



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1980977 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

(21) 申请号 200580022602.6

(22) 申请日 2005.07.08

(30) 优先权数据

10/888,046 2004.07.09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/024386 2005.07.08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/010062 EN 2006.01.26

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(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
72001

代理人 刘冬 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08G 63/688(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08L 67/00(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

B32B 27/36(2006.01)

B32B 27/10(2006.01)

C09D 167/00(2006.01)

D01F 6/62(2006.01)

D01F 6/92(2006.01)

D01F 8/14(2006.01)

B65D 65/40(2006.01)

B65D 65/42(2006.01)

B65D 65/46(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0618250 A1, 1994.10.05, 全文.

US 5097005 A, 1992.03.17, 全文.

US 5844066 A, 1998.12.01, 全文.

CN 1170418 A, 1998.01.14, 全文.

W0 2004011524 A, 2004.02.05, 全文.

W0 9213020 A, 1992.08.06, 说明书第3页第5行至第5页第17行,第6页第15行至第7页第4行,说明书第7页第27-29行,第8页第4-7行,第8页第13行至第9页第8行,第10页第7-22行,第12页第4-12行,第8-23行,说明书第13页第2-5行,第30行,第14页第4-35行,第15页第5-11行,第16页第22-31行,第17页第24-31行,实施例1.

W0 2004037888 A, 2004.05.06, 权利要求书,说明书第22页第26行至第23页第25行,说明书第25页第4行至第27页第15行,第30页第6-27行,第33页第16行至第34页第12行,第34页第33行至第36页第8行,说明书第45页第1-12行,说明书第50页第13行至第53页第17行,说明书第55页第21-28行,第59页第9行至第60页第6行.

CN 1208430 A, 1992.02.17, 全文.

W0 9213019 A, 1992.08.06, 全文.

审查员 相欣

权利要求书 6 页 说明书 66 页

(54) 发明名称

包含羟基链烷酸的磺化共聚醚酯组合物及由其制备的成型制品

(57) 摘要

本发明提供了某些包含羟基链烷酸的磺化共聚醚酯组合物及该磺化芳族共聚醚酯的制备方法。本发明还提供了成型制品,优选热性质得到提高的薄膜、涂层和层压材料,其中所述成型制品由所述某些磺化共聚醚酯组合物制备。这些材料的

一部分也是可生物堆肥的。所述磺化共聚醚酯由以下组分的混合物制备:芳族二羧酸组分、羟基链烷酸组分、磺酸盐组分、聚(亚烷基醚)二醇组分、二醇组分、任选的其他二醇组分、任选的支化剂以及任选的脱色剂。

1. 一种芳族共聚酯,所述共聚酯包含酸组分、二醇组分和任选的有效量的脱色剂,其中所述酸组分基本由以下组分组成:

- a. 占 100%摩尔总酸组分的 98.9-1.0%摩尔的芳族二羧酸组分,
- b. 占 100%摩尔总酸组分的 1.0-99.0%摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分,
- c. 占 100%摩尔总酸组分的 0.1-10.0%摩尔的磺酸盐组分,和
- d. 占 100%摩尔总酸组分的 0-5.0%摩尔的多官能团支化剂,其选自含三个或三个以上羧酸官能团、酯官能团、羟基官能团及其混合的物质;

所述芳族二羧酸组分、所述羟基链烷酸组分、所述磺酸盐组分和所述多官能团支化剂的摩尔百分比之和为 100%,

其中所述二醇组分包含:

- a. 占 100%摩尔总二醇组分的 98.9-1.0%摩尔的选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的单一的第一种二醇组分,
- b. 占 100%摩尔总二醇组分的 0.1-30.0%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分,其分子量为 500-4000,且选自聚四氢呋喃、聚(1,5-戊二醇)、聚(1,6-己二醇)、聚(1,7-庚二醇)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物、4,4'-亚异丙基二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1-苯基亚乙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚乙基二苯酚乙氧基化物、二(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物、4,4'-(1,3-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1,4-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-磺酰基二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚环己基二苯酚乙氧基化物及其混合物,和
- c. 占 100%摩尔总二醇组分的 0-5.0%摩尔的至少一种其他二醇组分,

