

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/68 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480028613.0

[43] 公开日 2006 年 11 月 8 日

[11] 公开号 CN 1860152A

[22] 申请日 2004.7.28

[21] 申请号 200480028613.0

[30] 优先权

[32] 2003.7.31 [33] US [31] 10/631,880

[86] 国际申请 PCT/US2004/024463 2004.7.28

[87] 国际公布 WO2005/012390 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.31

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·A·海斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 王景朝

权利要求书 8 页 说明书 74 页

[54] 发明名称

磺化脂肪族-芳香族共聚酯以及由其制造的成型制品

[57] 摘要

提供磺化脂肪族-芳香族共聚酯和由其制造的制品,以及制备该磺化脂肪族-芳香族共聚酯和制品的方法。可以由该磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的制品包括薄膜、涂层和层压材料。该组合物和制品的一些是生物可堆肥的。该薄膜可以进一步用于形成例如片材的成型制品、例如三明治包裹的食品包装、热成型容器以及用于例如薄膜和其它基材的涂层。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯衍生自由芳香族二羧酸组分、脂肪族二羧酸组分、第一二元醇组分、第二二元醇组分以及任选的多官能支化剂形成的脂肪族-芳香族共聚酯制备的共聚酯,其中所述第一二元醇组分由 1,4-丁二醇组成。

1. 一种磺化脂肪族-芳香族共聚酯，包括酸组分、二元醇组分和 0 到约 5.0 mol% 基于 100 mol% 酸组分的选自多官能酸、二元醇或其混合物的多官能支化剂，其中

酸组分包括：

a. 约 94.9 到约 40.0 mol% 的芳香族二羧酸组分，基于 100 mol% 总的酸组分计，和

b. 约 5.0 到约 50.0 mol% 的脂肪族二羧酸组分，基于 100 mol% 总的酸组分计，和

c. 约 0.1 到约 5.0 mol% 的磺化组分，基于 100 mol% 总的酸组分计，并且其中

该二元醇组分包括：

a. 约 100 到约 90.0 mol% 的作为第一二元醇组分的 1,4-丁二醇，基于 100 mol% 总的二元醇组分计，和

b. 0 到约 5.0 mol% 的一种或多种第二二元醇组分，基于 100 mol% 总的二元醇组分计。

2. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，具有在室温下用 50:50 三氟乙酸:二氯甲烷溶剂体系溶液以 0.5% 的共聚酯溶液进行测量的至少 0.15 的比浓对数粘度。

3. 权利要求 2 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述比浓对数粘度为至少 0.35 dL/g。

4. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述第二二元醇组分选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,16-十六烷二醇、二醇二聚物、4,8-双(羟甲基)-三环[5.2.1.0/2.6]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、异山梨糖醇、二(乙二醇)、三(乙二醇)、分子量为约 500 到约 4000 的聚(亚烷基醚)二醇，以及由其衍生的混合物。

5. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述磺化组分选自 5-磺基间苯二甲酸的金属盐和 5-磺基间苯二甲酸甲酯的金属盐。

6. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述芳香族二羧酸组分选自：对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-

羟乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟丙基)酯、对苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸双(2-羟乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟丙基)酯、间苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯；2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、3,4'-二苯醚二甲酸、3,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯硫二甲酸、3,4'-二苯硫二甲酸二甲酯、4,4'-二苯硫二甲酸、4,4'-二苯硫二甲酸二甲酯、3,4'-二苯基砷二甲酸、3,4'-二苯基砷二甲酸二甲酯、4,4'-二苯基砷二甲酸、4,4'-二苯基砷二甲酸二甲酯、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)二甲酯以及由其衍生的混合物。

7. 权利要求1的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中酸组分包括约80到约50 mol%的所述芳香族二羧酸组分。

8. 权利要求1的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述脂肪族二羧酸组分选自：乙二酸、乙二酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、丁二酸、丁二酸二甲酯、甲基丁二酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟乙基)酯、戊二酸双(3-羟丙基)酯、戊二酸双(4-羟基丁基)酯、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、己二酸双(2-羟乙基)酯、己二酸双(3-羟丙基)酯、己二酸双(4-羟基丁基)酯、3-甲基己二酸、2,2,5,5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、1,11-十一烷二甲酸、1,10-癸烷二甲酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二甲酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸，以及由其衍生的混合物。

9. 权利要求1的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中所述脂肪族二羧酸组分选自丁二酸、丁二酸二甲酯、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟乙基)酯、戊二酸双(3-羟丙基)酯、戊二酸双(4-羟基丁基)酯、己二酸、己二酸二甲酯、己二酸双(2-羟乙基)酯、己二酸双(3-羟丙基)酯、己二酸双(4-羟基丁基)酯以及由其衍生的混合物。

10. 权利要求1的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中酸组分包括约20到约50 mol%的所述脂肪族二羧酸组分。

11. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 其中所述支化剂选自: 1, 2, 4-苯三甲酸; 1, 2, 4-苯三甲酸三甲酯; 1, 2, 4-苯三甲酸三(2-羟乙基)酯; 1, 2, 4-苯三甲酸三(3-羟丙基)酯; 1, 2, 4-苯三甲酸三(4-羟基丁基)酯; 1, 2, 4-苯三甲酸酐; 1, 3, 5-苯三甲酸; 1, 2, 4, 5-苯四甲酸; 1, 2, 4, 5-苯四甲酸二酐; 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐; 1, 4, 5, 8-萘四甲酸二酐; 柠檬酸; 四氢呋喃-2, 3, 4, 5-四甲酸; 1, 3, 5-环己烷三甲酸; 季戊四醇; 丙三醇; 2-(羟甲基)-1, 3-丙二醇; 2, 2-双(羟甲基)丙酸; 以及由其衍生的混合物。

12. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 具有至少约 0.15 dL/g 的比浓对数粘度。

13. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 具有至少约 0.35 dL/g 的比浓对数粘度。

14. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 具有至少约 0.65 dL/g 的比浓对数粘度。

15. 权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 进一步包括填料。

16. 权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 其中所述填料包括具有第一平均粒度的第一组颗粒, 和具有第二平均粒度的第二组颗粒, 并且其中第二平均粒度是所述第一平均粒度的至少约 2 倍。

17. 权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 其中所述填料基本上由具有低于约 40 微米平均直径的颗粒组成。

18. 权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 其中所述填料基本上由具有低于约 20 微米平均直径的颗粒组成。

19. 一种共混物, 包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯和至少一种其它聚合物。

20. 权利要求 19 的共混物, 其中所述其它聚合物是可生物降解的。

21. 权利要求 20 的共混物, 其中所述可生物降解聚合物选自聚(羟基链烷酸酯)、聚碳酸酯、聚(己内酯)、脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚酯、脂肪族-芳香族共聚醚酯、脂肪族-芳香族共聚酰胺酯、磺化脂肪族-芳香族共聚酯、磺化脂肪族-芳香族共聚醚酯、磺化脂肪族-芳香族共聚酰胺酯, 以及由其衍生的混合物。

22. 权利要求 19 的共混物, 其中所述其它聚合物是不可生物降

解的。

23. 权利要求 19 的共混物，其中所述其它聚合物为天然聚合物。

24. 权利要求 23 的共混物，其中所述天然聚合物为淀粉。

25. 一种由权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。

26. 权利要求 25 的成型制品，选自薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件和发泡件。

27. 一种包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜。

28. 权利要求 27 的薄膜，具有约 0.025 mm 到约 0.15 mm 的厚度。

29. 一种根据权利要求 27 的取向的薄膜。

30. 权利要求 29 的薄膜，其中所述薄膜是双轴取向的。

31. 权利要求 29 的薄膜，其中所述薄膜是单轴取向的。

32. 一种多层薄膜，包括包含权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层。

33. 一种制品，包括基材和所述基材上的涂层，所述涂层包括权利要求 1 的脂肪族-芳香族共聚醚酯。

34. 权利要求 33 的制品，其中所述涂层具有约 0.2 到约 15 密耳的厚度。

35. 权利要求 33 的制品，其中所述涂层具有约 0.5 到约 2 密耳的厚度。

36. 权利要求 33 的制品，其中所述基材选自织物、无纺布、箔片、纸、纸板和金属。

37. 一种制品，包括在其上层压有权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的基材。

38. 权利要求 37 的制品，其中所述基材选自纸、纸板、卡片、纤维板、纤维素、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫、玻璃、金属、聚合物泡沫、有机泡沫、无机泡沫、有机-无机泡沫和聚合物薄膜。

39. 一种包括权利要求 37 的制品的包装。

40. 一种包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹。

41. 一种包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的片材。

42. 权利要求 41 的片材，具有至少约 0.50 mm 的厚度。

43. 一种包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的纤维。

44. 权利要求 43 的纤维，具有约 0.1 到约 100 旦尼尔。
45. 权利要求 43 的纤维，具有约 0.5 到 20 旦尼尔。
46. 一种纤维，包括权利要求 1 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯和至少一种其它聚合物。
47. 权利要求 43 的纤维，其中所述纤维包括所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯和一种或多种天然纤维的共混物。
48. 权利要求 43 的纤维，其中所述纤维为非均质纤维。
49. 一种包括权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的发泡制品。
50. 一种由权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。
51. 权利要求 50 的成型制品，选自薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件和发泡件。
52. 一种包括权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜。
53. 权利要求 52 的薄膜，具有约 0.025 mm 到约 0.15 mm 的厚度。
54. 一种根据权利要求 52 的取向的薄膜。
55. 一种多层薄膜，包括包含权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层。
56. 一种制品，包括基材和所述基材上的涂层，所述涂层包括权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。
57. 一种制品，包括在其上层压有权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的基材。
58. 一种包括权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹。
59. 一种包括权利要求 15 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的片材。
60. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的发泡制品。
61. 一种由权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。
62. 权利要求 61 的成型制品，选自薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件和发泡件。
63. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜。
64. 权利要求 63 的薄膜，具有约 0.025 mm 到约 0.15 mm 的厚度。

65. 一种根据权利要求 63 的取向的薄膜。
66. 一种多层薄膜, 包括包含权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层。
67. 一种制品, 包括基材和在所述基材上的涂层, 所述涂层包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。
68. 一种制品, 包括在其上层压有权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的基材。
69. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹。
70. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的片材。
71. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的发泡制品。
72. 一种由权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。
73. 权利要求 72 的成型制品, 选自薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件和发泡件。
74. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜。
75. 权利要求 74 的薄膜, 具有约 0.025 mm 到约 0.15 mm 的厚度。
76. 一种根据权利要求 75 的取向的薄膜。
77. 一种多层薄膜, 包括包含权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层。
78. 一种制品, 包括基材和所述基材上的涂层, 所述涂层包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。
79. 一种制品, 包括在其上层压有权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的基材。
80. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹。
81. 一种包括权利要求 19 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的片材。
82. 一种包括权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的发泡制品。
83. 一种由权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。
84. 权利要求 83 的成型制品, 选自薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件和发泡件。

85. 一种包括权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜。

86. 权利要求 85 的薄膜, 具有约 0.025 mm 到约 0.15 mm 的厚度。

87. 一种根据权利要求 85 的取向的薄膜。

88. 一种多层薄膜, 包括包含权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层。

89. 一种制品, 包括基材和所述基材上的涂层, 所述涂层包括权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。

90. 一种制品, 包括在其上层压有权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的基材。

91. 一种包括权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹。

92. 一种包括权利要求 23 的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的片材。

93. 一种制造包装的方法, 包括提供基材; 将所述基材成形成所需包装形状; 提供磺化脂肪族-芳香族共聚酯, 其基本上由酸组分、二元醇组分和 0 到约 5.0 mol% 的基于 100 mol% 酸组分的选自多官能酸、二元醇或其混合物的多官能支化剂组成, 其中

酸组分包括:

a. 约 94.9 到约 40.0 mol% 的芳香族二羧酸组分, 基于 100 mol% 总的酸组分计, 和

b. 约 5.0 到约 50.0 mol% 的脂肪族二羧酸组分, 基于 100 mol% 总的酸组分计, 和

c. 约 0.1 到约 5.0 mol% 的磺化组分, 基于 100 mol% 总的酸组分计, 和其中

二元醇组分包括:

a. 约 100 到约 90.0 mol% 的作为第一二元醇组分的 1,4-丁二醇, 基于 100 mol% 总的二元醇组分计, 和

b. 0 到约 5.0 mol% 的一种或多种第二二元醇组分, 基于 100 mol% 总的二元醇组分计; 以及

用所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯层压或涂布所述基材形成所述包装。

94. 权利要求 93 的方法, 其中所述基材包括选自纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫的材料。

95. 权利要求 93 的方法, 其中所述包装形式选自包装纸、拉伸

包装薄膜、袋、杯、盘、纸盒、箱、瓶、罐、包装薄膜、泡罩包装包装纸、贴皮包装以及绞接容器。

96. 一种制备磺化脂肪族-芳香族共聚酯的方法，包括：提供包括芳香族二羧酸组分、脂肪族二羧酸组分、磺化组分、基本上由1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、任选的第二二元醇组分和任选的多官能支化剂的反应混合物；以及使所述芳香族二羧酸组分、所述脂肪族二羧酸组分、所述磺化组分、所述第一二元醇组分、所述第二二元醇组分和所述多官能支化剂聚合形成包括酸组分和二元醇组分的磺化脂肪族-芳香族共聚酯，其中

酸组分包括：

a. 约94.9到约40.0 mol%的芳香族二羧酸组分，基于100 mol%总的酸组分计，和

b. 约5.0到约50.0 mol%的脂肪族二羧酸组分，基于100 mol%总的酸组分计，和

c. 约0.1到约5.0 mol%的磺化组分，基于100 mol%总的酸组分计，和其中

二元醇组分包括：

a. 约100到约90.0 mol%的作为第一二元醇组分的1,4-丁二醇，基于100 mol%总的二元醇组分计。

97. 权利要求96的方法，包括以一定量提供所述第二二元醇组分，使得所述聚酯的二元醇组分包括至多5.0 mol%的所述第二二元醇组分，基于所述第一二元醇组分和所述第二二元醇组分的总和计。

98. 权利要求96的方法，包括以一定量提供所述多官能支化剂，使得所述聚酯包括至多5.0 mol%的所述多官能支化剂，基于所述第一二元醇组分、所述第二二元醇组分和所述多官能支化剂的总和计。

磺化脂肪族-芳香族共聚酯以及由其制造的成型制品

技术领域

本发明涉及某些磺化脂肪族-芳香族共聚酯，以及涉及由该共聚酯制造的成型制品。

发明背景

没有充分处理的城市固体废物投入填埋场，以及包括塑料的不可降解材料越来越多地进入到城市固体废物流中，使得可用的填埋场数量急剧减少，并且增加了城市固体废物处理的成本。虽然在许多情况下理想的是对废物料流的可重用成分加以回收，但是回收成本和回收材料所需的基础设施往往价格过高。另外，有一些产品并不容易纳入回收框架内。不可再循环固体废物的堆肥处理是一种公认的和正在发展的方法，它能减少填埋场固体废物体积和/或由废物制造有用产品以改善田野和园林肥力。推行这种堆肥处理的局限性之一是由非降解塑料，例如薄膜或纤维碎片，引起的可见污染。

理想的是提供用于一次性产品的以及在通常废物堆肥法条件下降解为较低污染形式的组分。这些条件可以包括温度高达约 70℃，平均在 55-60℃，潮湿条件达到 100%相对湿度，以及暴露时间从几个星期到几个月。进一步理想的是提供在堆肥处理中不仅需氧/厌氧降解，而且在土壤或填埋场中将持续降解的一次性组分。在水存在下，最好是该组分进一步破坏为可以由微生物最终生物降解为沼气、生物质以及液态沥滤液的低分子量碎片，正如天然有机材料如木材所发生的。

理想的可生物降解材料的制品包括薄膜和片材。可生物降解薄膜是公知的，以及例如由 Wielicki 记载于 US 3,602,225 中，该专利公开使用包括增塑再生纤维素薄膜的阻隔膜。Comerford 等在 US 3,952,347 中公开可生物降解薄膜，包括不可生物降解基质，例如聚(乙烯醇)，以及约 40 到 60 wt%的可生物降解材料，例如淀粉。

已知将聚酯用于可生物降解制品。可生物降解聚酯可以被归为三大类：脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族聚酯和磺化脂肪族-芳香族聚酯。

磺化脂肪族-芳香族聚酯是衍生自脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸

的混合物的聚酯，并且另外在其中引入磺化单体，例如 5-磺基间苯二甲酸的盐。Heilberger 在 US 3,563,942 中公开溶剂可溶线性磺化脂肪族-芳香族共聚酯的水分散体，并且在其中引入 0.1 到 10 mol% 磺化芳香族单体。Popp 等在 US 3,634,541 中公开成纤磺化脂肪族-芳香族共聚酯，包括 0.1 到 10 mol% 对亚二甲苯磺化盐单体。Kibler 等在 US 3,779,993 中公开线性水可分散磺化脂肪族-芳香族共聚酯，包括 2 到 12.5 mol% 磺化单体。

Gallagher 等在 US 5,171,308 中公开可堆肥处理的磺化脂肪族-芳香族共聚酯以及由其制造的薄膜。但是，公开的组合物具有不合要求的低生物降解速率。Warzelhan 等在 US 6,018,004、US 6,114,042 和 US 6,201,034 中公开某些磺化脂肪族-芳香族共聚酯组合物以及其用于基材涂层、薄膜和泡沫的用途。在示例组合物中引入的相对高水平脂肪族二羧酸导致 92℃ 的结晶熔点。因此对于聚酯的一些终端用途来说，特别是薄膜，一些已知的磺化脂肪族-芳香族共聚酯材料没有理想的包括相对高结晶熔点与相对高水平结晶度和结晶速率的性能平衡。如 WO 02/16468 A1 中公开的，已经使用共混物以便提供优化的薄膜物理性能。本领域技术人员应理解，使用聚合物共混物必然使用于制造薄膜、涂层和层压材料的工艺复杂化。

比已知磺化脂肪族-芳香族共聚酯具有的结晶度和结晶速率水平更高的结晶度和结晶速率水平将使得制造工艺简化，例如减少形成聚合物薄膜过程中薄膜粘附以及使得在制造模塑成型制品中模具循环时间更快。同样需要这种可生物降解的组合物。

发明内容

本发明提供在其中主要引入 1,4-丁二醇作为二元醇组分的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。本发明的磺化脂肪族-芳香族共聚酯与一些已知磺化脂肪族-芳香族共聚酯相比，具有更低的脂肪族二羧酸组分含量，提供与一些已知磺化脂肪族-芳香族共聚酯相比增高的结晶度。在优选实施方案中，在此公开的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的相对更高的结晶熔点和结晶度水平使得由其形成的制品的热变形温度增加。

本发明的一个方面为一种磺化脂肪族-芳香族共聚酯，包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组

分、0.1到5.0 mol%磺化组分、100.0-90.0 mol%基本由1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0到5.0 mol%第二二元醇组分以及0到5.0 mol%多官能支化剂。在一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。

本发明的另一方面提供制备磺化脂肪族-芳香族共聚酯的方法。在优选实施方案中，该方法包括：提供芳香族二羧酸组分、脂肪族二羧酸组分、磺化组分和基本上由1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分的反应混合物；以及使该反应混合物聚合形成包括94.9到40.0 mol%芳香族二羧酸组分、5.0到50.0 mol%脂肪族二羧酸组分、0.1到5.0 mol%磺化组分和100.0到90.0 mol%1,4-丁二醇的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。在一些优选实施方案中，该方法还包括提供第二二元醇组分，使得该共聚酯包含至多5.0 mol%第二二元醇组分。在一些优选实施方案中，该方法包括提供多官能支化剂，使得该共聚酯包含至多5 mol%支化剂。

本发明的另一方面为一种由磺化脂肪族-芳香族共聚酯形成的成型制品。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括94.9到40.0 mol%芳香族二羧酸组分、5.0到50.0 mol%脂肪族二羧酸组分、0.1到5.0 mol%磺化组分、100.0-90.0 mol%基本上由1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0到5.0 mol%第二二元醇组分以及0到5.0 mol%多官能支化剂。成型制品包括薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件如刀具、发泡件、基材上的聚合物熔融挤出涂层以及基材上的聚合物溶液涂层。在一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。

本发明的另一方面提供由磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造成型制品的方法。

本发明的另一方面为一种由磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的薄膜，所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括94.9到40.0 mol%芳香族二羧酸组分、5.0到50.0 mol%脂肪族二羧酸组分、0.1到5.0 mol%磺化组分和100.0到90.0 mol%基本上由1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0到5.0 mol%第二二元醇组分和0到5.0 mol%多官能支化剂。在一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜含有填料。

在一些优选实施方案中，该薄膜是取向的。在一些实施方案中，该薄膜含有填料。在一些实施方案中，该薄膜层压在基材上。在其它实施方案中，该薄膜涂布在基材上。

本发明的另一方面为一种包括包含层压在基材上的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜的层压结构。该薄膜包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分、0.1 到 5.0 mol% 磺化组分、100.0-90.0 mol% 基本上由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分和 0 到 5.0 mol% 多官能支化剂。在一些实施方案中，该层压的磺化脂肪族-芳香族共聚酯用于包装。在层压结构的一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。

本发明的另一方面为一种包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包装。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分、0.1 到 5.0 mol% 磺化组分、100.0-90.0 mol% 基本上由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分以及 0 到 5.0 mol% 多官能支化剂。在包装的一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。

