

[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 200480022043.4

[51] Int. Cl.

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537633C

[22] 申请日 2004.6.10

[21] 申请号 200480022043.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.11 [33] US [31] 10/459,161

[86] 国际申请 PCT/US2004/019065 2004.6.10

[87] 国际公布 WO2005/003209 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.27

[73] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·A·海斯

[56] 参考文献

CN1107169 A 1995.8.23

审查员 皋 锋

[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 段晓玲

权利要求书 7 页 说明书 79 页

[54] 发明名称

脂族-芳族聚醚酯组合物、物品、薄膜、涂层
与层压材料以及生产它们的方法

[57] 摘要

提供了脂族-芳族聚醚酯组合物、由这种脂族-芳族聚醚酯组合物生产的物品以及生产脂族-芳族聚醚酯组合物和物品的方法。可以由脂族-芳族聚醚酯组合物制成的物品包括薄膜、涂料和层压材料。一些组合物和物品是可生物降解的。这种薄膜还可以用于成型成形物品,例如板、食品包装材料,像三明治包装纸、热成型容器,和涂料,像薄膜和其它基材。这些脂族-芳族聚醚酯是以由芳族二羧酸、脂族二羧酸、聚(亚烷基醚)二醇和二醇的混合物制备的共聚酯为基的。

1. 一种脂族-芳族共聚醚酯，它由一种酸组分、一种二醇组分和以100摩尔%酸组分计0至5.0摩尔%一种选自多官能酸、二醇或其混合物的多官能支化剂聚合得到，其中：

这种酸组分含有：

a. 以100摩尔%总酸组分计，90.0至20.0摩尔%一种芳族二羧酸组分，以及

b. 以100摩尔%总酸组分计，10.0至80.0摩尔%一种脂族二羧酸组分，以及其中

这种二醇组分含有：

a. 99.9至92.0摩尔%一种选自由乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的第一种二醇组分的单一二醇组分，

b. 0.1至3.0摩尔%聚(亚烷基醚)二醇组分，

c. 以100摩尔%总二醇组分计，0至5.0摩尔%一种或多种与选自第一种二醇组分的单一组分不同的第二种二醇组分；

所述的脂族-芳族共聚醚酯的比浓对数粘度是至少0.15dL/g。

2. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的第二种二醇组分选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、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、4,8-双(羟甲基)-三环[5.2.1.0/2.6]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、异脱二水山梨醇、二甘醇和三甘醇及这些化合物的混合物。

3. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的聚(亚烷基醚)二醇组分选自：聚(乙二醇)、聚(1,3-丙二醇)、聚(1,4-丁二醇)、聚四氢呋喃、聚(戊二醇)、聚(己二醇)、聚(庚二醇)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇、4,4'-异亚丙基双苯酚乙氧基化物、4,4'-(1-苯基亚乙基)双酚乙氧基化物、4,4'-亚乙基双酚乙氧基化物、双(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物、4,4'-(1,3-亚苯基二亚异丙基)双酚乙氧基化物、4,4'-(1,4-亚苯基二亚异丙基)双酚乙氧基化物、4,4'-磺酰基二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚环己基双酚乙氧基化物和这些化合物的混合物。

4. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的芳族二羧酸组分选自：对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟基丙基)酯、间苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、2,6-萘二羧酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二羧酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、3,4'-二苯醚二羧酸、3,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯硫醚二羧酸、3,4'-二苯硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯硫醚二羧酸、4,4'-二苯硫醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯砒二羧酸、3,4'-二苯砒二甲酸二甲酯、4,4'-二苯砒二羧酸、4,4'-二苯砒二甲酸二甲酯、3,4'-二苯甲酮二羧酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二羧酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、1,4-萘二羧酸、1,4-萘二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基双(苯甲酸)、4,4'-亚甲基双(苯甲酸二甲酯)和这些化合物的混合物。

5. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中这种酸组分含有85至30摩尔%芳族二羧酸组分和15至70摩尔%所述脂族二羧酸组分。

6. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中这种酸组分含有80至40摩尔%芳族二羧酸组分和20至60摩尔%脂族二羧酸组分。

7. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的脂族二羧酸组分选自草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、甲基琥珀酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟基乙基)酯、戊二酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、己二酸双(3-羟基丙基)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、1,11-十一烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二羧酸、十六烷二酸、二十烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸和这些化合物的混合物。

8. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的脂族二羧酸组分选自琥珀酸、琥珀酸二甲酯、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟基乙基)酯、戊二酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、己二酸双(3-羟基丙基)酯、己二酸双(4-羟基丁基)酯和这些化合物的混合物。

9. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的支化剂

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-羟基乙基)酯、1,2,4-苯三甲酸三(3-羟基丙基)酯、1,2,4-苯三甲酸三(4-羟基丁基)酯、1,2,4-苯三羧酸酐、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四羧酸、1,2,4,5-苯四甲酸二酐、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-2,3,4,5-四羧酸、1,3,5-环己烷三羧酸、季戊四醇、丙三醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2,2-双(羟甲基)丙酸和这些化合物的混合物。

10. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，它的比浓对数粘度是至少0.35dL/g。

11. 根据权利要求10所述的脂族-芳族共聚醚酯，它的比浓对数粘度是至少0.65dL/g。

12. 根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯，它还含有一种填料。

13. 根据权利要求12所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的填料含有第一组有第一平均粒度的颗粒和第二组有第二平均粒度的颗粒，其中第二平均粒度是所述第一平均粒度的至少2倍。

14. 根据权利要求12所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的填料由平均直径小于40微米的颗粒组成。

15. 根据权利要求12所述的脂族-芳族共聚醚酯，其中所述的填料由平均直径小于20微米的颗粒组成。

16. 一种含有根据权利要求1所述的脂族-芳族共聚醚酯和至少一种其它聚合物的共混物。

17. 根据权利要求16所述的共混物，其中所述的其它聚合物是可生物降解的。

18. 根据权利要求17所述的共混物，其中所述的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)、脂族聚酯、脂族-芳族共聚酯、脂族-芳族共聚醚酯、脂族-芳族共聚酰胺酯、磺化脂族-芳族共聚酯、磺化脂族-芳族共聚醚酯、磺化脂族-芳族共聚酰胺酯和这些化合物的混合物。

19. 根据权利要求16所述的共混物，其中所述的其它聚合物是不可生物降解的。

20. 根据权利要求16所述的共混物，其中所述的其它聚合物是天然聚合物。

21. 根据权利要求 20 所述的共混物，其中所述的天然聚合物是淀粉。

22. 一种由权利要求 1 或权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯成型的成形物品。

23. 根据权利要求 22 所述的成形物品，选自薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件和发泡制件。

24. 一种薄膜，它包含权利要求 1 或权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯。

25. 根据权利要求 24 所述的薄膜，其厚度为 0.025mm 至 0.15mm。

26. 一种根据权利要求 24 所述的取向薄膜。

27. 一种包含权利要求 1 所述的脂族-芳族共聚醚酯的取向薄膜，其中所述的薄膜是双轴取向的。

28. 一种包含权利要求 1 所述脂族-芳族共聚醚酯的取向薄膜，其中所述的薄膜是单轴取向的。

29. 一种多层薄膜，它包含一层含有权利要求 1 或权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯的层。

30. 一种包含基材和在所述基材上的涂层的物品，所述的涂层含有权利要求 1 或权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯。

31. 根据权利要求 30 所述的物品，其中所述的涂层厚度为 0.2 至 15 密耳。

32. 根据权利要求 31 所述的物品，其中所述的涂层厚度为 0.5 至 2 密耳。

33. 根据权利要求 30 所述的物品，其中所述的基材选自纺织品、非织造织物、箔、纸、纸板和金属。

34. 一种物品，它包含基材，在该基材上层压权利要求 1 所述的脂族-芳族共聚醚酯。

35. 根据权利要求 34 所述的物品，其中所述的基材选自纸、纸板、纤维板、纤维素、淀粉、玻璃、金属、有机泡沫材料、无机泡沫材料、有机-无机泡沫材料和聚合物薄膜。

36. 一种包装，它包含权利要求 34 所述的物品。

37. 一种包装材料，它包含权利要求 1 或权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯。

38. 一种板，它包含权利要求 1 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
39. 根据权利要求 38 所述的板，它的厚度至少为 0.50mm。
40. 一种纤维，它包含权利要求 1 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
41. 根据权利要求 40 所述的纤维，它的旦尼尔为 0.1 至 100。
42. 根据权利要求 41 所述的纤维，它的旦尼尔为 0.5 至 20。
43. 一种纤维，它包含权利要求 1 所述的脂族-芳族共聚醚酯和至少一种其它的聚合物。
44. 根据权利要求 43 所述的纤维，其中所述的纤维含有所述的脂族-芳族共聚醚酯与一种或多种天然纤维的共混物。
45. 根据权利要求 44 所述的纤维，其中所述的纤维是一种非均质的纤维。
46. 一种发泡物品，它包含权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
47. 一种物品，它包含基材，在该基材上层压权利要求 12 所述脂族-芳族共聚醚酯。
48. 一种板，它包含权利要求 12 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
49. 一种发泡物品，它包含权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
50. 一种由权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯成型的成形物品。
51. 根据权利要求 50 所述的成形物品，其选自薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件和发泡制件。
52. 一种薄膜，它包含权利要求 18 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
53. 根据权利要求 52 所述的薄膜，它的厚度是 0.025mm 至 0.15 mm。
54. 一种根据权利要求 53 所述的取向薄膜。
55. 一种多层薄膜，它包含一层含有权利要求 16 所述脂族-芳族共聚醚酯的层。
56. 一种包含基材和在所述基材上的涂层的物品，所述的涂层含有权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
57. 一种物品，它包含基材，在该基材上层压权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
58. 一种外包装材料，它包含权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
59. 一种板，它包含权利要求 16 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
60. 一种发泡物品，它包含权利要求 17 所述的脂族-芳族共聚醚酯。

61. 一种由权利要求 17 所述的脂族-芳族共聚醚酯成型的成形物品。
62. 根据权利要求 61 所述的成形物品, 其选自薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件和发泡制件。
63. 一种薄膜, 它包含根据权利要求 17 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
64. 根据权利要求 63 所述的薄膜, 它的厚度是 0.025mm 至 0.15mm。
65. 一种根据权利要求 64 所述的取向薄膜。
66. 一种多层薄膜, 它包含一层含有权利要求 17 所述的脂族-芳族共聚醚酯的层。
67. 一种包含基材和在所述基材上的涂层的物品, 所述的涂层含有权利要求 17 或权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
68. 一种物品, 它包含基材, 在该基材上层压权利要求 17 或权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
69. 一种包装材料, 它包含权利要求 17 或权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
70. 一种板, 它包含权利要求 17 或权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
71. 一种发泡物品, 它包含权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
72. 一种由权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯成型的成形物品。
73. 根据权利要求 72 所述的成形物品, 其选自薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件和发泡制件。
74. 一种薄膜, 它包含根据权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯。
75. 根据权利要求 74 所述的薄膜, 它的厚度是 0.025mm 至 0.15mm。
76. 一种根据权利要求 74 所述的取向薄膜。
77. 一种多层薄膜, 它包含一层含有权利要求 20 所述的脂族-芳族共聚醚酯的层。
78. 一种生产包装材料的方法, 该方法包括(1)提供一种基材; (2)使所述的基材成型为一种所需包装形式; (3) 提供一种脂族-芳族共聚醚酯, 它含有一种酸重复单元、一种二醇重复单元, 以及以 100 摩尔%酸重复单元计 0 至 5.0 摩尔%一种选自多官能酸、二醇或其混合物的多官能支化剂, 其中:
- 这种酸重复单元含有:
- a. 以 100 摩尔%总酸重复单元计, 90.0 至 20.0 摩尔%一种芳族二

羧酸重复单元, 以及

b. 以 100 摩尔%总酸重复单元计, 10.0 至 80.0 摩尔%一种脂族二羧酸重复单元, 以及其中:

这种二醇重复单元含有:

a. 99.9 至 92.0 摩尔%选自由乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇组成的第一种二醇重复单元的单一二醇重复单元,

b. 0.1 至 3.0 摩尔%聚(亚烷基醚)二醇重复单元,

c. 以 100 摩尔%总二醇重复单元计, 0 至 5.0 摩尔%一种或多种与选自第一种二醇重复单元的单一重复单元不同的第二种二醇重复单元, 和

(4) 在所述基材上层压或涂布所述脂族-芳族共聚醚酯以形成所述包装材料。

79. 根据权利要求 78 所述的方法, 其中所述的基材包括选自纸、纸板、无机泡沫材料、有机泡沫材料和无机-有机泡沫材料的材料。

80. 根据权利要求 78 所述的方法, 其中所述的包装形式选自包装纸、袋、杯子、碟、纸板箱、瓶、包装薄膜、泡状包装用包装材料、皮膜包装和铰链式容器。

脂族-芳族聚醚酯组合物、物品、薄膜、涂层 与层压材料以及生产它们的方法

技术领域

本发明涉及脂族-芳族聚醚酯组合物、物品、薄膜、涂层与层压材料以及生产它们的方法。

背景技术

未经适当处理送到填埋场的市政固体废物和送到市政固体废物流中的非降解材料(其中包括塑料)不断增加,两者结合起来,正使填埋场可利用的数量大幅度减少,使市政固体废物处理成本增加。虽然废物流中可再使用组分的再利用在许多情况下是令人满意的,但再利用的成本这些材料再利用所需要的成本和基本设施有时是过高的。此外,有一些产品并不很容易适合于再利用构架。不可再利用固体废物的堆肥处理是一种公认的发展方法,这种方法能减少填埋和/或用废物生产可改进田地和花园肥力的有用产品的固体废物的体积。生产这样堆肥的其中一个制约因素是由未降解塑料,例如薄膜或纤维片段所造成的可见污染。

渴望的是提供可用于一次性产品的组分,并且这些组分在典型现有废物堆肥处理的条件下能降解成较低污染的形态。这样一些条件通常包括温度约 70°C 或 70°C 以下,平均 55-60°C 范围;潮湿条件,如高达 100% 相对湿度;以及暴露时间几个星期至几个月。另外还令人期望的是提供用于可用产品的组分,它们在堆肥处理时不仅会需氧/厌氧性地降解,而且在土壤或填埋场中还会继续降解。只要有水,这些组分优选地继续降解成较低分子量的片段,它们最后可以被微生物完全生物降解成沼气、生物量和液体浸出液,以像树木的自然有机物出现。

本发明提供脂族-芳族共聚醚酯。在优选的具体实施方式中,这些脂族-芳族共聚醚酯是可生物降解的。这些脂族-芳族共聚醚酯可以成型成物品,例如薄膜、板和容器。

脂族-芳族聚醚酯通常包括由脂族二羧酸和芳族二羧酸混合物衍生得到的聚酯,它们还加入聚(亚烷基醚)二醇。通常,已知脂族-芳族共聚醚酯加入高用量的聚(亚烷基醚)二醇组分。例如,Witsiepe 在 US 3 651

014 中、Barbee 等人在 US 4 328 333 中以及 Tung 在 US 4 390 687 中公开了脂族-芳族聚醚酯组合物，它们含有高用量的聚(亚烷基醚)二醇。这种高用量的聚(亚烷基醚)二醇典型地转化成较低热性质的脂族-芳族共聚醚酯。例如，Warzelhan 等人在 US 5 936 045、US 6 046 248、US 6 258 924 和 US 6 297 347 公开了脂族-芳族聚醚酯组合物，其中含有 20-25 摩尔 % 聚(亚烷基醚)二醇组分，还发现具有较低结晶熔点温度范围 111-127.5℃。

还公开了含有二醇组分混合物的脂族-芳族共聚醚酯。还公开了使用这样一些混合物，得到较低热性质的脂族-芳族共聚醚酯。例如 Kinkelin 等人在 US 6 255 443 中公开了脂族-芳族聚醚酯组合物，它含有几乎等用量 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇的二醇混合物。公开了得到脂族-芳族共聚醚酯具有较低的结晶熔点温度范围 78-89℃。

已知脂族-芳族共聚醚酯组合物以及由其衍生的薄膜未显示出具有许多终端用途(例如薄膜，涂料和层压材料)所渴望的高温特性，与极佳的生物降解速率。尽管知道使用共混物生成提供某些薄膜物理性能的可生物降解材料，如在 WO 02/16468 A1 中所公开的，使用聚合物共混物必然地使生产薄膜、涂料和层压材料所采用的方法复杂化。本文公开的脂族-芳族共聚醚酯不需要共混，还提供具有有利物理性能的可生物降解的组合物。本发明提供了与已知脂族-芳族共聚醚酯相比在热性能与生物降解速率两者都有改进的脂族-芳族共聚醚酯。

发明内容

本发明的一个方面提供一种脂族-芳族共聚醚酯，它含有一种酸组分、一种二醇组分和以 100 摩尔 % 酸组分计 0 至约 5.0 摩尔 % 一种多官能支化剂。这种酸组分含有约 90.0 至约 20.0 摩尔 % 一种芳族二羧酸组分，约 10.0 至约 80.0 摩尔 % 一种脂族二羧酸组分(摩尔 %，以 100 摩尔 % 总酸组分计)。这种二醇组分含有约 99.9 至约 92.0 摩尔 % 选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的单一第一种二醇组分、约 0.1 至 3.0 摩尔 % 聚(亚烷基醚)二醇组分、0 至约 5.0 摩尔 % 与选自第一种二醇组分的这种二醇组分不同的第二种二醇组分(摩尔 %，以 100 摩尔 % 总二醇组分计)。这种多官能支化剂包括多官能酸类、二醇类或其混合物。

在一些具体实施方式中，这些脂族-芳族共聚醚酯含有填料。在一些具体实施方式中，这些脂族-芳族共聚醚酯是可生物降解的。

本发明的另一个方面提供由本发明这些脂族-芳族共聚醚酯生产的成形物品。

在一些具体实施方式中，这些成形物品含有填料。这些成形物品包括例如薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件，例如刀具、发泡制件、涂料、挤塑到基材上的聚合物熔体挤压涂料、基材上的聚合物溶液型涂料和层压材料。

本发明的另一个方面提供脂族-芳族共聚醚酯，它们是填充以这种填充脂族-芳族共聚醚酯组合物总重量计约 0.01 重量% 至约 80 重量% 填料的本发明的脂族-芳族共聚醚酯。

在一些具体实施方式中，这种填充脂族-芳族共聚醚酯是可生物降解的。

本发明的另一个方面包括由填充以这种填充脂族-芳族共聚醚酯组合物总重量计约 0.01 重量% 至约 80 重量% 填料的本发明脂族-芳族共聚醚酯生产的成形物品。

可以由这种填充脂族-芳族共聚醚酯制成的成形物品实例包括薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑制件，例如刀具、发泡制件、涂料、挤塑到基材上的聚合物熔体挤压涂料、基材上聚合物溶液型涂料和层压材料。

本发明的另一个方面提供由本发明脂族-芳族共聚醚酯制成的薄膜。

在一些具体实施方式中，使这些薄膜取向。这些薄膜例如可以进行单轴取向或双轴取向。在一些具体实施方式中，这些薄膜含有填料。

在一些具体实施方式中，这些薄膜可以层压到基材上。在另一些具体实施方式中，可以把这些脂族-芳族共聚醚酯涂布到基材上。在这样一些具体实施方式的其它实例中，将这些脂族-芳族共聚醚酯以薄膜形式涂装到基材。可以用这些脂族-芳族共聚醚酯涂布或层压的基材实例包括纸、纸板、无机泡沫材料、有机泡沫材料和无机-有机泡沫材料。

考虑到下面的公开和所附权利要求，本发明的这些和其它方面对于本技术领域的技术人员来讲将变得显而易见。

具体实施方式

本发明提供脂族-芳族共聚醚酯组合物、成形物品，例如某些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜、涂层和层压材料 以及生产这些组合物和物品的

方法。这些薄膜和涂层可以沉积到基材上，例如像纸、纸板、无机泡沫材料、有机泡沫材料以及无机-有机泡沫材料。层压材料也可以沉积到基材上，例如像纸、纸板、无机泡沫材料、有机泡沫材料以及无机-有机泡沫材料。薄膜、涂层、层压材料和具有沉积其上薄膜涂层和/或层压材料的基材都可用于包装，特别是食品包装，尤其用于易处理的食物包装，例如包装纸、杯子、碗和盘。

在这里使用的术语"脂族聚酯"包括只是由脂族二羧酸衍生的聚酯。

在这里使用的术语"脂族-芳族聚酯"包括由脂族二羧酸和芳族二羧酸混合物衍生得到的聚酯。

在这里使用的术语"聚醚酯"包括加入聚(亚烷基醚)二醇的聚酯，例如聚(乙二醇)、聚(三亚甲基醚二醇)、聚(四亚甲基醚)二醇。

"脂族-芳族共聚醚酯"是由二羧酸组分生成的聚醚酯，而这种组分是由脂族和芳族二羧酸两者衍生得到的。

在这里使用的术语"衍生得到的混合物"，与两种或两种以上元素、化合物、组分或可以选择组分的组合物的表连起来使用时，意味着任何两种或两种以上列出元素、化合物、组分或组合物的混合物可以合并构成这种组分总所述量。

在这里使用的术语"脂族-芳族聚醚酯"包括由加入聚(亚烷基醚)二醇的脂族二羧酸和芳族二羧酸混合物衍生得到的聚酯。

本发明的脂族-芳族共聚醚酯含有一种酸组分、一种二醇组分和以100摩尔%酸组分计0至约5.0摩尔%多官能支化剂。这种酸组分含有约90.0至约20.0摩尔%一种芳族二羧酸组分、约10.0至约80.0摩尔%脂族二羧酸组分(摩尔%，以100摩尔%总酸组分计)。这种二醇组分含有约99.9至约92.0摩尔%单一选自乙二醇，1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的第一二醇组分、约0.1-3.0摩尔%一种聚(亚烷基醚)二醇组分、0至约5.0摩尔%与选自第一二醇组分的这种二醇组分不同的第二种二醇组分(摩尔%，以100摩尔%总二醇组分计)。这种多官能支化剂包括多官能酸类、二醇类或其混合物。

这些脂族-芳族共聚醚酯中可使用的芳族二羧酸组分包括未取代和取代芳族二羧酸、芳族二羧酸双(乙醇酸酯)以及有8-20个碳原子的芳族二羧酸低级烷基酯。理想的二羧酸组分的实例包括由对苯二甲酸