所述单一的第一种二醇组分、所述聚(亚烷基醚)二醇组分和所述至少一种其他二醇组分的摩尔百分比之和为 100%。

2. 权利要求 1 的芳族共聚酯,所述共聚酯的特性粘度至少为 0.15dL/g,在室温下以 0.5%重量/体积的芳族共聚酯溶液测得,其中所述溶液的溶剂体系为 50:50 重量的三氟乙酸:二氯甲烷。

3. 权利要求 2 的芳族共聚酯,其中所述特性粘度至少为 0.35dL/g。

4. 权利要求 1 的芳族共聚酯,其中所述其他二醇组分选自 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、4,8-二(羟甲基)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、异山梨醇、三甘醇及其混合物。

5. 权利要求 4 的芳族共聚酯,其中所述二聚二醇是二甘醇。

6. 权利要求 1 的芳族共聚酯,其中所述芳族二羧酸组分选自:对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二(2-羟乙酯)、对苯二甲酸二(3-羟丙酯)、对苯二甲酸二(4-羟丁酯)、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二(2-羟乙酯)、间苯二甲酸二(3-羟丙酯)、间苯二甲酸二(4-羟丁酯)、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'-二苯硫醚二甲酸、3,4'-二苯硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯硫醚二甲酸、4,4'-二苯硫醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯砜二甲酸、3,

4'-二苯砒二甲酸二甲酯、4,4'-二苯砒二甲酸、4,4'-二苯砒二甲酸二甲酯、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'-亚甲基双(苯甲酸)、4,4'-亚甲基双(苯甲酸)二甲酯及其混合物。

7. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含98.9-30%摩尔的芳族二羧酸组分。

8. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含98.9-50%摩尔的芳族二羧酸组分。

9. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含95-50%摩尔的芳族二羧酸组分。

10. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含1-70%摩尔的羟基链烷酸组分。

11. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含1-50%摩尔的羟基链烷酸组分。

12. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含5-50%摩尔的羟基链烷酸组分。

13. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含0.1-4%摩尔的磺酸盐组分。

14. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含0.1-20%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分。

15. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含0.1-15%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分。

16. 权利要求1的芳族共聚酯酯,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-羟乙酯)、1,2,4-苯三甲酸三(3-羟丙酯)、1,2,4-苯三甲酸三(4-羟丁酯)、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、2,2-二(羟甲基)丙酸及其混合物。

17. 权利要求1的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯包含0-1.0%摩尔的多官能团支化剂组分。

18. 权利要求2的芳族共聚酯酯,所述共聚酯酯的特性粘度至少为0.65dL/g。

19. 一种组合物,其包含权利要求1的芳族共聚酯酯,并且还包含填料。

20. 权利要求19的组合物,其中所述填料包含具有第一平均粒径的第一组颗粒和具有第二平均粒径的第二组颗粒,其中第二平均粒径为第一平均粒径至少2倍。

21. 权利要求20的组合物,其中所述填料由平均直径小于40微米的颗粒组成。

22. 权利要求20的组合物,其中所述填料由平均直径小于20微米的颗粒组成。

23. 一种共混物,所述共混物包含权利要求1的芳族共聚酯酯和至少一种其他聚合物。

24. 权利要求23的共混物,其中所述其他聚合物可生物降解。

25. 权利要求24的共混物,其中所述其他聚合物选自聚(羟基链烷酸酯)、聚碳酸酯、脂族聚酯、酯族-芳族共聚酯、脂族-芳族共聚酯酯、脂族-芳族共聚酰胺酯、磺化脂族-芳族共聚酯、磺化脂族-芳族共聚酰胺酯及其混合物。

