗粒尽量均匀地引到短纤浆粕上以活化 18 重量%的粘结剂。仔细地让样品通过一个红外炉和一个未豁开的低压钳口以活化颗粒与粘结点。这种粘结的短纤浆粕样品的干、湿强度有明显的提高。

实施例 29: PLA 与 PBA 共聚酯和其它粘合用纤维的无纺共混物

用 75% 6d/f × 1.5 英寸 PLA 纤维与 25% 4d/f × 1.5 英寸 PBA 共聚酯粘合用纤维的共混物制成 4.5 盎司/码²的无纺织物絮垫。两种纤维均是单组分圆截面卷曲纤维;1.15IV 的 PBA 含 43mol%对苯二甲酸,以 1500m/min 的速度纺成。为比较起见,改用 3d/f × 1.5 英寸由 0.47I.V. PETG 共聚酯制成的粘合用纤维或 3d/f × 1.5 英寸 50/50 PET 芯/0.47 I.V. PETG 共聚酯鞘的双组分纤维制造了类似的絮垫。然后用上、下加热板和小压力的压缩粘结法粘结该絮垫。对于 PBA 共聚酯共

混物，在 250°F、275°F 和 300°F 发生粘结，对于其它粘合用纤维，在 275 和 300° F 发生粘结。在每块粘结好的织物的机器方向上切取 2 英寸×10 英寸试条。用 5 英寸标距长度和 12 英寸/min 的拉伸速率在 Instron 上进行的试验给出了基本相等或更高的拉伸强度和非常优良(更高)的伸长率性能。实际结果示于附表。

(1) PBA 共聚酯无纺布和 与 PLA 纤维共混的单-和-双-组分粘合用纤维 的拉伸性能							
描述	75 % PLA 25 % PBA 共聚酯			75 % PLA 25 % PETG 共聚酯		75 % PLA 25 % PET/PETG 共聚酯双组分	
粘结温度, °F	250	275	300	275	300	275	300
断裂载荷, g	5, 115	10, 228	17, 619	3, 370	9, 451	11, 269	14, 905
伸长率, %	60	41	51	9	6	22	19