本发明的另一实施方案包括一种包含取向薄膜的包装，所述取向薄膜包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯，所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分、0.1 到 5.0 mol% 磺化组分、100.0-90.0 mol% 基本由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分以及 0 到 5.0 mol% 多官能支化剂。在包括取向薄膜的包装的一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。

本发明的另一方面为一种包括层压在基材上的薄膜的食品包装。该薄膜含有磺化脂肪族-芳香族共聚酯，所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分、0.1 到 5.0 mol% 磺化组分、100.0-90.0 mol% 基本由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分以及 0 到 5.0 mol% 多官能支化剂。在包括薄膜的食品包装的一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。示例性基材包括纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫。

本发明的另一方面为一种涂布在基材上的薄膜。该薄膜含有磺化脂肪族-芳香族共聚酯，所述磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分、5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分、0.1 到 5.0 mol% 磺化组分、100.0-90.0 mol% 基本由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分、0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分以及 0 到 5.0 mol% 多官能支化剂。在涂布在基材上的薄膜的一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯含有填料。示例性基材包括纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫。

详细说明

本发明包括某些磺化脂肪族-芳香族共聚酯的组合物以及优选薄膜、涂层和层压材料形式的成型制品。制备该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的方法也在本发明范围内。本发明进一步提供包括该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包装，包括一次性食品包装，例如包裹、杯子、碗和盘子。该包装可以包括单独的或者基材上的薄膜、基材上的涂层以及基材上的层压材料形式的磺化脂肪族-芳香族共聚酯。示例性基材包括纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫。含有该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包装特别可用于食品。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯，在此也称为“共聚酯”，包括 94.9 到 40.0 mol% 芳香族二羧酸组分；5.0 到 50.0 mol% 脂肪族二羧酸组分；0.1 到 5.0 mol% 磺化组分；100.0 到 90.0 mol% 基本上由 1,4-丁二醇组成的第一种二元醇组分；0 到 5.0 mol% 第二二元醇组分；以及 0-5.0 mol% 多官能支化剂。在此提到的百分比基于二羧酸组分和磺化组分的组合为 100 mol%，以及二元醇组分和支化剂的组合为 100 mol%。因此，芳香族二羧酸组分、脂肪族二羧酸组分和磺化组分的总摩尔量为 100 mol%，以及第一二元醇组分、任选的第二二元醇组分和任选的多官能支化剂的总摩尔量为 100 mol%。对于聚酯组成使用这种摩尔百分率是本领域技术人员公知的。

芳香族二羧酸组分包括未取代和取代的芳香族二羧酸以及具有 8 到 20 个碳的芳香族二羧酸的低级烷基酯。合适的二酸组成部分的实例包括那些衍生自对苯二酸酯、间苯二酸酯、萘二甲酸酯和联苯甲酸酯的组成部分。理想的芳香族二羧酸组分的具体实例包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-

萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、3,4'-二苯醚二甲酸、3,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二甲酸、4,4'-二苯醚二羧酸二甲酯、3,4'-二苯硫二甲酸、3,4'-二苯硫二甲酸二甲酯、4,4'-二苯硫二甲酸、4,4'-二苯硫二甲酸二甲酯、3,4'-二苯砜二甲酸、3,4'-二苯砜二甲酸二甲酯、4,4'-二苯砜二甲酸、4,4'-二苯砜二甲酸二甲酯、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)二甲酯,以及由其衍生的混合物。关于所列组分或其它物质,在此使用的术语“由其衍生的混合物”包括所列两种或多种物质的任何混合物。该芳香族二羧酸组分优选衍生自对苯二甲酸酯、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯,以及由其衍生的混合物。基本上可以使用任何已知的芳香族二羧酸。优选该磺化聚酯组合物含有 80 到 50 mol% 的芳香族二羧酸组分。

脂肪族二羧酸组分包括未取代的、取代的、线性和支化脂肪族二羧酸以及具有 2 到 36 个碳原子的脂肪族二羧酸的低级烷基酯。理想的脂肪族二羧酸组分的具体实例包括乙二酸、乙二酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、丁二酸、丁二酸二甲酯、甲基丁二酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、3-甲基己二酸、2,2,5,5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、1,11-十一烷二甲酸、1,10-癸烷二甲酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二甲酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸,以及由其衍生的混合物。优选该脂肪族二羧酸组分选自丁二酸、丁二酸二甲酯、戊二酸、戊二酸二甲酯、己二酸、己二酸二甲酯以及由其衍生的混合物。基本上可以使用任何已知的脂肪族二羧酸。优选本发明的磺化聚酯组合物含有 20 到 50 mol% 的脂肪族二羧酸组分。

该脂肪族-芳香族磺化共聚酯包括磺化基团。可以将磺化基团引入脂肪族或芳香族单体或者可以作为端基引入。脂肪族磺化组分的实例为磺基丁二酸的金属盐。可以用作端基的芳香族磺化组分的具体实例包括 3-磺基苯甲酸、4-磺基苯甲酸和 5-磺基水杨酸的金属

盐。优选的磺化组分为其中磺酸盐基团连接到芳香族二羧酸，即含有芳香族基的二羧酸。该芳香族基可以为例如苯、萘、联苯、氧联二苯基、磺酰联二苯基或亚甲基联二苯基。优选该磺化单体为磺化取代的邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸的残留物。更优选该磺化组分为 5-磺基间苯二甲酸或 5-磺基间苯二甲酸的低级烷基酯的金属盐。该金属盐可以包含单价或多价碱金属离子、碱土金属离子或其它金属离子。优选的碱金属离子包括钠、钾和锂。但是碱土金属，例如镁也是有用的。其它有用的金属离子包括过渡金属离子，例如锌、钴或铁。例如当需要增加该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的熔体粘度时，可以使用多价金属离子。其中这种熔体粘度增强可以具有益处的最终用途实例包括熔融挤出涂层、熔融吹塑容器或薄膜和泡沫。仅仅 0.1 mol% 的磺化基团就可以影响得到的薄膜或涂层的性能特性。优选含磺化基团组分的量为 0.1 到 4.0 mol%。

除了基本上由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯包括一种或多种第二二元醇组分。在此使用的术语“基本上由...组成”表示该第一二元醇组分主要为 1,4-丁二醇。因此，该第一二元醇组分可以完全为 1,4-丁二醇，或者可以具有少量其它组分和/或添加剂。对于该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的组分，术语“1,4-丁二醇”当在此使用时，用来表示基本上由 1,4-丁二醇组成的第一二元醇组分。优选第一二元醇组分为约 100% 的 1,4-丁二醇。用于该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的第二二元醇组分包括具有 2 到 36 个碳原子的未取代的、取代的、直链、支化、环状脂肪族、脂肪族-芳香族或芳香族二元醇。理想的第二二元醇组分的具体实例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,16-十六烷二醇、二醇二聚物、4,8-双(羟甲基)-三环[5.2.1.0/2.6]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、异山梨糖醇、二(乙二醇)、三(乙二醇)、分子量为约 500 到约 4000 的聚(亚烷基醚)二醇，例如：聚(乙二醇)、聚(1,3-丙二醇)、聚(1,4-丁二醇)、聚(四氢呋喃)、聚(五亚甲基二醇)、聚(六亚甲基二醇)、聚(七亚甲基二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)、4,4'-异丙叉基双酚乙氧基化物(双酚 A 乙氧基化物)、4,4'-(1-

苯基乙叉基)双酚乙氧基化物(双酚 AP 乙氧基化物)、4,4'-乙叉基双酚乙氧基化物(双酚 E 乙氧基化物)、二(4-羟苯基)甲烷乙氧基化物(双酚 F 乙氧基化物)、4,4'-(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚乙氧基化物(双酚 M 乙氧基化物)、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)双酚乙氧基化物(双酚 P 乙氧基化物)、4,4'-磺酰双酚乙氧基化物(双酚 S 乙氧基化物)、4,4'-环己叉基双酚乙氧基化物(双酚 Z 乙氧基化物),以及由其衍生的混合物。基本上可以使用任何用于形成聚酯的已知二元醇。

任选的多官能支化剂包括具有三个或更多个羧酸官能团、羟基官能团或包括其混合的总共三个或更多官能团的任何材料。理想的多官能支化剂组分的具体实例包括 1,2,4-苯三甲酸(偏苯三酸)、1,2,4-苯三甲酸三甲酯、1,2,4-苯三甲酸酐(偏苯三酸酐)、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸(均苯四酸)、1,2,4,5-苯四甲酸二酐(均苯四酸酐)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、柠檬酸、四氢呋喃-2,3,4,5-四甲酸、1,3,5-环己烷三甲酸、季戊四醇、丙三醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2,2-双(羟甲基)丙酸,以及由其衍生的混合物。基本上具有三个或更多羧酸或羟基官能团的任何多官能材料都可以用作多官能支化剂。例如,当对于特殊最终用途,例如熔融挤出涂层、熔融吹塑薄膜或容器以及泡沫,需要较高的树脂熔体粘度时,多官能支化剂可能是理想的。优选该磺化聚酯包括 0 到 1.0 mol% 多官能支化剂。

通常并不直接测量聚酯的分子量。作为替代,溶液中聚合物的比浓对数粘度或者熔体粘度被用作分子量指示。如本领域技术人员已知的,比浓对数粘度是关于一类聚合物例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)等内的试样对比的分子量指示,在此被用作分子量指示。为了得到所需的物理性能,本发明的磺化脂肪族-芳香族共聚酯优选具有至少 0.15 的比浓对数粘度(IV),在室温下用 50:50(重量)三氟乙酸:二氯甲烷溶剂体系溶液以共聚酯的 0.5%(重量/体积)溶液进行测定。更优选该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的比浓对数粘度为至少 0.35 dL/g。虽然对于一些应用在此记述的比浓对数粘度是优选的,但是对于某些应用,例如薄膜、瓶子、片材以及模塑树脂,需要更高的比浓对数粘度。可以调节用于制备磺化脂肪族-

芳香族共聚酯的聚合条件，得到直到至少约 0.5 的所需比浓对数粘度。对于一些应用，所需的比浓对数粘度可以高于 0.65 dL/g。根据本领域技术人员已知的方法，其它共聚酯工艺可以提供 0.7、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0 dL/g 以及甚至更高的比浓对数粘度。

该脂肪族-芳香族磺化共聚酯可以由常规缩聚工艺制备。该共聚酯组合物可以根据使用的制备方法变化，特别是有关共聚酯中存在的二元醇量。合适的方法包括使二元醇单体与酰基氯反应。例如，芳香族二羧酸组分的酰基氯、脂肪族二羧酸组分的酰基氯和/或磺化组分的酰基氯可以在溶剂，例如甲苯中，在中和产生的盐酸的碱例如吡啶存在下与 1,4-丁二醇以及第二二元醇组分结合。这种方法例如由 R. Storbeck 等在 J. Appl. Polymer Science, 1996 年 59 卷 1199-1202 页中公开，借此将其公开引入本发明作为参考。也可以使用其它使用酰基氯的公知变种，例如界面聚合方法。另外，单体可以随着加热简单地一起搅拌。

当使用酰基氯制备聚合物时，产品聚合物中单体单元的比率大约与反应单体的比率相同。因此，加入反应器的单体比率大约与产品中所需比率相同。化学计算当量的二元醇组分和二元酸组分通常可以用来得到高分子聚合物。

优选，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯使用熔体聚合方法制备。在示例性熔体聚合方法中，芳香族二羧酸组分(如酸、酯或其混合物)、脂肪族二羧酸组分(如酸、酯或其混合物)、磺化组分、1,4-丁二醇、第二二元醇组分以及任选的多官能支化剂在足以使单体结合形成酯和二酯，然后为低聚物，以及最终为聚合物的温度下，在催化剂存在下结合。温度在某种程度上取决于组分属性以及可以由本领域技术人员确定。该聚合工艺产生熔融产物。通常，第二二元醇组分和 1,4-丁二醇是挥发性的，当聚合进行时从反应器蒸馏。这种方法是本领域技术人员已知的。

用于形成共聚酯的熔融工艺条件，特别是使用的单体量取决于所需的聚合物组成。对 1,4-丁二醇、第二二元醇组分、芳香族二羧酸组分、脂肪族二羧酸组分、磺化化合物和支化剂的量进行理想地选择，使得聚合产物含有所需的各种单体单元量，理想地具有等摩尔量的衍生自相应的二元醇和二元酸组分的单体单元量。鉴于一些单

体特别是一些第二二元醇组分和 1,4-丁二醇组分的挥发性,以及根据如反应器是否密封(即在压力下)、聚合温度迅速升高速率和用于合成聚合物的蒸馏柱效率之类的变量,可能优选的是,在聚合反应开始时包括过量的一些单体,并随着反应进行通过蒸馏移除,特别是对于第二二元醇组分以及 1,4-丁二醇来说。

将要加入反应器的单体量可以由本领域技术人员确定,但通常应在以下范围内。通常理想的是加入过量的二元酸、1,4-丁二醇组分和第二二元醇,以及理想的是随着聚合反应进行通过蒸馏或其它蒸发方法将过量二元酸、1,4-丁二醇和第二二元醇移除。希望 1,4-丁二醇以高于共聚酯中所需量约 10 到 100%加入。优选,1,4-丁二醇组分以高于共聚酯中所需量约 20 到 70%加入。希望第二二元醇以高于共聚酯中所需量约 0 到 100%加入,其取决于该第二二元醇组分的挥发性。

对于单体给定的范围宽度是由于聚合过程中单体损耗的宽泛变化,依次取决于蒸馏柱和/或其它回收和再循环系统的效率,并且只是一个近似值。将要加入反应器以得到所需组成的单体量可以由本领域技术人员确定。

在优选的聚合方法中,单体在催化剂或催化剂混合物存在下伴随搅拌被混合并逐步加热到优选 230℃到约 300℃,更优选 250℃到 295℃的温度。在某种程度上根据是否二元酸以真酸或二甲酯的形式聚合,确定使用的条件和催化剂。催化剂可以在开始就包括在反应物中,和/或可以随着加热以一次或多次加入混合物中。使用的催化剂可以随着反应进行加以改性。加热和搅拌持续足够的时间和至足够的温度,通常伴随通过蒸馏移除过量反应物,以生产具有足够高分子量适于制造加工制品的熔融聚合物。

可以使用的催化剂包括 Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge 和 Ti 的盐,例如乙酸盐和氧化物,包括二元醇加合物以及 Ti 醇盐。此类催化剂是已知的,以及使用的催化剂或者催化剂的组合或顺序可以由本领域技术人员选择。特定聚合的优选催化剂和优选条件可以变化,以及取决于例如是否二元酸单体以游离二元酸或二甲酯形式聚合,以及二元醇组分的化学特性。可以使用用于酯聚合的任何催化剂体系。

对于具体用途和具体性能组合而言,可以对聚合物的单体组成加以选择。本领域技术人员应理解,共聚酯中观察到的热性质随制备共聚酯中使用的各个组分的化学特性和数量而变。对于许多应用具有合适的比浓对数粘度的聚合物可以通过上文所述的熔融缩合方法制备。固相聚合可以用于得到更高的比浓对数粘度和更高的分子量。

挤出、冷却和造粒之后,该聚合物可以是基本上非结晶的。非结晶材料可以通过将其加热到超过玻璃化转变温度的温度持续一段时间而成为半结晶。这样诱导结晶,结果然后能将该产物加热到更高的温度以提高分子量。该半结晶聚合物可以通过将造粒的或粉碎的聚合物置于惰性气体例如氮气流中,或者在 1 Torr 真空下,在高温但是低于聚合物熔融温度下持续一段时间而进行固相聚合。另外,该聚合物可以在固相聚合之前,通过用诱导结晶的聚酯的相对不良溶剂处理而结晶。此类溶剂使玻璃化转变温度(T_g)下降,使结晶能进行。诱导聚酯结晶的溶剂是已知的,并记载于例如 US 5,164,478 和 US 3,684,766。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以含有和/或与已知添加剂一起使用。可以使用已知用于聚酯的任何添加剂。对于一些应用,优选的是该添加剂是无毒的、可生物降解的以及生物良性的。这类添加剂可以包括热稳定剂,例如酚类抗氧化剂;二次热稳定剂,例如硫醚和磷酸盐;UV 吸收剂,例如二苯甲酮衍生物和苯并三唑衍生物;以及 UV 稳定剂,例如受阻胺光稳定剂(HALS)。其它有用的添加剂包括增塑剂、加工助剂、流动增强添加剂、润滑剂、颜料、阻燃剂、冲击改性剂、增加结晶度的成核剂、防粘剂,例如二氧化硅、碱缓冲剂,例如乙酸钠、乙酸钾和氢氧化四甲基铵。合适的添加剂及其用途公开于例如 US 3,779,993、US 4,340,519、US 5,171,308、US 5,171,309 和 US 5,219,646 以及其中引用的参考文献。

增塑剂可以理想地改善加工或机械性能,或者降低由该聚酯制造的薄膜、涂层和层压材料的卡塔声或沙沙声。合适的增塑剂的实例包括豆油、环氧化豆油、玉米油、蓖麻油、亚麻籽油、环氧化亚麻籽油、矿物油、烷基磷酸酯、Tween® 20、Tween® 40、Tween® 60、Tween® 80 和 Tween® 85 增塑剂、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山

梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇甘油一棕榈酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、柠檬酸酯，例如柠檬酸三甲酯和 Morflex, Inc. 生产的 Citroflex[®] 柠檬酸酯，包括 Citroflex[®] 2 柠檬酸三乙酯、Citroflex[®] 4 柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、Citroflex[®] A-4 柠檬酸乙酰基三正丁酯、Citroflex[®] A-2 柠檬酸乙酰基三乙酯、Citroflex[®] A-6 柠檬酸乙酰基三正己酯和 Citroflex[®] B-6 柠檬酸丁酰基三正己酯、酒石酸酯，例如酒石酸二甲酯、酒石酸二乙酯、酒石酸二丁酯和酒石酸二辛酯、聚(乙二醇)、聚(乙二醇)衍生物、石蜡、单酰基碳水化合物，例如 6-0-硬脂酰吡喃葡萄糖、单硬脂酸甘油酯、Myvaplex[®] 600 浓缩的单硬脂酸甘油酯、Nyvaplex[®] 浓缩的单硬脂酸甘油酯、Myvacet 蒸馏的改性脂肪的乙酰化单酸甘油酯，例如 Myvacet[®] 507 (48.5 到 51.5% 乙酰化)、Myvacet[®] 707 (66.5 到 69.5% 乙酰化) 和 Myvacet[®] 908 (最小 96% 乙酰化)、Myverol[®] 浓缩的单硬脂酸甘油酯、Acrawax[®]、N,N-亚乙基二硬脂酰胺、N,N-亚乙基二油酰胺、己二酸二辛酯、己二酸二异丁酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、聚合物增塑剂，例如聚(己二酸 1,6-六亚甲基酯)、聚(己二酸亚乙酯)、Rucoflex[®] 以及其它相容的低分子量聚合物以及由其衍生的混合物。优选该增塑剂是无毒的和可生物降解的和/或生物衍生的。

另外，本发明的组合物可以填充无机、有机和/或粘土填料，例如木屑、石膏、滑石、云母、炭黑、硅灰石、蒙脱土矿物、白垩、硅藻土、砂子、砾石、碎石、铝矾土、石灰石、砂岩、气凝胶、干凝胶、微球、多孔陶瓷球、石膏二水合物、铝酸钙、碳酸镁、陶瓷材料、火山灰质材料、锆化合物、硬硅钙石(结晶硅酸钙凝胶)、珍珠岩、蛭石、水合或未水合的水硬水泥颗粒、浮石、珍珠岩、沸石、高岭土、包括天然和合成粘土以及处理和未处理粘土的粘土填料，例如有机粘土和已经用硅烷和硬脂酸表面处理以增强与共聚酯基质粘合性的粘土、蒙皂石粘土、硅酸镁铝、膨润土、锂皂石粘土、二氧化硅、对苯二甲酸钙、氧化铝、二氧化钛、氧化铁、磷酸钙、硫酸钡、碳酸钠、硫酸镁、硫酸铝、碳酸镁、碳酸钡、氧化钙、氧化镁、氢氧化铝、硫酸钙、硫酸钡、氟化锂、聚合物颗粒、粉末金属、纸浆粉末、纤维素、淀粉、化学改性淀粉、热塑性淀粉、木质素粉

末、小麦、甲壳质、壳聚糖、角蛋白、谷蛋白、坚果壳粉、木屑、玉米芯粉、碳酸钙、氢氧化钙、玻璃珠、中空玻璃珠、seagel、软木、种子、明胶、木屑、锯屑、琼脂基材料、增强剂，例如玻璃纤维、天然纤维，例如剑麻、大麻、棉、羊毛、木材、亚麻、蕉麻、剑麻、苕麻、蔗渣和纤维素纤维、碳纤维、石墨纤维、二氧化硅纤维、陶瓷纤维、金属纤维、不锈钢纤维和例如来自二次浆化操作的再循环纸纤维。填料可以增加杨氏模量，改善死褶性能，改善薄膜、涂层或层压材料的硬度，降低成本，以及降低在加工或使用过程中薄膜、涂层或层压材料粘连或自我粘附的倾向。还发现使用填料产生具有一些纸的特性例如纹理和手感的塑料制品，如由例如 Miyazaki 等在 US 4,578,296 中公开的。添加剂、填料或共混物材料可以在聚合工艺之前、在聚合工艺过程中的任何步骤或者在后聚合工艺时添加。任何用于聚酯的已知填料材料都可以用于该磺化脂肪族-芳香族共聚酯。