26. 权利要求25的共混物,其中所述聚(羟基链烷酸酯)是聚(己内酯)。

27. 权利要求23的共混物,其中所述其他聚合物不可生物降解。

28. 权利要求23的共混物,其中所述其他聚合物为天然聚合物。

29. 权利要求28的共混物,其中所述天然聚合物为淀粉。

30. 一种成型制品,所述成型制品由权利要求1的芳族共聚酯酯制成。

31. 权利要求 30 的成型制品,所述制品选自模塑件和泡沫件。
32. 权利要求 31 的成型制品,所述制品选自薄膜、片材、纤维和熔体喷射容器。
33. 一种薄膜,所述薄膜包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯。
34. 权利要求 33 的薄膜,所述薄膜的厚度为 0.025mm-0.15mm。
35. 权利要求 33 的薄膜,所述薄膜为取向薄膜。
36. 权利要求 35 的薄膜,其中所述薄膜为双轴取向。
37. 权利要求 35 的薄膜,其中所述薄膜为单轴取向。
38. 一种多层薄膜,所述薄膜包含含有权利要求 1 的芳族共聚醚酯的膜层。
39. 一种制品,所述制品包含基材和基材上的涂层,所述涂层包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯。
40. 权利要求 39 的制品,其中所述涂层的厚度为 0.2-15 密耳。
41. 权利要求 39 的制品,其中所述涂层的厚度为 0.5-2 密耳。
42. 权利要求 39 的制品,其中所述基材选自织物、无纺织物、箔、纸和金属。
43. 权利要求 42 的制品,其中所述基材是纸板。
44. 一种制品,所述制品包含其上层压有权利要求 1 的芳族共聚醚酯的基材。
45. 权利要求 44 的制品,其中所述基材选自纸、卡板、纤维板、纤维素、淀粉、塑料玻璃、金属、有机泡沫、无机泡沫、有机-无机泡沫和聚合物薄膜。
46. 权利要求 45 的制品,其中所述有机泡沫为聚合物泡沫。
47. 权利要求 45 的制品,其中所述基材是纸板。
48. 权利要求 46 的制品,其中所述聚合物泡沫是聚苯乙烯泡沫。
49. 一种包装,所述包装包含权利要求 44 的制品。
50. 一种包装纸,所述包装纸包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯。
51. 一种片材,所述片材包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯。
52. 权利要求 51 的片材,所述片材的厚度至少为 0.50mm。
53. 一种纤维,所述纤维包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯。
54. 权利要求 53 的纤维,所述纤维为 0.1-100 丹尼尔。
55. 权利要求 53 的纤维,所述纤维为 0.5-20 丹尼尔。
56. 权利要求 53 的纤维,其中所述纤维包含芳族共聚醚酯和至少一种天然纤维的共混物。
57. 权利要求 53 的纤维,其中所述纤维为异质纤维。
58. 一种纤维,所述纤维包含权利要求 1 的芳族共聚醚酯和至少一种其他聚合物。
59. 一种发泡制品,所述发泡制品包含权利要求 17 的芳族共聚醚酯。
60. 一种成型制品,所述成型制品由权利要求 17 的芳族共聚醚酯制成。
61. 权利要求 60 的成型制品,所述制品选自模塑件和泡沫件。
62. 权利要求 61 的成型制品,所述模塑件选自薄膜、片材、纤维和熔体喷射容器。
63. 一种薄膜,所述薄膜包含权利要求 19 的组合物。
64. 权利要求 63 的薄膜,所述薄膜的厚度为 0.025mm-0.15mm。
65. 权利要求 63 的薄膜,所述薄膜为取向薄膜。
66. 一种多层薄膜,所述薄膜包含含有权利要求 19 的组合物膜层的膜层。