酯、间苯二甲酸酯、苯二甲酸酯和双苯甲酸酯衍生得到的这些组分。理想的芳族二羧酸组分的特定实例包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟基丙基)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'-二苯醚二羧酸、3,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-苯硫醚二甲酸、3,4'-苯硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-苯硫醚二甲酸、4,4'-苯硫醚二甲酸二甲酯、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'-苯甲酮二甲酸、3,4'-苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-苯甲酮二甲酸、4,4'-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'-亚甲基双(苯甲酸)、4,4'-亚甲基双(苯甲酸二甲酯)和由其衍生得到的混合物。优选地，芳族二羧酸组分是由下述化合物衍生得到的：对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯、对苯二甲酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、间苯二甲酸双(3-羟基丙基)酯、间苯二甲酸双(4-羟基丁基)酯、2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯与由其衍生得到的混合物。但是，可以主要使用任何已知的芳族二羧酸。优选地，这些脂族-芳族共聚醚酯包括一种含有 85-30 摩尔 % 芳族二羧酸组分的酸组分。更优选地，这些脂族-芳族共聚醚酯包括一种含有 80-40 摩尔 % 芳族二羧酸组分的酸组分。

在脂族-芳族共聚醚酯中使用的脂族二羧酸组分包括未取代、取代、直链和支链脂族二羧酸、脂族二羧酸双乙醇酸酯，和有 2-36 个碳原子脂族二羧酸低级烷基酯。理想的脂族二羧酸组分的特定实例包括草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、甲基琥珀酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、戊二酸双(2-羟基乙基)酯、戊二酸双(3-羟基丙基)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-羟基乙基)酯、己二酸双(3-羟基丙基)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-癸二甲酸、十一烷二酸，1,12-十二烷二甲酸、十

六烷二酸、二十烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸和由其衍生得到的混合物。优选地，这种脂族二羧酸组分选自琥珀酸、琥珀酸二甲酯、戊二酸、戊二酸二甲酯、己二酸、己二酸二甲酯与由其衍生得到的混合物。但是，可以主要使用任何已知的脂族二羧酸。优选地，这些脂族-芳族共聚醚酯包括含有 15-70 摩尔 % 脂族二羧酸组分的酸组分。更优选地，这些脂族-芳族共聚醚酯包括含有 20-60 摩尔 % 脂族二羧酸组分的酸组分。

在这些脂族-芳族共聚醚酯中使用聚(亚烷基醚)二醇的分子量优选地是约 500 至约 4000。脂族-芳族共聚醚酯中使用的聚(亚烷基醚)二醇特定实例包括聚(乙二醇)、聚(1,3-丙二醇)、聚(1,4-丁二醇)、聚四氢呋喃、聚(戊二醇)、聚(己二醇)、聚(庚二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)、4,4'-异亚丙基双苯酚乙氧基化物(双酚 A 乙氧基化物)、4,4'-(1-苯基亚乙基)双酚乙氧基化物(双酚 AP 乙氧基化物)、4,4'-亚乙基双酚乙氧基化物(双酚 E 乙氧基化物)、双(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物(双酚 F 乙氧基化物)、4,4'-(1,3-亚苯基二异亚丙基)双酚乙氧基化物(双酚 M 乙氧基化物)、4,4'-(1,4-亚苯基二异亚丙基)双酚乙氧基化物(双酚 P 乙氧基化物)、4,4'-磺酰基双苯酚乙氧基化物(双酚 S 乙氧基化物)、4,4'-环亚己基双酚乙氧基化物(双酚 Z 乙氧基化物)和由其衍生得到的混合物。但是，可以主要使用任何已知的聚(亚烷基醚)二醇。

在这些脂族-芳族共聚醚酯中使用的第二种二醇组分包括有 2-36 个碳原子的未取代、取代、直链、支链、环状脂族、脂族-芳族和芳族二醇。理想的其它二醇组分的特定实例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、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、二聚二醇、4,8-双(羟基甲基)-三环[5.2.1.0/2.6]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、异脱二水山梨醇、二(甘醇)、三(甘醇)和由其衍生得到的混合物。但是，可以主要使用任何已知的二醇。

在这些脂族-芳族共聚醚酯中可以任选使用的多官能支化剂包括有三个或三个以上羧酸官能、羟基官能或其混合官能的任何支化剂。理想的多官能支化剂组分的特定实例包括 1,2,4-苯三甲酸、(偏苯三甲酸)、三甲基-1,2,4-苯三甲酸酯、三(2-羟基乙基)-1,2,4-苯三甲酸酯、三(3-羟基丙基)-1,2,4-苯三甲酸酯、三(4-羟基丁基)-1,2,4-苯三甲酸酯、

1,2,4-苯三甲酸酐、(偏苯三甲酸酐)、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'-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-环己烷三羧酸、季戊四醇、丙三醇、2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇、2,2-双(羟基甲基)丙酸和由其衍生得到的混合物。但是，可以主要使用任何含有三个或三个以上羧酸或羟基官能的多官能材料。对于特定的终端用途需要更高的树脂熔体粘度时，可以包括这种多官能支化剂。这样一些终端用途实例包括熔体挤压涂料、熔体吹塑薄膜或容器以及泡沫塑料。优选地，如果使用一种多官能支化剂，这种脂族-芳族共聚醚酯含有高达约 1.0 摩尔%的多官能支化剂。

为了提供理想的物理性能，本发明的这些脂族-芳族共聚醚酯的比浓对数粘度(IV)优选地是至少约 0.15dL/g，这是在室温下在 50: 50(重量)的三氟乙酸溶液: 二氯甲烷溶剂系统中用 0.5%(重量/体积)这种共聚醚酯溶液测量的。对于某些应用，这些脂族-芳族共聚醚酯的 IV 优选地是至少 0.35dL/g。对于某些应用，例如薄膜、瓶、板和模塑用树脂，这样一些更高的比浓对数粘度是理想的。对于希望更高特性粘度的这样一些应用，可以调节聚合反应条件以达到理想的比浓对数粘度例如至少约 0.5，理想地高于约 0.65dL/g。这种共聚醚酯再加工可以达到比浓对数粘度 0.7、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0dL/g，甚至更高。

正如本技术领域的技术人员知道的，这种比浓对数粘度是分子量的指示剂。不是直接测量分子量时，一种聚合物在溶液中的比浓对数粘度或熔体粘度可用作分子量的指示剂。为了比较在一个聚合物组中的样品，例如聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸丁二酯)等，比浓对数粘度作为分子量的指示剂是特别有用的，并且这里就用作分子量的指示剂。

本发明的这些脂族-芳族共聚醚酯优选地以大致化学计量的量加入二羧酸和二醇。优选地，这个量应是以 100 摩尔%总二醇计 95-105 摩尔%加入这种最后聚合物的总二酸。更优选地，这个量应是以 100 摩尔%总二醇计 98-102 摩尔%加入这种最后聚合物的总二酸。

采用通常的缩聚技术可以制备这些脂族-芳族共聚醚酯。这些脂族-芳族共聚醚酯组合物可以随所采用的制备方法，特别是在这种聚醚酯中存在的二醇量而有稍微改变。典型的制备方法包括二醇单体与酰

基氯的反应。例如，在一种溶剂(例如甲苯)中，在一种碱(例如吡啶)存在下，其碱中和该反应产生的盐酸，芳族二羧酸组分的酰基氯和脂族二羧酸组分的酰基氯可以与第一种二醇组分，聚(亚烷基醚)二醇化合，和第二种二醇组分化合。例如，R. Storbeck 等人在《应用聚合物科学杂志》(J. Appl. Polymer Science)、第 59 卷，第 1199-1202 页(1996)中描述了这样一些方法，因此本文将其公开作为参考文献加以引用。也可以采用使用酰基氯的其它熟知实施方案，例如界面聚合方法，或在加热的同时可以简单地将这些单体搅拌混合在一起。

使用酰基氯制备这些脂族-芳族共聚醚酯时，在这种产物聚合物中单体单元的比与反应单体的比是大致相同的。因此，装入反应器中的单体比与产物中理想比是大致相同的。因此，通常可以使用化学计量当量的二醇组分和二酸组分得到高分子量的聚合物。

优选地，采用熔体聚合方法可以制备这些脂族-芳族共聚醚酯。在熔体聚合方法中，这种芳族二羧酸组分(如由其衍生的酸、酯或混合物)、脂族二羧酸组分(如由其衍生的酸、酯或混合物)、第一种二醇组分、聚(亚烷基醚)二醇、第二种二醇组分和任选地多官能支化剂在一种催化剂存在下化合，并加热到其温度高到足以使这些单体化合生成酯和二酯，然后生成低聚物，而最后生成聚合物。这种聚合方法得到一种熔融产物。通常，第一种二醇组分和第二种二醇组分都是挥发性的，因此随着聚合反应进行而从反应器中蒸发掉。这样一些方法通常是人们知道的。

熔体聚合反应条件，特别是单体使用量，取决于期望的聚合物组合物。第一种二醇组分、第二种二醇组分、聚(亚烷基醚)二醇组分、芳族二羧酸组分、脂族二羧酸组分和支化剂的量，可以选择得使制备的这些脂族-芳族共聚醚酯含有理想量的各种单体单元，理想地由各自二醇和二酸组分衍生得到的单体单元为等摩尔量。因为某些单体的挥发性，特别是第一种二醇组分和第二种二醇组分中某些组分的挥发性，并且取决于这样一些变量，如反应器是否关闭(即处在压力下)、聚合反应温度斜率以及使用蒸馏塔的效率，优选的是在聚合反应开始包括一些过量的组分，随着反应进行采用蒸馏除去这样一些过量组分。

熟练的专业人员可以确定装入特定反应器中的准确单体量，而这个量经常是在这里提供的指导性指标内。可以理想地装入过量的二

酸、第一种二醇组分和/或第二种二醇组分，随着这种聚合反应进行，可以采用蒸馏或其它蒸发方法除去过量的二酸、第一种二醇和/或第二种二醇。乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇装入量理想地比在这些脂族-芳族共聚醚酯中期望量高约10%至约100%。更优选地，第一种二醇组分装入量比在这些脂族-芳族共聚醚酯中期望量高约20%至约70%。第二种二醇组分理想装入量比在这些脂族-芳族共聚醚酯中期望量高约0%至约100%。装入量部分取决于第二种二醇组分的挥发性。

在制备这些脂族-芳族共聚醚酯时提供所使用各种组分的范围宽度是由于在聚合反应期间组分损失变化很宽，这部分取决于蒸馏塔和其它类回收和循环系统的效率，因此只是一种近似。熟练的专业人员可以确定在脂族-芳族共聚醚酯中达到特定组成所装入反应器的准确的单体量。

在一种优选的聚合方法，这些单体合并成一种混合物，并且在与一种催化剂或催化剂混合物混合的同时，逐渐加热到温度230-300℃，理想地250-295℃。这些严格条件与催化剂的性质与量取决于这些二酸是否以纯二酸或以二甲酯被聚合。在开始随这些反应剂就有这种催化剂和/或加热时分一次或多次往这种混合物中添加这种催化剂。随着反应进行而可以改变使用的催化剂。这种加热和搅拌持续足够的时间和足够的温度，通常采用蒸馏除去过量的反应剂，得到一种熔融聚合物，其分子量高到足以适合生产制成品。

可以使用的催化剂包括Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge和Ti盐，例如乙酸盐和氧化物，其中包括二醇加合物，和醇Ti。这样一些催化剂是已知的，并且熟练的专业人员可以选择特定的催化剂和/或使用催化剂的组合和/或顺序。优选的催化剂和优选的条件部分地取决于例如二酸单体是否以游离酸或以二甲酯被聚合，还取决于二醇组分的化学特性。但是，可以主要使用任何用于聚合反应的已知催化剂系统。

根据特定用途和/或在这些脂族-芳族共聚醚酯中所期望特定性质组可以选择这些脂族-芳族共聚醚酯的单体组合物。在该技术领域的熟练技术人员将会意识到，观察到的热性能是一个在生产这些脂族-芳族共聚醚酯时使用每个组分的化学特性与量的函数。上述的熔体缩合法可以用于生产有许多用途的具有适当比浓对数粘度的各种各样脂族-芳

族共聚醚酯。固-态聚合反应可以用于获得甚至更高的比浓对数粘度(分子量)。

采用熔体聚合反应制备的一种脂族-芳族共聚醚酯,在挤塑、冷却和切粒后实质上可以是非结晶的。正如本技术领域的技术人员所知道的,通过将聚合物加热到高于其玻璃态转化温度的温度达到较长的一段时间,可以将非结晶的聚合物制成半结晶的聚合物。这种加热促使结晶,因此,然后将这种产品加热到更高的温度以提高分子量。或者,在固-态聚合反应之前,使用对聚酯相对差的溶剂进行处理(这种处理促使结晶)、可以产生结晶度。考虑到结晶作用时,这样一些溶剂降低其玻璃态转化温度(Tg)。人们知道聚酯的溶剂促使结晶作用,并且在 US 5 164 478 和 US 3 684 766 中描述过。然后,把切粒或粉碎的聚合物放入惰性气流(通常氮气)中,或在 1 托尔真空下,在高温而在低于聚合物熔化温度下达到较长一段时间,让呈半结晶态的这些脂族-芳族共聚醚酯进行固-态聚合反应。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以含有已知用于聚酯的添加剂。优选的是这些添加剂是无毒的、可生物降解的和生物有益的。这样一些添加剂可以包括热稳定剂,例如像酚类抗氧化剂;辅热稳定剂,例如像硫醚类和磷酸盐类;紫外线吸收剂类,例如像苯甲酮-和苯并三唑-衍生物和/或紫外线稳定剂,例如像受阻胺光稳定剂(HALS)。可以使用的其它添加剂包括增塑剂类、加工助剂类、流动改进添加剂、润滑剂、颜料、阻燃剂、冲击性改善剂、提高结晶度的成核剂、防粘连剂,例如二氧化硅、基本缓冲剂,例如乙酸钠、乙酸钾和四甲基氢氧化铵(例如在 US 3 779 993、US 4 340 519、US 5 171 308、US 5 171 309 和 US 5 219 646 和在这里引用的参考文献中公开的)。可以添加改进由这些脂族-芳族共聚醚酯制成薄膜、涂料和层压材料的加工和/或最后机械性能,或降低发出的嘎嘎声或沙沙声的增塑剂特定实例,包括大豆油、环氧化大豆油、玉米油、蓖麻油、亚麻油,环氧化亚麻油、矿物油、烷基磷酸酯、吐温[®]20、吐温[®]40、吐温[®]60、吐温[®]80、吐温[®]85、山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、柠檬酸酯,例如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三乙酯(Citroflex[®]2, Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)、柠檬酸三丁酯(Citroflex[®]4, Morflex, Inc., Greensboro, NC 生产)、柠檬

酸三辛酯、柠檬酸乙酰基三-正-丁酯(Citroflex[®]A-4, Morflex, Inc., Greensboro, NC 生产)、柠檬酸乙酰基三乙酯(Citroflex[®]A-2, Morflex, Inc., Greensboro, NC 生产)、柠檬酸乙酰基三-n-己酯(Citroflex[®]A-6, Morflex, Inc., Greensboro, NC 生产)以及柠檬酸丁酰基三-n-己酯(Citroflex[®]B-6, Morflex, Inc., Greensboro, NC 生产)、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-O-steryl 吡喃葡萄糖苷、单硬脂酸甘油酯、Myvaplex[®]600(浓单硬脂酸丙三酯)、Myvaplex[®](浓单硬脂酸丙三酯, 它是由氢化大豆油生产的 90%最低蒸馏单甘油酯, 并且它是主要由硬酯酸酯组成的)、Myvacet(蒸馏的改性脂肪乙酰化单甘油酯)、Myvacet[®]507(48.5-51.5%乙酰化)、Myvacet[®]707(66.5-69.5%乙酰化)、Myvacet[®]908(最少 96%乙酰化)、Myverol[®](浓单硬脂酸甘油酯)、Acrawax[®]、N, N-亚乙基双硬脂酰胺、N,N-亚乙基双-油酸酰胺、己二酸二辛酯、己二酸二异丁酯、二苯甲酸二甘酯、二苯甲酸二丙二酯、聚合物增塑剂, 例如聚(己二酸-1,6-己二酯)、聚(己二酸乙二酯)、Rucoflex[®]和其它相容低分子量聚合物与由其衍生得到的混合物。优选地, 这些增塑剂和其它添加剂是无毒的, 可生物降解的和/或生物衍生的。但是, 实质上可以使用任何已知的添加剂。

在一些具体实施方式中, 这些脂族-芳族共聚醚酯可以填充无机、有机和/或粘土填料, 例如像木粉、石膏、滑石、云母、炭黑、硅灰石、蒙脱石矿物、白垩、硅藻土、沙、砾石、碎岩石、铝土矿、石灰石、砂石、气凝胶、干凝胶、微球体、多孔陶瓷球体、石膏二水合物、铝酸钙、碳酸镁、陶瓷材料、火山灰材料、锆化合物、硬硅钙石(一种结晶的硅酸钙凝胶)、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、粘土填料, 其中包括天然和合成粘土两种, 和处理与未处理粘土, 例如用硅烷和硬脂酸处理表面, 提高与共聚酯基材粘附性的有机粘土和粘土, 蒙脱石粘土、硅酸镁铝、膨润土粘土、锂皂石粘土、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、金属粉末、浆料粉、纤维素、淀粉、化学改性淀粉、热塑性淀粉、木

质素粉、小麦、几丁质、脱乙酰壳多糖、角蛋白、谷蛋白、坚果壳粉、木粉、玉米芯粉、碳酸钙、氢氧化钙、玻璃珠、中空玻璃珠、海凝胶 (seagel)、软木、种子、明胶、木粉、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、棉花、羊毛、木材、亚麻、马尼拉麻、剑麻、苕麻、蔗渣以及纤维素纤维、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、再生纸纤维, 例如由再制浆操作得到的再生纸纤维。填料可以易于提高杨氏模量, 改善死褶性能, 提高薄膜、涂层和层压材料硬度, 降低成本以及降低薄膜、涂料或层压材料在加工或使用期间粘连或自粘附的趋势。使用填料可能也有助于生产塑性物品, 它们具有许多纸的质量, 例如质地和感觉, 例如, Miyazaki 等人在 US 4 578 296 中所公开的。实质上在这些脂族-芳族共聚醚酯中可以使用任何已知的填料材料。在这种聚合方法之前, 在这种聚合方法期间的任何阶段或在一种后聚合方法中, 可以添加任何理想的添加剂、填料或共混物材料。

在这些脂族-芳族共聚醚酯中可以使用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, 例如已用硅烷或硬脂酸处理提高与共聚醚基材粘附作用的有机粘土和粘土。特别有用的粘土材料包括例如高岭土、蒙皂石粘土、硅酸镁铝、膨润土粘土、蒙脱石粘土、锂皂石粘土与由其衍生得到的混合物。这些粘土可以用有机材料, 例如表面活性剂进行处理, 以使它们变成亲有机的。可用粘土填料的特别商品实例包括 Gelwhite MAS 100, 一种 Southern Clay 公司的商品(硅酸镁铝); Claytone 2000, 一种 Southern Clay 公司的商品; Gelwhite L, 一种 Southern Clay 公司的商品; Cloisite 30 B, 一种 Southern Clay 公司的商品, 它确定是一种有双(2-羟基乙基)甲基牛脂季铵氯化物盐的亲有机天然蒙脱石粘土; Cloisite Na, 一种 Southern Clay 公司的商品, 它确定是一种天然蒙脱石粘土; Garamite 1958, 一种 Southern Clay 公司的商品, 它确定是一种矿物混合物; Laponite RDS, 一种 Southern Clay 公司的商品, 它确定是一种有无机多磷酸盐塑解剂的合成层状硅酸盐; Laponite RD, 一种 Southern Clay 公司的商品, 它确定是一种合成的胶体粘土; Nanomers, 它们是 Nanocor 公司的产品, 它们确定是已用相容剂处理的蒙脱石矿物; Nanomer 1.24TL, 一种 Nanocor 公司的商品, 它确定是一种用氨基酸进行表面处理的蒙脱石矿物; "P 系列"

Nanomers, 它们是 Nanocor 公司的商品, 它们确定是表面改性的蒙脱石矿物; 聚合物等级(PG)蒙脱石 PGW, 一种 Nanocor 公司的商品, 它确定是一种高纯度铝硅酸盐矿物, 有时称之为页状硅酸盐; 聚合物等级(PG)蒙脱石 PGA, 一种 Nanocor 公司的商品, 它确定是一种高纯度铝硅酸盐矿物, 有时称之为页状硅酸盐; 聚合物等级(PG)蒙脱石 PGV, 一种 Nanocor 公司的商品, 它确定是一种高纯度铝硅酸盐矿物, 有时称之为页状硅酸盐; 聚合物等级(PG)蒙脱石 PGN, 一种 Nanocor 公司的商品, 它确定是一种高纯度铝硅酸盐矿物, 有时称之为页状硅酸盐; 与由其衍生得到的混合物。但是, 实质上可以使用任何已知的粘土填料。

可以使某些粘土填料片状剥落提供纳米复合材料。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、蒙脱石粘土和锂皂石粘土, 这是特别正确的。这样一些粘土可以是天然或合成的, 处理或未处理的。

用于这些脂族-芳族共聚醚酯的填料的粒度可以有很宽的范围。正如本技术领域的技术人员所知道的, 填料粒度可以根据填充脂族-芳族共聚醚酯的期望用途进行调节。一般优选的是填料平均直径约 40 微米以下。更优选地, 填料平均直径是约 20 微米以下。但是, 可以使用直径在这个优选范围外的填料。这种填料可以包括粒度高达 40 目(US 标准)或 40 目以上的填料。使用不同填料粒度混合物可能也很有利。例如, 平均粒度约 5 微米与约 0.7 微米碳酸钙填料混合物可以为填料在这种共聚醚酯基材中提供更好的空间填充。使用两种或两种以上的填料粒度应该考虑改进颗粒填充。在优选的颗粒填充中, 一组大颗粒之间的空间基本上被一组选择的较小填料颗粒占住。一般而言, 任何一定颗粒组与另一组颗粒混合, 其第二组颗粒粒度比第一组颗粒大或小至少约 2 倍时, 就能增加这种颗粒的填充。一定颗粒组的尺寸比是另一组颗粒尺寸的约 3-10 倍时, 就能使两种颗粒系统的颗粒填充密度达到最大。类似地, 可以采用三种或三种以上不同组的颗粒以进一步提高颗粒填充密度。应是最佳的填充密度程度将取决于许多因素, 其中包括例如在热塑性聚合物相和固体填料相两者内各种组分的类型和浓度, 采用的成膜、涂布或层压方法, 以及生产最后产品的理想机械、热和/或其它的性能性质。Andersen 等人在 US 5 527 387 中公开了颗粒填充技术。加入基于上述颗粒填充技术的混合粒度填料的填料浓缩物