合适的粘土填料包括天然和合成粘土以及未处理和处理的粘土，例如有机粘土和已经用硅烷或硬脂酸表面处理以增强与共聚酯基质粘合性的粘土。特别可用的粘土材料包括，例如高岭土、蒙皂石粘土、硅酸镁铝、膨润土、蒙脱土粘土、锂皂石粘土以及由其衍生的混合物。这些粘土可以用有机材料，例如表面活性剂处理，以使其成为亲有机性的。可用的粘土填料的具体商品实例包括购自 Southern Clay Company 的 Gelwhite® 和 Claytone® 粘土，包括 Gelwhite® MAS 100 粘土(硅酸镁铝)，Claytone® 2000 亲有机性蒙皂石粘土，Gelwhite® L 来自白色膨润土的蒙脱土粘土，购自 Southern Clay Company 的 Cloisite® 粘土，包括具有二(2-羟乙基)甲基牛油季铵氯化物盐的 Cloisite® 30 B 亲有机性天然蒙脱土粘土，Cloisite® Na 天然蒙脱土粘土，Garamite® 1958 粘土，Southern Clay Company 商品，定义为矿物混合物；具有无机多磷酸盐塑解剂的 Laponite® RDS 合成层状硅酸盐，Southern Clay Company 商品，Laponite® RD 合成胶态粘土，Southern Clay Company 商品，购自 Nanocor Company 的 Nanomers® 粘土，包括用相容剂处理的 Nanomers® 蒙脱土矿物，用氨基酸表面处理的 Nanomer 1.24TL 蒙脱土矿物，“P 系列”Nanomers® 表面改性蒙脱土矿物，聚合物级(PG)蒙脱土 PGW，聚合物级(PG)蒙

脱土 PGA 粘土, 聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGN 粘土和聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGV 粘土, Nanocor Company 的商品, 定义为高纯度硅酸铝矿物 (有时称为层状硅酸盐), 以及由其衍生的混合物。可以使用任何与聚酯一起应用的已知粘土填料。一些粘土填料可以在聚合过程中页状剥落形成纳米级复合材料。对于层状硅酸盐粘土, 例如蒙皂石粘土、硅酸镁铝、膨润土粘土、蒙脱土粘土、锂皂石粘土, 这一点是特别确切的。如以上讨论的, 这种粘土可以是天然或合成的、处理或未处理的。

填料的粒度可以选自宽的粒度范围。本领域技术人员应理解, 按照填充的共聚酯组合物的所需用途, 可以调整填料粒度。通常优选的是填料的平均直径低于约 40 微米, 更优选的是填料的平均直径低于约 20 微米。但是, 特殊应用可以使用其它粒度。该填料可以包括达到 40 目 (US 标准) 或更大的粒度。也可以方便地使用填料粒度的混合。例如, 与均匀粒度的碳酸钙颗粒相比, 平均粒度为约 5 微米和平均粒度为约 0.7 微米的碳酸钙填料的混合物可以在共聚酯基质内提供更好的填料间隙填充。使用两种或多种填料粒度可以改善颗粒填充性。可以选择两种或多种范围的填料粒度, 使得大颗粒群之间的空隙基本上由选择的较小填料颗粒群占据。通常, 只要第一组颗粒与另一组颗粒混合, 所述另一组颗粒的粒度比第一组颗粒大至少约 2 倍或小至少 $2/3$, 那么颗粒填充性增加。只要第一组颗粒的尺寸是第二组颗粒尺寸的约 3 到 10 倍, 两个颗粒体系的颗粒填充密度达到最大。类似地, 三个或更多不同颗粒组可用于进一步提高颗粒填充密度。填充密度的最佳程度取决于许多因素, 例如各种组分在聚合物相和固体填料相中的类型和浓度, 使用的薄膜、涂布或层压工艺, 以及由该聚合物制造的产品所需机械、热和其它操作性能。Andersen 等在 US 5,527,387 中公开颗粒填充技术。基于以上颗粒填充技术, 引入混合填料粒度的填料浓缩物商购自 Shulman Company, 如 Papermatch® 填料浓缩物。

填料可以在各组分聚合形成聚合物过程中的任何阶段或者在聚合完成之后添加。例如, 填料可以与共聚酯单体一起在聚合工艺开始时添加。优选使用例如二氧化硅和二氧化钛填料, 以在聚酯基质内使填料充分分散。另外, 填料可以在聚合的中间阶段添加, 例如

当预缩合物进入聚合容器时。作为另一个替代方案，填料可以在共聚酯离开聚合器之后添加。例如，共聚酯可以熔融送入任何充分混合操作，例如静态混合器或单或双螺杆挤出机，以及与填料配混。

作为制备填充共聚酯的另一种方法，共聚酯可以在随后的后聚合工艺中与填料混合。通常，这样一种工艺包括使熔融共聚酯与填料充分混合。该充分混合可以由例如静态混合器、Brabender 混合器、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机提供。在一种典型工艺中，共聚酯被干燥。然后干燥的共聚酯可以与填料混合，或者共聚酯和填料可以经由两个不同的进料器共进料。在挤出工艺中，共聚酯和填料可以被送入挤出机的后部进料段。共聚酯和填料可以方便地送入挤出机的两个不同位置。例如，共聚酯可以在挤出机的后部进料段添加，而填料在靠近模板的挤出机前部进料（“侧供料”）。选择挤出机温度分布以使共聚酯在加工条件下熔融。选择螺杆结构以便，当其使熔融共聚酯与填料混合时，提供应力进而提供热量。这种工艺例如由 Dohrer 等在 US 6,359,050 中公开。另外，如下所述，填料可以在形成薄膜或涂层过程中与共聚酯共混。

共聚酯可以与其它聚合物材料共混，所述聚合物材料可以是可生物降解的或不可生物降解的、自然衍生的、经改性的自然衍生的或者合成的。可共混的可生物降解材料的实例包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯，例如 Biomax[®] 聚酯，购自 DuPont Company；脂肪族-芳香族共聚酯，例如 Eastar Bio[®] 聚酯，购自 Eastman Chemical Company；Ecoflex[®] 聚酯，购自 BASF Corporation 和 EnPol[®] 聚酯，购自 Ire Chemical Company；脂肪族聚酯，例如 Bionolle[®] 1001 聚(琥珀酸 1,4-丁二酯)，购自 Showa High Polymer Company；Bionolle[®] 3001 聚(琥珀酸乙二酯)和聚(己二酸 1,4-丁二酯-共-琥珀酸 1,4-丁二酯)，购自 Showa High Polymer Company；以及 EnPol[®] 聚(己二酸 1,4-丁二酯)，购自 Ire Chemical Company；Bionolle[®]，由 Showa High Polymer Company、Mitsui Toatsu Company、Nippon Shokubai Company、Cheil Synthetics Company、Eastman Chemical Company 和 Sunkyong Industries Company 销售的聚合物；聚(酰胺酯)，例如 Bak[®] 聚(酰胺酯)，由 Bayer Company 销售；聚碳酸酯，例如聚(碳酸亚乙酯)，由 PAC Polymers Company 销售；聚(羟基链烷酸酯)，例

如聚(羟基丁酸酯)、聚(羟基戊酸酯)、聚(羟基丁酸酯-共-羟基戊酸酯), 例如 Monsanto Company 销售的 Biopol[®] 聚碳酸酯; 聚(丙交酯-共-乙交酯-共-己内酯), 例如由 Mitsui Chemicals Company 以等级牌号 H100J、S100 和 T100 销售; 聚(己内酯), 例如 Tone[®] 聚(己内酯), 由 Union Carbide Company 销售, 以及由 Daicel Chemical Company 和 Solvay Company 销售; 以及聚(丙交酯), 例如 EcoPLA[®] 聚(丙交酯), 由 Cargill Dow Company 销售, 和由 Dianippon Company 销售的聚(丙交酯), 以及由其衍生的混合物。

可共混的不可生物降解聚合物材料的实例包括聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油基酯)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸甲酯-共-丙烯酸缩水甘油酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸正丁酯-共-丙烯酸缩水甘油酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸乙酯)、聚(乙烯-共-丙烯酸丁酯)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸)、聚(乙烯-共-(甲基)丙烯酸)的金属盐、聚((甲基)丙烯酸酯), 例如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、聚(乙烯-共-一氧化碳)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯-共-乙烯醇)、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)、PETG、聚(乙烯-共-1,4-环己烷二甲醇对苯二甲酸酯)、聚(氯乙烯)、PVDC、聚(偏二氯乙烯)、聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯、聚(4-羟基苯乙烯)、线形酚醛树脂、聚(甲酚)、聚酰胺、尼龙、尼龙 6、尼龙 46、尼龙 66、尼龙 612、聚碳酸酯、聚(双酚 A 碳酸酯)、聚硫化物、聚(苯硫醚)、聚醚、聚(2,6-二甲基苯醚)、聚砜, 和其共聚物, 以及由其衍生的混合物。

可共混的天然聚合物材料的实例包括淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉、热塑性淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉、淀粉酯, 例如淀粉乙酸酯、淀粉羟乙基醚、烷基淀粉、糊精、胺淀粉、磷酸盐淀粉、双醛淀粉、纤维素、纤维素衍生物、改性纤维素、纤维素酯, 例如纤维素乙酸酯、纤维素二醋酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素戊酸酯、纤维素三醋酸酯、纤维素三丙酸酯、纤维素三丁酸酯和纤维素混合酯, 例如纤维素乙酸丙酸酯和纤维素乙酸丁酸酯、纤

纤维素醚，例如甲基羟基乙基纤维素、羟基甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和羟基乙基丙基纤维素、多糖、藻酸、藻酸盐、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜尔豆胶、金合欢胶、卡拉胶、红藻胶、茄替胶、车前草(psyllium)胶、模杓(quince)胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原酸胶、黄耆胶、蛋白质、Zein[®]醇溶谷蛋白(衍生自玉米)、骨胶原(取自动物结缔组织和骨头)及其衍生物，例如明胶和动物胶、酪蛋白、向日葵蛋白、蛋蛋白、大豆蛋白、植物胶、谷蛋白以及由其衍生的混合物。热塑性淀粉可以以例如如 US 5,362,777 中公开的制备。它们公开将天然或改性淀粉与高沸点增塑剂，例如丙三醇或山梨糖醇，混合并加热，其所通过的方式使得淀粉具有少许或者没有结晶度，低的玻璃化转变温度和低的水含量。任何相容的聚合物材料都可以与磺化脂肪族-芳香族聚酯共混。

将要与共聚酯共混的聚合物材料可以在组分聚合形成共聚酯过程中的任何阶段，或者在聚合完成之后添加。例如，聚合物材料可以与共聚酯单体在聚合工艺开始时添加。另外，聚合物材料可以在聚合的中间阶段添加，例如当预缩合物进入聚合容器时。作为另一个替代方案，聚合物材料可以在共聚酯离开聚合器之后添加。例如，共聚酯和聚合物材料可以熔融送入任何充分混合操作，例如静态混合器或单或双螺杆挤出机，以及进行配混。

作为制备共聚酯和聚合物材料的共混物的另一种方法，共聚酯可以在随后的后聚合工艺中与聚合物材料混合。通常，这样一种工艺包括将熔融共聚酯与聚合物材料充分混合。该充分混合可以由例如静态混合器、Brabender 混合器、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机提供。通常共聚酯被干燥。聚合物材料也可以被干燥。然后干燥的共聚酯与聚合物材料混合。另外，共聚酯和聚合物材料可以经由两个不同的进料器共进料。在挤出工艺中，共聚酯和聚合物材料可以被送入挤出机的后部进料段。共聚酯和聚合物材料可以方便地送入挤出机的两个不同位置。例如，共聚酯可以在挤出机的后部进料段添加，而聚合物材料在靠近模板的挤出机前部进料(“侧供料”)。设定挤出机温度分布以使共聚酯在加工条件下熔融。螺杆结构，当使熔融共聚酯与聚合物材料混合时，还向树脂提供应力进而提供热

量。另外，如下所述，聚合物材料可以在形成薄膜和涂层过程中与聚酯共混。

磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以用于形成多种成型制品。与那些由已知磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的成型制品相比，由本发明磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的成型制品具有更好的热性能。可以由该共聚酯制造的成型制品的实例包括薄膜、片材、纤维、熔融吹塑容器、模塑件如刀具、泡沫件、基材上的聚合物熔融挤出涂层以及基材上的聚合物溶液涂层。可以使用任何已知的工艺制造包含该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的这样的成型制品。

该磺化脂肪族-芳香族聚酯也可用于形成薄膜和其它制品，包括衍生自薄膜的制品。这种薄膜适合于各种用途，例如包装特别是食品、粘合剂、胶带、绝缘体、电容器、介电绝缘体、照相显影和 X 射线显影，以及用作层压材料。对于一些用途，薄膜的耐热性是一个重要因素。对于这种用途，需要更高熔点、玻璃化转变温度和结晶度水平，以提供更好的耐热性和更稳定的电学特性，以及快速生物降解速率。另外，理想的是薄膜具有对于预定应用足够的阻隔性能，例如水汽阻隔、氧气阻隔和二氧化碳阻隔；抗油性；以及拉伸强度和合适的高断裂伸长率。优选对共聚酯的单体组成加以选择以得到理想的用于形成薄膜的部分结晶聚合物，其中结晶度提供强度和弹性。制备时，该共聚酯在结构上通常是半结晶的。正如制造薄膜中发生的，结晶度在对聚合物进行再加热和/或拉伸时升高。

薄膜可以由共聚酯通过任何已知的形成薄膜工艺制造。例如，薄膜可以通过 US 4,372,311 中公开的浸涂、US 4,427,614 中公开的压塑、US 4,880,592 中公开的熔融挤出、US 5,525,281 中公开的熔融吹塑或者其它已知工艺形成。薄膜和片材之间的区别在于厚度，但是对于何时薄膜变成片材并没有固定的工业标准。如在此使用的，薄膜为 0.25 mm (10 密耳) 厚或更薄，优选在约 0.025 mm 和 0.15 mm (1 密耳和 6 密耳) 之间。但是，可以形成厚度高达约 0.50 mm (20 密耳) 的较厚薄膜。

薄膜优选由共聚酯通过溶液流延或挤出形成。对于形成“无边”产品，例如以连续长度形成的薄膜和片材，挤出是特别优选的。挤出中，无论以熔融聚合物或以塑料粒或颗粒形式提供，该聚合物材

料都是流体化的和均化的。如果需要，可以加入添加剂，例如热或UV稳定剂、增塑剂、填料和/或可共混的聚合物材料。该流体化的聚合物然后被加压通过一个适当的成型模头，生产所需截面形状的薄膜。该挤出力可以由在机筒内运行的活塞或柱塞(柱塞挤出)或者由旋转螺杆(螺杆挤出)施加，材料在机筒中受热和塑化以及然后经由模头以连续流形式从其中挤出。可以使用单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。不同类型的模头可用于生产各种产品，例如吹塑薄膜(由用于吹塑挤出的吹塑头形成)、片材和带材(使用缝模头形成)以及中空和实心型材(使用圆形模头形成)。可以生产具有各种宽度和厚度的薄膜。挤出之后，将该聚合薄膜卷取于辊上，冷却并通过用来防止薄膜后续变形的合适装置引出。

使用已知挤出机，可以通过在冷却辊上挤出聚合物薄层生产薄膜以及然后通过牵引辊将该薄膜进一步拉伸到尺寸。在挤出流延工艺中，该聚合物熔体从挤出机经由缝模头(T形或“衣架”模头)输送。该模头可以宽达10英尺以及通常在终端成型段具有厚壁断面，以使模唇由于内压力的翘曲减到最小。模口可以在很宽范围内，但通常为0.015英寸到0.030英寸。在排出时的流延薄膜可以被拉伸，并显著变薄，其取决于卷取薄膜的辊的速率。该薄膜然后通过结晶熔点或玻璃化转变温度以下冷却而固化。可以通过使该薄膜经过水浴或者两个或多个辊芯用水冷却的镀铬骤冷辊达到冷却。然后经由夹辊和纵切机输送该流延薄膜修整边缘，以及然后将其卷取。流延薄膜中，可以调整条件以使纵向中的取向度相对较高，特别是在拉伸条件和卷取速率高时，以及使横向中的取向程度低得多。另外，可以调整条件以使取向程度减到最小，由此提供在纵向和横向中具有基本相同的物理性质的薄膜。优选，最终的薄膜至多约0.25 mm厚。还优选，最终的薄膜至少约0.015 mm厚。更优选，薄膜厚度为约0.025到约0.15 mm。

吹塑薄膜通过挤出管子生产，与流延薄膜相比，其通常更坚固和更柔韧并且可以更迅速地生产。在生产吹塑薄膜中，熔融聚合物的熔体流通常从挤出机向上旋转并经由具有环形开口的环形模头送料。熔体围绕气芯流动并且经由环形开口以管形排出。当该管离开模头时，通过经由模头气芯引入空气施加内压力，使该管膨胀到模

头直径的约 1.5 到约 2.5 倍, 以及同时拉伸该薄膜使薄膜厚度减小。膜泡中含有的空气不能逸出, 因为其由模头在一端以及由夹辊(也叫做对辊)在另一端封闭。希望保持均匀气压以确保薄膜膜泡厚度均匀。该管形薄膜可以通过在该薄膜上通风而内部冷却和/或外部冷却。吹塑薄膜方法中更迅速的骤冷可以通过使该展幅薄膜围绕着位于膜泡内的冷却气芯经过完成。例如, 一种使用冷却气芯的此类方法由 Bunga 等在加拿大专利 893,216 中公开。如果用于制造吹塑薄膜的聚合物是半结晶的, 那么该膜泡可能随着冷却到该聚合物软化点以下而变得不透明。挤出物的拉伸不是必须的, 但优选拉伸比在 2 和 40 之间。拉伸比定义为模头间隙对该冷却薄膜的产品厚度的比率以及吸胀比。拉伸可以由来自对辊的牵引力产生。吸胀比为冷却的薄膜膜泡直径对圆形模头直径的比率。该吸胀比可以高达 4 到 5, 但是更通常的吸胀比为 2.5。拉伸引起薄膜在纵向(即挤出物流方向)上分子取向, 以及吸胀比引起薄膜在横向或圆周方向上分子取向。骤冷的膜泡经由导向装置向上移入一组使其平整化的对辊。得到的套筒可以随后沿着一侧切开, 提供与通过流延薄膜方法方便地生产的薄膜相比更大的薄膜宽度。该切开的薄膜可以在线折边和表面处理。

另外, 吹塑薄膜可以通过更精细的技术, 例如双膜泡、带形膜泡或封闭膜泡工艺生产。双膜泡工艺是这样一种技术, 其中如果该聚酯是结晶的, 那么聚合物管首先骤冷然后通过将该聚合物管在该聚酯的玻璃化转变温度(T_g)以上, 但在结晶熔融温度(T_m)以下吹胀而再加热并取向。该双膜泡技术例如由 Pahkle 在 US 3,456,044 中公开。

用于生产吹塑薄膜的条件由综合因素决定, 例如聚合物化学组成、使用的添加剂量和种类, 例如增塑剂, 以及聚合物的热性能。但是, 吹塑薄膜工艺提供一些优点, 例如, 通过改变膜泡中空气体积和螺杆速率使得改变薄膜宽度和口径相对容易, 消除了末端影响, 以及当制造时能够在薄膜中提供双轴取向。得自吹塑薄膜操作的典型薄膜厚度可以为约 0.004 到 0.008 英寸, 以及切开之后, 平膜宽度可以达到 24 英尺或更大。

对于制造大量薄膜, 可以使用片材压延机。粗加工薄膜被送入压延机缝隙, 所述压延机为一种包括许多以相反方向旋转并且使聚合

物铺展以及将其拉伸到所需厚度的可加热平行圆柱形辊的设备。最后的辊使由此生产的薄膜光滑。如果薄膜需要具有有纹理的表面，则最后的辊提供适当的压花图案。另外，薄膜可以再加热以及然后穿过压花压延机。该压延机接着有一个或多个冷却鼓。最后，将最终的薄膜卷取。

挤出薄膜也可以用作其它产品的原料。例如，该薄膜可以切成小段，用作其它工艺方法，例如注塑的进给料。作为另一个例子，该薄膜可以如下所述层压到基材上。作为又一个例子，该薄膜可以使用已知工艺镀金属。可得自吹塑薄膜操作的薄膜管可以通过例如热封工艺转变为袋。挤出工艺可以与各种后挤出操作结合用于扩展的多用性。这种后成型操作包括，使用本领域技术人员已知的工艺，将圆形变为椭圆形，将薄膜吹塑到不同尺寸，机械加工和冲孔，以及双轴拉伸。

薄膜也可以通过溶液流延制造，与使用熔融挤出相比，其产生更加一致均匀规格的薄膜。溶液流延包括在合适的溶剂中溶解聚合物颗粒或粉末，任选具有任何所需配料，例如增塑剂或色料。过滤溶液以除去杂质和/或大颗粒，从窄口模头流延到优选为不锈钢的运送带上，以及干燥，在其上该薄膜冷却。挤出物厚度为最终薄膜的五到十倍。该薄膜然后可以与挤出薄膜类似的方式加工。本领域普通技术人员可以根据用于薄膜形成的聚合物组成和工艺确定合适的工艺参数。该溶液流延薄膜然后可以进行例如对于挤出流延薄膜所述的后成型处理。