67. 一种制品,所述制品包含基材和基材上的涂层,所述涂层包含权利要求 19 的组合物。

68. 一种制品,所述制品包含其上层压有权利要求 19 的组合物的基材。

69. 一种包装纸,所述包装纸包含权利要求 19 的组合物。

70. 一种片材,所述片材包含权利要求 19 的组合物。

71. 一种发泡制品,所述制品包含权利要求 23 的共混物。

72. 一种成型制品,所述制品由权利要求 23 的共混物制成。

73. 权利要求 72 的成型制品,所述制品选自模塑件和泡沫件。

74. 权利要求 73 的成型制品,所述模塑件选自薄膜、片材、纤维和熔体喷射容器。

75. 一种薄膜,所述薄膜包含权利要求 23 的共混物。

76. 权利要求 75 的薄膜,所述薄膜的厚度为 0.025mm-0.15mm。

77. 权利要求 75 的薄膜,所述薄膜为取向薄膜。

78. 一种多层薄膜,所述薄膜包含含有权利要求 23 的共混物的膜层。

79. 一种制品,所述制品包含基材和基材上的涂层,所述涂层包含权利要求 23 的共混物。

80. 一种制品,所述制品包含其上层压有权利要求 23 的共混物的基材。

81. 一种包装纸,所述包装纸包含权利要求 23 的共混物。

82. 一种片材,所述片材包含权利要求 23 的共混物。

83. 一种制备包装的方法,所述方法包括:

i) 提供基材;

ii) 将所述基材制成所需的包装形式;

iii) 提供包含酸组分、二醇组分和任选的有效量的脱色剂的芳族共聚醚酯,其中所述酸组分基本由以下组分组成:

a. 占 100%摩尔总酸组分的 98.9-1.0%摩尔的芳族二羧酸组分,

b. 占 100%摩尔总酸组分的 1.0-99.0%摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分,

c. 占 100%摩尔总酸组分的 0.1-10%摩尔的磺酸盐组分,和

d. 占 100%摩尔总酸组分的 0-5.0%摩尔的多官能团支化剂,其选自含有三个或三个以上羧酸官能团、酯官能团、羟基官能团及其混合的物质;

所述芳族二羧酸组分、所述羟基链烷酸组分、所述磺酸盐组分和所述多官能团支化剂的摩尔百分比之和为 100%,

其中所述二醇组分包含:

a. 占 100%摩尔总二醇组分的 98.9-1.0%摩尔的选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的单一的第一种二醇组分,

b. 占 100%摩尔总二醇组分的 0.1-30.0%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分,其分子量为 500-4000,且选自聚四氢呋喃、聚(1,5-戊二醇)、聚(1,6-己二醇)、聚(1,7-庚二醇)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物、4,4'-亚异丙基二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1-苯基亚乙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚乙基二苯酚乙氧基化物、二(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物、4,4'-(1,3-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1,4-亚苯基二

亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-磺酰基二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚环己基二苯酚乙氧基化物及其混合物,和

c. 占100%摩尔总二醇组分的0-5.0%摩尔的至少一种其他二醇组分;

所述单一的第一种二醇组分、所述聚(亚烷基醚)二醇组分和所述至少一种其他二醇组分的摩尔百分比之和为100%;和

iv) 用所述芳族共聚酯层压或涂覆所述基材形成所述包装。

84. 权利要求83的方法,其中所述基材包括选自纸、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫的材料。

85. 权利要求84的方法,其中所述纸是纸板。

86. 权利要求83的方法,其中所述包装形式选自包装纸、袋子、杯子、托盘、纸箱、盒子、瓶子、板条箱、包装薄膜和绞接容器。

87. 权利要求86的方法,其中所述包装薄膜选自泡罩包装膜、拉伸卷缠膜和贴体包装膜。

88. 权利要求83的方法,所述方法还包括提供一定量的其他二醇组分以使芳族共聚酯的二醇组分基于单一的第一种二醇组分和其他二醇组分之和包含多达5.0%摩尔的其他二醇组分。

89. 权利要求83的方法,所述方法还包括提供一定量的多官能团支化剂以使芳族共聚酯基于总的芳族二羧酸组分、羟基链烷酸组分、磺酸盐组分和多官能团支化剂包含多达5.0%摩尔的多官能团支化剂。