是在商业上从 Shulman 公司以商品名 Papermatch®获得的。

可以在聚合反应期间或在聚合反应完成后的任何阶段把这种填料加到这种脂族-芳族共聚醚酯中。例如,在这种聚合方法开始时,可以将这种填料与共聚醚酯单体一起加入。对于例如使用二氧化硅和二氧化钛填料,这就能很好达到填料在聚酯基材中适当分散。或者,在聚合反应中间阶段,例如已生成一种缩聚物时,并且随着这种缩聚物进入聚合反应容器中可以加入填料。作为另一个可选择方案,在这种共聚醚酯离开聚合釜后可以加入填料。例如,可以将这种脂族-芳族共聚醚酯熔化加到任何强烈的混合操作中,例如静态混合机或单-或-双螺杆挤出机,与填料配混。

作为另外一个生产填充脂族-芳族共聚醚酯的典型方法,可以在后续的后聚合方法中将脂族-芳族共聚醚酯与这种填料合并起来。典型地,这样一种方法涉及这种熔化脂族-芳族共聚醚酯与填料强烈混合。例如采用静态混合机、Brabender 混合机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机可以提供这种强烈的混合。在一个代表性的方法中,这种脂族-芳族共聚醚酯先进行干燥,然后与填料混合。或者,这种脂族-芳族共聚醚酯和填料可以通过两个不同的喂料器共同喂料。在一种挤出方法中,例如可以将这些脂族-芳族共聚醚酯和填料喂料到该挤出机的后喂料部分。有利地,可以将这种脂族-芳族共聚醚酯与填料喂料到该挤出机的两个不同位置。例如,可以把这种脂族-芳族共聚醚酯加到该挤出机的后喂料部分,而可以把填料喂料到靠近模板的挤出机前端("侧-供料")。这种挤出机温度分布可以设计成在加工条件下能使脂族-芳族共聚醚酯熔化。这种螺杆将熔融脂族-芳族共聚醚酯与填料混合时,它的设计还可以为树脂提供应力又提供热。例如 Dohrer 等人在 US 6 359 050 中公开了这样一些在填料中熔体混合的方法。或者,如下面所述,在制备薄膜或涂料期间,可以将填料与脂族-芳族共聚醚酯进行共混。

可以将这些脂族-芳族共聚醚酯与其它聚合物材料进行共混。这样一些材料可以是可生物降解的或不是可生物降解的。这些材料可以是天然衍生的、改性天然衍生的或合成的。

适合于与这些脂族-芳族共聚醚酯共混的可生物降解的材料实例包括聚(羟基链烷酸酯)、聚碳酸酯、聚(己内酯)、脂族聚酯、脂族-芳族共聚醚酯、脂族-芳族共聚醚酯、脂族-芳族共聚酰胺酯、磺化脂族-芳族共

聚酯、磺化脂族-芳族共聚醚酯、磺化脂族-芳族共聚酰胺酯以及共聚物与由其衍生得到的混合物。可混合的生物降解材料特定实例包括 DuPont 公司的 Biomax[®]磺化脂族-芳族共聚酯、Eastman 化学公司的 Eastar Bio[®]脂族-芳族共聚酯、BASF 有限公司的 Ecoflex[®]脂族-芳族共聚酯、(对苯二甲酸-1,4-丁二酯-己二酸酯(50: 50, 摩尔)共聚物、Ire 化学公司的 EnPol[®]聚酯, 聚(琥珀酸-1,4-亚丁烯基酯)、Showa 高聚合物公司的 Bionolle[®]聚酯, 聚(琥珀酸乙二酯)、己二酸-1,4-亚丁烯基酯-琥珀酸酯共聚物、聚(己二酸-1,4-亚丁烯基酯)、聚(酰胺酯)、Bayer 公司的 Bak[®]聚(酰胺酯), 聚(碳酸乙二酯)、聚(羟基丁酸酯)、聚(羟基戊酸酯)、(羟基丁酸酯-羟基戊酸酯)共聚物、Monsanto 公司的 Biopol[®]聚(羟基链烷酸酯)、(丙交酯-乙交酯-己内酯)共聚物、Union Carbide 公司的 Tone(R) 聚(己内酯)、Cargill Dow 公司的 EcoPLA[®] 聚(丙交酯)与由其衍生得到的混合物。实质上, 可以让任何已知的可生物降解的材料与这些脂族-芳族共聚醚酯共混。

适合于与这些脂族-芳族共聚醚酯共混的不可生物降解的聚合物材料实例包括聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、聚乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物金属盐、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、乙烯-一氧化碳共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸-1,3-丙二酯、聚对苯二甲酸-1,4-丁二酯、PETG、乙烯-对苯二甲酸-1,4-环己二甲酯共聚物、聚氯乙烯、PVDC、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯、聚-4-羟基苯乙烯、线型酚醛清漆、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、聚亚苯硫醚、聚醚、聚 2,6-二甲基苯醚、聚砜及其共聚物与由其衍生得到的混合物。

适合于与这些脂族-芳族共聚醚酯共混的天然聚合物材料实例包括淀粉、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，例如乙酸淀粉、淀粉羟基乙醚、烷基淀粉、糊精、胺淀粉、磷酸淀粉、二醛淀粉、纤维素、纤维素衍生物、改性纤维素、纤维素酯，例如乙酸纤维素、二乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、戊酸纤维素、三乙酸纤维素、三丙酸纤维素、三丁酸纤维素和纤维素混合酯，例如乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素、纤维素醚，例如甲基羟基乙基纤维素、羟基甲基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟基乙基纤维素和羟基乙基丙基纤维素、多醣、藻酸、藻酸盐、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜尔树胶、合金欢树胶、角叉菜树胶、红藻胶树胶、茄蒂树胶、亚麻籽车前草树胶、树胶、罗望子树胶、槐豆树胶、刺梧桐树胶、汉生胶、黄耆树胶、蛋白质、醇溶谷蛋白、胶原蛋白及其衍生物，例如白明胶和胶水、酪蛋白、向日葵蛋白质、卵蛋白质、大豆蛋白质、植物明胶、谷蛋白与其衍生得到的混合物。例如在 US 5 362 777 中公开的可以生产热塑性淀粉。实质上，可以让任何已知的聚合物材料与这些脂族-芳族共聚醚酯共混。

在聚合反应期间的任何阶段或在完成聚合反应后，可以把与这种脂族-芳族共聚醚酯共混的聚合物材料加到这种脂族-芳族共聚醚酯。例如，在这个聚合方法开始时可以将聚合物材料与这些脂族-芳族共聚醚酯一起加入。或者在聚合反应中间阶段，例如当预缩聚物进入聚合反应容器时，可以加入聚合物材料。作为另一种选择，在共聚醚酯离开聚合釜之后可以加入聚合物材料。例如，可以将脂族-芳族共聚醚酯和聚合物材料熔融喂料到任何强烈混合操作中，例如一种单或一种单-或双-螺杆挤出机，再与这种聚合物材料配混。

作为生产这些脂族-芳族共聚醚酯与聚合物材料共混物的另一种方法，在后来的后聚合方法中，可以把这些脂族-芳族共聚醚酯与这种聚合物材料合并，如在前面加入填料所描述的。或者，如下面所描述的，可以在制备薄膜或涂料期间，将这种聚合物材料与这些脂族-芳族共聚醚酯进行共混。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以用于生产各种各样的成形物品。由本发明这些脂族-芳族共聚醚酯生产的成形物品的热性能优于由已知脂族-芳族共聚醚酯生产成形物品的所见到的热性能。可以由这些脂族-芳族共聚醚酯生产的成形物品包括薄膜、板、纤维、熔体吹塑容器、模塑

制件，例如刀具、发泡制件、涂料、在基材上聚合物熔体挤出涂料、基材上聚合物溶液型涂料和层压材料。这些脂族-芳族共聚醚酯用于生产可以由聚合物(例如共聚酯)制成的任何成形物品。因此，采用任何已知的方法，可以将这些脂族-芳族共聚醚酯成型成这样一些成形物品。

在生产薄膜时，使用这些脂族-芳族共聚醚酯很有利。这样一些薄膜和由这些脂族-芳族共聚醚酯生产薄膜的方法是本发明的优选具体实施方式。其它的具体实施方式包括由这样一些薄膜生产的物品和生产这些物品的方法。使用这些脂族-芳族共聚醚酯生产的薄膜具有各种用途，例如像在包装中，特别是商品包装、粘胶带、绝缘体、电容器、照相显影、x-射线显影和用作层压材料。对于许多用途来说，这种薄膜的耐热性是一个重要因素。因此，在一些提供更好耐热性和更稳定电特性，还具有快速生物降解速率的具体实施方式中，期望这种薄膜具有更高的熔点、玻璃态转化温度和结晶度水平。另外，还期望这种薄膜具有良好的阻挡性能，其中包括例如防潮层、不透氧性和不透二氧化碳性；以及良好的抗油性、良好的抗拉强度和高断裂伸长率。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以成型成用于各种各样应用的薄膜，例如像食品包装、标签、介电绝缘体和防水蒸汽层。可以选择这种共聚醚酯的单体组成，以得到一种薄膜成型很理想的部分结晶聚合物，其中结晶度提供强度和弹性。当第一次生产时，这种共聚醚酯在结构中通常是半-结晶的。结晶度在生产薄膜时出现时，在再加热和/或拉伸聚合物时还会增加。

采用任何已知生产薄膜的方法，可以由这些脂族-芳族共聚醚酯生产薄膜。例如采用如在 US 4 372 311 中公开的蘸涂法；采用如在 US 4 427 614 中公开的压塑法；采用如在 US 4 880 592 中公开的熔体挤出法；采用如在 US 5 525 281 中公开的熔体吹塑法；或采用本技术领域的技术人员已知的任何其它方法可以使薄膜成型。薄膜与板之间的差别是厚度，但还没有建立薄膜变成板时应考虑的工业标准。在这里使用的术语"薄膜"是指厚度 0.25mm(10 密耳)或 0.25mm 以下。优选地，这些脂族-芳族共聚醚酯薄膜的厚度是约 0.025mm 至约 0.15mm(1 密耳至 6 密耳)。但是，可以成型较厚的薄膜，优选地直到厚度约 0.50mm(20 密耳)。

优选地，采用溶液流铸或挤塑法制成这些脂族-芳族共聚醚酯薄

膜。挤塑对于制成"无接头"产品,例如薄膜和板是特别优选的,这些产品呈现一种连续长度。在挤塑中,聚合物材料无论提供熔融聚合物还是提供塑性粒料颗粒料都被流态化和均匀化。如果希望的话,可以添加如前面所描述的添加剂,例如热或紫外线稳定剂、增塑剂、填料和/或可共混聚合物材料。然后,迫使含有任选添加剂的流态化聚合物通过合适成型模头,生产出具有理想截面和形状的薄膜。可以使用活塞或挤料柱塞(活塞式挤塑)或使用在料筒中操作的旋转螺杆(螺杆挤塑)施加这种挤塑力,以致于这种材料被加热和塑化,然后以连续流挤塑通过该模头。可以使用单螺杆、双螺杆或多-螺杆挤出机。可以使用不同类模头生产不同的产品,例如吹胀薄膜(吹胀挤塑采用吹塑机头成型)、板和带材(缝口模头)和空心与实心型材(圆模头)。采用这种方式,可以生产不同宽度和厚度的薄膜。挤塑后,聚合物薄膜引出到辊上,冷却和采用适当的设备引出,这些设备设计得能防止薄膜接下来没有任何的变形。

在挤塑方法中,正如本技术领域的技术人员所知道的,将薄层聚合物挤塑到冷铸辊上,然后采用张力辊再牵伸待涂胶薄膜,这样可以生产一种薄膜。在挤出流铸方法中,熔融聚合物由挤出机送出通过缝口模头(T-成型或"衣架式"模头)生产一种新生流延薄膜。这种模头可以宽达10英尺,典型地在终成型段有厚壁部分,以便因内压使模唇产生的偏斜度最小。模口尺寸可以很宽,典型的是0.015英寸至0.030英寸。新生流延薄膜可以牵伸,并明显变薄,这取决于引出薄膜的辊速度。然后将这种薄膜冷却到低于晶体熔点或玻璃态转化温度而固化。让薄膜通过一个水浴或两个或两个以上其中心水-冷却的镀铬骤冷辊实现冷却。然后让这种流延薄膜通过夹辊(一种纵切机)切其边缘,再收卷。在生产流延薄膜时,可以控制条件使沿着纵向相对高度取向,尤其在高牵伸条件和收卷速度时,并且沿着横向取向度低得多。或者,可以控制这些条件使取向水平最低,因此得到在纵向和横向两个方向的物理性能实质上相同的薄膜。优选地,成品薄膜厚度是约0.25mm或0.25mm以下。

通过挤塑一种管生产吹胀薄膜,这种薄膜通常比流延薄牢固,有韧性,并且生产得更快。在生产吹胀薄膜时,典型地,熔融聚物流由挤出机朝上通过圆模头喂料。熔体在模芯周围流过,并以管的形状

通过环-成型孔。当管离开模头时，空气通过模头芯加入内压，空气使管膨胀为模头直径的约 1.5 至约 2.5 倍，同时拉伸薄膜，因此使厚度减小。管中的空气称之"泡"，这种空气不能跑掉，因为它在一端被模头，而在另一端被夹辊(或夹)封住。理想地，保持均匀的空气压力以保证薄膜泡的均匀厚度。可以将空气导向薄膜从内部和/或从外部冷却管状薄膜。让膨胀的薄膜在位于泡内的冷却模芯附近通过，可以实现吹胀薄膜法的更快淬火。例如，Bunga 等人在加拿大专利 893 216 中公开了使用冷却模芯的这样方法。如果用于制备吹胀薄膜的聚合物是半结晶的，这种泡当冷却低于这种聚合物的软化点时可能变得不透明。牵伸挤出物不是实质性的，而如果牵伸时，优选地牵伸比是 2-40。牵伸比定义为模头间隙与冷却薄膜厚度和吸胀比的积的比。通过张力由夹辊产生牵伸。吸胀比是冷却薄膜泡的直径与圆模头直径的比。发泡比可以高到 4-5，而 2.5 更具有代表性。这种牵伸导致薄膜沿着纵向进行分子取向(即挤出物流的方向)，而这个发泡比致使这种薄膜中的分子沿着横向或圆周方向取向。淬灭泡通过导向设备向上移动到一组夹辊中，其夹辊使其变平形成一种套。接着，得到的套沿着一个边切开，其生产薄膜宽度比通常采用流延薄膜法很方便地制成的薄膜宽。切开薄膜可以在线再进行边折与表面-处理。

或者，可以采用更精心研制的技术生产吹胀薄膜，例如双膜泡、带膜泡或夹膜泡法。双膜泡法是一种技术，其中聚合物管首先淬火，然后再加热，再在高于聚酯(如果聚酯是结晶的)玻璃态转化温度(Tg)但低于其结晶熔化温度(Tm)下往聚合物管充气而取向。双膜泡技术是本技术领域的技术人员已知的，例如 Pakle 在 US 3 456 044 中描述过。

生产吹胀薄膜采用的条件取决于各种因素，例如聚合物的化学组成、使用添加剂，例如增塑剂的量和类型，以及聚合物组合物的热性能。本技术领域的技术人员可以决定这样一些条件。吹胀薄膜法的优点例如是相对易于改变薄膜宽度，简单地通过改变泡中空气体积和螺杆速度定型、消除末端效应以及提供如此生产薄膜的双轴取向的能力。采用吹胀薄膜法成型薄膜的典型厚度可以是约 0.004-0.008 英寸，切开后平薄膜宽度可以高达 24 英尺或 24 英尺以上。

为了生产大量薄膜，可以使用一种薄膜压延机，一种包括许多可加热的平行圆柱辊的机器，这些辊以相反的方向旋转，并且将这种聚

合物展开，拉伸到所需要的厚度。把薄膜喂料到压延机的辊隙里，而最后的辊使如此生产的薄膜压平。如果要求薄膜具有一定的刻花表面，配备的最后辊有适当的压花图案。或者，这种薄膜可以再加热，然后通过一个压花压延机。这种压延机后接一个或多个冷却鼓。最后，卷起成品薄膜。

挤塑薄膜也可以用作其它产品的原料。例如，可以将这种薄膜切成小片用作其它加工方法的原料，例如注塑的原料。作为另一个实例，可以将这种薄膜层压到一种如下面所描述的基材上。作为另一个实例，可以采用已知的方法使这种薄膜金属化。例如采用热合法可以将由吹胀薄膜操作获得的薄膜管转化成袋。为了扩展通用性，可以将挤塑法与许多后-挤塑操作结合起来。这样一些后成型操作包括将圆形改变成椭圆形，将薄膜吹塑成不同的尺寸，机加工和冲切，双轴拉伸，以及本技术领域的技术人员已知的其它操作。

或者，采用溶液流铸法生产薄膜，该方法生产薄膜的厚度比采用熔体挤出法生产的更加始终如一的均匀。溶液流铸包括按照任何理想的配方将聚合物颗粒料、粉末等溶解于适当的溶剂中，例如增塑剂或着色剂。这种溶液过滤除去污物或大颗粒，并由缝口模头铸塑到移动带上，优选地不锈钢移动带上，再干燥，此时薄膜冷却。挤出物厚度典型地是整理薄膜的5-10倍。然后以与挤塑薄膜类似的方式对这种薄膜进行整理。一个本技术领域的普通技术人员可以依据聚合物的组成和薄膜成型采用的方法确定适当的方法参数。然后可以让溶液流延薄膜进行如挤塑流延薄膜所描述的同样后处理。

由这些脂族-芳族共聚醚酯也可以生产多层薄膜，例如双层、三层以及多层薄膜结构。多层薄膜的一个优点是可以使特别性能适合这种薄膜的要求，以解决关键性用途的需要，同时允许将更贵重的组分加到外层，这时它们可提供更多的需要。例如采用共挤塑、吹胀薄膜、蘸涂、溶液涂布、刮板、搅拌、喷气刮刀、印刷、Dahigren、凹印、粉末涂装、喷涂或其它已知方法可以形成多层薄膜结构。一般而言，采用挤出流铸法可以生产多层薄膜。在一个典型的挤出流铸法中，以均匀方式加热生产薄膜的聚合物材料形成熔体。这些熔融材料传送到共挤接头，其接头将这些熔融材料合并形成一种多层共挤结构。让这种多层结构转移通过向预定辊隙敞开的挤塑模头，一般地其辊隙是

约 0.05 英寸(0.13 cm)至 0.012 英寸(0.03cm)。然后,采用通常保持在约 15-55℃(60-130°F)的主骤冷辊或流延辊,将这种材料牵伸到预计的标准厚度。典型的牵伸比约 5: 1 至约 40: 1。单一层可以用作阻挡层、粘合层、抗粘连层或用于其它目的。例如内层可以填充,而外层可以不填充,如在 US 4 842 741 和 US 6 309 736 中所公开的。生产方法是本技术领域技术人员熟知的,例如在 US 3 748 962、US 4 522 203、US 4 734 324、US 5 261 899 和 US 6 309 736 中公开了这些生产方法。El-Afandi 等人在 US 5 849 374、US 5 849 401 和 US 6 312 823 中公开了复合多层薄膜,该薄膜有聚(丙交酯)芯层与例如减少粘连的脂族聚酯层的内层和外层。

多层薄膜的单一层可以用这些脂族-芳族共聚醚酯和/或其它可生物降解或不可生物降解的聚合物材料制成。所述的其它聚合物材料可以是天然衍生的,改性天然衍生的或合成的。

适合作为附加层的可生物降解材料和非生物降解材料的实例包括上述用于与这些脂族-芳族共聚醚酯共混的典型的那些材料。适合作为附加层的天然衍生聚合物材料实例包括上述公开用于与这些脂族-芳族共聚醚酯共混的那些天然材料。实质上,可以使用在用于形成多层结构时已知的任何聚合物材料。

不管如何由这些脂族-芳族共聚醚酯形成薄膜,这种薄膜可以在形成后沿着纵向和横向两个方向进行双轴取向。在形成这种薄膜时只是通过辊出和引出薄膜开始纵向拉伸。这样固有地沿着引出方向拉伸薄膜,使一些纤维取向。尽管这样沿着纵向加强薄膜,但允许薄膜容易沿着直角方向撕裂,因为所有纤维都是沿着一个方向取向的。还可以在一种称之为拉伸的方法中将双轴取向的薄膜进行沿着纵向附加拉伸薄膜。双轴向拉伸使纤维平行于薄膜平面取向,但纤维在薄膜平面内仍是随意取向。例如与非-取向薄膜相比,这样提供优异的抗拉强度、柔软性、韧性和收缩性。理想的是沿着两个彼此成直角的轴的方向拉伸薄膜,可沿着拉伸方向提高抗拉强度和弹性模量。非常理想的是每个方向的拉伸量大致相同,从而从任何方向试验时都有类似的性能或特性。但是,某些应用,例如需要一定收缩量或在一个方向的强度比另一个方向更高的某些应用,如在标签或粘胶带和磁带中,可能需要薄膜纤维的不均匀取向或单轴取向。