多层薄膜，例如双层、三层和多层薄膜结构也可以由该共聚酯生产。多层薄膜的一个优点为，可以通过将更昂贵的成分引入对薄膜性能可能有最大影响的外层，而可以在内层使用较不昂贵的成分，从而将特殊性能调整进该薄膜中，解决关键用途需要。该多层薄膜可以通过共挤出、吹膜工艺、浸涂、溶液涂布、刮板、混拌、气刀、印刷、Dahlgren、凹印、粉末涂布、喷涂或其它已知工艺形成。通常，多层薄膜由挤出流延工艺生产。在一种示例性工艺中，聚合物以均匀方式与其它任选的材料，例如添加剂加热至熔融，以及该熔融聚合物和任选的其它材料被传送到配混熔融材料的共挤出接头，形成多层共挤出结构。层状聚合物材料输送经过以通常为约 0.05 英

寸(0.13 cm)到 0.012 英寸(0.03 cm)的预定缝隙开口的挤出模头。该材料然后通过通常保持在约 15 到 55℃ (60-130°F)温度范围内的初级骤冷或流延辊拉伸到预定规格厚度。典型拉伸比为约 5:1 到约 40:1。多层薄膜的各层可以用作阻隔层、粘合剂层、抗粘层和/或其它目的。另外,例如内层可以填充以及外层可以不填充,如 US 4,842,741 和 US 6,309,736 中公开的。多层薄膜生产工艺公开于例如 US 3,748,962、US 4,522,203、US 4,734,324、US 5,261,899 和 US 6,309,736。El-Afandi 等在 US 5,849,374、US 5,849,401 和 US 6,312,823 中公开可堆肥处理多层薄膜,其具有芯聚(丙交酯)层、内层和脂肪族聚酯的粘连降低层外层。

由此,可以制造包括含有共聚酯的一个或多个层以及一个或多个另外层的多层结构。在此使用的术语“另外层”表示除了包含本发明脂肪族-芳香族共聚酯的单层之外的层。该另外层可以含有可生物降解的或不可生物降解的共聚酯和/或其它材料。该材料可以是自然衍生的、改性的自然衍生的或合成的。合适作为另外层的可生物降解材料的实例包括以上公开的用于共混物的可生物降解材料。合适作为另外层的不可生物降解聚合物材料的实例包括以上公开的用于共混物的不可生物降解材料。合适作为另外层的天然聚合物材料的实例包括以上公开的用于共混物的天然材料。另外层可以由任何用于多层结构的已知的合适材料形成。

不管该薄膜如何形成,其都可以在形成之后通过在纵向和横向拉伸而进行双轴取向。在形成薄膜中简单地通过延伸和卷取该薄膜引起纵向拉伸。这样内在地在卷取方向拉伸薄膜,使一些纤维取向。虽然这样在纵向使薄膜增强,但是其使得薄膜在与纵向成直角的方向中容易撕裂,因为所有纤维在一个方向取向。

双轴拉伸使平行于薄膜平面的纤维取向,但是在薄膜平面内留下无规取向的纤维。例如与未取向薄膜相比,这样提供升高的拉伸强度、挠性、韧度和收缩性。理想的是将薄膜沿着互成直角的两个轴拉伸。这样提高拉伸方向的拉伸强度和弹性模量。优选的是各个方向中的拉伸量基本相等,由此当该薄膜从任何方向测试时,提供在薄膜中观察到的相近性能。但是,某些应用,例如那些需要一定量收缩或者一个方向的强度高于另一个方向的应用,如在标签或粘合

带以及磁带中，需要该薄膜的纤维不均匀取向，也称为单轴取向。

双轴取向可以通过任何已知工艺得到。但是，优选进行拉幅，其中材料在加热同时在横向拉伸，与此同时或者之后，在纵向拉伸。取向可以在商购设备上进行。例如，合适的设备购自西德的 Bruckner Maschinenbau。这种设备的一个实例如此操作：夹紧将要拉伸的片材边缘，在合适的温度以控制速率使片材边缘分开。例如，可以将薄膜送入控温箱，在其玻璃化转变温度以上加热以及用同时施加拉伸张力(纵向拉伸)和扩幅张力(横向拉伸)的拉幅钩抓紧各边。通常可以使用 3:1 到 4:1 的顺向和纵向的拉伸比。另外，对于一些商业目的优选的是，双轴拉伸工艺在例如购自 Bruckner 的多级辊拉伸设备中以高生产速率连续进行，由此在以不同速率和增加速率旋转的加热的辊之间在一系列步骤中拉伸该挤出薄膜原料。当使用拉伸温度和拉伸速率的适当组合时，纵向单轴拉伸优选为约 4 到约 20，更优选为约 4 到约 10。在称为伸展(tensilizing)的工艺中，双轴取向薄膜可以进一步在纵向进行薄膜的另外的拉伸。

单轴取向可以用和上述双轴工艺一样的方法通过仅在一个方向拉伸薄膜得到，或者通过引导该薄膜穿过纵向取向器(“MDO”)得到，所述 MDO 例如商购自例如 Marshall and Williams Company (Providence, Rhode Island)的供应商。该 MDO 装置具有多个在纵向逐渐使薄膜拉伸和变薄的拉伸辊，所述纵向为薄膜穿过装置的传送方向。

拉伸的合适的温度部分取决于拉伸速率。优选，拉伸在薄膜中聚合物的玻璃化转变温度以上至少 10℃ 的温度下进行，以及也优选在该聚合物的维卡软化温度以下，更优选在该维卡软化点以下至少 10℃ 的温度下进行。

取向可以通过调节吸胀比在吹塑薄膜操作中加强。例如，对于制造袋子或包裹，通常优选的是 BUR 为 1 到 5。但是，该优选的 BUR 可以变化，其取决于纵向和/或横向中所需性能的平衡。对于平衡的薄膜，BUR 为约 3:1 通常是合适的。如果需要得到“撕裂”薄膜，即在一个方向容易撕裂的薄膜，那么通常优选的是 BUR 为 1:1 到约 1.5:1。收缩可以通过在拉伸位置保持薄膜并在骤冷之前加热几秒加以控制。加热使取向薄膜稳定，于是只能在其热稳定性温度以上的

温度促使其收缩。另外，该薄膜也可以进行辊压、压延、涂布、压花、印刷、或任何其它典型的整理操作。由任何方法制造薄膜的优选工艺条件和参数可以由本领域技术人员根据任何给定的聚合物组成和所需应用确定。

薄膜性能取决于如上所述的多种因素，包括聚合物组成、形成聚合物的方法、形成薄膜的方法和薄膜是否进行拉伸或双轴取向处理。这些因素影响薄膜的性能，例如收缩性、拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学性、熔点以及热挠曲温度。薄膜性能可以进一步通过向共聚酯组合物中加入添加剂和填料加以调节，所述添加剂和填料例如如上所述的色料、染料、UV 和热稳定剂、抗氧剂、增塑剂、润滑剂、防粘剂以及滑爽剂。另外，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以如上所述与一种或多种其它聚合物材料共混，以改善某些特性。如由 Moss 在 US 4,698,372、Haffner 等在 US 6,045,900 和 McCormack 在 WO 95/16562 和 US 4,626,252、US 5,073,316 以及 US 6,359,050 中公开的，如果需要，薄膜，特别是填充薄膜可以形成微孔性的。如本领域技术人员已知的，拉伸填充薄膜可以形成细小孔隙，这样使得该薄膜起阻隔液体和颗粒物质，但是允许空气和水蒸汽通过的作用。为了增强可印性（吸墨性）、粘合性或其它所需特性，薄膜可以用已知的常规后成型操作处理，例如电晕放电、化学处理或火焰处理。

该薄膜可用于多种应用。例如，该薄膜可以用作个人卫生用品，例如一次性尿布、失禁短内裤、妇科垫、卫生巾、止血垫、止血垫施加器、运动病袋、婴儿内裤以及个人吸收性产品的组件。包括该共聚酯的薄膜兼具防止渗漏的优异防水性能，以及容易与身体贴合并且使用过程中随着身体动作拉伸的优异韧性。使用之后，当恰当地丢弃时该制品可以生物堆肥。作为其它实例，该薄膜可以用作农业保护膜，例如覆盖膜、种子覆盖物、含种子的农业垫（“种子带”）、垃圾和草地废物袋、胶带基材、袋子、袋子密封、床板材、瓶子、纸盒、灰尘袋、织物软化剂片材、衣服袋、工业袋、垃圾袋、垃圾桶衬层、堆肥袋、标签、标牌、枕套、床衬层、床上用便盆衬层、绷带、箱、手帕、小口袋、揩布、防护服、外科长袍、外科片材、外科海绵、临时性围墙、临时挡板、玩具和擦拭物。

包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜的优选用途为食品包装，特别是快餐包装。食品包装用途的具体实例包括快餐包裹、拉伸包装薄膜、气密密封、食品袋、零食袋、食品杂货袋、杯、盘、盒、箱、瓶、罐、食品包装薄膜、泡罩包装包裹以及贴皮包装。

由该聚酯制造的优选的食品包装的具体实例为包裹。包括该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的包裹可用于密封肉类、其它易腐东西，以及特别是快餐产品，例如三明治、汉堡包(burgers)和甜点。理想地，当用作包裹时共聚酯薄膜将兼具物理性能的平衡，包括结合足够柔韧性的纸样劲度，使得当用于包装食品物品时不会撕裂；死褶特性，使得只要折叠、包装或另外操作成所需形状，该包裹将保持其形状以及不易于自行展开或打开；其中所需的抗油性。理想地，该薄膜还提供湿气阻隔，而不使湿气凝结在其中包装的食品上。该包裹可以具有光滑表面或由例如压花、皱缩或缝合产生的有纹理的表面。该包裹可以含有填料，例如无机颗粒、有机颗粒，例如淀粉，以及填料的组合。该薄膜可以进一步加工，生产其它的所需制品，例如容器。如例如 US 3,303,628、US 3,674,626 和 US 5,011,735 中公开的，该薄膜可以热成型。该薄膜也可以通过真空贴皮包装技术用于包装食品，例如肉类，如例如 US 3,835,618、US 3,950,919、US Re 30,009 和 US 5,011,735 中公开的。如以下公开，该薄膜可以进一步层压到基材上。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯也可用于涂层。生产含有该共聚酯的涂层可以通过将该共聚酯的聚合物溶液、分散体、胶乳或乳液通过辊涂、展涂、喷涂、刷涂或倾注工艺涂布基材，接着干燥；通过将该共聚酯与其它材料共挤出；通过在预成型基材上粉末涂布，或者通过将预成型基材与共聚酯一起熔融/挤出涂布。该基材可以在一面或在两面涂布。该聚合物涂布的基材具有多种用途，例如包装，特别是食品包装，以及例如一次性杯、盘、碗和刀具。对于一些用途，涂层的耐热性是一项重要性能，并且希望熔点、玻璃化转变温度和结晶度更高，以提供更好的耐热性，以及希望具有理想的快速生物降解速率。另外理想的是该涂层提供对湿气、油脂、氧气和二氧化碳优良的阻隔性能，以及具有优良的拉伸强度和高断裂伸长率。

涂层可以通过任何已知的涂布工艺由该共聚酯制造。例如，薄涂层可以由如例如 US 4,372,311 和 US 4,503,098 中公开的浸涂、例如 US 5,294,483、US 5,475,080、US 5,611,859、US 5,795,320、US 6,183,814 和 US 6,197,380 中公开的在基材上挤出、刮板、混拌、气刀、印刷、Dahlgren、凹印、粉末涂布、喷涂或其它已知工艺形成。该涂层可以具有任何厚度，但是优选为约 0.25 mm(10 密耳)厚或更薄，更优选在约 0.025 mm 和 0.15 mm(1 密耳和 6 密耳)之间。但是，可以形成更厚的涂层，具有高达约 0.50 mm(20 密耳)或更高的厚度。

可以直接涂布各种基材。该涂层优选通过溶液、分散体、胶乳或乳液流延，通过粉末涂布或者通过在预成型基材上挤出涂料形成。在基材上溶液流延与熔融挤出相比，产生更加一致均匀规格的涂层。溶液流延工艺记载于上文关于薄膜形成中。涂层可以通过连续工作的展涂机施涂于织物、无纺布、箔片、纸、纸板和其片材。涂布刀，例如“刮刀”确保在通过辊向前移动的基材上均匀展涂涂料(水或有机介质中的溶液、乳液或分散体形式)。然后干燥该涂层。另外，可以将聚合物溶液、乳液或分散体在基材上喷涂、刷涂、辊涂或倾注。例如 Potts 在 US 4,372,311 和 US 4,503,098 中公开用水不溶性材料溶液涂布水溶性基材。美国 3,378,424 公开用水性聚合物乳液涂布纤维基材的方法。

该共聚酯涂层也可以通过粉末涂布工艺施涂于基材。在粉末涂布工艺中，聚合物以具有细微粒度的粉末形式涂布在基材上。将要涂布的基材可以加热到高于聚合物熔融温度，并且浸入由经过多孔板的空气流通流体化的粉末聚合物床。通常不加热该流化床。聚合物层附着于热基材表面并且熔融形成涂层。涂层厚度可以为约 0.005 英寸到 0.080 英寸(0.13 到 2.00 mm)。其它粉末涂布工艺包括喷涂，其中不对基材进行加热直到其被涂布之后，以及包括静电涂布。例如，诸如杯的纸板容器可以用热塑性聚合物粉末静电喷涂涂布，如 US 4,117,971、US 4,168,676、US 4,180,844、US 4,211,339 和 US 4,283,189 中公开的。然后加热该容器，使聚合物粉末熔融形成层状聚合物涂层。

复杂形状的金属制品也可以使用旋流烧结工艺涂布。将加热到高

于聚合物熔点的制品引入其中聚合物颗粒借助上升空气流保持悬浮的粉末聚物流化床，由此通过烧结在金属上沉积涂层。

含有共聚酯的涂层也可以通过喷涂熔融雾化的聚合物组合物施涂到基材例如纸板上。用于施涂蜡质涂层的这种工艺公开于例如 US 5,078,313、US 5,281,446 和 US 5,456,754 中，并且可适用于施涂该共聚酯涂层。

在优选实施方案中，基材上该共聚酯涂层通过熔融或挤出涂布工艺形成。对于形成呈现连续长度的涂布的“无边”产品，例如涂布纸和纸板，挤出是特别优选的。适用于挤出涂布的挤出工艺记载于上文关于薄膜形成中。在挤出涂布中，可为例如纸张、箔片、织物或聚合物薄膜的基材通过压力辊与挤出的聚合物熔体一起压塑，结果聚合物浸渍基材得到最大粘性。基材上的熔融聚合物然后通过水冷镀铬骤冷辊冷却。该涂布的基材然后可以穿过纵切机剪裁边缘并通过用来防止该涂布的基材随后变形的合适设备引出。

纸板上聚酯的挤出涂布公开于例如 US 3,924,013、US 4,147,836、US 4,391,833、US 4,595,611、US 4,957,578 和 US 5,942,295 中。Kane 在 US 3,924,013 中公开由预先层压聚酯的纸板机械形成的可烘盘的形成。Chaffey 等在 US 4,836,400 中公开由已经在两面涂有聚合物的纸料形成的杯子的制造。Beavers 等在 US 5,294,483 中公开在纸基材上某些聚酯的挤出涂布。作为挤出涂布的另一个实例，电线和电缆可以用由斜机头挤出的聚合物薄膜直接包覆。

压延工艺也可以用于在基材上产生涂层。压延机可以由两个、三个、四个或五个蒸汽加热或水冷却的空心辊组成。通常，将要压延的聚合物例如在螺带式掺混机，如 Banbury 混合器中软化。可以混入其它组分，例如增塑剂。该软化的聚合物然后被送入辊并被挤涂成薄膜形状。如果需要，可以通过在前层上施加一层聚合物形成更厚的部分(双层叠)。基材，例如织物或无纺织物或纸，送入压延机的最后二个辊，使得该薄膜被压入基材。该层压材料的厚度由压延机的最后二个辊之间的间隙决定。表面可以制成光滑的、粗糙的或压花的。涂布的基材然后冷却并在辊上卷绕。

也可以生产涂布在基材上的多重聚合物层，例如双层、三层和多

层薄膜结构，如公开于上文关于薄膜中的。另外层可以含有该磺化脂肪族-芳香族共聚酯或其它材料，其可以是可生物降解的或不可生物降解的、自然衍生的、改性自然衍生的或合成的。合适作为另外层的可生物降解和不可生物降解材料的实例公开于上文关于共混物形成中。同样适用于多层涂层的聚合物材料公开于上文关于共混物形成中。

通常，施涂约 0.2 到 15 密耳厚度的涂层，典型地为 0.5 到 2 密耳。基材厚度可以在很大程度上变化，但是通常为约 0.5 到约 24 密耳厚。适合用该脂肪族-芳香族共聚酯涂布的基材包括由以下材料制造的制品，例如纸、纸板、卡片纸板、纤维板、如 Cellophane[®] 纤维素的纤维素、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫、玻璃、金属，例如铝或锡罐、金属箔、聚合物泡沫、有机泡沫、无机泡沫、有机-无机泡沫和聚合物薄膜。优选的是可生物降解基材，例如纸、纸板、卡片纸板、纤维素、淀粉，以及生物良性基材，例如无机和无机-有机泡沫。合适作为基材的聚合物薄膜可以含有该脂肪族-芳香族共聚酯和/或其它聚合物材料，其是可生物降解的或不可生物降解的、自然衍生的、改性自然衍生的或合成的。合适的这种材料已经在上文公开。

例如衍生自膨胀淀粉和谷物的有机泡沫可以用作基材。这种材料公开于例如 US 3,137,592、US 4,673,438、US 4,863,655、US 5,035,930、US 5,043,196、US 5,095,054、US 5,300,333、US 5,413,855、US 5,512,090 和 US 6,106,753。该材料的具体实例包括：EcoFoam[®]，National Starch Company (Bridgewater, NJ 产品，其为羟基丙基化淀粉制品，以及 EnviroFil[®]，EnPac Company、DuPont-Con Agra Company 产品。

用作基材的优选有机-无机泡沫为用无机填料高度填充的并具有基于淀粉的粘合剂以及少量纤维的多孔泡沫，所述无机填料例如碳酸钙、粘土、水泥或石灰石，所述基于淀粉的粘合剂例如马铃薯淀粉、玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、米淀粉、麦淀粉、木薯淀粉，如例如由 Andersen 等在 US 6,030,673 中公开的。这些材料可以通过将组分，例如石灰石、马铃薯淀粉、纤维和水一起混合形成糊状物制备。该基材通过在两个加热的模具之间挤压该糊状物形成。糊状物内含有的水变成蒸汽，使模具内的压力升高，形成发泡产品。这种

泡沫基材材料可以以最终产品形式商购自 EarthShell Packaging Company。该产品包括 9 英寸盘、12 盎司碗和铰接盖三明治和沙拉容器(“蛤壳”)。

无机和有机-无机泡沫基材还公开于例如: US 5,095,054、US 5,108,677、US 5,234,977、US 5,258,430、US 5,262,458、US 5,292,782、US 5,376,320、US 5,382,611、US 5,405,564、US 5,412,005、US 5,462,980、US 5,462,982、US 5,512,378、US 5,514,430、US 5,549,859、US 5,569,514、US 5,569,692、US 5,576,049、US 5,580,409、US 5,580,624、US 5,582,670、US 5,614,307、US 5,618,341、US 5,626,954、US 5,631,053、US 5,658,603、US 5,658,624、US 5,660,900、US 5,660,903、US 5,660,904、US 5,665,442、US 5,679,145、US 5,683,772、US 5,705,238、US 5,705,239、US 5,709,827、US 5,709,913、US 5,753,308、US 5,766,525、US 5,770,137、US 5,776,388、US 5,783,126、US 5,800,647、US 5,810,961、US 5,830,305、US 5,830,548、US 5,843,544、US 5,849,155、US 5,868,824、US 5,879,722、US 5,897,944、US 5,910,350、US 5,928,741、US 5,976,235、US 6,083,586、US 6,090,195、US 6,146,573、US 6,168,857、US 6,180,037、US 6,200,404、US 6,214,907、US 6,231,970、US 6,242,102、US 6,347,934、US 6,348,524 和 US 6,379,446。基本上任何已知用作涂布或层压基材的材料都可以用作该磺化脂肪族-芳香族共聚酯涂布的基材。

为了增强涂布工艺,该基材可以用已知的常规后成型操作,例如电晕放电,或化学处理,例如底漆、火焰处理和粘合剂加以处理。该基材层可以用例如聚亚乙基亚胺(Adcote® 313)的水溶液或苯乙烯-丙烯酸胶乳涂底漆,或可以进行火焰处理,如 US 4,957,578 和 US 5,868,309 中公开的。如果需要,该基材可以用粘合剂,通过常规涂布技术或者通过挤出涂布。可以用于增强涂层对基材粘合的粘合剂实例包括:胶水,明胶,酪蛋白(caesin),淀粉,纤维素酯,脂肪族聚酯,聚(链烷酸酯),脂肪族-芳香族聚酯,磺化脂肪族-芳香族聚酯,聚酰胺脂,松香/聚己内酯三嵌段共聚物,松香/聚(己二酸乙二酯)三嵌段共聚物,松香/聚(琥珀酸乙二酯)三嵌段共聚物,聚(乙