90. 一种制备芳族共聚酯的方法,所述方法包括提供包含以下组分的反应混合物:芳族二羧酸组分、羟基链烷酸组分、单一的第一种二醇组分、聚(亚烷基醚)二醇组分、任选的其他二醇组分、磺酸盐组分、任选的有效量的脱色剂和任选的多官能团支化剂;并让所述二羧酸组分、羟基链烷酸组分、单一的第一种二醇组分、聚(亚烷基醚)二醇组分、任选的其他二醇组分、磺酸盐组分和任选的多官能团支化剂聚合形成包含酸组分和二醇组分的芳族共聚酯,其中所述酸组分基本由以下组分组成:

a. 占100%摩尔总酸组分的98.9-1.0%摩尔的芳族二羧酸组分,和

b. 占100%摩尔总酸组分的1.0-99.0%摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分;

c. 占100%摩尔总酸组分的0.1-10%摩尔的磺酸盐组分,和

d. 占100%摩尔总酸组分的0-5.0%摩尔的多官能团支化剂,其选自含三个或三个以上羧酸官能团、酯官能团、羟基官能团及其混合的物质,

所述芳族二羧酸组分、所述羟基链烷酸组分、所述磺酸盐组分和所述多官能团支化剂的摩尔百分比之和为100%;和

其中所述二醇组分包含:

a. 98.9-1.0%摩尔的选自乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的单一的第一种二醇组分,

b. 0.1-30.0%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分,其分子量为500-4000,且选自聚四氢呋喃、聚(1,5-戊二醇)、聚(1,6-己二醇)、聚(1,7-庚二醇)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物、4,4'-亚异丙基二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1-苯基亚乙基)二苯酚乙氧基化物、

4,4'-亚乙基二苯酚乙氧基化物、二(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物、4,4'-(1,3-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-(1,4-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物、4,4'-磺酰基二苯酚乙氧基化物、4,4'-亚环己基二苯酚乙氧基化物及其混合物,和

c. 占100%摩尔总二醇组分的0-5.0%摩尔的至少一种其他二醇组分,

所述单一的第一种二醇组分、所述聚(亚烷基醚)二醇组分和所述至少一种其他二醇组分的摩尔百分比之和为100%。

包含羟基链烷酸的磺化共聚醚酯组合物及其制备的成型制品

发明领域

[0001] 本发明涉及聚酯,尤其是使用羟基链烷酸制备的包含羟基链烷酸残基的磺化共聚醚酯。本发明还涉及由所述磺化共聚醚酯制备的成型制品。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明克服了现有技术的缺点,提供了包含羟基链烷酸的磺化芳族共聚醚酯,与现有技术的包含羟基链烷酸的磺化芳族共聚醚酯相比,本发明的磺化芳族共聚醚酯的热性质得到了提高,例如晶体熔点、玻璃化转变温度和热挠曲温度。

[0004] 聚(羟基链烷酸酯)与芳族二羧酸的共聚酯是已知的。例如, Gordon 等在 WO 91/02015 中公开了可能包含羟基酸的可水降解的脂族-芳族共聚酯。Imamura 等在 US 5,605,981 和 US 5,616,657 中公开了制备包含 50-98%重量丙交酯的某些乳酸共聚酯的方法。Warzelhan 等在 US 5,817,721、US 5,889,135、US 6,018,004 和 US 6,303,677 中公开了包含羟基酸的脂族-芳族共聚酯。Buchanan 等在 US 6,342,304 中公开了衍生自线形脂族-芳族共聚酯的取向膜,其中所述共聚酯由羟基酸、二羧酸或其衍生物和二醇的成聚酯组合制备。

[0005] 聚(羟基链烷酸酯)与芳族二羧酸和磺酸盐官能团的共聚酯是已知的。例如 Gallagher 等在 US 5,097,004、US 5,171,308 和 US 5,219,646, Tietz 在 US 5,097,005, 以及 Romesser 等在 US 5,295,985 中公开了某些包含 2-40%重量的羟基酸组分的磺化芳族共聚酯。Warzelhan 等在 US 6,018,004 和 US 6,303,677 中公开了包含羟基酸的磺化脂族-芳族共聚酯。

[0006] 聚(羟基链烷酸酯)与具有磺酸盐官能团的芳族二羧酸和聚(亚烷基醚)二醇组分的共聚酯也是已知的。例如 Gallagher 等在 US 5,097,004 和 US 5,219,646 中公开了某些包含 2-40%重量的羟基酸组分和聚(亚烷基醚)二醇组分的磺化芳族共聚酯。