采用使薄膜取向的任何已知方法可以达到双轴取向。但是，拉幅是优选的，其中与沿着纵向拉伸同时或在纵向拉伸之后接着沿着横向方向加热时拉伸材料。可以使用在可利用的工业设备上进行这种取向。例如，合适的设备可从西德的 Bruckner Maschenenbau 获得。这样设备的一种操作方式是在适当温度下在待拉伸板的边缘合模，按照控制速度将板的边缘分开。例如，可以把薄膜喂料到控温箱中，将其加热高于玻璃态转化温度，并用拉幅机夹具抓紧任一边，拉幅机夹具同时施加一个拉伸张力(纵向拉伸)和一个扩幅张力(侧向拉伸)。代表性地，可以采用拉伸比 3:1 至 4:1。或者，优选地为了商业目的，在如从 Bruckner 获得的多段辊式拉伸设备中以高生产速度连续实施双轴向拉伸方法，其中在以不同并不断增加的速度旋转的加热辊之间在一组步骤中进行挤出薄膜原料的拉伸。利用拉伸温度和拉伸速度的适当组合时，单轴向拉伸应优选地是约 4 至约 20，更优选地约 4 至约 10。拉伸比定义为拉伸薄膜与未-拉伸薄膜的尺寸比。

在上述引入双轴取向的方法中，或将薄膜引向通过纵向取向机("MDO")，例如在市场上从卖主，像 Rhode Island 州，Providence, Marshal 和 Williams 公司获得的纵向取向机，只是沿着一个方向拉薄膜，这样可以达到单轴取向。这种 MDO 装置有多个拉伸辊，这些辊沿着薄膜纵向，即通过这种装置的薄膜行进方向逐渐地拉伸薄膜并使薄膜变薄。

优选地，在高于这种聚合物玻璃态转化温度至少 10℃ 的温度下进行这种拉伸。另外，优选地，在低于聚合物 Vicat 软化温度，特别是低于聚合物 Vicat 软化温度至少 10℃ 的温度下进行这种拉伸，这取决于一定程度的拉伸速度。

通过调节吸胀比(BUR)可以增强在吹胀薄膜操作中的取向，其吸胀比是薄膜泡直径与模头直径的比。例如，一般优选的是，生产袋或包装纸时其 BUR 为 1-5。但是，可以根据希望纵向和横向性能的理想平衡调节 BUR。对于均衡薄膜，BUR 约 3:1 通常是合适的。如果希望有容易沿着一个方向撕裂的"片层的"薄膜，那么 BUR 约 1:1 至约 1.5:1 通常是优选的。

在淬火之前将这种薄膜保持在拉伸位置并加热几秒钟可以控制收缩。加热使取向薄膜稳定，因此，这种薄膜只是在高于热稳定温度下

才能被迫收缩。另外，这种薄膜也可以受到辊压、压延、涂布、压花、印刷或任何其它代表性的整理操作。

一个熟练的技术人员可以对于一定的聚合物组成和打算应用确定采用任何方法生产薄膜的适当加工条件和参数。一种薄膜具有的性能取决于几个因数，其中包括聚合物组成、聚合物成型方法、形成薄膜的方法以及这种薄膜是否已拉伸或双轴取向。这些因数影响薄膜的许多性能，例如像收缩、抗拉强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和常数、拉伸模量、耐化学剂性、熔点、热挠曲温度。

往聚合物组成中添加某些添加剂和填料，例如本文前面公开的着色剂、染料、紫外线和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂，润滑剂、抗粘连剂和滑爽剂，也可以调整这些薄膜性能。或者，这些脂族-芳族共聚醚酯可以与一种或多种其它的聚合物材料进行共混，改进如本文前面描述的某些特性。

如 Moss 在 US 4 698 372、Haffner 等人在 US 6 045 900 和 McCormack 在 WO 95/16562 中公开的，如果希望的话，这些薄膜，特别是填充薄膜可以形成微孔的。在 US 4 626 252、US 5 073 316 和 US 6 359 050 中也公开了形成微孔薄膜。正如本技术领域的技术人员知道的，拉伸填充薄膜可以产生小孔。这种薄膜有合适尺寸孔可以允许其薄膜用作液体和颗粒物质的阻挡层，同时允许空气和/或水蒸汽通过。

为了增强一种薄膜表面的印刷性(受墨性)、粘附作用或其它的理想特性，可以采用已知的常规后成型操作，例如电晕放电、化学处理或火焰处理方法处理这些脂族-芳族共聚醚酯薄膜。

这些脂族-芳族共聚醚酯薄膜可用于各种各样的应用中。例如，这些薄膜可以用作个人卫生用品的组分，例如一次性尿布、失禁三角裤、女性衬垫、妇女卫生巾、棉塞、棉塞敷料器、晕动病袋、婴儿裤、个人吸收产品以及其它个人护理物品。由这些脂族-芳族共聚醚酯生产的薄膜将极佳的防水性能(避免渗漏)与极佳的韧性结合起来，其韧性很容易使其薄膜顺从身体，并且在使用期间随着身体运动而能拉伸。使用后，废弃适当时，污染的物品会制成生物堆肥。

作为另一些实例，含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜用于农业时用作防护膜，例如像覆盖薄膜、种子包膜、含有种子的农用草席("种子带")、垃圾和草地废物袋。含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜用途的

其它实例包括粘胶带基材、袋、袋封闭条、床板、瓶、纸箱、过滤袋、织物软化剂片、服装袋、工业用袋、垃圾袋、垃圾箱称里、堆肥袋、标签、垂饰物、枕头套、床垫、床上便盆垫、绷带、盒、手帕、钱包、抹布、防护服、外科服、外科长大衣、外科用布单、外科用海绵、临时性围栏、临时性壁板、玩具和揩擦物品。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜的一种优选用途是食品包装应用，特别是快餐包装应用。食品包装用途的特定实例包括快餐外包装材料、拉伸包装薄膜、密封袋、食品袋、快餐盒、食品杂货袋、杯子、碟、硬纸盒、盒、瓶、机箱、食品包装薄膜、透明塑料罩包装材料和贴皮包装。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜的一种特别优选终端用途包括外包装材料。外包装材料可以用于包装肉、其它容易腐乱物，特别是快餐食品，例如像三明治、汉堡包和甜点食品。理想地，用于外包装材料的薄膜为理想包装材料终端用途提供一种均衡恰当的物理性能，其中包括纸样硬度与足够韧性两种性能，以致用于包装例如三明治时不被撕裂，良好的死折特性，因此一旦折叠、包装或其它操作达到所要求的形状时，这种外包装材料会保持其形状，不易自然打开或展开。对于某些应用也很理想的是抗油性和/或一种均衡的防潮性能，不允许水分冷凝在用薄膜包装的食品，例如三明治上。这种外包装材料可以有光滑表面或刻花表面，可以采用例如像压花、卷边、绗缝或其它已知方法的这些方法得到这种纹理。这些外包装材料可以加入填料，例如像如本文前面公开的无机颗粒、有机颗粒，其中包括淀粉，或填料组合。

这些薄膜可以进一步加工得到理想的物品，例如容器。例如，这些薄膜可以进行热成型，如像在 US 3 303 628、US 3 674 626 和 US 5 011 735 中公开的。这些薄膜可以采用真空贴皮包装技术用于包装食品，例如肉，如像在 US 3 835 618、US 3 950 919、US Re 30 009 和 US 5 011 735 中公开的技术。如下面所描述的，这些薄膜还可以层压到基材上。

在其它优选的具体实施方式，这些脂族-芳族共聚醚酯可以用于在基材上形成涂层。可以使用聚合物溶液、分散体、胶乳和共聚醚酯乳液，采用例如辊涂、刮涂、喷涂、刷涂或浇注方法涂布基材，接着干燥；共聚醚酯与其它材料共挤塑；将这些共聚醚酯粉末涂装到预成型

的基材上；或接着使用共聚醚酯熔融涂装/挤压涂装预成型基材。这种基材可以涂布一个面或两个面。这些涂布的基材有多种用途，例如在包装中，特别是在食品包装中，如易处理杯子、盘、碗和刀具。对于许多用途，这种涂料的耐热性是一个重要的因数。因此，更高的熔点、玻璃态转化温度和结晶度水平可以很理想提供更好的耐热性，以及足够快速的生物降解速率。此外，理想的是这些涂料提供良好的防潮性、防油性、不透氧性和不透二氧化碳性，还具有良好的抗拉强度和高的断裂伸长率。

采用任何已知的涂装方法，使用这些共聚醚酯进行涂装。例如采用下述方法可以形成薄涂层：蘸涂，如在 US 4 372 311 和 US 4 503 098 中公开的，采用挤出到基材上，如在 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，或刮板、搅拌、喷气刮刀、印刷、Dahigren、凹印、粉末涂装、喷涂或其它已知的方法。这些涂层可以有任意的厚度。在一些优选具体实施方式中，这种涂层厚度是 0.25mm(10 密耳)。更优选地，这种涂层厚度是约 0.025mm 至 0.15mm(1 密耳至 6 密耳)。但是，可以形成较厚的涂层，例如厚度约 0.50mm (20 密耳)或 0.50mm 以上的涂层。

可以用一种薄膜直接涂装各种基材。含有这些脂族-芳族共聚醚酯的涂层优选地是采用溶液、分散体、胶乳或乳液流延、粉末涂装或挤塑到预成型基材上形成的。也可以通过溶液流铸到基材上形成涂层，它产生的标准涂层比采用熔体挤出产生的更始终如一地均匀。本文前面描述了溶液流延。这种涂料可以采用与挤压涂装类似的方式进行整理。类似地，可以采用相同方法将聚合物分散体和乳液涂布到基材上。可以采用连续操作的刮涂机将涂料涂敷到纺织品、非织成纺织品、箔、纸、纸板和其板材料上。刮漆刀，例如"涂胶刀"，保证将涂料材料(在水或有机介质中呈溶液、乳液或分散体形式)均匀刮涂在沿着辊移动的基材上。然后干燥其涂层。或者，可以将含有这种脂族-芳族共聚醚酯的溶液、乳液或分散体喷涂、刷涂、辊涂或浇注到基材上。例如 Potts 在 US 4 372 311 和 US 4 503 098 中公开了使用非水溶性材料溶液涂布水溶性基材，而 US 3 378 424 公开了使用含水聚合物乳液涂布一种纤维基材的方法。

可以采用粉末涂装法将含有这些脂族-芳族共聚醚酯的涂料涂敷到

基材上。在一种粉末涂装方法中，将一种呈细粒度粉末状的聚合物涂布到基材上。这种待涂布基材可以加热到高于聚合物的熔化温度，并且让空气通过一种多孔板将这种基材浸入粉状聚物流态化床中。这种流态化床通常不加热。聚合物层粘附到热基材表面上，熔化得到涂层。涂层厚度可以是约 0.005 英寸至 0.080 英寸(0.13-2.00mm)。其它的粉末涂装方法包括喷涂，从而直到涂布后基材都不加热，以及静电涂布。例如，可以使用热塑性聚合物粉末采用静电涂布法喷涂纸板容器，如在 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，这个容器可以加热，使聚合物粉末熔化形成层合聚合物涂层。

例如采用旋流烧结法，也可以将含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜涂敷到有复杂形状的金属物品上。这种物品加热到高于聚合物的熔点，再把这种物品放到一个粉状聚物流态化床中，其中通过上升的空气流使这种聚合物颗粒保持呈悬浮状，因此通过烧结将涂料沉积在金属上。作为另一个可供的选择，采用喷涂雾化的熔化共聚醚酯将这些脂族-芳族共聚醚酯涂料可以涂敷到基材上，例如涂敷到纸板上。例如在 US 5 078 313、US 5 281 446 和 US 5 456 754 中公开了这样一些方法用于涂敷蜡涂料。

优选地，采用熔融涂装或挤压涂装法形成含有这些脂族-芳族共聚醚酯的涂层。挤塑对于形成以连续长度出现的"无接头"产品，例如涂布纸和纸板是特别优选的。本文前面描述了挤出法。例如在 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 中公开了将聚酯挤压涂装到纸板上的方法。Kane 在 US 3 924 013 中公开了由先用聚酯层压的纸板以机械方法形成的耐热纸包装碟。Chaffey 等人在 US 4 836 400 中公开了用纸原料制成的杯子，其纸已在两面涂布一种聚合物。Beavers 等人在 US 5 294 483 中公开了将某些聚酯挤压涂装到纸基材上。作为挤压涂装的另一个实例，可以直接使用由斜机头挤塑的聚合物薄膜给电线和电缆装护套。

也可以采用压延法往基材上生产聚合物层压材料。本文前面描述了压延法。如本文前面描述的，基材上也可以涂布多个聚合物层，例如双层、三层和多层薄膜结构。附加层可以用作阻挡层、粘合层、抗粘连层或用于其它的目的。另外，例如这些内层可以填充，而这些外

层可以不填充,如在 US 4 842 741 和 US 6 309 736 中所公开的。生产方法是已知的,并且例如在 US 3 748 962、US 4 522 203、US 4 734 324、US 5 261 899 和 US 6 309 736 中描述过。El-Afandi 等人在 US 5 849 374、US 5 849 401 和 US 6 312 823 中公开了可堆肥多层薄膜,其芯为聚(丙交酯)层,内层和外层为由例如脂族聚酯组成的降粘连层。Kuusipalo 等人在专利申请 WO 00/01530 中描述了用聚(丙交酯)涂布的纸和纸板,还有可生物降解的粘合层,例如脂族-芳族聚酯。

在多层涂层中的附加层可以含有脂族-芳族共聚醚酯和/或其它聚合物材料,它们可以是可生物降解的或非可生物降解的、天然衍生的、改性天然衍生的或合成的。本文公开了共混物和多层薄膜的可生物降解、非可生物降解和天然衍生的聚合物材料实例,这些材料可用于形成附加层。

一般而言,一种涂料涂敷厚度是约 0.2-15 密耳,更典型地是约 0.5-2 密耳。这些基材的厚度变化范围很宽,但厚度约 0.5 密耳至 24 密耳以上是很普通的。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的涂料的合适基材包括纸、纸板、硬纸板、纤维板、纤维素,例如 Cellophane[®]、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫塑料、玻璃、金属,例如铝或白铁罐、金属箔、聚合物泡沫塑料、有机泡沫材料、无机泡沫材料、有机-无机泡沫塑料以及聚合物薄膜物品。在一些优选的具体实施方式中,这些基材是由可生物降解的基材制成的,例如像纸、纸板、硬纸板、纤维素和淀粉。在其它优选的具体实施方式中,这些基材是由生物有益的基材制成的,例如像无机和无机-有机泡沫材料。

适合作为基材的聚合物薄膜可以含有脂族-芳族共聚醚酯和/或其它聚合物材料,它们是可生物降解的或不可生物降解的。其它聚合物材料可以是天然衍生的、改性天然衍生或合成的。本文前面公开的用于共混的合适可生物降解的、不可生物降解的、天然衍生的和改性天然衍生的聚合物材料都适合作为基材。

有机泡沫材料,例如由膨化淀粉和谷物衍生得到的有机泡沫材料,可以用作基材。例如在 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 中公开了这样一些材料。这些材料的特定

实例包括: Eco Foam[®], 一种 NJ, Bridgewater 国家淀粉公司的产品, 它是一种羟基丙基化淀粉产品, 以及 EnviroFil[®], 一种 EnPac 公司、DuPont-Con Agra 公司的产品。

典型的优选有机-无机泡沫材料是填充无机填料的微孔泡沫塑料, 例如像碳酸钙、粘土、水泥或石灰石, 还含有淀粉基的粘结剂。典型的淀粉基粘结剂包括马铃薯淀粉、玉米淀粉、蜡质种玉米淀粉、大米淀粉、小麦淀粉、木薯粉和少量纤维, 如 Andersen 等人在 US 6 030 673 中公开的。将这些组分与水混合形成糊状物, 这样可以生产这样一些粘结剂。将这种糊状物压在两个加热模子之间就可形成这种基材。将糊状物中含有的水转化成蒸汽, 使模子内压力升高, 因此形成发泡产品。在市场上可获得 EarthShell 包装公司采用这样方法生产的产品。在市场上可获得的产品目前包括 9-英寸盘, 12-盎司碗和带铰接盖的三明治和色拉容器("蛤壳")。

在下述专利中公开了其它有机、无机和有机-无机泡沫材料基材实例: 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。但是, 实质上任何已知的泡沫塑料材料都可以用作含有这些脂族-芳族共聚酯的涂料的基材。

为了增强这种涂布方法, 可以采用已知的常规后成型操作, 例如电晕放电, 和/或化学处理, 例如底漆、火焰处理、粘合剂处理基材。基材可以例如涂聚乙烯亚胺水溶液(从 Morton International 以商品名

Adcote[®]313 获得)或苯乙烯-丙烯酸胶乳底漆;或可以火焰处理,例如在 US 4 957 578 和 US 5 868 309 中所公开的。

如果希望,在涂布脂族-芳族共聚醚酯之前,可以采用常规的涂布技术或采用挤出方法往这种基材涂布粘合剂。可以用于涂布基材的粘合剂特定实例包括:胶水、明胶、caesin、淀粉、纤维素酯、脂族聚酯、聚(链烷酸酯)、脂族-芳族聚酯、磺化脂族-芳族聚酯、聚酰胺酯、松香/聚己内酯三嵌段共聚物、松香/聚(乙烯 己二酸酯)三嵌段共聚物、松香/聚(乙烯琥珀酸酯)三嵌段共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-戊烯共聚物、聚苯乙烯、丙烯酸、Rhoplex[®]N-1031(Rohm&Haas 公司的丙烯酸胶乳)、聚氨酯, AS 390(一种 Adhesion Systems,Inc.的含水聚氨酯粘合剂基)与 AS316(一种 Adhesion Systems,Inc.的粘合催化剂)、Airflex[®]421(一种使用交联剂配制的水基乙酸乙烯酯粘合剂)、磺化聚酯氨基甲酸酯分散体(例如 Bayer 有限公司以 Dispercoll[®]U-54、Dispercoll[®]U-53 和 Dispercoll[®]KA-8756 销售)、非磺化氨基甲酸酯分散体(例如 Reichold 公司的 Aquathane[®]97949 和 Aquathane[®]97959; Air Products 公司的 Flexthane[®]620 和 Flexthane[®]630; BASF 有限公司的 Luphen[®]D DS3418 和 Luphen[®]D 200A; Zeneca Resins 公司的 Neorez[®]9617 和 Neorez[®]9437; Merquinsa 公司的 Quilastic[®]DEP 170 和 Quilastic[®]172; B. F. Goodrich 公司的 Sancure[®]1601 和 Sancure[®]815)、氨基甲酸酯-苯乙烯聚合物分散体(例如 Air Products & Chemicals 公司的 Flexthane[®]790 和 Flexthane[®]791)、非-离子聚酯氨基甲酸酯分散体(例如 Zeneca Resins 公司的 Neorez[®]9249)、丙烯酸分散体(例如 Jager 公司的 Jagotex[®]KEA-5050 和 Jagotex[®]KEA 5040; B. F. Goodrich 公司的 Hycar[®]26084、Hycar[®]26091、Hycar[®]26315、Hycar[®]26447、Hycar[®]26450 和 Hycar[®]26373; Rohm & Haas 公司的 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 有限公司的 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 有限公司的 Acronal[®];296D、Acronat[®]NX 4786、Acronat[®]S-305D、Acronal[®]

S-400、Acronat® S-610、Acronat® S-702、Acronat® S-714、Acronal® S-728 和 Acronat® S-760; B.F.Goodrich 公司的 Carboset® CR-760; Rohm & Haas 公司的 Rhoplex®P376、Rhoplex®P308 和 Rhoplex®NW-1715K; Reichold 化学公司的 Synthemul®40402 和 Synthemul®40403; Scott Bader Inc.的 Texigel®13-57、Texigel®13-034 和 Texigel®13-031; Air Products & Chemicals 公司的 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 有限公司的 Acronal®S 886S、Acronal® S 504 和 Acronal® DS 2285 X)、丙烯酸酯-丙烯腈分散体(例如 BASF 有限公司的 Acronal® 35D、Acronal®81 D、Acronal® B 37D、Acronal® DS 3390 和 Acronal® V275)、氯乙烯-乙烯乳液(例如 Air Products & Chemicals 公司的 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 化学公司的 Pollectron 430)、羧酸化和非羧酸化的乙烯-乙酸乙烯分散体(例如 Air Products & Chemicals 公司的 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 公司的 Vycar®460 × 24、Vycar®460 × 6 和 Vycar®460 × 58)、聚偏氟乙烯乳液(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 公司的 Micromid®121RC、Micromid®141L、Micromid®142LTL、Micromid®143LTL、Micromid®144LTL、Micromid®321RC 和 Micromid®632RC)、阴离子的羧酸化和非羧酸化丙烯腈-丁二烯-苯乙烯乳液和丙烯腈乳液(例如 B. F. Goodrich 公司的 Vycar®1552、Vycar®1562 × 107、Vycar®1562 × 117 和 Vycar®1572 × 64)、由苯乙烯衍生的树脂分散体(例如 Heucules 的 Tacolyn®5001 和 Piccotex®LC-55WK)、由脂族和/或芳族烃衍生的树脂分散体(例如 Exxon 的 Escorez®9191、Escorez®9241 和 Escorez®9271)、苯乙烯-马来酸酐(例如 AtoChem 的 SMA®1440H 和 SMA®1000)以及由其衍生的混合物。在一些优选的具体实施方式中,这种基材涂布一种生物可降解的粘合剂层,例如像胶水、明胶、caesin 或淀粉。但是,实质上可以使用

任何已知的粘合剂。

可以采用熔融法或采用溶液、乳液、分散体或涂料法涂敷这些粘合剂。例如 US 4 343 858 公开了一种涂布纸板，它是由在纸板上挤挤出聚酯表层薄膜和丙烯酸酯、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸中间层形成的。US 4 455 184 公开了一种往纸板基材共挤出一层聚酯和一层聚合物粘合剂的方法。Fujita 等人在 US 4 543 280 公开了在往耐热纸包装的纸板上挤压涂装聚酯时粘合剂的用途。Huffman 等人在 US 4 957 578 中公开了在一种聚乙烯-涂布纸板上挤出聚酯层。可以对这个聚乙烯层进行电晕放电或火焰处理以促进粘合。他们还公开了通过将在纸板表面为聚乙烯层、在聚乙烯表面为聚酯层共挤出直接形成的结构，在聚乙烯层与聚酯层之间有共挤出的 Bynel® 乙烯共聚物粘合过渡层。

本技术领域的普通技术人员可以根据涂装使用的组合物与采用的方法确定合适的方法参数。一种涂料具有的性质由几个前面指出的因数决定，这些因数包括涂料组合物与制备方法、涂装涂料的方法以及涂层在生产期间是否取向。这样一些因数影响许多涂料的性质，例如像收缩、抗拉强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和常数、拉伸模量、耐化学剂性、熔点和热挠曲温度。