酸乙烯酯), 聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯), 聚(乙烯-共-丙烯酸乙酯), 聚(乙烯-共-丙烯酸甲酯), 聚(乙烯-共-丙烯), 聚(乙烯-共-1-丁烯), 聚(乙烯-共-1-戊烯), 聚(苯乙烯), 丙烯酸类树脂, Rhoplex[®] N-1031, (购自 Rohm & Haas Company 的丙烯酸系胶乳), 聚氨酯, 具有 AS 316(Adhesion Systems, Inc. 的粘合剂催化剂)的 AS 390(Adhesion Systems, Inc. 的水性聚氨酯粘合剂基剂), Airflex[®] 421, (与交联剂配制的水基醋酸乙烯酯粘合剂), 磺化聚酯聚氨酯分散体, (例如由 Bayer Corporation 以 Dispercoll[®] U-54、Dispercoll[®] U-53 和 Dispercoll[®] KA-8756 销售), 未磺化聚氨酯分散体, (例如 Reichold Company 的 Aquathane[®] 97949 和 Aquathane[®] 97959; Air Products Company 的 Flexthane[®] 620 和 Flexthane[®] 630; BASF Corporation 的 Luphen[®] D DS 3418 和 Luphen[®] D 200A; Zeneca Resins Company 的 Neorez[®] 9617 和 Neorez[®] 9437; Merquinsa Company 的 Quilastic[®] DEP 170 和 Quilastic[®] 172; B.F. Goodrich Company 的 Sancure[®] 1601 和 Sancure[®] 815), 聚氨酯-苯乙烯聚合物分散体, (例如 Air Products & Chemicals Company 的 Flexthane[®] 790 和 Flexthane[®] 791), 非离子聚酯聚氨酯分散体, (例如 Zeneca Resins Company 的 Neorez[®] 9249), 丙烯酸系分散体, (例如 Jager Company 的 Jagotex[®] KEA-5050 和 Jagotex[®] KEA 5040; B.F. Goodrich Company 的 Hycar[®] 26084, Hycar[®] 26091, Hycar[®] 26315, Hycar[®] 26447, Hycar[®] 26450 和 Hycar[®] 26373; Rohm & Haas Company 的 Rhoplex[®] AC-264, Rhoplex[®] HA-16, Rhoplex[®] B-60A, Rhoplex[®] AC-234, Rhoplex[®] E-358 和 Rhoplex[®] N-619), 硅烷化阴离子丙烯酸酯-苯乙烯聚合物分散体, (例如 BASF Corporation 的 Acronal[®] S-710 和 Scott Bader Inc. 的 Texigel[®] 13-057), 阴离子丙烯酸酯-苯乙烯分散体, (例如 BASF Corporation 的 Acronal[®] 296D, Acronal[®] NX 4786, Acronal[®] S-305D, Acronal[®] S-400、Acronal[®] S-610, Acronal[®] S-702、Acronal[®] S-714, Acronal[®] S-728 和 Acronal[®] S-760; B.F. Goodrich Company 的 Carboaset[®] CR-760; Rohm & Haas Company 的 Rhoplex[®] P-376, Rhoplex[®] P-308 和 Rhoplex[®] NW-1715K; Reichold Chemicals Company 的 Synthemul[®] 40402 和 Synthemul[®] 40403; Scott Bader Inc. 的 Texigel[®] 13-57, Texigel[®] 13-034 和 Texigel[®] 13-

031; 以及 Air Products & Chemicals Company 的 Vancryl[®] 954, Vancryl[®] 937 和 Vancryl[®] 989), 阴离子丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈分散体, (例如 BASF Corporation 的 Acronal[®] S 886S, Acronal[®] S 504 和 Acronal[®] DS 2285 X), 丙烯酸酯-丙烯腈分散体, (例如 BASF Corporation 的 Acronal[®] 35D, Acronal[®] 81D, Acronal[®] B 37D, Acronal[®] DS 3390 和 Acronal[®] V275), 氯乙烯-乙烯乳液, (例如 Air Products and Chemicals Inc. 的 Vancryl[®] 600, Vancryl[®] 605, Vancryl[®] 610 和 Vancryl[®] 635), 乙烯基吡咯烷酮/苯乙烯共聚物乳液, (例如 ISP Chemicals 的 Pollectron[®] 430), 羧基化和未羧基化乙酸乙烯酯乙烯分散体, (例如 Air Products and Chemicals Inc. 的 Airflex[®] 420, Airflex[®] 421, Airflex[®] 426, Airflex[®] 7200 和 Airflex[®] A-7216 和 ICI 的 Dur-o-set[®] E150 和 Dur-o-set[®] E-230), 乙酸乙烯酯均聚物分散体, (例如 ICI 的 Resyn[®] 68-5799 和 Resyn[®] 25-2828)、聚氯乙烯乳液, (例如 B. F. Goodrich Company 的 Vycar[®] 460 × 24, Vycar[®] 460 × 6 和 Vywar[®] 460 × 58), 聚偏二氯乙烯分散体, (例如 Elf Atochem 的 Kynar[®] 32), 乙烯丙烯酸分散体, (例如 Morton International 的 Adcote[®] 50T4990 和 Adcote[®] 50T4983), 聚酰胺分散体, (例如 Union Camp Corporation 的 Micromid[®] 121RC, Micromid[®] 141L, Micromid[®] 142LTL, Micromid[®] 143LTL, Micromid[®] 144LTL, Micromid[®] 321 RC 和 Micromid[®] 632HPL), 阴离子羧基化或未羧基化丙烯腈-丁二烯-苯乙烯乳液和丙烯腈乳液, (例如 B. F. Goodrich 的 Hycar[®] 1552, Hycar[®] 1562 × 107, Hycar[®] 1562 × 117 和 Hycar[®] 1572 × 64), 衍生自苯乙烯的树脂分散体, (例如 Hercules 的 Tacolyn[®] 5001 和 Piccotex[®] LC-55WK), 衍生自脂肪族和/或芳香族烃的树脂分散体, (例如 Exxon 的 Escorez[®] 9191, Escorez[®] 9241 和 Escorez[®] 9271), 苯乙烯-马来酸酐, (例如 AtoChem 的 SMA[®] 1440 H 和 SMA[®] 1000), 以及由其衍生的混合物。可以使用任何用于涂布基材的已知粘合剂。作为一个实例, 该基材可以用例如胶水、明胶、酪蛋白或淀粉的可生物降解粘合性粘合剂层涂布。该粘合剂可以通过熔融工艺或通过溶液、乳液、分散或涂布工艺施涂。例如, US 4,343,858 公开一种通过聚酯面层薄膜和丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸的酯的中间层在纸板上共挤出形成的涂布纸板。US 4,455,184 公开一

种在纸板基材上共挤出聚酯层和聚合物粘合剂层的方法。Fujita 等在 US 4,543,280 中公开在可烘的纸板上在聚酯的挤出涂层中使用粘合剂。Huffman 等在 US 4,957,578 中公开在聚乙烯涂布纸板上挤出聚酯层。本领域普通技术人员，可以根据用于形成涂层的聚合物组成和方法、该聚合物组成以及预定的应用，确定合适的工艺参数。

由聚合物涂层显示的性能取决于如上所述的多种因素，包括聚合物组成、形成聚合物的方法、形成涂层的方法以及该涂层是否在制造过程中取向。这些因素影响涂层的许多性能，例如收缩性、拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学性、熔点以及热挠曲温度。一些涂层性能可以通过向聚合物组合物中加入某些添加剂和填料加以调节，所述添加剂和填料例如如上所述的色料、染料、UV 和热稳定剂、抗氧剂、增塑剂、润滑剂、防粘剂以及滑爽剂。用于涂层的磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以如上所述与一种或多种其它聚合物材料共混，以改善某些特性。

该基材可以在涂布之前形成制品或者可以在涂布之后形成制品。例如，可以由平的涂布纸板通过加压成型方法，例如真空成型或者通过将其折叠和粘合成最终所需形状生产容器。涂布的平纸板原料可以通过施加热和压力形成托盘，如例如 US 4,900,594 中公开的，或者通过真空形成食品和饮料容器，如 US 5,294,483 中公开的。该制品可以包括，例如刀具，花盆，邮筒，灯具，烟灰缸，游戏板，食物容器，快餐容器，纸盒，箱，牛奶盒，果汁容器，饮料容器的托盘，冰淇淋盒，杯子，一次性饮料杯，两片杯，一片打褶杯，锥形杯，咖啡杯，盖帽，盖子，吸管，杯盖，薯条容器，快餐外带箱，包装，支撑箱，糖果点心箱，化妆箱，盘，碗，售货盘，馅饼盘，托盘，烘烤托盘，早餐盘，可微波晚餐盘，“电视”晚餐托盘，蛋盒，肉类包装大浅盘，与诸如杯子或食物容器的容器一起使用的一次性单独使用衬层，基本圆形的物体，瓶子，罐，筭，碟，小药瓶，内部包装，例如隔板，衬层，固定垫，角撑，护角，间隙垫，铰接片材，托盘，漏斗，缓冲材料，以及其它用于包装、储存、船运、分配、供应的物品或者分配在容器内物品所使用的物品。耐水性聚合物涂布的纸和纸板通常用于食品包装材料以及作为一次性容器。包括耐水性聚合物涂布的纸和纸板的涂层聚合物和多层状涂层结构

已被发展产生一种包装，其具有良好的氧气、水蒸汽和香味密封性，以便确实良好保藏其中包装的物品。

该脂肪族-芳香族共聚酯的涂层可用于多种应用。例如，该涂层可以用于制造如上所述的个人卫生用品以及作为农业保护膜。该涂层用途的其它实例包括胶带基材、袋子、袋子封闭、床板材、瓶子、纸盒、灰尘袋、织物柔软剂片材、衣服袋、工业袋、垃圾袋、垃圾桶衬层、堆肥袋、标签、标牌、枕套、床衬层、便盆衬层、绷带、箱、手帕、小口袋、揩布、防护服、外科长袍、外科片材、外科海绵、临时性围墙、临时档板、玩具和擦拭物。

包括该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的涂层的特别优选用途为食品包装，特别是快餐包装，其实例如上所述。该共聚酯涂层的特别优选的用途为制造包裹，其可以用例如涂有该共聚酯的纸制造。如上所述这种包裹可用于密封食物。理想地，该涂层提供物理性能的平衡，包括结合足够韧度的纸样劲度，使得当用于包装食品物品时不会撕裂；死褶特性，使得只要折叠、包装或另外操作成所需形状，该包裹将保持其形状以及不易于自行展开或打开；其中所需的抗油性，以及湿气阻隔性，而不使湿气在其中包含的食品上凝结。该包裹可以具有光滑表面或者例如通过压花、皱缩、绗缝的有纹理的表面，以及可以用例如无机颗粒、有机颗粒，例如淀粉，或填料的组合填充。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可用于制造层压材料，包括层压的最终制品。如上所述制造的包括该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的薄膜可以通过已知工艺层压到多种基材上，所述工艺例如热成型、真空热成型、真空层压、加压层压、机械层压、贴皮包装和粘合剂层压。层压不同于涂布，在层压中，预成型薄膜附着于基材。该基材可以成型为最终使用形状，例如盘、杯、碗或托盘的形状，或者可以是还要被成型的过渡形状，例如片材或薄膜。该薄膜可以通过施加热和/或压力，例如用加热的粘合剂附着于基材。可以通过使用更高的温度和/或压力增强该层压粘合强度，也称为剥离强度。当使用粘合剂时，该粘合剂可以为热熔粘合剂或基于溶剂的粘合剂。为了增强层压工艺，该薄膜和/或基材可以用如先前所述的已知的常规后成型操作，例如电晕放电、化学处理，例如底漆、火焰处理加以处理。

例如, US 4,147,836 记载对纸板进行电晕放电以增强与聚(对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜的层压工艺。Quick 等在 US 4,900,594 中公开对聚酯薄膜电晕处理以帮助层压到具有粘合剂的纸料。Schirmer 在 US 5,011,735 中公开使用电晕处理以帮助各个吹塑薄膜之间的粘合。US 5,679,201 和 US 6,071,577 公开使用火焰处理以帮助聚合物层压工艺中的粘合。Sandstrom 等在 US 5,868,309 中公开使用由某些苯乙烯-丙烯酸系材料组成的纸板基材底漆,以改善与聚合物层压材料的粘合。

用于生产用作容器和纸盒的聚合物涂布的或层压的纸和纸板基材的方法是已知的,以及公开于例如 US 3,863,832、US 3,866,816、US 4,337,116、US 4,456,164、US 4,698,246、US 4,701,360、US 4,789,575、US 4,806,399、US 4,888,222 和 US 5,002,833。Kane 在 US 3,924,013 中公开由预先层压聚酯的纸板机械形成可烘盘的制造。Schmidt 在 US 4,130,234 中公开纸杯的聚合物薄膜层压。US 6,045,900 和 US 6,309,736 中公开在无纺织物上层压薄膜。根据该聚酯层压基材的预定用途,该基材可以在一面或者在两面层压。

共聚酯薄膜可以穿过加热和加压/夹辊,层压到平坦基材上。另外,该薄膜可以使用衍生自热成型的方法层压到基材上。在这种方法中,该薄膜可以通过真空层压、加压层压、吹塑层压或机械层压层压到基材上。当加热该薄膜时,其发生软化并且可以拉伸到基本上任何形状的基材上。将聚合物薄膜粘附于预成型基材的方法公开于例如 US 2,590,221。在真空层压中,该薄膜可以相对于基材夹紧或简单地握持,然后加热直到变得柔软。然后通常经由多孔基材或设计的孔洞施加真空,使得该软化的薄膜模塑成基材轮廓并层压到该基材上。然后将该层压制品以成型的形状冷却。在冷却过程中可以保持或者不保持真空。对于需要深度拉伸的基材形状,例如杯子、深碗、箱子和纸盒,可以使用助压模塞。在此类基材形状中,软化的薄膜在到达基材形状基底或底部之前倾向于显著变薄,在基材形状底部仅留下单薄的层压材料。该柱塞辅助为向基材成形区域输送更多薄膜原料的任何类型的机械辅体,否则在该基材成形区域,层压材料将过于稀薄。柱塞辅助技术可以应用于真空和加压层压工艺。薄膜在预成型基材上的真空层压工艺是已知的,以及公开于例

如 US 4,611,456 和 US 4,862,671。Knoell 在 US 3,932,105 中公开在折叠的纸板纸盒上真空层压薄膜的方法。Lee 等在 US 3,957,558 中公开在模压纸浆制品，例如盘上真空层压热塑性薄膜。Foster 等在 US 4,337,116 中公开在预成型模压纸浆容器上层压聚(对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜，其方法包括：预热该纸浆容器和薄膜，施压该薄膜与基材接触，以及经由模压纸浆容器基材施加真空。柱塞辅助的真空层压方法也是已知的，以及公开于例如 Wommelsdorf 等的 US 4,124,434，用于深度拉伸层压材料，例如涂布的杯子。Faller 在 US 4,200,481 和 US 4,257,530 中公开通过这种方法制造加衬托盘的方法。

在真空层压的替代方案，加压层压中，该薄膜可被夹紧、加热直到软化，然后通过向薄膜不面对基材的侧面施加压力，例如空气压力压成将要层压的基材轮廓。可以存在排气孔以使夹带空气排出，或者如果该基材对于空气是多孔的，则空气通过基材排出。只要层压基材冷却以及薄膜固化，就可以释放空气压力。与真空层压相比，加压层压倾向于得到更快速的生产周期，改善的部件精确度以及更高的尺寸可控性。在预成型基材上加压层压薄膜的方法是已知的，以及公开于例如 US 3,657,044 和 US 4,862,671。Wommelsdorf 在 US 4,092,201 中公开一种通过使用温热加压气流，用热塑性箔片为空气渗透性容器，例如纸杯加衬的方法。

另一种替代方案为机械层压，其包括不使用真空或空气压力的任何层压方法。在机械层压中，该薄膜被加热然后机械施加于基材。该机械施加的实例包括使用模具或压力辊。

用于层压材料的合适基材包括由以下材料制造的制品，例如纸、纸板、卡片、纤维板、如 Cellophane[®]纤维素的纤维素、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫、玻璃、金属，例如铝或锡罐或金属箔、聚合物泡沫、有机泡沫、无机泡沫、有机-无机泡沫和聚合物薄膜。优选的是可生物降解基材，例如纸、纸板、卡片、纤维素、淀粉，以及生物良性基材，例如无机和无机-有机泡沫。

合适作为层压基材的聚合物薄膜可以含有该磺化脂肪族-芳香族共聚酯和/或其它材料，其可以是可生物降解的或不可生物降解的。该材料可以是自然衍生的、改性的自然衍生的或合成的。合适作为

基材的可生物降解材料和不可生物降解材料的实例公开于上文关于共混物中。合适作为基材的天然聚合物材料的实例也公开于上文。

诸如得自膨胀淀粉和谷物的泡沫的有机泡沫可以用作基材,以及同样公开于上文。用作基材的优选有机-无机泡沫为具有基于淀粉的粘合剂的用无机填料填充的多孔泡沫,所述无机填料例如碳酸钙、粘土、水泥或石灰石,如公开于上文关于涂层基材中。

该基材可以在层压之前成型为预定最终形状。可以使用形成基材的任何常规方法。例如,对于模压纸浆基材,可以使用“精确模压”、“模具干燥”和“密闭干燥”工艺。该工艺包括相对于网罩开放面吸式模具将纤维纸浆由含水料浆模压成基本上最终的轮廓形状,接着在由配对的一对加热的模具施加的强压力下将该潮湿的预成型物干燥。这种工艺公开于例如 US 2,183,869、US 4,337,116 和 US 4,456,164。精确模压纸浆制品倾向于致密、坚硬和硬挺,具有非常光滑的热熨的表面光洁度。由这种工艺生产的 Chinet® 一次性纸盘已经由 Huhtamaki Company 销售。

模压纸浆基材也可以由“自由干燥”或“开放干燥”工艺生产。自由干燥工艺包括相对于网罩开放面吸式模具,将纤维纸浆由水性料浆模压成基本上最终的模压形状,然后在自由空间中,例如将其放置在传送带上并缓慢经过加热烘箱将得到的潮湿预成型物干燥。这种模压纸浆制品可以具有不致密一致性,弹性柔软度以及不规则的纤维手感和外观。模压纸浆基材也可以在自由干燥工艺成型之后,进行“后加压”,如 US 2,704,493 中公开的。它们也可以通过例如 US 3,185,370 中记载的其它常规工艺生产。

层压的基材可以通过已知工艺,例如加压成型或折叠成型为最终形状。这种工艺公开于例如 US 3,924,013、US 4,026,458 和 US 4,456,164。Quick 等在 US 4,900,594 中公开通过使用压力和热由平坦的聚酯层压纸料制造托盘。如果需要,粘合剂可以用于该薄膜和/或基材,以增强层压材料的粘合强度。在预成型基材上粘合层压薄膜公开于例如 US 2,434,106、US 2,510,908、US 2,628,180、US 2,917,217、US 2,975,093、US 3,112,235、US 3,135,648、US 3,616,197、US 3,697,369、US 4,257,530、US 4,016,327、US 4,352,925、US 5,037,700、US 5,132,391 和 US 5,942,295。Schmidt

在 US 4,130,234 中公开在将聚合物薄膜层压到纸杯中使用热熔粘合剂。Dropsy 在 US 4,722,474 中公开使用粘合剂用于塑料层压的卡片纸板包装制品。Quick 等在 US 4,900,594 中公开通过对用可交联粘合剂体系粘合的平坦聚酯层压纸板料的加压和加热成型，形成纸板托盘。Martini 等在 US 5,110,390 中公开通过使用粘合剂在水溶性基材上层压共挤出双层薄膜。Gardiner 在 US 5,679,201 和 US 6,071,577 中公开使用粘合剂在聚乙烯涂布的纸板上，在聚酯涂布的纸板之间提供改善的粘合强度，生产例如果汁容器。用粘合剂涂布薄膜和/或基材可以使用常规工艺或者通过共挤出完成。可以用于层压材料的粘合剂的实例公开于上文施涂涂层中。

包括该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层压材料可以用于多种应用，包括如上文公开的卫生用品和农业保护膜。包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯的层压材料的特别优选用途为食品包装，特别是快餐包装。食品包装的具体实例公开于上文。该层压材料的一种优选用途为包裹。这种包裹可以采用聚合物层压纸的形式。如上所述，包裹可用于密封食品和其它易腐食品，以及优选提供物理性能的平衡，包括如上文所述的结合韧度的纸状劲度、死褶特性、其中需要的抗油性，以及平衡的阻隔性能。如上文所述，该包裹可以具有光滑表面或纹理表面，以及可以用有机和/或有机填料填充。

在一些实施方案中，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以形成片材。片材和薄膜之间的区别在于厚度，但是对于何时薄膜变成片材并没有固定的工业标准。如在此使用的术语，片材为大于约 0.25 mm (10 密耳) 厚，优选在约 0.25 mm 和 25 mm 之间，更优选为约 2 mm 到约 15 mm，以及甚至更优选为约 3 mm 到约 10 mm。在优选实施方案中，片材具有足以使片材为刚性的厚度，其通常出现在至少约 0.50 mm 厚度。但是，可以形成比 25 mm 更厚，以及比 0.25 mm 更薄的片材，并且对于一些应用是理想的。聚合物片材具有多种用途，例如标志、窗用玻璃、热成型制品，陈列和显示基材、显示器、汽车灯以及热成型制品。对于一些用途，片材的耐热性是一项重要因素。因此，为提供更好的耐热性和更大的稳定性，更高的熔点、玻璃化转变温度和结晶度水平是理想的。另外，理想的是片材具有抗紫外线 (UV) 性和抗划性、优良的拉伸强度、高光学透明性以及优良的冲