[0007] 如低观测晶体熔化温度和玻璃化转变温度所证实,一些已知的含有羟基链烷酸组分的磺化芳族共聚醚酯的热性质无法满足某些应用。本发明提供了包含羟基链烷酸的磺化芳族共聚醚酯,与包含羟基链烷酸的传统芳族共聚醚酯相比,本发明的磺化芳族共聚醚酯的热性质得到了提高,例如晶体熔点、玻璃化转变温度和热挠曲温度。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明一方面为磺化芳族共聚醚酯及其制备方法,所述共聚醚酯包含约 1.0-约 99.0%摩尔羟基链烷酸组分和约 0.1-约 30.0%摩尔聚(亚烷基醚)二醇组分。所述磺化芳族共聚醚酯实际上包含以下组分:占 100%摩尔总酸组分的约 98.9-约 1.0%摩尔的芳族二羧酸组分;占 100%摩尔总酸组分的约 1.0-约 99.0%摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分;占 100%摩尔总酸组分的约 0.1-约 10.0%摩尔的磺酸盐组分;占 100%摩尔总二醇组分的约 98.9-约 1.0%摩尔的选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的单一的第一种二醇组分;占 100%摩尔总二醇组分的约 0.1-约 30.0%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分;占 100%摩尔总二醇组分的约 0-约 5.0%摩尔的其他二醇组分;占 100%摩

尔总酸组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的选自多官能团酸、二醇及其混合物的多官能团支化剂；以及任选有效量的脱色剂。在某些优选实施方案中，所述磺化芳族共聚酯酯组合物还包含填料。至少一部分依据本发明制备的磺化芳族共聚酯酯可生物降解。

[0010] 本发明另一方面包括由磺化芳族共聚酯酯制备的成型制品及其制备方法，所述共聚酯酯包含约 1.0- 约 99.0% 摩尔羟基链烷酸组分和约 0.1- 约 30.0% 摩尔聚（亚烷基醚）二醇组分。所述磺化芳族共聚酯酯 实际上包含以下组分：占 100% 摩尔总酸组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的芳族二羧酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 1.0- 约 99.0% 摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0.1- 约 10.0% 摩尔的磺酸盐组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的选自乙二醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇的单一的第一种二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0.1- 约 30.0% 摩尔的聚（亚烷基醚）二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的其他二醇组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的选自多官能团酸、二醇及其混合物的多官能团支化剂；以及任选有效量的脱色剂。在某些优选实施方案中，所述磺化芳族共聚酯酯组合物还包含填料。至少一部分用于制备所述成型制品的磺化芳族共聚酯酯可生物降解。

[0011] 本发明另一方面包括包含约 1.0- 约 99.0% 摩尔羟基链烷酸组分和约 0.1- 约 30.0% 摩尔聚（亚烷基醚）二醇组分的磺化芳族共聚酯酯及其制备方法，其中所述磺化芳族共聚酯酯用占最终组合物总重量约 0.01- 约 80% 重量的填料所填充。所述磺化芳族共聚酯酯实际上包含以下组分：占 100% 摩尔总酸组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的芳族二羧酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 1.0- 约 99.0% 摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0.1- 约 10.0% 摩尔的磺酸盐组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的选自乙二醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇的单一的第一种二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0.1- 约 30.0% 摩尔的聚（亚烷基醚）二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的其他二醇组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的选自多官能团酸、二醇及其混合物的多官能团支化剂；以及任选有效量的脱色剂。至少一部分上述填充的磺化芳族共聚酯酯可生物降解。在某些优选实施方案中，成型制品由填充的磺化芳族共聚酯酯制备。

[0012] 在某些优选实施方案中，本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的成型制品包括但不限于薄膜、片材、包装纸、纤维、熔体喷射容器、餐具等模塑件、发泡部件、涂层、基材上的聚合物熔融挤出涂层、基材上的聚合物溶液涂层以及层压材料。