添加添加剂和/或填料，例如像着色剂、染料、紫外线和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂以及滑爽剂，可以调节涂料性质。或者，这些脂族-芳族共聚醚酯可以与一种或多种其它聚合物材料共混，改变如前面描述的某些脂族-芳族共聚酯特性。

在涂布之前或在涂布之后将这些基材成型成物品。例如可以使用平的涂布纸板，采用加压成型、真空成型或将它们折叠或粘合成最后要求形状的方法生产容器。例如在 US 4 900 594 中所公开的，通过施加加热和压力可以将涂布平纸板原料成型成碟。例如在 US 5 294 483 中所公开的，可以将基材真空成型成装食品和饮料的容器。可以涂布的其他物品包括例如刀具、花盆、邮件盛装管、灯具、烟灰缸、游戏板、食品容器、快餐盒、纸板箱、箱、奶瓶用纸板箱、果汁容器、饮料容器搬运器、冰淇淋纸盒、杯、可用饮用杯、两件式杯子、一件式褶皱杯、锥形杯、咖啡杯、盖具、盖、吸管、杯盖、法式炸薯条容器、运用快餐箱、包装、供应箱、糖果盒、化妆品盒、盘、碗、自动售货盘、饼盘、碟、烘烤碟、早餐盘、可微波的餐碟、"TV"餐碟、鸡蛋框、包

装肉的浅盘、可以与容器(例如杯子或食品容器)一起使用的易处理单用途垫,例如杯或食品容器、实质上球形物品、瓶、罐子、板条箱、盘、药瓶,内包装,例如分隔物、称里、紧固垫、角撑、护角、光亮衬垫、绞链板、碟、漏斗、减震材料以及在将一种物品包装、存储、运输、分装、提供或分配到一个容器中使用的其它物品。涂布防水聚合物的纸和纸板通常用于食品的包装材料,作为易处理的容器。已研制出涂料聚合物和含有其聚合物的多薄层状涂层结构,给出不透氧气、水蒸汽和香味的理想包装,以便增强保存在其中的包装产品。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的涂料可用于各种各样的场合,其中包括例如在本文前面描述的含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜的用途。含有这些脂族-芳族聚酯涂料的一个特别优选的用途是在食品包装中,尤其是快餐食品的包装,以及在外包装材料中。在本文前面有关薄膜描述了食品包装和外包装材料的特定实例。

本发明的另外优选具体实施方式包括这些脂族-芳族共聚醚酯在基材上的层压材料、生产这些层压材料的方法以及由此得到的物品。通过任何已知的技术方法,其中包括例如热成型、真空热成型,真空层压、加压层压、机械层压、贴皮包装和粘合层压,可以将如前面描述制备的含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜层压到各种各样的基材上。一种层压材料与涂层不同之处在于,在一种层压材料中,预成型薄膜贴在基材上。这种基材可以是其最后用途的形状,例如像呈板、杯、碗、碟的形式,或这种薄膜贴着时,可以是仍有待成型的中间形状,例如板或薄膜。采用施加热和/或压力的方法,例如使用加热粘合辊,可以将这种薄膜贴到基材上。通常使用较高的温度和/或压力可以增强层压材料的粘合强度或剥离强度。使用粘合剂时,这种粘合剂可以是热熔融粘合剂或溶剂-基粘合剂。为了增强层压方法,可以采用如前面描述的已知常规后成型操作,例如电晕放电、化学处理,像底漆、火焰处理,可以处理这些薄膜和/或这些基材。例如,US 4 147 836公开了使纸板受到电晕放电处理以增强使用聚(对苯二甲酸乙二酯)薄膜的层压方法。例如 Quick 等人在 US 4 900 594 中公开了电晕放电处理聚酯薄膜,以便有助于使用粘合剂将其层压到纸原料上。Schirmer 在 US 5 011 735 公开了采用电晕放电处理帮助各种吹胀薄膜之间的粘合。US 5 679 201 和 US 6 071 577 公开了采用火焰处理帮助在聚合物层压过程

中的粘合作用。Sandstrom 等人在 US 5 868 309 中公开了使用由某些苯乙烯-丙烯酸材料组成的纸板基材底漆以改进在聚合物层压材料中的粘合作用。

用作容器和纸板箱的聚合物涂布或层压的纸和纸板基材生产方法是熟知的,并且例如在下述专利中描述过: 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。例如 Kane 在 US 3 924 013 中公开了由先用聚酯层压纸板机械成形的耐热碟。Schmidt 在 US 4 130 234 公开了聚合物薄膜层压纸杯。在 US 6 045 900 和 US 6 309 736 中公开了将薄膜层压到非织造织物上。取决于聚酯层压基材的未来用途,这种基材可以层压在一边或两边上。

可以让含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜通过加热和压力/夹辊层压成平的基材。更一般地,采用由热成型演变而来的方法将这些薄膜层压到基材上。因此,可以采用真空层压、加压层压、吹塑层压和机械层压的方法将这些薄膜层压到基材上。加热薄膜时,它们软化并可以拉伸成具有任何一定形状的基材。将一种聚合物薄膜粘合到预成型基材上的方法是已知的,并且例如在 US 2 590 221 中已公开。

在真空层压中,可以将薄膜夹住或只是保持贴住基材,然后加热直到其变软。然后通常是通过多孔基材或设计孔抽真空,使软化薄膜模塑成基材形状并层压到基材上。然后冷却如此形成的层压材料。在冷却过程中可以保持或不保持真空。对于需要深拉伸的基材形状,例如像杯、深碗、箱、纸板箱,可以使用一种助压模塞。在这样的基材形状下,软化薄膜在到达基材形状下部或底部之前易于显著变薄,因此只是在基材形状底部留下薄而脆弱的层压材料。这种助压模塞是任何类型的机械助手,它可以将更多薄膜料带向一个基材形状区域,在这里层压材料否则会变得更薄。助压模塞技术可能适应于真空和加压层压方法。将薄膜层压到预成型基材上的真空层压方法是已知的,并且例如在 US 4 611 456 和 US 4 862 671 中已公开。Knoell 在 US 3 932 105 中公开了将一种薄膜真空层压到褶皱叠纸板箱上的方法。Lee 等人在 US 3 957 558 中公开了将热塑性薄膜真空层压到模制纸浆产品上,例如板。Foster 等人在 US 4 337 116 中公开了通过预热纸浆容器和薄膜、将薄膜压向与基材接触并通过模制纸浆容器基材抽真空,将聚对苯二甲酸乙

二酯薄膜层压到预成型模制纸浆容器上。采用助压模塞的真空层压方法也是已知的。例如，Wommelsdorf 等人在 US 4 124 434 中公开了这样深拉伸层压材料方法，例如涂布杯子，Faller 在 US 4 200 481 和 US 4 257 530 公开了采用这样方法生产有线纹的碟。

可以将加压层压描述为与真空层压相反。这种薄膜可以夹住、加热直到其软化，然后将空气压力施加到与基材相反的薄膜侧，迫使形成待层压基材的形状。可以有排气孔，让捕获空气跑掉，或在更通常的情况下，这种基材是多孔透空气的，空气只是通过基材跑掉。一旦层压基材冷却，薄膜固化，就可以释放空气压力。加压层压比真空层压可允许有更快的生产循环，改进的零件精确度和更大的尺寸控制。将薄膜加压层压成到预成型基材上是已知的，并且例如在 US 3 657 044 和 US 4 862 671 中公开过。Wommelsdorf 在 US 4 092 201 中公开了一种通过使用一种加压暖气流往透空气容器，例如纸杯加热塑性箔内层的方法。

机械层压包括不采用真空或空气压力的任何层压方法。这种薄膜加热，任何采用机械方法贴到基材上。机械贴合的实例可以包括模塑或压力辊。

使用这些脂族-芳族共聚醚酯层压的合适基材包括由下述材料制成的物品：纸、纸板、硬纸板、纤维板、纤维素，例如 Cellophane®、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫塑料、玻璃；金属类，例如像铝或白铁罐、金属箔；聚合物泡沫塑料、有机泡沫材料、无机泡沫材料、有机-无机泡沫材料和聚合物薄膜。在某些优选的具体实施方式中，这些基材是可生物降解的基材，例如纸、纸板、硬纸板、纤维素、淀粉或生物有益的基材，例如无机和无机-有机泡沫材料。有机泡沫材料可以由膨化淀粉和谷物衍生得到。本文上面已描述合适的有机泡沫材料、无机泡沫材料和有机-无机泡沫材料。

适合作为基材的聚合物材料可以包括这些脂族-芳族共聚醚酯和/或其它聚合物材料，它们可以是可生物降解的或不可生物降解的。这种材料可以是天然衍生的，改性天然衍生或合成的。本文上面已描述用于基材的合适的可生物降解的、不可生物降解的和天然衍生的聚合物材料实例。

这些基材在层压之前可以成型成它们的最后形状。任何常规的方

法都可以用于使基材成型。例如，对于模塑纸浆基材，“精密注塑”、“模头-干燥”和“闭合-干燥”方法都可以采用。这些方法包括将含水浆料中的纤维纸浆紧靠滤料网覆盖的敞口吸模成型成基本整理的轮廓形状，接着在由一对加热模头提供的强压力下使湿的预成型品干燥。例如在 US 2 183 869、US 4 337 116 和 US 4 456 164 中公开了这样一些方法。精密模塑纸浆物品易于密实、坚固和粗硬，有光滑的熨表面整理。Huhtamaki 公司以商品名“Chinet”销售采用这样一些方法生产的可用纸盘。

采用通常已知的“无-干燥”或“敞口-干燥”方法也可以生产模塑纸浆基材。无-干燥方法包括将含水浆料中的纤维纸浆紧靠滤料网覆盖的敞口吸模成型成实质上最后模塑形状，然后在自由空间中干燥湿的预成型品，例如把它放在传送带上，再将它缓慢移动通过加热干燥炉。还可以采用在通过自由-干燥法成型后“加压后”生产模塑纸浆基材，例如在 US 2 704 493 中描述过，或采用其它常规方法生产模塑纸浆基材，例如在 US 3 185 370 中描述过。

采用熟知的方法，可以将层压基材转化成最后的形状，例如压机成型或折叠。例如在 US 3 924 013、US 4 026 458 和 US 4 456 164 中公开了这样一些方法。US 4 900 594 公开了使用平的聚酯层压纸原料通过运用压力与加热生产碟。

如果希望，可以将粘合剂涂敷到含有这些脂族-芳族共聚醚酯的薄膜和/或基材上，因此可以增强层压材料的粘合强度。可以采用常规的涂装技术或采用共挤出技术往这种薄膜涂布粘合剂。将薄膜粘合层压到预成型基材上的技术是已知的，例如在 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 中已公开。例如，Schmidt 在 US 4 130 234 公开了在聚合物薄膜层压成纸杯子时使用了热熔粘剂。Dropsy 在 US 4 722 474 公开了粘合剂在塑性层压硬纸板包装物品中的用途。Quick 等人在 US 4 900 594 中公开了通过使用可交联粘合剂系统粘合的平聚酯层压纸板原料经压力和热成形而形成纸板碟。Martini 等人在 US 5 110 390 中公开了通过使用粘合剂将共挤出双层薄膜层压到水溶性的基材上。Gardiner 在 US 5 679 201 和 US 6 071 577

公开了使用粘合剂提供在用于生产装果汁容器的涂布聚酯纸板与涂布聚乙烯纸板之间的改进粘合强度。本文前面为用于涂敷涂料而公开了可以用于将含有脂族-芳族共聚醚酯的层压材料涂敷到基材上的特定粘合剂实例。优选的是可生物降解的粘合剂，例如像胶水、明胶、酪蛋白或淀粉。但是，实质上可以使用任何已知的粘合剂。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的层压材料和层压物品有各种各样的用途。典型的用途包括本文前面就薄膜用途所公开的个人护理用品以及本文前面公开的农业用途和其它用途。含有这些脂族-芳族共聚醚酯的层压材料的一个特别优选用途是在食品包装，特别是快餐食品包装中。层压材料的食品包装用途的特定实例包括快餐外包装材料、拉伸外包装薄膜、密封、食品袋、快餐袋、冷冻食品容器，饮料杯或高脚杯、液体食品用的热封纸板箱、可用盘、可用容器、食品杂货袋、杯子、碟、纸板箱、箱、瓶、板条箱、食品包装薄膜、泡罩包装外包装材料、贴皮包装、带绞链盖的三明治和色拉容器("蚌壳")。在用于热饮的杯子中，优选的是只是在其内表面有一层不漏水的聚酯涂层。另一方面，对于用于冷饮的杯子，优选的是在其杯的内外两面有一层聚酯涂层，以防止水在杯的外表面上冷凝。对于热-封纸板箱，优选的是在其容器的内外两面有可密封的聚酯涂层。这些层压材料的一个特别优选的终端用途包括外包装材料。这样的外包装材料可以取聚合物层压纸形式。外包装材料可以用于包装肉、其它容易腐烂的产品，尤其是快餐品，例如三明治、汉堡包和甜点品。理想地，本发明用作外包装材料的层压材料兼有一种均衡的物理性能，其中包括纸样硬度与足够韧性两种性能，以致用于包装例如三明治时不会撕裂，有良好的死折特性，因此一旦折叠、包装或其它操作达到所要求的形状时，这种外包装材料会保持其形状，不易自然打开或展开，良好的抗油性，希望时，还具有一种防潮的均衡性能，同时不允许水分冷凝在例如三明治上。这种外包装材料可以有光滑表面或刻花表面，例如采用压花、卷边或缝合产生的刻花表面。这种外包装材料可以加入填料，例如像无机颗粒、有机颗粒(像淀粉)及其组合。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以成型为板。聚合物板有各种各样的用途，例如在标志图样、玻璃窗、热成形物品、显示器和显示器基材中。对于许多的用途，这种板的耐热性是一个重要的因数。因此，较高的

熔点、玻璃态转化温度和结晶度水平对提供更好的耐热性和更大的稳定性是很理想的。另外，还常常希望这种板具有耐紫外线性、抗擦伤性、良好的抗拉强度、高光学透明度以及良好的冲击强度，在低温下尤其如此。这些板可以用于形成信号、玻璃窗(例如公共汽车风雨车站、天窗或娱乐车辆)、显示器、汽车灯光以及例如在热成形物品中。在一个优选的具体实施方式中，能足以提供硬度的板厚度通常是约0.50mm或0.50mm以上。但是，也可以形成大于25mm，和薄于0.25mm的板。

采用已知的方法可以将这些脂族-芳族共聚醚酯形成板。例如，可以直接由聚合反应熔体将共聚醚酯形成板。另外，可以由这种熔体将共聚醚酯形成很容易处理的形状(例如粒料)、它们再用于形成板。采用包括挤塑、溶液流延或注塑的方法可以形成板。本技术领域的技术人员可以根据包括共聚醚酯粘度和所要求板厚度在内的这些因数决定这些特定方法参数。在某些优选的具体实施方式中，可以采用溶液流延或挤塑法使含有这些脂族-芳族共聚醚酯的板成型。挤塑对于形成"无接头"产品是特别优选的，例如薄膜和板，它们是以连续产品出现的。例如，PCT专利申请WO 96/38282和WO 97/00284描述了采用熔体挤出形成可结晶板。

在挤塑方法中，可以生产具有不同宽度和厚度的板。在挤塑后，聚合物板收卷到辊上，冷却与采用合适的设备引出，这些设备设计能达到防止板有任何相继的变形。通过在冷铸辊上挤塑聚合物薄层，然后再采用张力辊将这种板牵伸到所要求的厚度与大小。在一些优选的具体实施方式中，整理板是厚度大于0.25mm。为了生产大量的板，可以利用如本文前面就薄膜形成所描述的薄膜压延机。为了扩展通用性，可以将挤塑与各种后-挤塑操作结合起来。这样一些后-成型操作包括例如从圆改变到椭圆形状、将这种板拉伸到不同的尺寸、机加工和冲切、双轴拉伸。

在挤塑和/或整理形成具有改进特性(例如耐水蒸汽)的层压材料或多层板期间，可以将含有这些脂族-芳族共聚醚酯的板与其它聚合物材料合并起来。采用已知的方法可以生产多层或层压材料板，可以有到五层或五层以上的单层，例如采用热、粘合剂和/或过渡层可将这些单层结合在一起。采用溶液流延也可以生产板，这种方法生产的标准

板比采用熔体挤出的更加始终如一地均匀。溶液流延方法是本技术领域的技术人员知道的，并在本文前面就生产薄膜时已作过描述。或者，采用已知的方法通过注塑可以形成板和板-样物品，例如盘。不管生产板采用的方法如何，本技术领域的技术人员基于聚合物组成和形成板所采用的方法可以确定适当的方法参数。

不管如何形成板，如本文前面描述的，可以在形成后通过沿着纵向和横向两个方向拉伸使其经受双轴取向。对于某些希望均匀成板的用途，双轴向拉伸的板是优选的。采用已知的方法可以达到双轴取向；但是，拉幅是优选的。一种板具有的性能取决于前面指出的几个因数，其中包括聚合物组成、聚合物成型方法、板成型方法，以及板是否进行拉伸或双轴取向处理。这些因数影响板的许多性能，其中包括收缩、抗拉强度、断裂伸长率、冲击强度、介电强度和常数、拉伸模量、耐化学剂性、熔点和热挠曲温度。

往这些脂族-芳族共聚醚酯添加添加剂和/或填料，例如像前面提到的着色剂、染料、紫外线和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂和滑爽剂，还可以调节板的性能。在一些具体实施方式中，用于形成板的这些脂族-芳族共聚醚酯可以与一种或多种其它的聚合物，例如淀粉共混，以改进某些特性。可以添加其它的聚合物以改变例如像渗透性、光学透明性、强度和/或弹性这样的特性。

采用任何已知的方法可以将含有这些脂族-芳族共聚醚酯的板热成型成任何理想的形状，例如盖、天窗、成型的温室玻璃窗、显示器以及食用碟。将板加热到足够的温度，其时间足以使共聚酯软化，这样实现热成型，因此这种板可以很容易模塑成所期望的形状。本技术领域的技术人员根据板的粘度和结晶特性可以确定最佳的热成型参数。

这些脂族-芳族共聚醚酯用于生产塑料容器。塑料容器广泛地用于食品和饮料，还用于非食品用途。可以采用任何已知的方法，例如像使用聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)生产容器的方法，生产塑料容器。这样一些方法包括挤塑、注塑、注坯吹塑、旋塑、热成型板以及拉坯吹塑。一种优选的模塑容器方法是拉坯吹塑，如在生产PET容器，例如瓶中所采用的拉坯吹塑法。可以采用任何冷型坯法，其中从模子取出预成型型坯(通常采用注塑制成)、然后在一个独立步骤中进行拉坯吹塑。也可以采用热型坯法，其中在同一设备中，在生产热型坯的注塑

后没有完全冷却就立刻进行拉坯吹塑。期望的型坯温度取决于使用聚合物的严格组成。一般而言，型坯温度约 90℃ 至约 160℃ 是合适的。拉坯吹塑的温度也取决于模塑材料的组成，而模塑温度约 80℃ 至约 150℃ 是通常使用的温度。

由这些脂族-芳族共聚醚酯生产的容器可以有任何期望的形状。容器实例包括小口瓶和广口瓶，它们有带螺纹的瓶口，容积约 400mL 至约 3L，尽管可以成型较小和较大的容器。这些容器可以用于标准的冷装应用。某些脂族-芳族共聚醚酯也适合用于热装应用。这些容器可以用于食品和饮料，以及其它固体和液体产品。这些容器可以是光亮透明的，或可以改性具有期望的颜色或是不透明的，而不是通过添加着色剂或染料，或通过使聚合物结晶透明的，聚合物结晶却会造成不透明。

还可以利用这些脂族-芳族共聚醚酯制成纤维。这里使用的术语"纤维"系指连续单根长丝、不捻或缠结的复丝纱、短纤维纱、细纱和非织造材料。例如采用纺纱和将这种聚合物拉伸成长丝，再通过将多根长丝卷绕在一起形成一种纱，这样可以织成合成纤维，例如由尼龙、丙烯酸和聚酯构成的纱。根据由这些纤维成形的期望终端产品，纤维经常进行机械和/或化学处理而具有理想的特性，例如强度、弹性、耐热性、手感(织物感觉)。这样一些纤维可以用于织成不匀的织物、针织品、织物网或任何其它含纤维-结构，例如轮胎帘布。聚酯纤维可用于各种应用中。特别地，聚酯纤维用于纺织品，例如它们与天然纤维，例如棉花和羊毛结合用于纺织品，它们可以形成产品，例如衣服和地毯。另外，聚酯纤维因其弹性和强度在工业应用中、在例如轮胎帘布和绳索的物品方面是很理想的。在许多应用中可以使用含有这些脂族-芳族共聚醚酯的纤维，其中可以使用其它的合成纤维，特别是聚酯纤维。

用于生产纤维时，理想地应选择这些脂族-芳族共聚醚酯的组成，以得到部分结晶的聚合物。结晶度对于形成纤维是理想的，因为它提供了强度和弹性。开始生产时，这种聚酯大多数在结构上是无定形的。在优选的具体实施方式中，这种聚酯聚合物在再加热和/或这种聚合物延伸时很容易结晶。

可以采用生产合成纤维的任何已知方法生产含有这些脂族-芳族共

聚醚酯的纤维。但是，一般而言，对于聚酯纤维熔纺是优选的。熔纺包括将这种聚合物加热形成熔融液，或使对着加热表面的聚合物熔化。迫使这种熔融聚合物通过有许多小孔的抽丝板。通过抽丝板后与空气或非-反应性气流接触时，从每个抽丝板出来的聚合物溶液固化成长丝。这些长丝通过一个聚流式导向器在抽丝板下游聚集在一起，并且可以用一个辊或多个辊引出。这种方法允许形成各种尺寸和截面的长丝，其中包括例如具有圆、椭圆、正方、矩形、叶状或狗-骨骼截面的长丝。