击强度，特别是在低温情况下。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以使用已知方法直接由聚合熔体形成片材。另外，该共聚酯可以由熔体形成容易处理的形状(例如粒料)，其然后可以用于形成片材。可以用于形成片材的已知工艺包括挤塑、溶液流延和注塑。该工艺的优选参数可以由本领域普通技术人员确定以及在某种程度上取决于该磺化脂肪族-芳香族共聚酯的粘度特性和片材的所需厚度。片材优选由该脂肪族-芳香族共聚酯通过溶液流延或挤出形成。挤出特别优选用于形成“无接头”制品。PCT 申请 W0 96/38282 和 W0 97/00284 公开用于通过熔融挤塑形成可结晶片材的示例性方法。熔融挤塑可以如上文关于形成薄膜所述的进行。片材生产可以通过在骤冷辊上挤出聚合物薄层然后通过张力辊进一步将该片材拉伸到所需厚度来进行。对于制造大量片材，可以使用片材压延机。适用于制造片材的压延工艺记载于上文关于薄膜形成中。挤塑工艺可以继之以后成型操作用于扩展多功能性。示例性后成型操作包括将圆形变为椭圆形，将片材拉伸到不同尺寸，机械加工和冲孔，以及双轴拉伸。该共聚酯片材可以在挤塑和/或整理过程中与其它聚合物材料组合，形成具有所需特性，例如耐水蒸汽性的层压材料或多层片材。多层或层压片材可以使用已知方法制造，以及可以具有五个或更多由例如加热、粘合剂和/或结合层连接在一起的单独层。另外，片材可以由共聚酯通过溶液流延制造，其产生比熔融挤塑更加一致均匀规格的片材。溶液流延包括：在合适的溶剂中与任选的所需配料一起溶解聚合物颗粒或粉末，例如增塑剂或色料；过滤溶液以除去杂质和/或大颗粒，从窄口模头流延到优选为不锈钢的运送带上，然后干燥，在其上该片材冷却。当其在运送带上形成时，该片材的厚度通常为最终片材厚度的约五到十倍。该片材然后可以以对于挤塑片材类似的方式整理。作为另一个替代方案，片材和片状制品，例如盘可以使用已知方法通过注塑形成。本领域普通技术人员可以根据聚合物组成和使用的具体片材成型工艺确定制造片材的合适工艺参数。

不管该片材如何形成，理想的是其在形成之后通过在纵向和横向拉伸而进行双轴取向。在形成片材中仅通过拉出和卷取该片材引起纵向拉伸。这样内在地在卷取方向拉伸片材，使一些纤维取向。虽

然这样在纵向使片材增强，但是其使得片材在与纵向成直角的方向上容易撕裂，因为所有纤维在一个方向取向。因此，双轴拉伸的片材优选用于其中需要均匀片材的某些用途。双轴拉伸使纤维平行于片材平面取向，但是在片材平面内留下无规取向的纤维。例如与未取向片材相比，这样提供优良的拉伸强度、柔软性、柔韧性和收缩性。理想的是沿着彼此成直角的双轴拉伸片材。这样使拉伸方向中的拉伸强度和弹性模量提高。最理想的是每个方向中的拉伸量基本相同，由此当从任何方向测试时，在片材内提供相近的性能或特性。可以使用任何已知方法得到双轴取向。但是，优选拉幅。收缩可以通过在拉伸位置保持片材以及在骤冷之前加热几秒加以控制。加热使取向片材稳定，于是只能在热稳定化温度以上的温度下使其收缩。

由片材显示的性能取决于如上所述的多种因素，包括聚合物组成、形成聚合物的方法、形成片材的方法以及该片材是否进行拉伸或双轴取向处理。由此类参数影响的性能包括收缩性、拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学性、熔点以及热挠曲温度。片材性能可以进一步通过向聚合物组合物中加入某些添加剂和填料加以调节，所述添加剂和填料例如如上所述的色料、染料、UV 和热稳定剂、抗氧剂、增塑剂、润滑剂、防粘剂以及滑爽剂。另外，该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以与一种或多种其它聚合物，例如淀粉共混，以改进一些具体性能。可以添加其它聚合物以改进诸如透气性、光学透明性、强度和/或弹性之类的性能。

该片材可以通过任何已知方法热成型为任何所需形状，例如覆盖物、天窗、成型的温室玻璃窗、显示器和食品托盘。该热成型通过将片材加热到使共聚酯软化的足够温度以及足够时间完成，使得该片材可以模压成所需形状。本领域普通技术人员可以根据例如聚酯片材的粘度和结晶特性确定最佳热成型参数。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯也可以用于制造塑料容器。塑料容器广泛用于食品和饮料以及非食品材料。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)，因为其外观(光学透明性)、容易吹塑、化学和热稳定性以及价格，而被用来制造容器。PET 通常通过吹塑工艺以及通常通过

拉坯吹塑制造成瓶子。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以用于其中通常使用 PET 的应用，并可以提供可生物降解优点。该容器可以通过已知方法制造，例如挤塑、注塑、注坯吹塑、滚塑、片材热成型和拉坯吹塑。对于磺化脂肪族-芳香族共聚酯，模塑容器的优选方法为制造聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)容器，例如瓶子所使用的拉坯吹塑。也可以使用冷型坯方法，其中从模具取出预成型型坯(通常由注塑制造)，然后在分开的步骤中进行拉坯吹塑。另外，可以使用热型坯方法，其中在注塑制造型坯之后，该热型坯在相同设备中不完全冷却而立即进行拉坯吹塑。型坯温度取决于使用的聚合物的组成，但是作为一般指标，可用的型坯温度为约 90℃到约 160℃。所需的拉坯吹塑温度也取决于聚合物组成，但是通常可用的模塑温度为约 80℃到约 150℃。

容器可以具有任何所需形状。示例性容器包括具有螺纹顶端以及约 400 毫升到约 3 升体积的细口瓶和广口瓶，但是可以形成不同形状的更小和更大的容器。由该磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的容器可以用于标准冷灌装应用。由该磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造以及具有合适组成的容器也可以用于热灌装应用。

由该磺化脂肪族-芳香族共聚酯制造的容器可以用于贮存食品和饮料，以及非食品固体和液体。该容器优选是清晰的和透明的，但是如果需要，可以通过添加色料或染料，或者通过在该共聚酯中引起足以导致不透明的结晶，来加以改性以具有色彩或成为不透明的，而非透明的。

该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以形成纤维。在此使用的术语“纤维”表示连续的单丝、不加捻或缠结的复丝、短纤维纱、精纺短纤维纱线和无纺材料。此类纤维可用于形成布面不匀的织物、针织物、织物纤网或任何其它含纤维结构，例如轮胎帘布。聚酯纤维被大量生产用于各种应用，例如纺织品，特别是与天然纤维，例如棉纱和羊毛组合，用于包括服装、地毯以及其它制品的终端用途。另外，由于其弹性和强度，聚酯纤维被理想地用于工业应用。特别地，它们用于制造例如轮胎帘线和绳子的制品。制造合成纤维，例如尼龙、丙烯酸系和聚酯纤维，是通过将聚合物纺纱和拉伸成长丝，其然后通过许多长丝缠绕在一起形成纱线。通常根据将要由该纤维形成

的所需最终产品，将该纤维机械和/或化学处理以赋予理想的特性，例如强度、弹性、耐热性、手感(织物感觉)。

为形成纤维，优选选择磺化脂肪族-芳香族共聚酯的单体组成以产生部分结晶聚合物。结晶对于形成纤维是理想的，因为其可以提供强度和弹性。当最初生产时，聚酯在结构中主要为无定形的。在优选实施方案中，当再加热和/或拉伸聚合物时，该聚酯聚合物迅速结晶。

纤维可以使用任何由聚酯制造纤维的已知工艺由共聚酯制造。纤维可以使用用于制造聚酯纤维的已知熔融纺丝工艺由共聚酯制造。熔融纺丝包括将聚合物加热到形成熔融液体。该聚合物可以靠加热的表面熔融。将该熔融的聚合物压过具有多个细小孔洞的喷丝头。通过喷丝头之后当与空气或不起反应的气流接触时，来自各个喷丝头的聚合物固化成为长丝。该长丝通过集束导丝器在喷丝头下游聚集在一起，以及可以通过一个辊或多个辊卷取。该工艺可以形成各种尺寸和横截面的长丝，例如具有圆形、椭圆形、正方形、矩形、叶形或狗骨形横截面的长丝。挤出和卷取纤维之后，通常将该纤维拉伸，提高结晶以及使所需性能，例如沿着纵轴取向达到最大，并且由此提高弹性和强度。拉伸可以使用一系列辊与卷取相结合进行，所述辊的一些可以如本领域已知的进行加热，或者可以在纤维形成过程中以单独的步骤完成。

该聚合物可以根据所需纤维尺寸以约 600 到 6000 米每分钟或更高的速度纺纱。对于纺织品应用，每根丝约 0.1 到约 100 但尼尔的纤维是理想的。优选，但尼尔为约 0.5 到 20，更优选为 0.7 到 10。但是对于工业应用，该纤维应为每根丝约 0.5 到 100 但尼尔，优选每根丝但尼尔数为约 1.0 到 10.0，最优选为 3.0 到 5.0。纤维的所需尺寸和强度可以由本领域普通技术人员按照任何给定应用轻易确定。

得到的丝状材料适合于通过附加工艺设备进行进一步加工，或者直接用于需要连续长丝织物纱线的应用。如果需要，该丝状材料可以使用已知的假捻变形条件或本领域已知的其它工艺从变形加工用原丝转变为变形纱。特别地，理想的是增加该纤维的表面积以提供更柔软的手感和增强纤维透气能力，由此为例如计划用于具体

应用的织物提供更好的绝热和保水性。该纤维可以通过例如假捻方法、喷气、刀口卷曲、齿轮卷曲或填塞箱加以卷曲或加捻。另外，该纤维可以切割成较短长度，其称为短纤维，可以加工成纱线。本领域技术人员可以根据所需应用和纤维组成确定卷曲或加捻的最好方法。该短纤维可以与天然纤维，特别是棉和羊毛混合。聚酯，包括磺化脂肪族-芳香族共聚酯，通常抗霉菌，抗霉，并且对于天然纤维所固有其它问题均有抵抗性。该聚酯纤维另外提供强度和耐磨性并且降低材料成本。因此，理想的是用于纺织品和其它工业应用，例如用于服装、家庭装饰和地毯织物。

形成之后，该纤维可以通过任何适合于所需最终用途的方法整理。织物纤维的整理可以包括染色、上浆或者添加化学试剂，例如抗静电剂、阻燃剂、UV 光稳定剂、抗氧剂、颜料、染料、抗污剂和抗微生物剂。对于一些应用，整理可以有效地调节纤维的外观和手感。对于工业应用，可以对该纤维加以处理以赋予附加的所需特性，例如强度、弹性或收缩性。

可以使用连续长丝纤维进行生产或变形用于一些应用，例如服装和家庭装饰的纺织品。高强纤维可以用于工业应用，例如高强度织物、防水油布、帆布、缝纫线和轮胎和 V 型带的橡胶增强。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯可以与另一种合成或天然聚合物一起使用，形成非均质纤维或双组分纤维，提供具有由单根纤维性能确定的所需性能的纤维。非均质纤维可以由已知方法形成，例如并列型、皮芯型以及基质型结构。

在一些实施方案中，该共聚酯是可发泡的。因为与其它聚合物相比，聚酯通常具有高得多的密度(例如 1.3 g/cc)，所以对于一些应用可能理想的是使聚酯材料发泡以降低模塑部件、薄膜、片材、食品托盘、热成型部件的重量。这种发泡制品还提供比未发泡制品改善的绝缘性能。该磺化脂肪族-芳香族共聚酯也可以形成成型的发泡制品。将热塑性聚合物材料发泡，以提供低密度制品，例如薄膜、杯子、食品托盘、装饰带和家具部件。例如，将含有低沸点烃，例如戊烷的聚苯乙烯颗粒形成用于热饮的轻型发泡杯。聚丙烯可以在发泡剂，例如氮气或二氧化碳存在下挤塑形成用于包装材料的装饰薄膜和带。同样，聚丙烯可以在发泡剂存在下注塑形成轻型家具，

例如椅子以及家具部件，例如桌腿。对于发泡，该共聚酯优选具有足够高的熔体粘度以在形成时保持发泡形状，以及固化该共聚酯足够长久以形成最终的发泡制品。高熔体粘度可以如上所述例如通过在生产时升高该聚酯的比浓对数粘度得到，这可以通过后聚合工艺例如固相聚合方法进行。另外，可以将支化剂引入该聚酯，如 US 4,132,707、US 4,145,466、US 4,999,388、US 5,000,991、US 5,110,844、US 5,128,383 和 US 5,134,028 中所述。这种支化的聚酯可以另外进行如上所述固相聚合，以进一步提高熔体粘度。该聚酯可以进一步包括扩链剂，例如二酸酐或聚环氧化合物，其可以在发泡过程中添加。

该聚酯可以用多种方法发泡。例如，在挤塑或模塑操作过程中可以将惰性气体，例如氮气或二氧化碳注入熔体。另外可以使用惰性烃类气体，例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷，或氯氟碳化合物、氯氟烃或氢氟烷。另一种方法包括将化学发泡剂与共聚酯干混，然后挤塑或模塑该共聚酯得到发泡制品。挤塑或模塑操作过程中，惰性气体，例如氮气由发泡剂释放并提供发泡作用。典型的发泡剂包括偶氮二酰胺、亚胂甲酰胺、二亚硝基五亚甲基四胺、p-甲苯磺酰亚胂二甲酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-氧杂-二噻-2-酮、氢硼化钠、碳酸氢钠、5-苯基四唑、p,p'-氧双(苯磺酰胂)。使用共聚酯粒料的另一种方法包括将碳酸钠或碳酸氢钠与一部分共聚酯粒料共混，将有机酸，例如柠檬酸与另一部分聚酯粒料共混，然后通过高温挤塑或模塑将这两部分粒料共混。二氧化碳气体从碳酸钠与柠檬酸的相互作用释放，在聚合物熔体中提供所需发泡作用。理想的是与共聚酯一起使用成核剂，为泡孔产生提供场所，确定发泡片材或物体的泡孔大小，以及当共聚酯形成制品时促进泡沫固化。合适的成核剂实例包括乙酸钠、滑石、二氧化钛以及聚烯烃材料，例如聚乙烯和聚丙烯。

聚合物发泡设备和工艺是已知的，以及公开于例如 US 5,116,881、US 5,134,028、US 4,626,183、US 5,128,383、US 4,746,478、US 5,110,844、US 5,000,844 和 US 4,761,256。关于发泡技术的文献可以在 KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 11 卷, 82-145 页(1980 年), John Wiley and

Sons, Inc., New York, N. Y. 以及 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第二版, 2 卷, 434-446 页 (1985 年), John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y 中得到。该可发泡的共聚酯可以包括在此公开的多种添加剂和/或填料, 或者可以与其它材料共混。对于可生物降解泡沫, 特别优选添加纤维素、纤维素衍生物, 例如化学改性纤维素、淀粉以及淀粉衍生物, 例如化学改性淀粉和热塑性淀粉。

实施例

测试方法

差示扫描量热法 (DSC) 在 TA 仪器型号 2920 设备上进行。试样在氮气气氛中以 20℃/分钟的速率加热到 300℃, 以 20℃/分钟的速率程控冷却到室温, 然后以 20℃/分钟的速率再加热到 300℃。以下提到的观测到的试样玻璃化转变温度 (T_g) 和结晶熔融温度 (T_m) 来自第二加热步骤。

比浓对数粘度 (IV) 在 Preparative Methods of Polymer Chemistry, W.R.Sorenson and T.W.Campbell, 1961 年, 35 页中定义。其在室温下通过 Goodyear R-103B 方法以 100mL 的 50: 50 wt% 三氟乙酸: 二氯甲烷酸性溶剂体系 0.5 g 的浓度测定。

实验室相对粘度 (LRV) 为 0.6 克聚酯溶于 10 mL 含有 80 ppm 硫酸的六氟异丙醇 (HFIP) 的溶液粘度对含硫酸的六氟异丙醇本身粘度的比率, 两种粘度均在毛细管粘度计中于 25℃ 测量。该 LRV 可以在数值上与 IV 相关。在使用该关系的情况下, 记作术语“计算 IV”。

生物降解根据 ISO 14855 方法“塑料在控制堆肥处理条件下的极限好氧生物降解和分解的测定-分析析出碳的方法” (Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions-Method by analysis of evolved carbon) 测量。生物降解测试包括: 将由来源于城市固体废物有机部份的稳定和陈化堆肥组成的接种物与所要测试的聚合物的研磨粉末一起注入在蛭石基底上, 以及在控制在 58℃ $\pm$ 2℃ 的培养温度下在标准温湿度条件下堆肥。放出的二氧化碳用来测定生物降解程度。

在测试薄膜性能之前, 薄膜试样在 72°F 和 50% 湿度下调整 40 小

时。根据 ASTM 1922 测定 Elmendorf 撕裂。根据 ASTM D1004 测定 Graves 撕裂。根据 ASTM D882 测定断裂拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率。

实施例 1

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯 (48.55 克)、1,4-丁二醇 (58.58 克)、间苯二甲酸二甲酯-3 磺酸钠 (2.96 克)、戊二酸二甲酯 (40.04 克) 和异丙氧基钛 (IV) (0.0603 克)，形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后，在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 2.6 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 0.60 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 30.7 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空 (压力小于 100 mtorr) 下搅拌得到的反应混合物 3.0 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 1.5 克馏出物以及回收 103.9 克固体产物。测定该产物具有 13.80 的 LRV，以及计算其具有 0.50 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析，在 129.2℃观察到结晶 T_m (14.6 J/g)。

实施例 2

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯 (48.55 克)、1,4-丁二醇 (58.58 克)、间苯二甲酸二甲酯-3 磺酸钠 (2.96 克)、戊二酸二甲酯 (40.04 克)、1,2,4,5-苯四甲酸二酐 (0.1015 克) 和异丙氧基钛 (IV) (0.0603 克)，形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后，在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 2.5 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 0.90 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 0.7 小时。经该加热周期收集到 67.5 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空 (压力小于 100 mtorr) 下搅拌得到的反应混合物 3.1 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 2.8 克馏出物以及回收 99.8 克固体产物。测定该产物具有 33.15 的 LRV，以及计算其具有 0.85 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析，在 129.2

℃观察到宽结晶 T_m (16.9 J/g)。

对比例 CE 1

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(62.92 克)、乙二醇(18.93 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(0.74 克)、己二酸二甲酯(43.55 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)和三氧化铋(III)(0.034 克)，形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后，在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 3.7 小时加热到 275℃。在轻微氮气吹扫下在 275℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。经该加热周期收集到 6.7 克无色馏出物。然后在 275℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.5 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 15.8 克馏出物以及回收 70.5 克固体产物。测定该产物具有 0.44 dL/g 的 IV。通过 DSC 分析，在 142.0℃观察到宽结晶 T_m (6.3 J/g)。

实施例 3

向 1 升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(240.31 克)、1,4-丁二醇(292.89 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(3.70 克)、己二酸二甲酯(217.75 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.234 克)和三氧化铋(III)(0.189 克)，形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后，在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 2.2 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.2 小时。经该加热周期收集到 188.2 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 4.7 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 17.4 克馏出物以及回收 461.0 克固体产物。该产物具有 5.74 的 LRV，以及计算其具有 0.35 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析，在 133.6℃观察到宽结晶 T_m (20.0 J/g)。

将产物试样研磨成粉末并如上所述测试生物降解。测定该试样在这些测试条件下 13 天内生物降解 36.2%。

本实施例说明与已知的磺化共聚酯相比，在本发明的磺化共聚酯中测得更高水平的结晶度。实施例 3 中形成的产物经测定具有代表

已知磺化共聚酯的对比例 CE 1 三倍的结晶度水平。本实施例进一步显示本发明磺化共聚酯的相对高的晶体熔点。

实施例 4

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(47.58 克)、1,4-丁二醇(72.10 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(1.48 克)、DBE 二元酸酯(DuPont Company 产品, 丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯和己二酸二甲酯以大约 20: 60: 20 摩尔比的混合物, 40.04 克)、二氧化硅(12.04 克)和异丙氧基钛(IV)(0.06 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌 1.0 小时之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.4 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1.1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 2.2 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 0.6 小时。经该加热周期收集到 44.97 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.3 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 5.65 克馏出物以及回收 105.75 克固体产物。测定该产物具有 27.60 的 LRV, 以及计算其具有 0.75 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 125.4℃观察到宽结晶 T_m (12.4 J/g)。

实施例 5

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(3.65 克)、戊二酸二甲酯(39.42 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.12 克)、乙酸钠(0.69 克)和异丙氧基钛(IV)(0.16 克)的反应混合物, 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌 0.5 小时之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.5 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 1.1 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 55.46 克无色

馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.4 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 2.17 克馏出物以及回收 118.99 克固体产物。测定该产物具有 18.59 的 LRV, 以及计算其具有 0.58 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 153.6℃观察到宽结晶 T_m (22.0 J/g)。

实施例 6

向 1 升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(277.20 克)、1,4-丁二醇(288.36 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(14.60 克)、戊二酸二甲酯(157.68 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.48 克)、乙酸钠(2.76 克)和异丙氧基钛(IV)(0.61 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌 0.5 小时之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 1.0 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 148.58 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 4.6 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 54.12 克馏出物以及回收 443.00 克固体产物。测定该产物具有 18.75 的 LRV, 以及计算其具有 0.59 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 151.9℃观察到宽结晶 T_m (22.90 J/g)。