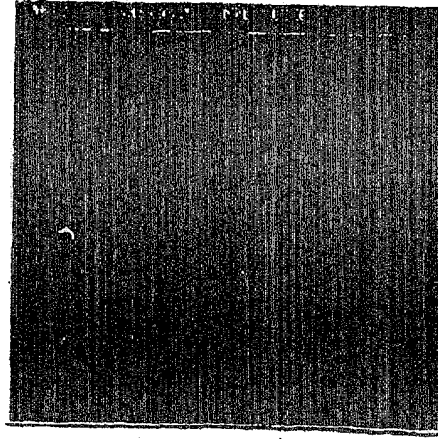


图 1A



图 1B

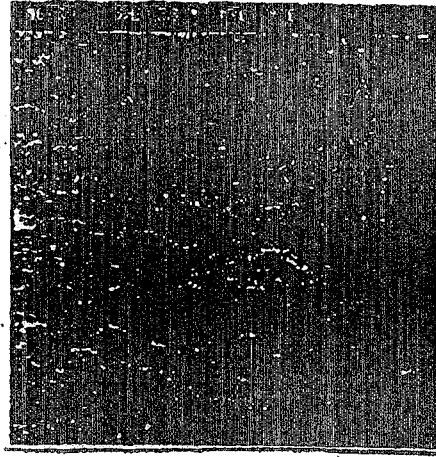


图 2A

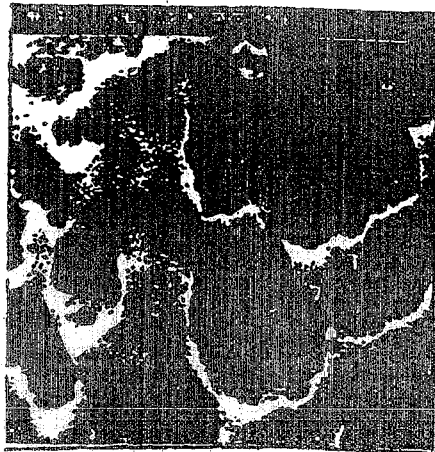


图 2B

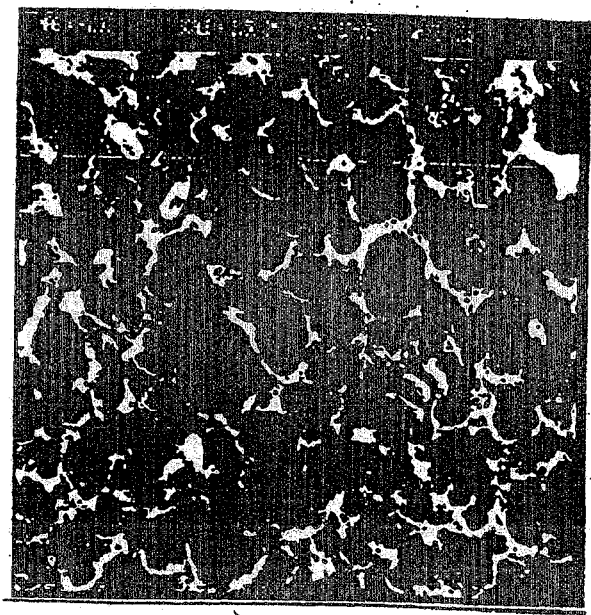
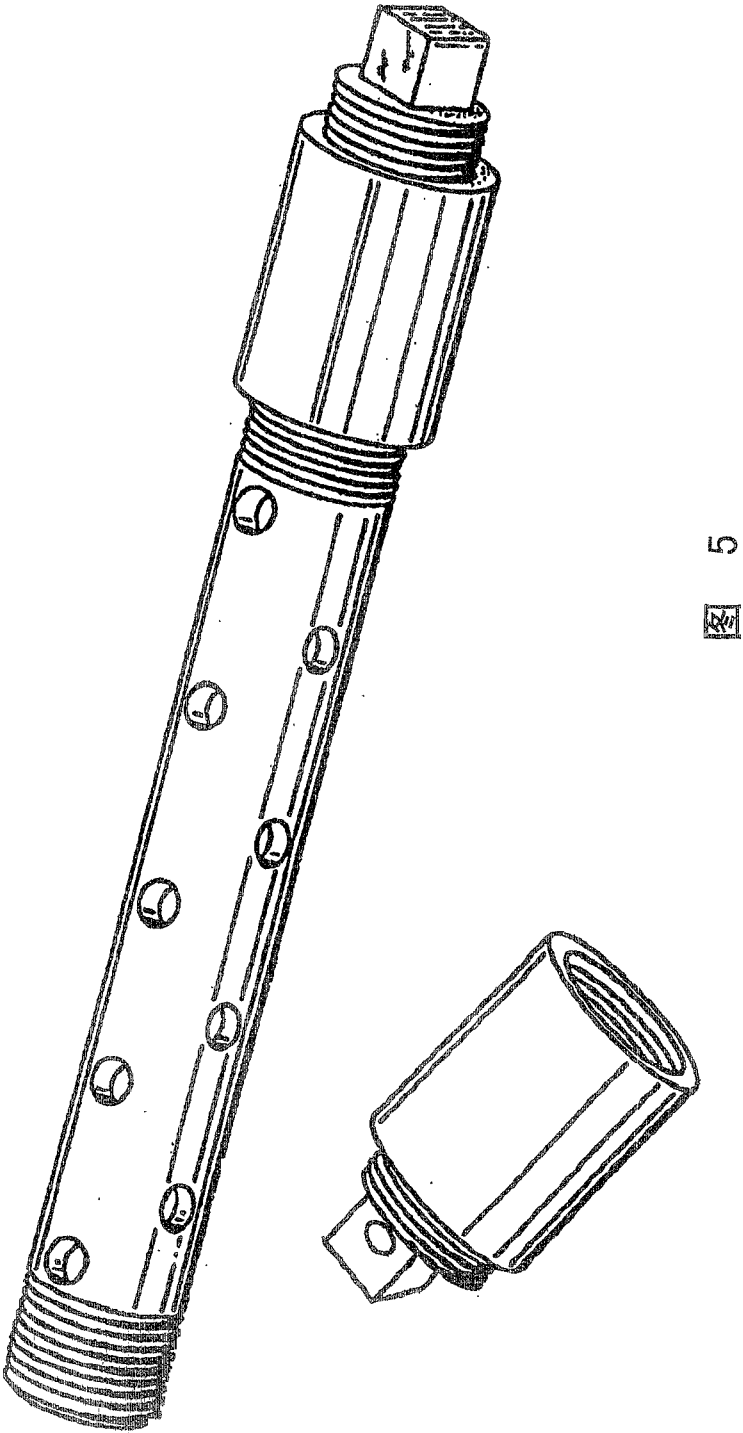