在挤出和吸收纤维后，这种纤维通常进行拉伸，从而增加结晶作用，使期望的性能最大化，例如沿着增加弹性和强度的纵轴取向。使用一组辊将拉伸与引出结合起来，其中一些辊通常是加热的，或在纤维形成过程中作为一个独立步骤进行。根据期望的纤维尺寸，这种聚合物可以速度每分钟约 600-6000 米或更高进行纺丝。对于纺织品的应用，期望每根长丝是约 0.1 至约 100 旦尼尔的纤维。优选地，旦尼尔是约 0.5-20，更优选地 0.7-10。但是，对于工业应用，这种纤维应该是每根长丝约 0.5-100 旦尼尔，优选地每根长丝约 1.0-10.0，非常优选地 3.0-5.0 旦尼尔。本技术领域的技术人员根据纤维的预期用途可以很容易确定纤维所需要的尺寸和强度。

如此制成的细丝材料是能用附加处理设备进行另外处理的，或可以直接用于需要一种连续长丝纺织纱的应用中。如果希望，采用已知的假捻变形工艺或其它已知方法，可以让这种细丝材料接着由扁平长丝纱转变成变形丝。特别地，可能理想的是提高这种纤维的表面积以获得更软的感觉，增加这些纤维的透气性，从而例如在纺织品的情况下达到更好的绝缘性和保水性。因此，可以采用例如假捻方法、喷气法、刀口卷曲法、齿轮卷曲法或填塞箱法将这些纤维卷曲或加捻。或者，可以把这些纤维切成较短的长度，称之纤维长度，它们可以加工成纱。一个熟练的技术人员可以基于纤维的期望应用和组成确定最好的卷曲或加捻方法。

成形后，可以采用适合于期望最后用途的任何方法整理这些纤维。希望调节纤维外观和手感时，对于纺织品，整理可以包括染色、上浆或添加化学试剂，例如像抗静电剂、阻燃剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、防污渍剂以及抗菌剂。对于工业应用，可以处

理这些纤维使其具有例如附加的期望特性，例如强度、弹性或收缩。含有这些脂族-芳族共聚醚酯的连续长丝在用于各种应用，例如衣服和家具织物时，可以用作生产或卷曲的连续长丝。在工业应用，例如高强度织物、帆布、厚蓬帆布、缝纫线与轮胎和 V-形皮带的橡胶加强物中，可以使用高韧度的纤维。

含有这些脂族-芳族共聚醚酯的短纤维可以与天然纤维，例如棉花和羊毛共混。已知聚酯纤维是一种耐化学剂纤维，并且一般还耐模塑、防霉和防天然纤维所固有的其它问题。聚酯纤维还提供强度和抗磨损性，降低材料成本。因此，在纺织品和其它商业应用中的用途，例如在衣服、家具织物和地毯织物中的用途是很理想的。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以与其它合成或天然聚合物一起使用形成异质纤维或双组分纤维，从而提供一种具有改进性能的纤维。采用已知的方法，例如像并列、皮芯和矩阵设计，以任何合适的方式形成这种异质纤维。

这些脂族-芳族共聚醚酯可以成形为成形发泡物品。让热塑性聚合物材料发泡提供低密度物品，例如薄膜、杯子、食品碟、装饰带、家具零件。聚酯，例如聚(对苯二甲酸乙二酯)，典型地具有比其它聚合物高得多的密度(例如 1.3g/cc)。因此，发泡对于降低由聚酯制成的模塑件、薄膜、板、食品碟和热成型件的重量是很理想的。这样的发泡物品比未发泡物品还具有改进的绝缘性能。

一般而言，发泡聚酯应该具有足够高的熔体粘度，以致形成的发泡形状一直保持到聚酯固化形成最后的发泡物品。通过如前面描述的后-聚合方法，例如固-态聚合法，提高已生产聚酯的比浓对数粘度可以实现这一点。或者，这种聚酯可以加入一种支化剂，例如在 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 中描述的。这样的支化聚酯还可以附加进行如前面描述的固-态聚合反应，以进一步提高熔体粘度。这种聚酯还可以加入一种增链剂，例如一种二酸酐或聚环氧化物，通常在发泡过程中添加增链剂。

采用各种方法，其中包括在挤塑或模塑操作中往熔体中注入惰性气体，例如氮气或二氧化碳，可以使这些脂族-芳族共聚醚酯发泡。或者，可以使用惰性烃气，例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷；或含

氯氟烃、氢氯氟烃或氢氟烃。另外的方法涉及化学发泡剂与这种聚酯干混，然后挤塑或模塑这种组合物，得到发泡物品。在挤塑或模塑操作时，这种发泡剂释放出惰性气体，例如氮气，因此提供发泡作用。代表性的发泡剂包括偶氮二甲酰胺、亚胍甲酰胺、二亚硝基五亚甲基四胺、p-甲苯磺酰基亚胍二甲酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-氧杂-二吡嗪-2-酮、硼氢化钠、碳酸氢钠、5-苯基四唑、p,p'-氧双(苯磺酰基胍)。另外的方法涉及碳酸钠或碳酸氢钠与一部分聚酯粒料共混，有机酸，例如柠檬酸与另一部分聚酯粒料共混，然后两类粒料在高温下通过挤塑或模塑共混。碳酸钠与柠檬酸相互作用释放出二氧化碳气体，提供在聚合熔体中所要求的发泡作用。

理想的是，用于发泡的聚合物加入成核剂，产生膜泡引发位点。这样的成核剂还影响发泡片材或其它形成物品的泡孔大小，也可以促进发泡物品固化。成核剂实例可以包括乙酸钠、滑石、二氧化钛和聚烯烃材料，例如聚乙烯、聚丙烯。

聚合物发泡设备和方法是已知的，例如在 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 中已公开。在《Kirk-Othmer 化学工艺学百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)、第三版，第 11 卷，第 82-145 页(1980)、JohnWiley and Sons,Inc., New York, N. Y. 与《聚合物科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第二版，第 2 卷，第 434-446 页(1985)、JohnWiley and Sons,Inc., New York, N. Y. 中可以看到发泡工艺学评论。如前面所描述，发泡聚合物可以包括各种各样的添加剂、填料，或可以是与其它材料共混。对于可生物降解的泡沫塑料，添加纤维素、纤维素衍生物，例如化学改性纤维素、淀粉和淀粉衍生物，例如化学改性淀粉和热塑性淀粉，是特别优选的。

实施例

试验方法

除非另外指出，在这些实施例中采用下述试验方法。

使用 TA Instruments Model Number 2920 仪进行差示扫描量热法(DSC)。在氮气气氛下以速度 20°C/分钟将样品加热到 300°C，按程序以速度 20°C/分钟冷却到室温，然后以速度 20°C/分钟再加热到 300°C。在

下面实施例中指出的观测玻璃态转化温度(Tg)和晶体熔化温度(Tm)是第二次加热的。

在"聚合物化学的制备方法", W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 1961年, 第35页中定义了比浓对数粘度(IV)。采用 Goodyear R-103B 方法, 在室温下, 在浓度 0.5g/100 mL 50:50 百分重量的三氟乙酸: 二氯甲烷酸性溶剂系统中测定其比浓对数粘度(IV)。

实验室相对粘度(LRV)是 0.6 克这种聚酯溶于 10mL 六氟异丙醇(HFIP)(其中含有 80ppm 硫酸)溶液的粘度, 与这种含有硫酸的六氟异丙醇本身的粘度的比, 两者都是用毛细管粘度计在 25℃下测量的。LRV 在数量上与 IV 相关。采用这种关系时, 应记下术语"计算的 IV"。

根据 ISO 14855 方法"最后需氧生物降解能力的测定与在控制堆肥处理条件下塑性材料的分解-采用逸出碳分析的方法"进行了生物降解试验。这个试验涉及加入由一种稳定的熟化堆肥组成的接种物, 其堆肥是由市政固体废物的有机部分与蛭石基体载带的磨细试验聚合物粉末得到的, 堆肥处理是在培养温度控制在 58℃+/-2℃的标准条件下进行的。这个试验是使用一种已磨成粉末的聚合物样品进行的。逸出的二氧化碳用于测定生物降解的程度。

在测试薄膜性能之前, 待试验薄膜样品在 72°F 和 50%相对湿度条件下调节 40 小时。按照 ASTM 1922 测量了埃尔曼多夫撕裂。按照 ASTM D1004 测量了格瑞夫斯撕裂。按照 ASTM D882 测量了断裂抗拉强度、拉伸模量和断裂百分伸长率。

对比实施例 1(CE1)

往 1.0 升玻璃烧瓶加入对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(508.48 克)、戊二酸二甲酯(82.14 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(2.23 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.2363 克)和三氧化铈(III)(0.1902 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后, 将这种反应混合物加热到 200℃超过 0.3 小时, 同时在缓慢的氮气换气下搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.3 小时。这种反应混合物然后在轻微的氮气换气下加热到 275℃超过 0.7 小时, 同时进行搅拌。这种反应混合物然后在 275℃搅拌 1.2 小时, 同时在轻微的氮气换气下, 在这种加热循环期间收集 83.3 克无色蒸馏物。然后, 在 275℃与搅拌下, 将这种反应混合物达到真空。得到的反应混合物在全负压(压

力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.3 小时。再用氮气消除真空,让这种反应物冷却到室温。回收另外 53.1 克蒸馏物和回收 391.6 克固体产物。

测量了这种产物如前面所描述的比浓对数粘度(IV)、并且测得其 IV 为 0.71dL/g。这种产物进行了差示扫描量热法(DSC)分析。测得玻璃态转化温度(Tg)的开始温度 47.5℃、中点温度 49.9℃和终点温度 52.2℃。观测到结晶熔融温度(Tm)是在 215.3℃(27.7J/g)。

让这种产物样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在 14 天后,发现 3 重量%样品已生物降解。26.3 天后,发现 3.2 重量%样品已生物降解。

对比实施例 2(CE2)

往 1.0 升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(635.66 克)、戊二酸二甲酯(2.01 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(2.23 克)、聚(乙二醇)(平均分子量 1500)(42.38 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.2363 克)、三氧化铋(III)(0.1902 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.2 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.8 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。在轻微的氮气换气下,得到的反应混合物在 275℃搅拌 1.1 小时。在这个加热循环期间收集 86.6 克无色蒸馏物。然后让这种反应混合物达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.0 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 67.3 克蒸馏物和回收 395.1 克固体产物。

测量了这种产物如前面所描述的比浓对数粘度(IV)、并且测得其 IV 为 0.69dL/g。这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测结晶熔融温度(Tm)是在 251.5℃(38.8J/g)。这种样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在 26.3 天后,发现 4.4 重量%样品已生物降解。

对比实施例 3(CE3)

往 250 毫升玻璃烧瓶加入对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(50.85 克)、戊二酸二甲酯(8.22 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.23 克)、聚乙二醇(平均分子量=1450)(72.88 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.026 克)、三氧化铋(III)(0.021 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到

180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.3 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.2 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 0.9 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 15.5 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.0 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 8.8 克蒸馏物,回收 120.0 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 38.25。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.94dL/g。这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。在第一个加热循环期间在 206.7℃(3.6J/g)观察到一个非常宽的结晶熔融温度(T_m)。在第二个加热循环没有观察到任何热转变。

对比实施例 4(CE4)

往 250 毫升玻璃烧瓶加入对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(101.70 克)、戊二酸二甲酯(16.43 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.45 克)、聚乙二醇(平均分子量=1450)(29.23 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.047 克)、三氧化铋(III)(0.038 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.8 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 2.0 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 1.0 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 7.1 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 1.9 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 14.3 克蒸馏物并回收 94.4 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 34.43。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.87dL/g。这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观察了结晶熔融温度(T_m)是在 196.4℃(19.6J/g)。

实施例 1

往 1 升玻璃烧瓶加入对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(508.48 克)、戊二酸二甲酯(82.14 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(2.23 克)、聚乙二醇(平均分子量=1500)(42.38 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.2363 克)、三氧化铋(III)(0.1902 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.3 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.8 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 1.2 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 80.2 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.5 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 59.0 克蒸馏物并回收 438.1 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 25.69。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.71dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 216.5℃(22.4J/g)。

这种样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在 26.5 天后,发现 15.7 重量%样品已生物降解。在 33.5 天后,发现 21.6 重量%样品已生物降解。

这个实施例证明了本发明脂族-芳族共聚醚酯的热性质。实施例 1 加入了在本文公开的优选量范围内的聚(亚烷基二醇醚),如用观测结晶熔融温度(T_m)和结晶度水平所证实的,实施例 1 具有的热性质与没有加入任何聚(亚烷基二醇醚)(在对比实施例 CE1 中所描述的)同样脂族-芳族共聚酯具有的热性质实质上相当。另一方面,如由实施例 1 所证明的这些脂族-芳族共聚醚酯的热性能水平,如由观测结晶熔融温度(T_m)和结晶度水平所表明的,比已知的脂族-芳族共聚醚酯,例如加入 20 摩尔%聚(亚烷基二醇醚)的对比实施例 CE3 和加入 4 摩尔%聚(亚烷基二醇醚)的对比实施例 CE4 的共聚醚酯的明显高得多。

这个实施例另外还证明,令人惊奇地增强本发明脂族-芳族共聚醚酯的生物降解速率。发现了实施例 1 的脂族-芳族共聚醚酯在 26.3 天后

的生物降解水平,比没有加入聚(亚烷基二醇醚)而具有相当脂族二羧酸水平的脂族-芳族共聚酯(对比实施例 CE1)高约 5 倍。另外,发现实施例 1 的脂族-芳族共聚酯在 26.3 天后的生物降解水平,比加入相当水平的聚(亚烷基二醇醚),而脂族二羧酸水平低于如对比实施例 CE2 中存在的脂族-芳族共聚酯水平的已知脂族-芳族共聚酯高三倍以上。

实施例 2

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇(平均分子量=1000)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.4 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 2.1 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。在这个加热循环期间收集 7.8 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.4 小时,再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 7.7 克蒸馏物并回收 80.3 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 32.46。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.83dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 215.3℃(26.8J/g)。

实施例 3

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇(平均分子量=2000)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 1.3 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.3 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.8 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃搅拌 1.2 小时。在这个加热循环期间收集 9.3 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全

负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.0 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 12.4 克蒸馏物并回收 89.7 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 31.03。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.81dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 212.0℃(27.0J/g)。

实施例 4

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量%聚乙二醇、CAS Number 9003-11-6, 平均分子量=1100)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后, 这种反应混合物加热到 200℃超过 0.5 小时, 同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 2.0 小时, 同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃搅拌 1.1 小时。在这个加热循环期间收集 17.8 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压, 同时在 275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.8 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 3.1 克蒸馏物并回收 68.4 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 23.16。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.67dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 223.2℃(27.4J/g)。

实施例 5

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量%聚乙二醇、CAS Number 9003-11-6, 平均分子量=2000)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后, 这种反应混合物加热到 200℃超过 0.6 小时, 同时在缓慢的氮气换气下进行

搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃ 搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃ 超过 1.0 小时，同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃ 搅拌 1.0 小时。在这个加热循环期间收集 17.2 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压同时在 275℃ 进行搅拌。得到的反应混合物在全负压（压力低于 100 毫托尔）下搅拌 4.1 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 4.9 克蒸馏物并回收 86.5 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 23.07。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.66dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(Tm)是在 221.9℃(28.8J/g)。

实施例 6

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇(平均分子量=1000)(12.21 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下，这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃ 后，这种反应混合物加热到 200℃ 超过 0.2 小时，同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃ 搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃ 超过 1.2 小时，同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃ 搅拌 1.0 小时。在这种加热循环期间收集 7.6 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压同时在 275℃ 进行搅拌。得到的反应混合物在全负压（压力低于 100 毫托尔）下搅拌 3.5 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 9.2 克蒸馏物并回收 89.5 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 17.94。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.57dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(Tm)是在 208.3℃(26.5J/g)。

实施例 7

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15 克)、戊二酸二甲酯(16.02 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量% 聚乙二醇、CAS Number 9003-11-6、平均分子量=1100)(12.21

克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042克)、三氧化铋(III)(0.034克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到180℃。在达到180℃后,这种反应混合物加热到200℃超过0.4小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在200℃搅拌1.0小时。这种反应混合物然后加热到275℃超过2.0小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在275℃搅拌1.0小时。在这个加热循环期间收集25.4克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压同时在275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于100毫托尔)下搅拌3.2小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外3.0克蒸馏物并回收63.8克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现LRV是21.63。计算了这个样品的比浓对数粘度是0.64dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在233.3℃(32.3J/g)。

实施例8

往250毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(99.15克)、戊二酸二甲酯(16.02克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10重量%聚乙二醇、CAS Number9003-11-6、平均分子量=1100)(16.28克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042克)、三氧化铋(III)(0.034克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到180℃。在达到180℃后,这种反应混合物加热到200℃超过0.9小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在200℃搅0.8小时。这种反应混合物然后加热到275℃超过0.6小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。

让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在275℃搅拌1.2小时。在这个加热循环期间收集9.7克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压同时在275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于100毫托尔)下搅拌3.6小时。再用氮气消除真空并让反应物冷却到室温。回收另外11.3克蒸馏物并回收94.7克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现LRV是23.18。计算了这个样品的比浓对数粘度是0.64dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 206.4°C (23.9J/g)。

实施例 1-8 说明了本发明脂族-芳族共聚醚酯的某些性能。实施例 1-8 的脂族-芳族共聚醚酯加入了在本文中公开优选量内的聚(亚烷基二醇醚)，如由观测的结晶熔融温度(T_m)和结晶度水平所证明的，实施例 1-8 的脂族-芳族共聚醚酯的热性能与没有加入任何聚(亚烷基二醇醚)的相当脂族-芳族共聚醚酯(对比实施例 CE 1)的热性能基本相当。另一方面，如由观测的结晶熔融温度(T_m)和结晶度水平所证明的，实施例 1-8 的脂族-芳族共聚醚酯的热性能，与已知的脂族-芳族共聚醚酯，例如加入 20 摩尔 % 聚(亚烷基二醇醚)的对比实施例 CE 3 和加入 4 摩尔 % 聚(亚烷基二醇醚)的对比实施例 CE 4 的热性能相比有改进。

实施例 9

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(92.80 克)、戊二酸二甲酯(20.02 克)、聚乙二醇(平均分子量=1000)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下，这种反应混合物搅拌并加热到 180°C 。在达到 180°C 后，这种反应混合物加热到 200°C 超过 0.3 小时，同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200°C 搅拌 0.5 小时。这种反应混合物然后加热到 275°C 超过 0.8 小时，同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275°C 搅拌 1.1 小时。在这个加热循环期间收集 9.8 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压，同时在 275°C 进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.2 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。另外回收 11.5 克蒸馏物并回收 84.1 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 36.74。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.91dL/g 。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 195.8°C (23.2J/g)。

实施例 10

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(92.80 克)、戊二酸二甲酯(20.02 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量 % 聚乙二醇、CAS Number 9003-11-6、平均分子量=1100)(8.14 克)、

乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铈(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.8 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 0.8 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.7 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃搅拌 0.9 小时。在这个加热循环期间收集 7.3 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压同时在 275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.3 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 11.9 克蒸馏物并回收 83.0 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 28.36。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.76dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(T_m)是在 196.9℃(24.3J/g)。

实施例 11

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(92.80 克)、戊二酸二甲酯(20.02 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量% 聚乙二醇、CAS Number 9003-11-6、平均分子量=1100)(12.21 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铈(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.7 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 0.8 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 0.7 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃搅拌 1.2 小时。在这个加热循环期间收集 6.60 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.7 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 12.8 克蒸馏物并回收 87.4 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 30.53。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.81dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融

温度(T_m)是在 189.6°C (18.9J/g)。

对比实施例 CE 5

往 1.0 升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(443.27 克)、DBE 二价酸酯(20: 60: 20 摩尔 % 琥珀酸二甲酯: 戊二酸二甲酯: 己二酸二甲酯)(123.20 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.20 克)、乙酸钠(0.75 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.2339 克)、TYZOR® PC-42 有机钛酸酯(6.3 重量 % 钛)(0.1248 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180°C。在达到 180°C 后, 这种反应混合物加热到 200°C 超过 0.3 小时, 同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200°C 搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 275°C 超过 0.7 小时, 同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275°C 搅拌 1.0 小时, 同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 64.4 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压, 同时在 275°C 进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.0 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 55.0 克蒸馏物并回收 390.8 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV), 并发现 LRV 是 24.58。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.69dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个宽的结晶熔融温度(T_m)是在 182.0°C (17.7J/g)。

这种样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在 26.3 天后, 发现 4.2 重量 % 样品已生物降解。

实施例 12

往 1.0 升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(443.27 克)、DBE 二价酸酯(20: 60: 20 摩尔 % 琥珀酸二甲酯: 戊二酸二甲酯: 己二酸二甲酯)(123.20 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.20 克)、聚(乙二醇)(平均分子量 1450)(41.94 克)、乙酸钠(0.75 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.2339 克)、TYZOR® PC-42 有机钛酸酯(6.3 重量 % 钛)(0.1248 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180°C。在达到 180°C 后, 这种反应混合物加热到 200°C 超过 0.3 小时, 同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200°C 搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275°C 超过 0.7 小时, 同时在轻

微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃ 搅拌 1.0 小时，同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 78.0 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压，同时在 275℃ 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.8 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 45.5 克蒸馏物并回收 436.7 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)，并发现 LRV 是 25.66。计算了这个样品的比浓对数粘度(IV)是 0.71dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个宽的结晶熔融温度(Tm)是在 184.7℃ (16.9J/g)。

这种样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在 26.3 天后，发现 17.8 重量%样品已生物降解。在 131.1 天后，发现 41.8 重量%样品已生物降解。

这个实施例证明了本发明。实施例 12 脂族-芳族共聚醚酯加入在本文公开的优选量内的聚(亚烷基二醇醚)，如由观测的结晶熔融温度(Tm)和结晶度水平所证明的，与有可比较水平的脂族二羧酸，而没有加入聚(亚烷基二醇醚)的脂族-芳族共聚醚酯(对比实施例 CE5)所发现的相比，实施例 12 的脂族-芳族共聚醚酯的热性能是基本相当的。这个实施例还证明本发明，这个实施例的脂族-芳族共聚醚酯的生物降解速率令人惊奇地增强。发现实施例 12 的脂族-芳族共聚醚酯在 26.3 天后生物降解水平是对比实施例 5 的脂族-芳族共聚醚酯的约四倍。