实施例 7

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(75.27 克)、1,4-丁二醇(83.40 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(3.65 克)、戊二酸二甲酯(34.49 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.12 克)、乙酸钠(0.69 克)和异丙氧基钛(IV)(0.20 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.2 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌 0.5 小时之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.4 小时

加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 0.7 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.2 小时。经该加热周期收集到 60.0 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.2 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 3.3 克馏出物以及回收 115 克固体产物。测定该产物具有 31.41 的 LRV, 以及计算其具有 0.81 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 163.0℃观察到宽结晶 T_m (25.1 J/g)。

实施例 8

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(75.27 克)、1,4-丁二醇(83.17 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(3.65 克)、戊二酸二甲酯(34.49 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.12 克)、乙酸钠(0.69 克)和异丙氧基钛(IV)(0.15 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌 0.4 小时之后, 然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 1.8 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 54.86 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 5.4 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 2.40 克馏出物以及回收 118.92 克固体产物。测定该产物具有 19.92 的 LRV, 以及计算其具有 0.61 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 162.6℃观察到宽结晶 T_m (24.7 J/g)。

实施例 9

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(75.27 克)、1,4-丁二醇(83.17 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(3.65 克)、丁二酸二甲酯(31.48 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.12 克)、乙酸钠(0.69 克)和异丙氧基钛(IV)(0.16 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.3 小时加热到 190℃。在 190℃搅拌

0.6 小时之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 0.6 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌和缓慢氮气吹扫将反应混合物经 1.0 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 56.00 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.0 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 3.3 克馏出物以及回收 101 克固体产物。测定该产物具有 16.11 的 LRV,以及计算其具有 0.54 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析,在 167.6℃观察到宽结晶 T_m (26.9 J/g)。

实施例 10

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(66.02 克)、1,4-丁二醇(58.58 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(2.96 克)、戊二酸二甲酯(24.03 克)、1,2,4-苯三甲酸酐(0.21 克)和异丙氧基钛(IV)(0.0623 克),形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 3.1 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随缓慢氮气吹扫将反应混合物经 1.0 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹洗下在 255℃搅拌得到的反应混合物 0.7 小时。经该加热周期收集到 31.0 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.3 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 0.5 克馏出物以及回收 101.2 克固体产物。测定该产物具有 9.08 的 LRV,以及计算其具有 0.41 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析,在 173.6℃观察到结晶 T_m (23.2 J/g)。

该实施例说明,同已知材料比较,本发明的磺化脂肪族-芳香族共聚酯的一些性能。该实施例中制造的产品,虽然具有对于已知聚酯可比量的脂肪族二羧酸,但是不含除了 1,4-丁二醇之外的二元醇,测得具有比一些此类已知聚酯基本上更高的结晶熔点。

对比例 CE 2

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(88.86

克)、乙二醇(6.27克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(0.15克)、戊二酸二甲酯(24.03克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042克)和三氧化铋(III)(0.034克),形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到180℃。达到180℃之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经3.6小时加热到275℃。在轻微氮气吹扫下在275℃搅拌得到的反应混合物1小时。经该加热周期收集到12.8克无色馏出物。然后在275℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物2.4小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的7.0克馏出物以及回收64.0克固体产物。测定该产物具有32.7的LRV,以及计算其具有0.84 dL/g的比浓对数粘度。通过DSC分析,测定 T_g 起始温度为35.8℃,中点温度为37.6℃以及终点温度为39.5℃。在185.1℃观察到宽结晶 T_m (16.8 J/g)。

对比例 CE 3

向250毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(48.5克)、对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(25.40克)、1,4-丁二醇(43.40克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(0.15克)、戊二酸二甲酯(24.30克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042克)和三氧化铋(III)(0.035克),形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到180℃。达到180℃之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经0.8小时加热到200℃。在轻微氮气吹扫下在200℃搅拌得到的反应混合物1.1小时。然后伴随搅拌在轻微氮气吹扫下将所得反应混合物经1.3小时加热到255℃。然后在轻微氮气吹扫下在255℃搅拌反应混合物0.5小时。经该加热周期收集到16.4克无色馏出物。然后在255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物3小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的3.9克馏出物以及回收85.6克固体产物。测定该产物具有12.2的LRV,以及计算其具有0.47 dL/g的比浓对数粘度。通过DSC分析,在154.2℃观察到结晶 T_m (24.5 J/g)。

实施例 11

向250毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(67.87克)、1,4-

丁二醇 (58.58 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠 (0.148 克)、戊二酸二甲酯 (24.03 克)、乙酸锰 (II) 四水合物 (0.042 克) 和三氧化铋 (III) (0.034 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 2.7 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 35.4 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空 (压力小于 100 mtorr) 下搅拌得到的反应混合物 3.7 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 1.1 克馏出物以及回收 91.0 克固体产物。测定该产物具有 6.56 的 LRV, 以及计算其具有 0.36 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 174.3℃观察到结晶 T_g (25.2 J/g)。

对比例 CE 4

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯 (58.26 克)、1,4-丁二醇 (46.80 克)、乙二醇 (20.86 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠 (3.55 克)、己二酸二甲酯 (39.72 克)、间苯二甲酸二甲酯 (11.65 克)、乙酸锰 (II) 四水合物 (0.0586 克) 和三氧化铋 (III) (0.0471 克), 形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后, 在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 1.8 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1.3 小时。然后伴随搅拌在轻微氮气吹扫下将反应混合物经 1.1 小时加热到 260℃。在轻微氮气吹扫下在 260℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。经该加热周期收集到 25.7 克无色馏出物。然后在 260℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空 (压力小于 100 mtorr) 下搅拌得到的反应混合物 3.1 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 1.7 克馏出物以及回收 107.2 克固体产物。测定该产物具有 5.63 的 LRV, 以及计算其具有 0.35 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析, 在 106.1℃观察到宽结晶 T_g (1.5 J/g)。

实施例 12

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯 (58.26 克)、1,4-丁二醇 (81.11 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠 (3.55 克)、己二酸

二甲酯(39.72 克)、间苯二甲酸二甲酯(11.65 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.0586 克)和三氧化铋(III)(0.0471 克),形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 1.5 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫在 200℃搅拌得到的反应混合物 1 小时。然后伴随搅拌在轻微氮气吹扫下将反应混合物经 2.0 小时加热到 260℃。在轻微氮气吹扫下在 260℃搅拌得到的反应混合物 0.8 小时。经该加热周期收集到 41.0 克无色馏出物。然后在 260℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 3.6 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收另外的 0.6 克馏出物以及回收 100.8 克固体产物。测定该产物具有 2.97 的 LRV,以及计算其具有 0.30 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析,在 118.6℃观察到宽结晶 T_m (10.1 J/g)。

实施例 13

向 250 毫升玻璃烧瓶中添加对苯二甲酸二甲酯(161.18 克)、1,4-丁二醇(144.2 克)、间苯二甲酸二甲酯-3-磺酸钠(5.92 克)、戊二酸二甲酯(24.02 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.168 克)和三氧化铋(III)(0.068 克),形成反应混合物。在缓慢氮气吹扫下搅拌该反应混合物并加热到 180℃。达到 180℃之后,在缓慢氮气吹扫下伴随搅拌将反应混合物经 1.6 小时加热到 200℃。伴随轻微氮气吹扫下在 200℃搅拌得到的反应混合物 1.0 小时。然后在轻微氮气吹扫下将搅拌的反应混合物经 1.8 小时加热到 255℃。在轻微氮气吹扫下在 255℃搅拌得到的反应混合物 0.2 小时。经该加热周期收集到 96.5 克无色馏出物。然后在 255℃伴随搅拌逐步使反应混合物达到完全真空。在完全真空(压力小于 100 mtorr)下搅拌得到的反应混合物 2.6 小时。然后用氮气解除真空并使反应物质冷却到室温。回收 184.7 克固体产物。测定该产物具有 2.64 的 LRV,以及计算其具有 0.29 dL/g 的比浓对数粘度。通过 DSC 分析,在 178.0℃观察到结晶 T_m (29.7 J/g)。

实施例 14

在料斗干燥器中在 60℃将除了以更大规模之外均如实施例 6 中所述制备的聚合物,干燥 8 小时到-40℃露点。然后将该材料以 20

磅每小时速率送入1½英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机的进料段，(螺杆 L/D 为 24: 1, 型号 DS-15H)。挤出机条件和温度分布以下提到。然后将熔融聚合物送入在以下提到的条件和温度分布下的 Killion 3 辊层叠片材流水线。

挤出机 1 段温度, (进料段): 290°F

挤出机 2 段温度: 335°F

挤出机 3 段温度: 335°F

挤出机 4 段(前部)温度: 315°F

法兰: 335°F

管: 335°F

法兰: 335°F

模头温度: 330°F

模唇: 330°F

熔融温度: 335°F

挤出机安培数: 3.4

挤出机转数/分: 50

骤冷辊顶部温度: 70°F

骤冷辊中部温度: 70°F

骤冷辊底部温度: 70°F

薄膜引出速率: 275 英寸/分钟

生产出 8 英寸宽, 0.003 英寸(3 密耳)厚的薄膜。该薄膜作为快餐三明治包裹包装进行测试。

实施例 15

将实施例 14 中生产的 2 英寸正方形薄膜预热到 50℃4 分钟, 注意不使热空气直接冲击薄膜, 以防止过热点, 以及在绷架 T.M. 长双轴拉伸机上进行双轴取向。拉伸机的拉伸比设定为 3 乘 3, 以及拉伸速率为 5 英寸/秒(12.7 厘米/秒)。该双轴拉伸薄膜经测定在纵向(MD)和横向(TD)具有比未拉伸薄膜高至少 10%的拉伸强度。该双轴拉伸薄膜作为快餐三明治包裹包装进行测试。

实施例 16-26

在料斗干燥器中以 60℃将在列于如下表 1 中的实施例中的、除了以更大规模以外如上文所述制备的聚合物干燥 8 小时到-40℃露

点。将该材料置于单螺杆定容送料器(K-tron 型号 7 号)的料斗中,从其中自由下落到 28 mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口,该挤出机具有以室真空维持的真空阀口,连接于具有约 0.010 英寸间隙的 10 英寸宽薄膜模头。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥氮气吹扫。该挤出机以 150 RPM 螺杆速率工作,具有表 1 所示的加热器分布。

表 1

聚合物挤出机加热器分布

实施例	实施例	区段	区段	区段	区段	区段	模头	熔体
		1	2	3	4	5		
		(C°)	(C°)	(C°)	(C°)	(C°)	(C°)	(C°)
16	1	120	150	150	150	155	160	165
17	2	120	150	150	150	155	160	165
18	3	125	155	155	155	160	165	170
19	4	115	145	145	145	150	155	160
20	5	140	175	175	175	180	185	190
21	7	150	185	185	185	190	195	200
22	9	155	190	190	190	195	200	205
23	10	160	195	195	195	200	205	210
24	11	160	195	195	195	195	200	205
25	12	100	140	140	140	140	145	145
26	13	165	200	200	200	205	210	210

将该挤出的聚合物薄膜静电电压在用冷水保持在 26℃ 的 12 英寸直径光滑骤冷圆筒上,以及使用标准张力辊收集在剥离纸上。调节该骤冷圆筒速度为 5 到 15 英尺/分,得到具有约 8 密耳到约 1.5 密耳厚度的薄膜试样。

实施例 16 到 26 的薄膜作为快餐三明治包裹进行测试,经测定具有优异的死褶性能。测试实施例 16 到 26 的薄膜的韧度,通过测定 Elmendorf 撕裂、Graves 撕裂和断裂伸长率进行,还测试其强度,通过测定断裂拉伸强度和拉伸模量进行。

从实施例 18、实施例 25、对比例 CE 6 和对比例 CE 7 的薄膜剪裁 10 英寸乘 16 英寸矩形,以及精确测量尺寸。将该薄膜矩形置于 Fisher Scientific Isotemp 培养箱,型号 625D,加热到 60℃ 1 小

时。然后精确地重新测量该薄膜矩形的尺寸。

实施例 27-38

将以下表 2 中所列实施例中生产的厚度为约 1.5 密耳到 8 密耳的薄膜传送经过购自 Marshall and Williams Company (Providence, Rhode Island) 的纵向取向器(MDO), 型号 7200。将该 MDO 装置预热到以下表 2 中所列温度, 以及同时在该温度如以下表 2 中提到的将该薄膜拉伸。例如, 对于 1 米长薄膜的“3X” MDO 拉伸表示将薄膜拉伸到 3 米的最终长度。

表 2

实施例	流延薄膜实施例	MDO 温度(℃)	MDO 拉伸
27	16	40	3 ×
28	17	40	3 ×
29	17	50	4 ×
30	18	50	3.5 ×
31	19	40	4 ×
32	20	55	3 ×
33	21	60	4.5 ×
34	22	60	3.5 ×
35	23	60	3 ×
36	24	60	3 ×
37	25	35	4 ×
38	26	60	3.5 ×

结果: 如果预知就排除

实施例 27 到 38 的单轴拉伸薄膜经测定在纵向(MD)具有比相应的未拉伸薄膜高至少 10% 的拉伸强度。实施例 27 到 38 的单轴拉伸薄膜作为快餐三明治包裹包装测试, 以及经测定具有优异的死褶性能。

实施例 39-49

将以上生产的以及以下表 3 中所述的 2 英寸正方形薄膜预热到以下表 3 中提到的温度 4 分钟(注意不使热空气直接冲击薄膜以避免过热点), 以及在绷架 T.M. 长双轴拉伸机上进行双轴拉伸。拉伸机的拉伸比设定为 3 乘 3, 以及拉伸速率为 5 英寸/秒(12.7 厘米/秒)。

表 3

实施例	流延薄膜实施例	双轴拉伸温度(℃)
39	16	45
40	17	50
41	18	55
42	19	45
43	20	60
44	21	65
45	22	65
46	23	60
47	24	65
48	25	45
49	26	60

测量纵向 (MD) 和横向 (TD) 中的拉伸强度。该双轴拉伸薄膜作为快餐三明治包裹包装进行测试。

实施例 50-54

在料斗干燥器中在 75℃ 将除了以更大规模以外如实施例 10 中所述制备的聚合物, 干燥 8 小时到 -40℃ 露点。使该材料与 0.10 wt% (基于聚合物重量) 的购自 Ciba Company 的受阻酚抗氧剂 Irganox-1010 进行粉末混合。将该材料置于单螺杆定容送料器 (K-tron 型号 7 号) 的料斗中, 从其中自由下落到 28 mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口, 该挤出机具有以室真空维持的真空阀口, 连接于具有约 0.010 英寸间隙的 10 英寸宽薄膜模头。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥氮气吹扫。挤出机以 150 RPM 螺杆速率工作, 具有如下的加热器分布:

区段 1	区段 2	区段 3	区段 4	区段 5	模头
(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)
160	190	195	195	200	205

用精确进料器将购自 Morflex, Inc. 的增塑剂柠檬酸乙酰基三正丁酯, 以提供以下表 4 中所列组成的速率注入区段 2。表 4 中所列增塑剂数量基于全部组合物重量计。

表 4

实施例	增塑剂 (wt%)
50	0
51	5
52	10
53	15
54	20

将该挤出的聚合物薄膜静电压在用冷水保持在 26℃ 的 12 英寸直径光滑骤冷圆筒上，以及使用标准张力辊收集在剥离纸上。调节骤冷圆筒速度为 5 到 15 英尺/分，得到具有约 8 密耳到约 1.5 密耳厚度的薄膜试样。该薄膜作为快餐三明治包裹包装进行测试。

实施例 55-60

在大容量盘式干燥器中在 60℃ 将除了以更大规模以外如以上实施例 6 中制备的聚合物，用热干燥空气循环干燥一夜，到含水量小于 0.04%。在大容量托盘真空烘箱中将玉米淀粉（购自 CPC International, Inc. 的 Corn Products 3005）和米淀粉（Sigma Chemicals 产品目录 No S7260）在 90℃ 和低于 1 毫米汞柱真空下干燥到含水量低于 1%，以及储存在密封容器中直到使用。以接收时的形式使用聚己二酸乙二酯（购自 Ruco Polymer Corporation, Rucoflex® S-101-55，标称分子量为 2000），而不进行预处理。

该聚合物和淀粉的共混物通过在塑料袋中用手滚动该材料制造。从干燥器将干燥淀粉加入温热聚合物，以及将该温热混合物送入挤出机。当使用 Rucoflex® 聚己二酸乙二酯时，将该聚己二酸乙二酯熔融并且通过计量泵液态注入挤出机的第二加热器区段。制备以下表 5 中所列最终组合物。

表 5

实施例	聚合物 (wt. %)	玉米淀粉 (wt. %)	米淀粉 (wt. %)	聚己二酸乙二醇 (wt. %)
55	80	20		
56	60	40		
57	55	40		5
58	45	35		20
59	60		40	
60	45	35		20

伴随氮气吹扫将共混物置于 Ktron 双螺杆进料器的进料斗中(型号 T-35, 具有 190 6300 控制器), 并计量加入到具有真空阀口和软性混合螺杆的、L/D 为 30/1 的 Werner and Pfleider ZSK 30 mm 双螺杆挤出机。挤出机机筒温度经电加热为挤出机进料端处 135℃, 出料口处 170℃。该挤出机以 150 RPM 工作, 以及真空阀口连接到室真空以及可以随着工艺条件变动。单孔模头(1/8 英寸直径)用于排出线料。得到的线料在 6 英尺长水槽中骤冷, 用气刀脱水并用 Conair 切割器(型号 304)切割成颗粒。每个组合物的操作条件列于以下表 6。

表 6

实施例	加料速 率 (pph)	螺杆扭 矩 (最 大 %)	模口 压力 (psig)	熔融温 度 (℃)	真空 (英寸汞)
55	34	58	800	175	13
56	32	60	800	180	13
57	31	50	750	175	12
58	32	35	600	170	12
59	33	60	800	180	13
60	32	35	600	170	13

实施例 61-66

在料斗干燥器中在 70℃ 将以上实施例 55 到 60 中制备的聚合物-淀粉共混物干燥 8 小时到 -40℃ 露点。将该材料置于单螺杆定容进料器(K-tron 型号 7 号)的料斗中, 从其中自由下落到 28 mm Werner and

Pfleider 双螺杆挤出机的入口，该挤出机具有以室真空维持的真空阀口，连接于具有约 0.010 英寸间隙的 10 英寸宽薄膜模头。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥氮气吹扫。挤出机以 150 RPM 螺杆速率工作，具有如下的加热器分布：

区段 1	区段 2	区段 3	区段 4	区段 5	模头	熔体
(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)
135	170	180	180	180	185	190

将该挤出的聚合物薄膜静电压在用冷水保持在 26℃ 的 12 英寸直径光滑骤冷圆筒上，以及使用标准张力辊收集在剥离纸上。调节该骤冷圆筒速度为 5 到 15 英尺/分，得到具有约 8 密耳到约 1.5 密耳厚度的薄膜试样。

表 7

实施例	淀粉共混物实施例
61	55
62	56
63	57
64	58
65	59
66	60

该薄膜作为快餐三明治包装进行测试。

实施例 67-73

在大容量盘式干燥器中在 60℃ 将除了以更大规模以外如以上实施例 8 中制备的聚合物，用热干燥空气循环干燥一夜，到含水量小于 0.04%。在 90℃ 大容量托盘真空烘箱以及低于 1 mm Hg 真空中将滑石(购自 Luzenac, 位于 Englewood, Colorado, 具有 3.8 微米粒度)、二氧化钛(由 Kerr-McGee Chemical, LLC 提供, 位于 Oklahoma City, Oklahoma, 等级 Tronox® 470, 具有 0.17 微米粒度)和碳酸钙(购自 Sylacauga, AL 的 ECCA Calcium Products, Inc., ECC Supercoat (T) 等级, 具有 1 微米平均粒度)干燥到含水量低于 1%，以及保存在密封容器中直到使用。

该聚合物和无机填料的共混物通过在塑料袋中用手翻滚该材料制造。从干燥器将干燥无机填料加入温热聚合物，以及还将该温热

混合物送入挤出机。制备以下表 8 中所列组合物。

表 8

实施例	聚合物 (wt. %)	滑石 (wt. %)	二氧化钛 (wt. %)	碳酸钙 (wt. %)
67	85	2.5	5	7.5
68	70	5	5	20
69	70	5	10	15
70	30	10	15	45
71	95	5		
72	95		5	
73	70			30

伴随氮气吹扫将共混物置于 Ktron 双螺杆进料器的进料斗中(型号 T-35, 具有 190 6300 控制器), 并计量加入到具有真空阀口和硬性混合螺杆的、L/D 为 30/1 的 Werner and Pfleiderer ZSK 30 mm 双螺杆挤出机。挤出机机筒温度经电加热为挤出机进料端处 150℃, 出料口处 200℃。该挤出机以 150 RPM 工作, 以及真空阀口连接到室真空以及可以随着工艺条件变动。单孔模头(1/8 英寸直径)用于排出线料。得到的线料在 6 英尺长水槽中骤冷, 用气刀脱水并用 Conair 切割器(型号 304)切割成颗粒。用于各个组合物的具体操作条件列于以下表 9。

表 9

实施例	加料速率 (pph)	螺杆扭矩 (最大%)	模口压力 (psig)	熔融温度 (℃)	真空 (英寸汞)
67	34	58	800	195	13
68	30	70	800	215	13
69	31	70	800	215	12
70	32	80	800	225	12
71	33	50	600	195	13
72	32	50	600	195	13
73	30	70	800	215	12