图 3



图 4



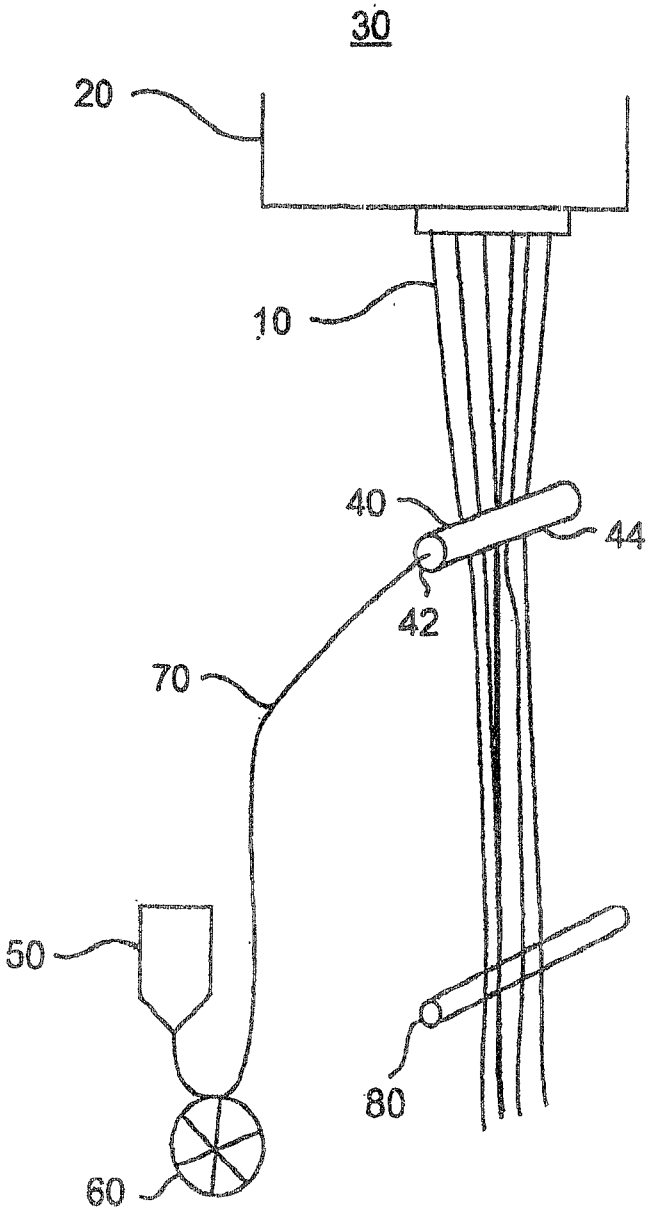


图 6A

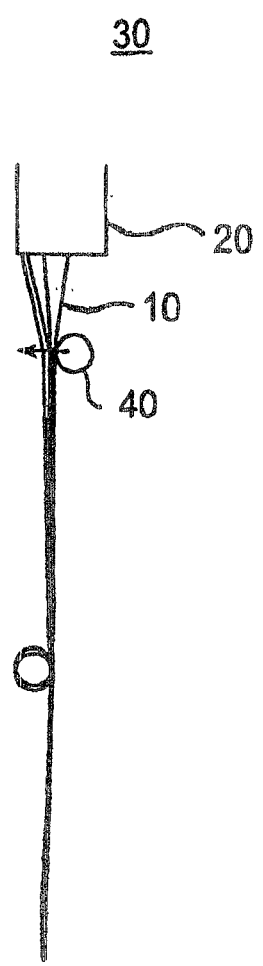


图 6B

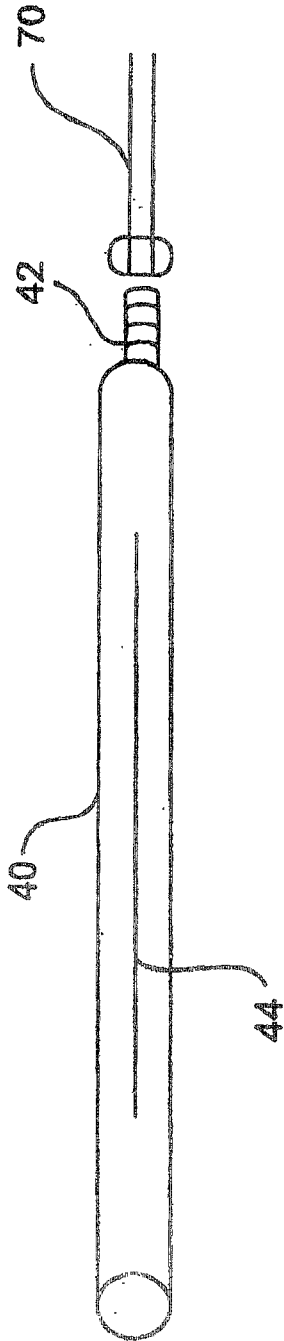


图 7