实施例 13

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(120.10 克)、50 重量%戊二酸水溶液(53.50 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.17 克)、聚(乙二醇)(平均分子量 3400)(5.11 克)、Cloisite®Na(Southern Clay 公司的粘土产品，如前面所描述的)(14.21 克)、TYZOR® PEL-G 有机钛酸酯(8.2 重量%钛，DuPont 公司的产品)(0.057 克)。在缓慢的氮气换气下，这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后，这种反应混合物加热到 200℃超过 0.4 小时，同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 1.1 小时，同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 1.0 小时，同时在轻微的

氮气换气下。在这个加热循环期间收集 68.5 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压，同时在 275℃ 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.7 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 7.4 克蒸馏物并回收 110.6 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)，并发现 LRV 是 27.12。计算了这个样品的比浓对数粘度(IV)是 0.74dUg。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个宽的结晶熔融温度(Tm)是在 172.2℃(16.4J/g)。

实施例 14

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(86.44 克)、戊二酸二甲酯(24.03 克)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇(10 重量%聚(乙二醇)、CAS Number 9003-11-6、平均分子量=1100)(8.14 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.042 克)、三氧化铋(III)(0.034 克)。在缓慢的氮气换气下，这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃ 后，这种反应混合物加热到 200℃ 超过 0.4 小时，同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃ 搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃ 超过 1.5 小时，同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。让得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 275℃ 搅拌 1.1 小时。在这个加热循环期间收集 4.0 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压，同时在 275℃ 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.7 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 10.3 克蒸馏物并回收 81.0 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)，并发现 LRV 是 29.04。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.77dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(Tm)是在 182.2℃(17.4J/g)。

实施例 15

往 1 升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(391.07 克)、戊二酸二甲酯(164.25 克)、三(2-羟基乙基)偏苯三酸酯(0.67 克)、聚乙二醇(平均分子量=1450, 39.77 克)、乙二醇(70.03 克)、乙酸钠(0.72 克)、乙

酸锰(II)四水合物(0.23 克)、三氧化铋(III)(0.19 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 0.5 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 0.9 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 1.4 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 2.0 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 109.75 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 5.5 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 72.18 克蒸馏物并回收 463.84 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 25.38。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.71dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个宽的结晶熔融温度(T_m)是在 154.9℃(8.6J/g)。

实施例 16

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(76.05 克)、戊二酸二甲酯(47.91 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(0.36 克)、聚乙二醇(平均分子量=1500, 9.9 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.0546 克)、三氧化铋(III)(0.439 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃后,这种反应混合物加热到 200℃超过 1.1 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 275℃超过 1.7 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275℃搅拌 1.0 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 7.2 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 275℃下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.6 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 1.0 克蒸馏物并回收 99.9 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV)并发现 LRV 是 6.70。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.37dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个宽的结晶

熔融温度(T_m)是在 122.6°C (12.2J/g)。

实施例 17

往 1.0 升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(228.16 克)、戊二酸二甲酯(143.74 克)、偏苯三酸三(2-羟基乙基)酯(1.06 克)、聚乙二醇(平均分子量=1450, 27.33 克)、乙酸锰(II)四水合物(0.1637 克)、三氧化铋(III)(0.1318 克)和 50 重量% 碳酸钙在乙二醇(170.78 克)中的浆体。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180°C 。在达到 180°C 后, 这种反应混合物加热到 200°C 超过 0.3 小时, 同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200°C 搅拌 1.3 小时。这种反应混合物然后加热到 275°C 超过 0.8 小时, 同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 275°C 搅拌 1.3 小时, 同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 87.5 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压, 同时在 275°C 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 1.8 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 49.5 克蒸馏物并回收 368.3 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV), 并发现 LRV 是 34.79。计算了这个样品的比浓对数粘度是 0.88dL/g 。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。在第一个加热循环, 发现玻璃态转化温度(T_g)的开始温度 73.3°C , 中点温度 76.2°C 以及终点温度 77.0°C 。在 DSC 实验的第二个加热循环没有观察到这个玻璃态转化。在第二个加热循环, 观察到一个小结晶熔融温度(T_m)是在 138.4°C (0.1J/g)。

这个样品进行了如前面所描述的生物降解试验。在试验 31 天后, 发现 24.4 重量% 样品已生物降解。

实施例 18

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸二甲酯(67.97 克)、DBE 二酸酯(20:60:20 摩尔% 琥珀酸二甲酯: 戊二酸二甲酯: 己二酸二甲酯)(24.03 克)、1,3-丙二醇(60.88 克)、聚丁二醇(平均分子量 2000)(5.80 克)、异丙醇(0.058 克)。在缓慢的氮气换气下, 这种反应混合物搅拌并加热到 180°C 。在达到 180°C 后, 这种反应混合物加热到 190°C 超过 0.4 小时, 同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 190°C 搅拌 1.1

小时,同时稍微氮气换气。这种反应混合物然后加热到 200℃ 超过 0.4 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃ 搅拌 1.1 小时。这种反应混合物然后加热到 255℃ 超过 1.5 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 255℃ 搅拌 0.5 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 28.9 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 255℃ 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 3.2 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 16.7 克蒸馏物并回收 93.22 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 41.56。计算了这个样品的比浓对数粘度(IV)是 1.0dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融温度(Tm)是在 179.7℃ (28.1J/g)。

实施例 19

往 250 毫升玻璃烧瓶添加对苯二甲酸二甲酯(67.97 克)、DBE 二酸酯(20:60:20 摩尔%琥珀酸二甲酯:戊二酸二甲酯:己二酸二甲酯)(24.03 克)、1,4-丁二醇(72.10 克)、聚丁二醇(平均分子量 2000)(2.08 克)、异丙醇钛(IV)(0.062 克)。在缓慢的氮气换气下,这种反应混合物搅拌并加热到 180℃。在达到 180℃ 后,这种反应混合物加热到 190℃ 超过 0.3 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 190℃ 搅拌 1.0 小时,同时稍微氮气换气。这种反应混合物然后加热到 200℃ 超过 0.4 小时,同时在缓慢的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在轻微的氮气换气下在 200℃ 搅拌 1.0 小时。这种反应混合物然后加热到 255℃ 超过 1.3 小时,同时在轻微的氮气换气下进行搅拌。得到的反应混合物在 255℃ 搅拌 0.7 小时,同时在轻微的氮气换气下。在这个加热循环期间收集 39.7 克无色蒸馏物。这种反应混合物然后达到全负压,同时在 255℃ 下进行搅拌。得到的反应混合物在全负压(压力低于 100 毫托尔)下搅拌 2.5 小时。再用氮气消除真空并让这种反应物冷却到室温。回收另外 10.3 克蒸馏物并回收 95.5 克固体产物。

测量了这种产物样品的如前面所描述的实验室相对湿度(LRV),并发现 LRV 是 41.98。计算了这个样品的比浓对数粘度(IV)是 1.0dL/g。

这种样品进行了差示扫描量热法(DSC)分析。观测到一个结晶熔融

温度(T_m)是在 178.5℃ (26.9J/g)。

实施例 20

类似于上述实施例 1 所描述生产(只是规模较大)的材料,在料斗干燥器中在 70℃至-40℃露点干燥 8 小时。这种材料然后以每小时 20 磅速率喂料到 1½-英寸直径单螺杆 Davis Standard 挤出机(螺杆 L/D 为 24:1, model number DS-15H)的进料段。挤出机的条件和温度分布列如下。再把熔融聚合物喂料到 Killion 3 叠辊机薄膜生产线,其条件和温度分布如下面所指出的。

挤出机段 1 温度(进料段): 415°F

挤出机段 2 温度: 440°F

挤出机段 3 温度: 460°F

挤出机段 4(前面)温度: 460°F

法兰: 460°F

管: 460°F

法兰: 460°F

模头温度: 460°F

模唇: 460°F

熔体温度: 465°F

挤出机安培: 5

挤出机 RPM: 50

骤冷辊顶端温度: 70°F

骤冷辊中间温度: 70°F

骤冷辊底部温度: 70°F

薄膜引出速度: 235 英寸/分钟。

生产出薄膜 8 英寸宽、0.003 英寸(3 密耳)厚的薄膜。

这种薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验,发现具有极佳的死褶性能。

实施例 21

将上述实施例 20 生产的 2 英寸见方薄膜预热到 50℃达 4 分钟(严格不让热空气直接吹到这个薄膜上,以便避免热斑点),并用一种绷紧式 T.M.长双轴向拉伸机进行双轴取向。这种拉伸机的拉伸比设定在 3 × 3,拉伸速率是每秒 5 英寸(12.7cm/s)。发现双轴向拉伸的薄膜在纵向

(MD)和在横向(TD)的抗拉强度比没有拉伸的薄膜高至少 10% 以上。这种双轴向拉伸薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现发现具有极佳的死褶性能。

实施例 22-39 和对比实施例 CE 6-CE 9

类似与下面表 1 列出的实施例和对比实施例所描述的(只是规模更大)制备方法制备的聚合物，在料斗干燥器中在 60°C 至 -40°C 露点下干燥 8 小时。把干燥的聚合物放入单螺杆定容喂料器的料斗(K-tron Model No.7)中，这些聚合物由其料斗自由落到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进口，它的真空孔保持在 house 真空，它与有约 0.010 英寸辊隙的 10 英寸宽薄膜模头相连。在其料斗和挤出机进料喉中保持干燥的氮气换气。其挤出机以 150RPM 螺杆速度操作，加热器分布列于表 1。

表1

		挤出机加热器分布						
实施例	聚合物实例	段 1 (°C)	段 2 (°C)	段 3 (°C)	段 4 (°C)	段 5 (°C)	模头 (°C)	溶体 (°C)
CE 6	CE 1	200	225	235	235	235	240	240
CE 7	CE 2	235	260	270	270	270	275	280
CE 8	CE 3	190	215	230	230	230	235	235
22	1	200	225	235	235	235	240	240
23	2	200	225	235	235	235	240	240
24	3	200	225	235	235	235	240	245
25	4	205	230	245	245	245	250	250
26	5	205	230	245	245	245	250	250
27	6	195	220	230	230	230	235	235
28	7	210	240	255	255	255	260	265
29	8	190	215	225	225	225	230	230
30	9	180	205	220	220	220	225	225
31	10	180	210	220	220	220	225	225
32	11	175	200	210	210	210	215	220
CE 9	CE 5	165	190	200	200	200	205	210
33	12	170	195	205	205	205	210	215
34	13	160	180	190	190	190	195	200
35	14	170	195	205	205	205	210	215
36	15	145	165	175	175	175	180	185
37	16	105	130	140	140	140	145	145
38	18	165	190	200	200	200	205	205
39	19	165	190	200	200	200	205	210

采用静电方法将挤出的聚合物薄膜固定在直径 12 英寸的光滑骤冷鼓上，其鼓用冷水将温度保持在 26℃，并用标准张力辊收集在隔离纸上。调节这个骤冷鼓速度达到 5-15 英尺/分，以得到厚度约 8 密耳至约 1.5 密耳的薄膜样品。

发现对比实施例 CE8 因强粘连而薄膜很低。

实施例 22-39 薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现具有极佳的死褶性能。

实施例 22-39 的薄膜进行了物理性能的检测，发现具有采用 Elmendorf Tear, Graves Tear 测量的韧性和采用断裂抗拉强度和拉伸模量测量的断裂百分伸长率和强度的极佳组合。

由实施例 22-29 和对比实施例 CE8 的薄膜切成 10 英寸 × 16 英寸矩形，并且精确测量了尺寸。将其矩形薄膜放在 Fisher Scientific Isotemp Incubator, Model Number 625D 中，在 60℃ 加热 1 小时。然后再精确测量这些矩形薄膜。发现实施例 22-29 的收缩对比实施例 CE 8 的小至少 10%。

把实施例 22-29、实施例 33、对比实施例 CE 6、CE 7 和 CE 9 薄膜片(8-英寸 × 8-英寸方形)放入约 0.5 立方码旋转堆肥机(composter)中，将混合的市政固体废物(从中除去玻璃、铁罐和大量轻塑料和纸)和污水污泥(比约 2: 1)制成正方形。这种堆肥机每星期旋转一次，检测其温度和水分含量。发现实施例 22-29 的薄膜降解对比实施例 CE 6 和 CE 7 的薄膜的快至少 10%。发现实施例 33 的薄膜降解对比实施例 CE 9 的薄膜的快至少 10%。

实施例 40

类似与实施例 18 所描述的(只是规模较大)方法制备的聚合物在料斗干燥器中在 80℃ 至 -40℃ 露点下干燥 8 小时。把干燥的聚合物放入单螺杆定容喂料器的料斗(K-tron Model No.7)中，这种聚合物由其料斗自由落到 28 mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进口，它的真空孔保持在 house 真空，它与有约 0.010 英寸辊隙的 10 英寸宽薄膜模头相连。在其料斗和挤出机进料喉中保持干燥的氮气换气。其挤出机以 150RPM 螺杆速度操作，加热器分布列如下。

段 1(°C)	段 2(°C)	段 3(°C)	段 4(°C)	段 5(°C)	模头(°C)	溶体(°C)
170	180	200	200	200	205	195

采用静电方法将挤出的聚合物薄膜固定在直径 12 英寸的光滑骤冷鼓上，其鼓用冷水将温度保持在 26°C，并用标准张力辊收集在隔离纸上。调节这个骤冷鼓速度达到 5-15 英尺/分，以得到厚度约 8 密耳至约 1.5 密耳的薄膜样品。

这种薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现具有极佳的死褶性能。

实施例 41-57 和对比实施例 CE 10-CE 13

下表 2 列出实施例中生产的薄膜，其厚度约 1.5 密耳至 8 密耳，被送往通过罗得岛州，普罗维登斯 Marshal and Williams 公司的纵向取向机(MDO)Model Number 7200。将 MDO 设备预热到下表 2 所列的温度，同时在这个温度，在下表 2 指出的那样拉伸薄膜。例如，"拉伸 3X"意味着例如 1 米长的薄膜应该拉伸到 3 米长。

实施例	流延薄膜 实施例	MDO 温度 (°C)	MDO 拉伸
CE 10	CE 6	70	3X
CE 11	CE 7	80	3X
CE 12	CE 8	40	3X
41	22	60	3X
42	23	60	4X
43	24	55	3.5X
44	25	60	4.5X
45	26	60	4X
46	27	50	4X
47	28	60	4X
48	29	50	3.5X
49	30	45	4X
50	31	50	3.5X
51	32	40	3.5X
CE 13	CE 9	40	4X
52	33	40	4X
53	34	40	3.5X
54	35	40	4X
55	36	40	5X
56	37	50	4X
57	38	40	3.5X

发现对比实施例 CE 12 因强粘连而薄膜产率低。

发现实施例 41-57 的单轴向拉伸薄膜的纵向(MD)抗拉强度比实施例 22-38 的相应未拉伸薄膜高至少 10%。

实施例 41-57 的单轴向拉伸薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现具有极佳的死褶性能。

将实施例 41-48 和对比实施例 CE 12 的薄膜切成 10 英寸 × 16 英寸矩形，并且精确测量了尺寸。把这种矩形薄膜放入 Fisher Scientific Isotemp Incubator, Model Number 625D 中，在 60°C 加热 1 小时。然后精确测量这种矩形薄膜。发现实施例 41-48 收缩对比实施例 CE 12 低至少 10%。

把实施例 41-48、实施例 52、对比实施例 CE 10、CE 11 和 CE 12 薄膜片(8-英寸 × 8-英寸方形)放入约 0.5 立方码旋转堆肥机中，将混合的市政固体废物(从中除去玻璃、铁罐和大量轻塑料和纸)和污水污泥

(比约 2: 1)制成正方形。这种堆肥机每星期旋转一次, 检测其温度和水分含量。发现实施例 41-48 的薄膜降解对比实施例 CE 10 和 CE 11 的薄膜的快至少 10%。发现实施例 52 的薄膜降解对比实施例 CE 12 的薄膜的快至少 10%。

实施例 58-64

将上述生产并在下表 3 详细说明了 2 英寸见方薄膜预热到在下表 3 指出的温度达 4 分钟(严格不让热空气直接吹到这个薄膜上, 以便避免热斑点), 并用一种绷架式 T.M.长双轴向拉伸机进行双轴取向。这种拉伸机的拉伸比设定在 3×3 , 拉伸速率是每秒 5 英寸(12.7cm/s)。

实施例	流延薄膜实例	双轴拉伸温度 (°C)
58	24	60
59	58	70
60	31	60
61	34	50
62	36	60
63	37	50
64	38	60

发现实施例 58-64 的双轴向拉伸的膜在纵向(MD)和在横向(TD)的抗拉强度比相应没有拉伸的流延薄膜高至少 10% 以上。

实施例 58-64 的双轴向拉伸薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验, 发现具有极佳的死褶性能。

实施例 65-69

类似与实施例 5 所描述的(只是规模较大)方法制备的聚合物在料斗干燥器中在 80°C 至 -40°C 露点下干燥 8 小时。这种材料是与 0.10 重量% (以聚合物重量计) Irganox-1010, 一种 Ciba 公司的受阻酚类抗氧化剂共混粉末。把这种材料放入单螺杆定容喂料器的料斗(K-tron Model No.7)中, 这种材料由其料斗自由落到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进口, 它的真空孔保持在 house 真空, 它与有约 0.010 英寸辊隙的 10 英寸宽薄膜模头相连。在其料斗和挤出机进料喉中保持干燥的氮气换气。其挤出机以 150RPM 螺杆速度操作, 加热器分布列如下。

段 1 (°C)	段 2 (°C)	段 3 (°C)	段 4 (°C)	段 5 (°C)	模头(°C)
200	230	240	240	240	245

使用精确的喂料器以提供下表 4 所列组成的速度将一种增塑剂，Morflex, Inc.的柠檬酸乙酰基三-n-丁酯注入段 2。表 4 列出的增塑剂水平是以总组合物重量计的。

实施例	增塑剂水平 (重量%)
65	0
66	5
67	10
68	15
69	20

采用静电方法将挤出的聚合物薄膜固定在直径 12 英寸的光滑骤冷鼓上，其鼓用冷水将温度保持在 26°C，并用标准张力辊收集在隔离纸上。调节这个骤冷鼓速度达到 5-15 英尺/分，以得到厚度约 8 密耳至约 1.5 密耳的薄膜样品。

这种薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现具有极佳的死褶性能。

实施例 65-69 的薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，并发现具有极佳的死褶性能。

实施例 70-75

在大托盘式干燥器中使用热的循环干燥空气在 60°C 将如上述实施例 15 制备的聚合物(只是规模较大)干燥过夜，达到水含量低于 0.04%。在大托盘式真空炉中在 90°C 与低于 1mmHg 真空下干燥玉米淀粉(CPC International, Inc. 的玉米产品 3005)和大米淀粉(Sigma Chemicals catalog number S7260)，达到水含量低于 1%，并储存在密封容器直到使用。聚己二酸乙二酯(Ruco 聚合物有限公司的 Rucoflex® S-101-55，标称分子量 2000)不用予处理而直接接受使用。

在塑料袋中用手工滚动掺混聚合物和淀粉制备其共混物。往来自干燥器的温热聚合物添加干淀粉，再将仍温热的混合物喂料到挤出机

中。使用聚己二酸乙二酯(Rucoflex®)时, Rucoflex®熔化后, 再通过计量泵将其液体注入该挤出机第二加热器段。制备出列于下表 5 的最后组成。

实施例	聚合物 (重量%)	复合淀粉 (重量%)	大米淀粉 (重量%)	Rucoflex® (重量%)
70	80	20		
71	60	40		
72	55	40		5
73	45	35		20
74	60		40	
75	45		35	20

把这种共混物放入 Ktron 双螺杆喂料器(Model Number T-35, 带 190 6300 控制器)的料斗(同时氮气换气)中, 并且经计量后加到 Werner and Pfeider ZSK 30mm 双螺杆挤出机中。这种挤出机的 L/D 是 30/1, 有一个真空孔和一个适度混合的螺杆。采用电加热将挤出机机筒温度从挤出机加料端的 140℃加热到在卸料端的 180℃。挤出机以 150RPM 操作, 并且将真空孔与 house 真空连接, 还允许随着加工条件而波动。卸料使用单孔模头(直径 1/8-英寸)。得到的线材在 6 英尺长的水槽中骤冷, 使用喷气刀脱水, 再使用 Conair 切刀(Model number 304)切成粒料。下表 6 列出每种组合物的特定操作条件。

实施例	喂料速度 (pph)	螺杆 扭矩 (% 最大)	模头压力 (psig)	熔体温度 (°C)	真空 (英寸 Hg)
70	34	58	800	190	13
71	32	60	800	210	13
72	31	50	750	205	12
73	32	35	600	185	12
74	33	60	800	210	13
75	32	35	600	185	13

实施例 76-81

上述实施例 70-75 制备的聚合物-淀粉共混物在料斗干燥器中在 60℃至-40℃露点下干燥 8 小时。把这种材料放入单螺杆定容喂料器的料斗(K-tron Model No.7)中, 这种材料由其料斗自由落到 28 mm Werner

and Pfeider 双螺杆挤出机的进口，它的真空孔保持在 house 真空，它与有约 0.010 英寸辊隙的 10 英寸宽薄膜模头相连。在其料斗和挤出机进料喉中保持干燥的氮气换气。其挤出机以 150RPM 螺杆速度操作，加热器分布列如下。

段 1(°C)	段 2(°C)	段 3(°C)	段 4(°C)	段 5(°C)	模头(°C)	溶体(°C)
145	170	190	190	190	195	200

采用静电方法将挤出的聚合物薄膜固定在直径 12 英寸的光滑骤冷鼓上，其鼓用冷水将温度保持在 26°C，并用标准张力辊收集在隔离纸上。调节这个骤冷鼓速度达到 5-15 英尺/分，以得到厚度约 8 密耳至约 1.5 密耳的薄膜样品。

实施例	共混实施例
76	70
77	71
78	72
79	73
80	74
81	75

实施例 76-81 的薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，发现具有极佳的死褶性能。

实施例 82-88

在大托盘式干燥器中使用热的循环干燥空气在 60°C 将类似于上述实施例 19 制备的聚合物(只是规模较大)干燥过夜，达到水含量低于 0.04 %。在大托盘式真空炉中在 90°C 与低于 1mmHg 真空下干燥滑石(位于科罗拉多州，英格伍德的 Luzenac，粒度 3.8 微米)、二氧化钛(由位于俄克拉何马州，俄克拉何马城的 Kerr-McGee Chemical, LLC, Tronox 470 级，粒度 0.17 微米)和碳酸钙(Sylacauga, AL, ECCA 钙产品公司的产品，ECC 表面处理过的超细碳酸钙(T)级，平均粒度 1 微米)，达到水含量低于 1%，并储存在密封容器直到使用。