实施例 74-80

在料斗干燥器中在 60℃将以上实施例 67-73 中制备的聚合物-无机填料共混物以及除了以更大规模以外类似于以上实施例 8 所述制备的聚合物，干燥 8 小时到-40℃露点。将该材料置于单螺杆定容送料器(K-tron 型号 7 号)的料斗中，从其中自由下落到 28 mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口，该挤出机具有以室真空维持的真空阀口，连接于具有约 0.010 英寸间隙的 10 英寸宽薄膜模头。实施例 77 由实施例 70 的 50 wt%和实施例 8 的 50 wt%的翻转共混物组成。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥氮气吹扫。挤出机以 150 RPM 螺杆速率工作，具有以下加热器分布：

区段 1	区段 2	区段 3	区段 4	区段 5	模头	熔体
(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)
170	195	210	210	210	215	220

将该挤出的聚合物薄膜静电压在用冷水保持在 26℃的 12 英寸直径光滑骤冷圆筒上，以及使用标准张力辊收集在剥离纸上。调节骤冷圆筒速度为 5 到 15 英尺/分，得到具有约 8 密耳到约 1.5 密耳厚度的薄膜试样。

表 10

实施例	共混物实施例
74	67
75	68
76	69
77	0 wt.% 70 和 50 wt.% 8
78	71
79	72
80	73

测试用于快餐三明治包装的薄膜。

实施例 81-86

在除湿空气干燥器中在 60℃将除了以更大规模以外如以下表 11 中提到的实施例所述制备的聚合物，干燥一夜。将该干燥的聚合物送入实验室规模吹塑薄膜流水线，其包括具有 15:1 齿轮减速器的 Killion 1.25 英寸直径挤出机。挤出机加热器区段根据以下表 11 中

提到的温度设定。该螺杆为 L/D 为 24:1 的 Maddock 混合型。混合螺杆的压缩比为 3.5:1。螺杆速度为 25 到 30 RPM。使用具有 25 密耳模头间隙的 1.21 英寸直径模头。风环为 No.2 型 Killion 单唇。吹塑条件由吹胀比 (BUR) 表征, 其为膜泡直径对模头直径的比, 其表示环向或横向 (TD) 拉伸, 或由拉伸比 (DDR) 表征, 其表示轴向或纵向 (MD) 拉伸。拉伸程度越高, 薄膜中的取向越大。

表 11

实施例	聚合物 实施例	挤出机 加热器 区段 (°C)	薄膜厚度 (密耳)	BUR	DDR
81	2	150	2.5	3.2	3.9
82	8	185	2.0	2.6	4.6
83	13	200	1.2	3.1	8.0
84	60	170	2.0	2.5	5.0
85	67	195	1.5	3.0	7.0
86	69	215	2.3	2.0	2.0

该管状薄膜被纵切并作为快餐三明治包装测试。

实施例 87-89

在由 Brampton Engineering 制造的 10 英寸双层层流共挤出模头 (SCD)、吹塑薄膜模头上生产双层薄膜。该模头的层结构如下, 从该模头的外部层到内部层, A/B。两台 3½ 英寸 David 标准挤出机进料该 A 和 B 层。该工艺流水线还使用 Brampton Engineering 旋转风环用于聚合物冷却。层 A 含有除了以更大规模以外类似于实施例 10 所述制备的聚合物。层 B 含有除了以更大规模以外类似于实施例 2 所述制备的聚合物。在除湿干燥器中在 60°C 干燥两种聚合物。调整操作以提供以下表 12 中提到的就整个薄膜结构而言的薄膜层比率。薄膜厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。用于薄膜的工艺条件在以下表 13 中提供。

表 12

实施例	层 A (wt. %)	层 B (wt. %)
87	25	75
88	50	50
89	75	25

表 13

	挤出机 A	挤出机 B
区段 1	160℃	115℃
区段 2	185℃	140℃
区段 3	195℃	150℃
区段 4	195℃	150℃
区段 5	200℃	155℃
换网器	195℃	150℃
接头 1	195℃	150℃
接头 2	195℃	150℃
接头 4	195℃	150℃
模头 1	195℃	195℃
模头 2	195℃	195℃
模头 3	195℃	195℃
流水线速度	122 英尺/分	
注释	10	2

使用由 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc. 制造的在线制袋机在挤出流水线辊隙下游将以上制备的多层薄膜转变为袋。该纵切薄膜作为快餐三明治包裹测试。

实施例 90-92

在由 Brampton Engineering 制造的 10 英寸双层层流共挤出模头 (SCD) 吹塑薄膜模头上生产双层薄膜。该模头的层结构如下, 从该模头的外部层到内部层, A/B。两台 3½ 英寸 David 标准挤出机进料该 A 和 B 层。该工艺流水线还使用 Brampton Engineering 旋转风环用于聚合物冷却。层 A 含有除了以更大规模以外类似于实施例 68 所述制

备的聚合物。层 B 含有除了以更大规模以外类似于实施例 5 所述制备的聚合物。在除湿干燥器中在 60℃干燥两种聚合物。调整操作以提供以下表 14 中提到的就整个薄膜结构而言的薄膜层比率。薄膜厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。用于薄膜的工艺条件在以下表 15 中提供。

表 14

实施例	层 A (wt. %)	层 B (wt. %)
90	25	75
91	50	50
92	75	25

表 15

	挤出机 A	挤出机 B
区段 1	155℃	140℃
区段 2	170℃	160℃
区段 3	215℃	175℃
区段 4	215℃	175℃
区段 5	220℃	180℃
换网器	215℃	175℃
接头 1	215℃	175℃
接头 2	215℃	175℃
接头 4	215℃	175℃
模头 1	215℃	215℃
模头 2	215℃	215℃
模头 3	215℃	215℃
流水线速度	122 英尺/分	
注释	68	5

使用由 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc. 制造的在线制袋机在挤出流水线辊隙下游将以上制备的多层薄膜转变为袋。该纵切薄膜作为快餐三明治包裹测试。

实施例 93-95

在由 Brampton Engineering 制造的 10 英寸双层层流共挤出模头 (SCD)、吹塑薄膜模头上生产双层薄膜。该模头的层结构如下，从该模头的外部层到内部层，A/B。两台 3½ 英寸 David 标准挤出机进料该 A 和 B 层。该工艺流水线还使用 Brampton Engineering 旋转风环用于聚合物冷却。层 A 含有类似于实施例 58 所述制备的淀粉填充聚合物。层 B 含有购自 Eastman Chemical Company 的、以及如上所述的 Eastar® Bio。在除湿干燥器中在 60℃ 干燥两种聚合物。调整操作以提供以下表 16 中提到的就整个薄膜结构而言的薄膜层比率。薄膜厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。用于薄膜的工艺条件在以下表 17 中提供。

表 16

实施例	层 A (wt. %)	层 B (wt. %)
93	25	75
94	50	50
95	75	25

表 17

	挤出机 A	挤出机 B
区段 1	140℃	100℃
区段 2	160℃	115℃
区段 3	170℃	130℃
区段 4	170℃	130℃
区段 5	175℃	135℃
换网器	170℃	130℃
接头 1	170℃	130℃
接头 2	170℃	130℃
接头 4	170℃	130℃
模头 1	170℃	170℃
模头 2	170℃	170℃
模头 3	170℃	170℃
流水线速度		122 英尺/分

使用由 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc. 制造的在线制袋机在挤出流水线辊隙下游将以上制备的多层薄膜转变为袋。该纵切薄膜作为快餐三明治包裹测试。

实施例 96-125

在去湿空气干燥器中在 60℃ 将除了以更大规模以外如列于下表 18 中的实施例中所述制备的聚酯树脂干燥到 -40℃ 露点。通过将干燥的粒料送入机筒长径比为 28:1 的 2.5 英寸市售挤出机，在纸板原料上挤出涂布该聚酯树脂。将该挤出机五个区段保持在以下表 18 中提到的温度范围内。该挤出机中使用具有八种压缩螺纹、四种计量螺纹、两种螺纹混合段和六种计量螺纹的单个螺纹螺杆。螺杆速度保持在 180 转/分 (RPM)。熔融的聚酯树脂经过三个 24 × 24 目筛。该聚合物经过具有 0.75 英寸合模面的中心进料模头，其具有 36 英寸乘 0.02 英寸模头开口。挤出进料速率恒定保持在 460 磅每小时。得到的挤出物经过 5 英寸气隙进入由橡胶包覆压力辊和骤冷辊形成的辊隙。同时使用与薄膜接触的辊将下表 18 中提到的 32 英寸宽的纸板原料送入辊隙。施加 100 磅每线性英寸的辊隙压力。挤出试验过程中将 24 英寸直径镜面精加工骤冷辊保持在 19℃。涂布的纸板以 180 度从由压力辊和骤冷辊形成的辊隙离开骤冷辊。该骤冷辊以 300 英尺/分的线速度运转。以该涂布速度得到 1.25 密耳厚度的聚酯树脂。该聚酯树脂厚度可以通过操作改进加以改变。

表 18			
聚合物 实施例	挤出机 实施例	纸/纸板 温度(℃)	原料
96	1	160	羊皮纸
97	3	160	15 磅定量牛皮纸
98	4	155	18 磅定量天然纸
99	5	185	18 磅定量漂白纸
100	8	190	25 磅定量漂白牛皮纸
101	9	200	35 磅定量天然牛皮纸
102	10	205	羊皮纸
103	11	205	15 磅定量牛皮纸
104	12	150	18 磅定量漂白纸
105	13	210	25 磅定量漂白牛皮纸
106	1	160	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
107	3	160	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
108	4	155	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
109	5	185	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
110	8	190	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
111	9	200	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
112	10	205	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
113	11	205	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
114	12	150	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
115	13	210	三层杯纸板(重量 210 g/m ²)
116	1	160	千分之 18 英寸纸板
117	3	160	千分之 12 英寸纸板
118	4	155	千分之 18 英寸纸板
119	5	185	千分之 12 英寸纸板
120	8	190	千分之 18 英寸纸板
121	9	200	千分之 12 英寸纸板
122	10	205	千分之 18 英寸纸板
123	11	205	千分之 12 英寸纸板
124	12	150	千分之 18 英寸纸板
125	13	210	千分之 12 英寸纸板

实施例 96-105 中制造的聚酯作为快餐三明治包裹包装测试。

实施例 96-105 中制造的聚酯通过常规工艺成形和热封成信封、袋子形状，包括例如用于废物、垃圾、叶子、晕机症和杂货的袋子。实施例 106-115 中制造的聚酯通过常规工艺成形成杯子、玻璃制品、碗、托盘、液体容器和纸盒形状，适用于，例如，牛奶、果汁、水、酒、酸奶、乳剂和苏打水。

实施例 116-125 中制造的聚酯通过常规工艺形成托盘、箱子、带盖夹层容器、带盖色拉容器、铰接盖夹层容器和铰接盖色拉容器。

实施例 126

如下所述制备挤出涂布的纸层压材料。在 60℃将除了以更大规模以外如以上实施例 7 中制备的树脂干燥一夜。然后将树脂置于具有 18 英寸宽薄膜模头的挤出机(Echlin Manufacturing Company 序号 0717)的 1 英寸(2.5 cm)入口上面的进料斗中,所述模头具有 0.007 英寸间隙。连续引导 18 英寸宽无纺织物以 47-106 英尺/分钟的速度通过由 Bertek Inc. (St. Albans, VT)制造的挤出涂布机。将要涂布的纸(11 英寸宽, 18 磅纸原料)进料到该载体织物上, 以及将该组合体经由加热到 150-260°F 的 4 英寸直径牵引辊之间的 S-弯, 通过电晕处理(由 Intercon 产生)引导到具有 12 英寸(30 cm)直径的、100-200°F 聚四氟乙烯涂布的无光精加工骤冷辊上, 围绕该 12 英寸直径辊的 300 度圆周, 同时树脂以测定的适合于生产所需厚度涂层的出料速率, 经由模头, 在骤冷辊和夹辊之间尽可能靠近骤冷辊(约 0.25-0.50 英寸)的位置挤出。挤出机中的聚合物温度为 355°F 以及模头中的聚合物温度为 360°F。聚合物温度可以调节到使流动不均性减到最小。将具有 0.5 密耳厚度的薄膜施加于纸。该纸层压材料作为快餐三明治包裹包装进行测试。

将以上层压材料片(8 英寸乘 8 英寸正方形)置于具有约 0.5 立方码方形的、比率为约 2:1 的混合城市固体废物(除去其中的玻璃、罐、和大量轻质塑料以及纸)和污水处理厂产生的污泥的旋转堆肥器中。该堆肥器每周旋转一次, 以及监测温度和含水量。测试该层压材料的可生物降解性。

实施例 127

如下所述制备挤出涂布的纸层压材料。在 60℃将除了以更大规

模以外如以上实施例 6 中制备的树脂干燥一夜。然后将树脂置于具有 18 英寸宽薄膜模头的挤出机(Echlin Manufacturing Company 序号 0717)的 1 英寸(2.5 cm)入口上面的进料斗中,所述模头具有 0.007 英寸间隙。连续引导 18 英寸宽无纺织物以 47-106 英尺/分钟的速度通过由 Bertek Inc. (St. Albans, VT)制造的挤出涂布机。将要涂布的纸(11 英寸宽, 18 磅定量漂白牛皮纸原料)进料到无纺织物上,以及将该纸和织物经由加热到 150-260°F 的 4 英寸直径牵引辊之间的 S 弯通过电晕处理(由 Intercon 产生)引导到具有 12 英寸(30 cm)直径的 100-200°F 聚四氟乙烯涂布的无光精加工骤冷辊上,围绕该 12 英寸直径辊的 300 度圆周,同时树脂以测定的适合于生产所需厚度涂层的出料速率,经由模头,在骤冷辊和夹辊之间尽可能靠近骤冷辊(约 0.25-0.50 英寸)的位置挤出。挤出机中的聚合物温度为 315°F 以及模头中的聚合物温度为 320°F。聚合物温度可以调节到使流动不均性减到最小。将具有 0.5 密耳厚度的薄膜施加于纸。该纸层压材料作为快餐三明治包裹包装进行测试。

将以上层压材料片(8 英寸乘 8 英寸正方形)置于具有约 0.5 立方码正方形的、比率为约 2:1 的混合城市固体废物(除去其中的玻璃、罐、和大量轻质塑料以及纸)和污水处理厂产生的污泥的旋转堆肥器中。该堆肥器每周旋转一次,以及监测温度和含水量。测试该层压材料的可生物降解性。

实施例 128

在加料斗干燥器中在 60℃将除了以更大规模以外如实施例 2 中所述制备的聚合物,以及聚(丙交酯)(购自 Cargill Dow Company)干燥一夜到-40℃露点。在前进速率为 150 米/分钟,称重 210 克/平方米的三层纸板上以 1:3 的重量比共挤出实施例 2 的聚合物和聚(丙交酯)。实施例 2 的聚合物的熔融温度为 150℃以及聚(丙交酯)的熔融温度为 240℃。得到涂布的纸板,其中聚合物涂层总重量为 19.4 克/平方米,聚(丙交酯)的重量比为 75 wt%,其形成外层,以及实施例 2 的聚合物的重量比为 25 wt%,其形成粘附于纸板的内层。

用常规工艺将以上制备的纸板成形成杯子、玻璃制品、碗、托盘、液体容器和纸盒形状,适用于,例如,牛奶、果汁、水、酒、酸奶、乳剂和苏打水。

实施例 129-134

压延的纸层压材料的制备方法包括：制造在以下表 19 中提到的实施例中的如上所述生产的薄膜的组合物，其涂布在脱膜纸上，与将要涂布的纸的类似涂胶片材接触，然后经由加热的抛光金属上辊和未加热的弹性(丝)辊之间的辊隙，以 5 码/分钟的表面速度，在 200°F 和 10 吨压力下挤压该组合物。

用于制造层压纸产品的各种纸基材的详情在以下表 19 中给出。

表 19

实施例	薄膜 实施例	纸基材	纸基重量/厚度 盎司每平方码/密耳
129	17	纸巾 (Scott, Viva)	1.2/6
130	21	纸巾 (G. P., Sparkle)	1.3/10
131	32	薄卫生纸 (Charmin)	0.9/6
132	52	包装薄纸 (白色)	0.5/2
133	63	新闻纸	1.5/4
134	74	牛皮纸 (回收)	2.8/6

将以上层压材料片 (8 英寸乘 8 英寸正方形) 置于具有约 0.5 立方码方形的、比率为约 2:1 的混合城市固体废物 (除去其中的玻璃、罐、和大量轻质塑料以及纸) 和污水处理厂产生的污泥的旋转堆肥器中。该堆肥器每周旋转一次，以及监测温度和含水量。测试该层压材料的可生物降解性。

实施例 135

使用两种基于水的丙烯酸系粘合剂配方的组合，由纸板和电晕处理的聚酯薄膜的组合生产层压原料。该纸板基料为通常称为全漂白硫酸盐 (SBS) 纸板类型的漂白白色纸板，其作为食品包装材料的基料是公知的。在此使用的具体纸板为未涂布牛奶盒原料，其厚度为 0.0235 英寸以及称重为 282 磅每 3,000 平方英尺。该薄膜如以上实施例 32 中所述生产，以及用传统方法在一面进行电晕放电处理以增强粘接。在具有将粘合剂施涂到纸板和薄膜的粘合剂区的常规湿粘合层压机上进行层压工艺。用 110 流水线凹印辊供料器将粘合剂施涂于纸板，所述供料器传送每 1,000 平方英尺纸板约 3 磅湿粘合剂。施涂于纸板的粘合剂由 200 磅购自 Rohm & Haas Company 的 Rhoplex®

N-1031 丙烯酸系胶乳和 1.5 盎司购自 Diamond Shamrock Chemical Company 的 Foamaster NXZ 消泡剂(预分散在等体积水中)组成。粘合剂施涂于聚酯薄膜的电晕处理面。施涂的粘合剂由 375 磅购自 Rohm & Haas Company 的 Rhoplex® N-1031 丙烯酸系胶乳、11.5 磅 Cymel® 325 三聚氰胺-甲醛交联剂、11.5 磅异丙醇、23 磅水和 3 盎司购自 Diamond Shamrock Chemical Company 的 Foamaster NXZ 消泡剂(预分散在等体积水中)组成。

层压工艺随着纸板和薄膜同时通过相应的粘合剂施涂区进行,然后纸板和薄膜都被引入层压辊隙,其中在两个表面上仍然湿润的粘合剂将两个粘合剂涂布的表面连接。层压机以 300 到 350 英尺/分的速率运行。层压原料通过层压辊隙进入空气温度为 400°F 的热风烘箱。层压原料在烘箱中的停留时间为约 5 秒。然后该层压原料前进到骤冷辊上以及复卷进入整理辊。

通过常规工艺将以上制备的层压原料形成杯子、玻璃制品、碗、托盘、液体容器和纸盒形状,适用于例如牛奶、果汁、水、酒、酸奶、乳剂和苏打水。

实施例 136-165

这些实施例说明含有本发明共聚酯的薄膜在预成型基材上的层压。在具有 10 乘 10 英寸压板的 Lab Form Inc. 成型机中进行操作。预成型基材在压板上往复。将薄膜退卷,用具有红外线类型加热器的“黑箱加热”预热以下表 20 中提到的时间。然后将该预热薄膜置于预成型基材上以及向下牵引到预成型基材上。实施例 136-145 使用真空层压,其通过贯穿预成型基材形成真空,接着将薄膜拉伸到该预成型基材轮廓上。实施例 146-155 使用模塞助压的真空层压,由此除了上述真空,模塞从不面对该预成型基材的侧面帮助推压预热薄膜,以帮助减少薄膜到深拉预成型基材中变薄。实施例 156-165 使用加压层压,通过向不面对预成型基材的预热薄膜面施加空气压力,将薄膜压到预成型基材轮廓上。层压工艺通常花费 5 到 100 秒,其间将过量薄膜从层压基材剪掉,以及将层压基材排出和冷却。

用于实施例 136-165 的预成型基材如下:由常规工艺制造的一种 9 英寸模压“纸浆板”,由常规工艺制造的成型冷冻晚餐纸板“托盘”。由常规工艺制造的 3.5 英寸高的成型纸板咖啡“杯”,由常规工艺

制造的 3 英寸高和 4 英寸直径的成型纸板“碗”，由从购自 EarthShell Company 的商购板 (物资编号 PL9V00001) 小心剥去隔离膜得到的 9 英寸“泡沫板”，由从购自 EarthShell Company 的商购碗 (物资编号 BL12V00001) 小心剥去隔离膜得到的 12 盎司“泡沫碗”，由从购自 EarthShell Company 的商购容器 (物资编号 CLS00001) 小心剥去隔离膜得到的具有双拉环密封装置的铰接盖沙拉和三明治“泡沫容器”。

表 20

实施例	薄膜实施例	薄膜预热时间(秒)	预成型基材
136	2	10	纸浆板
137	12	10	托盘
138	30	20	杯子
139	51	30	碗
140	61	30	泡沫板
141	74	40	泡沫碗
142	78	40	泡沫容器
143	87	40	纸浆板
144	92	40	托盘
145	95	30	泡沫板
146	4	10	杯子
147	11	30	碗
148	32	30	泡沫碗
149	52	30	泡沫容器
150	63	30	杯子
151	75	40	碗
152	79	40	泡沫碗
153	88	40	泡沫容器
154	91	40	杯子
155	94	30	碗
156	8	25	托盘
157	13	40	杯子
158	35	40	碗
159	54	20	泡沫板
160	65	40	泡沫碗
161	76	40	泡沫容器
162	80	40	纸浆板
163	89	40	托盘
164	90	40	泡沫板
165	93	30	纸浆板