在塑料袋中用手工滚动掺混聚合物和淀粉制备其共混物。往来自干燥器的温热聚合物添加干的无机填料，再将仍温热的混合物喂料到挤出机中。制备出列于下表 8 的最后组成。

实施例	聚合物 (重量%)	滑石 (重量%)	二氧化钛 (重量%)	碳酸钙 (重量%)
82	85	2.5	5	7.5
83	70	5	5	20
84	70	5	10	15
85	30	10	15	45
86	95	5		
87	95		5	
88	70			30

把这种共混物放入 Ktron 双螺杆喂料器(Model Number T-35, 带 190 6300 控制器)的料斗(同时氮气换气)中, 并且经计量后加到 Werner and Pfleider ZSK 30mm 双螺杆挤出机中。这种挤出机的 L/D 是 30/1, 有一个真空孔和一个强混合螺杆。采用电加热将挤出机机筒温度从挤出机加料端的 170℃ 加热到在卸料端的 210℃。挤出机以 150RPM 操作, 并且将真空孔与 house 真空连接, 还允许随着加工条件而波动。卸料使用单孔模头(直径 1/8-英寸)。得到的线材在 6 英尺长的水槽中骤冷, 使用喷气刀脱水, 再使用 Conair 切刀(Model number 304)切成粒料。下表 9 列出每种组合物的特定操作条件。

实施例	喂料 速度 (pph)	螺杆扭矩 (%最大)	模头 压力 (psig)	熔体温度 (°C)	真空 (英寸Hg)
82	34	52	800	205	13
83	30	70	800	220	13
84	31	70	800	220	12
85	32	80	800	230	12
86	33	50	600	205	13
87	32	50	600	205	13
88	30	70	800	220	12

实施例 89-95

上述实施例 82-88 制备的聚合物-无机填料共混物和类似与上述实施例 19 制备的聚合物(只是规模较大), 在料斗干燥器中在 60℃ 至 -40℃ 露点下干燥 8 小时。把这种材料放入单螺杆定容喂料器的料斗(K-

tron Model No.7)中, 这种聚合物由其料斗自由落到 28 mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进口, 它的真空孔保持在 house 真空, 它与有约 0.010 英寸辊隙的 10 英寸宽薄膜模头相连。在实施例 92 中, 这种材料是一种 50 重量% 实施例 19 制备的材料和 50 重量% 实施例 85 制备材料的翻滚共混物。在其料斗和挤出机进料喉中保持干燥的氮气换气。其挤出机以 150RPM 螺杆速度操作, 加热器分布列如下。

段 1(°C)	段 2(°C)	段 3(°C)	段 4(°C)	段 5(°C)	模头(°C)	溶体(°C)
170	195	210	210	210	215	220

这些聚合物共混物挤出形成薄膜。采用静电方法将挤出的聚合物薄膜固定在直径 12 英寸的光滑骤冷鼓上, 其鼓用冷水将温度保持在 26 °C, 并用标准张力辊收集在隔离纸上。调节这个骤冷鼓速度达到 5-15 英尺/分, 以得到厚度约 8 密耳至约 1.5 密耳的薄膜样品。

实施例	共混物实施例
89	82
90	83
91	84
92	50 重量% 85, 50 重量% 19
93	86
94	87
95	88

实施例 89-95 的薄膜作为快餐三明治包装材料进行了试验, 发现具有极佳的死褶性能。还发现这些薄膜在手感和外观两方面类似于纸。

实施例 96-102

如下表 11 中指出的聚合物实施例中制备的聚合物(只是规模较大)在去湿空气干燥器中在 60°C 干燥过夜。将干燥的聚合物喂料到一种实验室规模的吹胀薄膜生产线中, 它由一种 Killion 1.25 英寸直径挤出机与 15: 1 齿轮减速器组成的。将挤出机加热器段设定在下表 11 列出的附近温度。这种螺杆是一种 L/D 为 24 至 1 的 Maddock 混合型的。这种混合螺杆的压缩比是 3.5: 1。这种螺杆速度是 25-30RPM。使用 1.21 英寸直径的模头, 其模头辊隙是 25 密耳。风环是一种 Killion 单-

模唇, No.2 型。吹塑条件可以用吸胀比(BUR)表征, 吸胀比是膜泡直径与模头直径的比, 它给出圆周或横向方向(TD)拉伸的指示, 或用牵伸比(DDR)表征, 它是轴向或顺向方向(MD)拉伸的指示。拉伸水平越高, 在薄膜中取向水平越高。

实施例序号	聚合物实施例序号	挤出机加热段(°C)	薄膜厚度(密耳)	BUR	DDR
97	5	240	2.5	3.2	3.9
98	13	190	2.0	2.6	4.6
99	15	175	1.2	3.1	8.0
100	16	140	2.0	2.5	5.0
101	73	200	1.5	3.0	7.0
102	84	210	2.3	2.0	2.0

管状薄膜是纵裂, 并且作为快餐三明治包装材料进行了试验, 并且发现具有极佳的死褶性能。

实施例 103-105

使用 Brampton Engineering 生产的 10 英寸, 两层, Streamlined 共挤塑模头(SCD)、吹胀薄膜模头生产双层薄膜。这种模头的层结构是如下由模头外层到内层, A/B。两个 3½英寸 David 标准挤出机往 A 和 B 层喂料。这种加工生产线还利用一种聚合物冷却的 Brampton 工程旋转风环。层 A 含有采用类似于实施例 10 描述的制备方法(只是规模较大)制备的聚合物。层 B 含有采用类似于实施例 15 描述的制备方法(只是规模较大)制备的聚合物。两种聚合物在一种去湿干燥器在 60°C 下进行干燥。调整这种操作以提供在下表 12 中列出的薄膜的层比作为总薄膜结构。薄膜厚度是约 2.25 密耳(0.00225 英寸)。下表 13 提供了薄膜加工条件。

实施例	层 A(重量%)	层 B(重量%)
103	25	75
104	50	50
105	75	25

	挤出机A	挤出机B
段1	185°C	145°C
段2	210°C	165°C
段3	220°C	175°C
段4	220°C	175°C
段5	225°C	180°C
换网器	220°C	175°C
模头接套1	220°C	175°C
模头接套2	220°C	175°C
模头接套4	220°C	175°C
模头1	220°C	220°C
模头2	220°C	220°C
模头3	220°C	220°C
线速度	每分122英尺	
注	10	15

在挤塑线辊隙下游，使用 Battenfeld Gloucester 工程公司生产的串联袋生产机将上述制备的多层薄膜转化成袋。

这种纵切膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，并且发现具有极佳的死褶性能。

实施例 106-108

使用 Brampton Engineering 生产的 10 英寸，两层，Streamlined 共挤塑模头(SCD)、吹胀薄膜模头生产双层薄膜。这种模头的层结构是如下由模头外层到内层，A/B。两个 3½英寸 David 标准挤出机往 A 和 B 层喂料。这种加工生产线还利用一种聚合物冷却的 Brampton 工程旋转风环。层 A 含有采用类似于实施例 72 描述的制备方法(只是规模较大)制备的淀粉填充的聚合物。层 B 含有采用类似于实施例 15 描述的制备方法(只是规模较大)制备的聚合物。两种聚合物在一种去湿干燥器在 60°C 下进行干燥。调整这种操作以提供在下表 14 中列出的薄膜的层比作为总薄膜结构。薄膜厚度是约 2.25 密耳(0.00225 英寸)。下表 15 提供了薄膜加工条件。

实施例	层 A(重量%)	层 B(重量%)
106	25	75
107	50	50
108	75	25

	挤出机A	挤出机B
段1	165°C	145°C
段2	190°C	165°C
段3	205°C	175°C
段4	205°C	175°C
段5	210°C	180°C
换网器	205°C	175°C
模头接套1	205°C	175°C
模头接套2	205°C	175°C
模头接套4	205°C	175°C
模头1	205°C	205°C
模头2	205°C	205°C
模头3	205°C	205°C
线速度	每分122英尺	
注	72	15

在挤塑线辊隙下游，使用 Battenfeld Gloucester 工程公司生产的串联袋生产机将上述制备的多层薄膜转化成袋。

这种纵切膜作为快餐三明治包装材料进行了试验，并且发现具有极佳的死褶性能。

实施例 109-111

使用 Brampton Engineering 生产的 10 英寸，两层，Streamlined 共挤塑模头(SCD)、吹胀薄膜模头生产双层薄膜。这种模头的层结构是如下由模头外层到内层，A/B。两个 3½英寸 David 标准挤出机往 A 和 B 层喂料。这种加工生产线还利用一种聚合物冷却的 Brampton 工程旋转风环。层 A 含有采用类似于实施例 8 描述的制备方法(只是规模较大)制备的聚合物。层 B 含有如前面所描述的 Eastman 化学公司生产的 Eastar® Bio。两种聚合物在一种去湿干燥器在 60°C 下进行干燥。调整

这种操作以提供在下表 16 中列出的薄膜的层比作为总薄膜结构。薄膜厚度是约 2.25 密耳(0.00225 英寸)。下表 17 提供了薄膜加工条件。

实施例	层 A(重量%)	层 B(重量%)
109	25	75
110	50	50
111	75	25

	挤出机A	挤出机B
段1	195°C	100°C
段2	215°C	115°C
段3	225°C	130°C
段4	225°C	130°C
段5	230°C	135°C
换网器	225°C	130°C
模头接套1	225°C	130°C
模头接套2	225°C	130°C
模头接套4	225°C	130°C
模头1	225°C	225°C
模头2	225°C	225°C
模头3	225°C	225°C
线速度	每分122英尺	
注	8	Eastar® Bio

在挤塑线辊隙下游,使用 Battenfeld Gloucester 工程公司生产的串联袋生产机将上述制备的多层薄膜转化成袋。

这种纵切膜作为快餐三明治包装材料进行了试验,并且发现具有极佳的死褶性能。

实施例 112-141 和对比实施例 CE 14-CE 16

如下表 18 中列出的实施例和对比实施例中制备的聚酯树脂(只是规模较大),在露点-40°C 的干燥剂空气干燥机在温度 60°C 下干燥过夜。将干燥粒料喂料到机筒长度与直径比 28:1 的 2.5 英寸生产挤出机中,聚酯树脂被挤出涂布到纸板原料上。挤出机五段保持在下表 18 列出的温度范围。在挤出机中使用单螺纹螺杆,这种螺杆有八个压缩螺纹、四个计量螺纹、两个螺纹混合段和六个计量螺纹。这种螺杆速度

保持在每分钟 180 转(RPM)。让熔融聚酯树脂通过三个 24×24 目筛。聚合物通过一个有 0.75 英寸成型段的中心喂料模头，其模口为 36 英寸×0.02 英寸。这种挤塑喂料速度保持在每小时 460 磅不变。得到的挤出物通过一个 5 英寸气辊隙进入由一个覆盖橡胶的压实辊与一个骤冷辊组成的辊隙。同时，下表 18 列出的纸板原料是 32 英寸宽，使用与薄膜接触的辊将这种原料喂料到辊隙内。施加辊隙压力为每直线英寸 100 磅。在挤塑试验时，将 24 英寸直径镜面整理骤冷辊保持在温度 19℃。在与由压实滚与骤冷辊组成的辊隙为顶 180 度引出涂布的纸板。骤冷辊以每分钟 300 英尺直线速度操作。在这个涂布速度下，聚酯厚度达到 1.25 密耳。聚酯树脂厚度可以通过改变操作而改变。

实施例	聚合物 实施例	挤出机 温度 (°C)	纸/纸板原料
CE 14	CE 3	230	羊皮纸
112	4	240	羊皮纸
113	9	225	15磅基重牛皮纸
114	12	205	18磅基重天然纸
115	15	180	18磅基重漂白纸
116	16	150	25磅基重漂白牛皮纸
117	18	210	35磅基重天然牛皮纸
118	19	210	羊皮纸
119	69	240	15磅基重牛皮纸
120	75	180	18磅基重漂白纸
121	82	210	18磅基重天然纸
CE 15	CE 3	230	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
122	5	240	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
123	10	225	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
124	13	195	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
125	15	180	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
126	16	150	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
127	18	210	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
128	19	210	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
129	66	240	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
130	71	180	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
131	83	210	三层状杯纸板 (210g/m ² 重量)
CE 16	CE 3	230	18点纸板
132	6	230	18点纸板
133	11	215	12点纸板
134	14	205	18点纸板
135	15	180	12点纸板
136	16	150	18点纸板
137	18	210	12点纸板
138	19	210	18点纸板
139	67	240	12点纸板
140	72	180	18点纸板
141	84	210	12点纸板

发现对比实施例 CE 14、CE 15 和 CE 16 的材料因层压基材强粘连而产率较低。

实施例 112-121 的材料作为快餐三明治包装材料进行了试验并发

现具有极佳的死褶性能。

采用常规的加工方法将实施例 112-121 的材料成型并热封成适合于例如废物、垃圾、树叶、晕机和食品的包裹物或袋形状。

采用常规的加工方法将实施例 122-131 的材料成型成杯子、玻璃、碗、碟、液体容器和纸板箱的形状，这些形状适合于例如乳、果汁、水、酒、酸奶酪、奶油和苏打。

采用常规的加工方法将实施例 132-141 的材料成型成碟、箱、带盖三明治容器、带盖色拉容器、绞链盖三明治容器和绞链盖色拉容器。

实施例 142

如下描述制备挤塑-涂布纸层压材料。如前面实施例 16 所述生产的树脂(只是规模较大)在 60℃干燥过夜。然后，把这种树脂进口放到在挤出机(Echlin Manufacturing 公司系列号 0717)进口上 1 英寸(2.5cm)的料斗中，这种挤出机有 18 英寸宽薄膜模头与 0.007 英寸辊隙。让用作支撑织物的 18 英寸宽的非织造织物以速度 47-106 英尺/分钟连续通过由 Bertek Inc., of St. Albans, Vt.生产的挤压涂装机。待涂布纸(11 英寸宽，18 磅纸原料)喂料到支撑织物上，并让其整体通过电晕放电处理(Intercon 生产)、通过在加热到 150-260°F 的丝束 4 英寸直径辊之间的 S-经线，到达直径聚四氟乙烯-涂布的消光骤冷辊，其辊直径 12 英寸(30cm)、100-200°F、12 英寸直径辊周围约 300 度，而树脂被挤塑通过模头，发现其传送速率适合于在骤冷辊与尽可能接近于骤冷辊(约 0.25-0.50 英寸)的夹辊之间的位置得到有理想厚度的涂层。挤出机中的聚合物温度是 315°F，在模头中聚合物温度是 320°F。可以调节聚合物温度以使流的不规则性降至最低。将 0.5 密耳厚度薄膜贴到这种纸上。

这种纸层压材料作为快餐三明治包装材料进行了试验并发现具有极佳的死褶性能。

把层压材料(8-英寸×8-英寸方块)片放入约 0.5 立方码旋转堆肥机中，将混合的市政固体废物(从中除去玻璃、铁罐和大量轻塑料和纸)和污水污泥(比约 2: 1)制成正方形。这种堆肥机每星期旋转一次，检测其温度和水分含量。发现这些层压材料快速降解。

实施例 143

类似实施例 11 中描述的制备方法制备的聚合物(只是规模较大)和聚(丙交酯)(Cargill Dow 公司的)在料斗干燥器中在 60℃至-40℃露点下

干燥过夜。将实施例 11 聚合物和聚(丙交酯)以重量比 1: 3 以前进速度 150 米/分钟共挤出得到三层状纸板, 其称重 210 克/米²。实施例 11 聚合物的熔融温度是 210℃, 而聚(丙交酯)的熔融温度是 240℃。得到涂布纸板, 其中聚合物涂层总重量是 19.4 克/米², 重量比为 75 重量% 聚(丙交酯), 它形成外层, 和 25 重量% 实施例 11 的聚合物, 它形成与纸板粘合的内层。

采用常规的加工方法将上述制备的纸板成型成杯子、玻璃、碗、碟、液体容器和纸板箱的形状, 这些形状适合于例如乳、果汁、水、酒、酸奶酪、奶油和苏打。

实施例 144-149

在下表 19 中列出的实施例中, 通过将如前面所述生产的整个薄膜涂装到与待涂布纸的类似涂胶板接触的隔离纸上, 然后以表面速度 5 码/分钟, 在温度 200°F 与压力 10 吨下加压通过在加热抛光金属顶辊与未加热回弹(丝)辊之间的辊隙, 这样制备压延纸层压材料。

在下表 19 给出了层压纸产品的各种纸基材的细节。

实施例	薄膜实例	纸基材	纸基重量 / 厚度 (oz/yd.sup2/mils)
144	22	毛巾 (Scott, Viva)	1.2/6
145	36	毛巾 (G. P., Sparkle)	1.3/10
146	53	薄卫生纸 (Charmin)	0.9/6
147	57	外包装薄纸 (白色)	0.5/2
148	78	新闻用纸	1.5/4
149	90	牛皮纸, 再生纸	2.8/6

把层压材料(8-英寸×8-英寸方块)片放入约 0.5 立方码旋转堆肥机中, 将混合的市政固体废物(从中除去玻璃、铁罐和大量轻塑料和纸)和污水污泥(比约 2: 1)制成正方形。这种堆肥机每星期旋转一次, 检测其温度和水分含量。发现这些层压材料快速降解。

实施例 150

采用两种水基丙烯酸粘合剂配方, 将一种纸板和一种电晕-处理的聚酯薄膜合并生产出一种层压原料。这种纸板基原料是一种漂白的白

色纸板，其类型典型地系称之为固体漂白硫酸盐(SBS)纸板，它熟知作为一种食品包装材料的基本原料。使用的这种纸板是未涂布的奶瓶用纸板原料，其厚度 0.0235 英寸，权重每 3000 平方英尺 282 磅。这种薄膜是如上述实施例 24 所描述的方法生产的，并且采用常规方法进行电晕放电处理，以便在一面增强粘合剂的粘合作用。这种层压方法是粘合剂站在常规的湿粘结层压机上把粘合剂涂布到这种纸板和薄膜上。使用 110 条线凹印辊涂机把粘合剂涂敷到这种纸板，其辊涂机输送每 1000 平方英尺纸板约 3 磅湿粘合剂。涂敷到这种纸板的粘合剂是由 200 磅 Rohm & Haas 公司的 Rhoplex® N-1031 丙烯酸胶乳和 1.5 盎司 Diamond Shamrock 化学公司的 Foamaster NXZ 消泡剂(预分散在等体积水中)组成的。把粘合剂涂敷到这种聚酯薄膜电晕-处理面。涂敷的粘合剂由 375 磅 Rohm & Haas 公司的 Rhoplex® N-1031 丙烯酸胶乳、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 Diamond Shamrock 化学公司的 Foamaster NXZ 消泡剂(预分散在等体积水中)组成的。

这种层压方法是这种纸板和薄膜同时移动通过各自粘合剂涂敷站，然后纸板和薄膜两者都定向进入层压辊隙，其中两个粘合剂-涂布表面被在两个表面上仍是湿的粘合剂连接在一起。这种层压机以每分钟 300-350 英尺速度运行。层压原料移动到层压辊隙进入热空气炉，空气温度为 400°F。层压原料在炉中的停留时间是约 5 秒。然后，层压原料从骤冷辊上通过后复卷到整理辊。

采用常规的方法将前面制备的层压原料成型成杯子、玻璃、碗、碟、液体容器和纸板箱的形状，这些形状适合于例如乳、果汁、水、酒、酸奶酪、奶油和苏打。

实施例 151-171

这些实施例证明脂族-芳族共聚醚酯薄膜层压成预成型基材。使用有 10×10-英寸压台的 Lab Form 公司的成型机进行层压。预成型基材穿梭进入压台。这种薄膜退卷，再采用带红外型加热器的"Black Box Heating"预热达到在下表 20 中列出的时间。预热的薄膜然后定位在预成型基材上，再回拉到预成型基材。实施例 151-157 采用将真空移动通过预成型基材而利用真空层压，而依次将薄膜拉成预成型基材形状。实施例 158-164 利用助压模塞真空层压，从而除了上述真空外，模塞还

有助于将预热薄膜推离与预成型基材相反的面，从而有助于使薄膜减薄成深拉伸预成型基材。实施例 165-171 通过往与预成型基材相反的预热薄膜面施加空气压力而利用加压层压，其空气压力迫使薄膜形成预成型基材的形状。这种层压方法典型地花 5-100 秒，这时裁掉层压基材的过量薄膜，并顶出层压基材与冷却。

采用的预成型基材如下：采用常规方法制备的 9-英寸模塑"纸浆板"；采用常规方法制备的成型冰冻正餐食品纸板"碟"；采用常规方法制备的成型纸板咖啡"杯"，高 3.5 英寸；采用常规方法制备的成型纸板"碗"，3 英寸高、4 英寸直径；通过严格剥离阻挡层薄膜而得到的 9 英寸"泡沫塑料板"，从市场上获得的 EarthShell 公司 (Stock Number PL9V00001) 的板；通过严格剥离阻挡层薄膜而得到的 12 盎司"泡沫塑料碗"，从市场上获得的 EarthShell 公司 (Stock Number BL12V00001) 的薄膜；通过严格剥离阻挡层薄膜而得到的有双-耳盖机构的绞链-盖色拉和三明治"泡沫塑料容器"，从市场上获得的 EarthShell 公司 (Stock Number CLS00001) 的容器。

实施例	薄膜实例	薄膜预热时间 (秒)	预成型基材
151	23	40	纸浆板
152	30	30	碟
153	33	25	杯
154	36	20	碗
155	39	30	泡沫塑料板
156	53	40	泡沫塑料碗
157	89	40	泡沫塑料容器
158	25	45	杯
159	31	30	碗
160	34	25	泡沫塑料碗
161	37	10	泡沫塑料容器
162	46	40	杯
163	67	40	碗
164	92	40	泡沫塑料碗
165	26	45	泡沫塑料板
166	32	30	碟
167	35	25	杯
168	38	30	碗
169	47	50	泡沫塑料板
170	78	30	泡沫塑料碗
171	94	40	泡沫塑料容器