[0013] 本发明另一个优选的方面包括包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜及其制备方法，所述共聚酯酯包含约 1.0- 约 99.0% 摩尔羟基链烷酸组分和约 0.1- 约 30.0% 摩尔聚（亚烷基醚）二醇组分。所述磺化芳族共聚酯酯实际上包含以下组分：占 100% 摩尔总酸组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的芳族二羧酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 1.0- 约 99.0% 摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0.1- 约 10.0% 摩尔的磺酸盐组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 98.9- 约 1.0% 摩尔的选自乙二醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇的单一的第一种二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0.1- 约 30.0% 摩尔的聚（亚烷基醚）二醇组分；占 100% 摩尔总二醇组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的其他二醇组分；占 100% 摩尔总酸组分的约 0- 约 5.0% 摩尔的选自多官能团酸、二醇

及其混合物的多官能团支化剂；以及任选有效量的脱色剂。在某些优选实施方案中，所述磺化芳族共聚酯酯组合物还包含填料。至少一部分依据本发明制备的磺化芳族共聚酯酯可生物降解。

[0014] 在某些实施方案中，本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜单轴取向或双轴取向。

[0015] 在某些优选实施方案中，将本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜层压至基材上，其中所述基材可能包括例如纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫。

[0016] 在其他优选实施方案中，将本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜涂覆至基材上，其中所述基材可能包括例如纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫。

[0017] 与现有技术的包含对比磺化芳族共聚酯酯的薄膜（包括涂覆薄膜和层压薄膜）相比，本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜（包括层压薄膜和涂覆薄膜）具有物理性质的最优平衡，例如韧性、热尺寸稳定性和防潮性。

[0018] 本发明另一个优选的方面包括将本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的薄膜（包括取向薄膜，例如单轴取向薄膜或双轴取向薄膜）用于食品包装材料最终用途，尤其是一次性食品包装材料最终用途，例如食品包装纸（wrap）。与现有技术的包含对比磺化芳族共聚酯酯的食品包装薄膜相比，本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的食品包装薄膜（包括取向薄膜）具有物理性质的最优平衡，例如韧性、热尺寸稳定性、死褶性和防潮性。

[0019] 本发明另一个优选的方面包括将本发明的包含磺化芳族共聚酯酯的层压薄膜或涂覆薄膜用于食品包装材料最终用途，尤其是一次性食品包装材料最终用途，例如食品包装纸。与现有技术的包含对比磺化芳族共聚酯酯的食品包装或食品服务层压薄膜或者食品包装或食品服务涂覆薄膜相比，本发明的食品包装或食品服务层压薄膜和本发明的食品包装或食品服务涂覆薄膜具有物理性质的最优平衡，例如韧性、热尺寸稳定性和防潮性。

[0020] 发明详述

[0021] 通过阅读以下具体描述本领域普通技术人员将更容易理解本发明的特征和优点。应理解的是：为清楚之需而在上下文各个实施方案的内容中描述的本发明某些特征也可结合形成一个单独的实施方案。相反地，为简明之需而在单个实施方案的内容中描述的本发明多个特征可结合以形成其子组合。

[0022] 另外，除非特别说明否则本发明单数形式的指代也可包括复数形式（例如，“一”可指一个，或者一个或多个）。另外，除非特别说明否则本发明使用的任何形式多样的数值范围的最小值和最大值仅为近似值，这点可通过其前的“约”理解到，因此所述数值范围向上和向下的微小变动均可用于达到与所述范围数值基本相同的结果。而且，形式多样的数值范围内的各个数值应是连续的，因此也就包括各个数值范围所述最小值和最大值间的每个数值。

[0023] 本发明涉及包含磺化芳族共聚酯酯的组合物、由其制备的成型制品（例如薄膜、涂层和层压层）及其制备方法，其中所述共聚酯酯包含羟基链烷酸组分。本发明还涉及基材（例如纸、纸板、无机泡沫、有机泡沫和无机-有机泡沫）和食品包装材料最终用途（尤其是一次性食品包装材料，例如包装纸、杯子、碗和盘子），其中所述基材和食品包装材料用本发明包含共聚酯酯组合物的薄膜所涂覆或层压。

[0024] 所述磺化芳族共聚酯酯基本由以下组分组成：占 100 % 摩尔总酸组分的

98.9-1.0%摩尔的芳族二羧酸组分；占100%摩尔总酸组分的1.0-99.0%摩尔的选自乳酸、乙醇酸及其混合物的羟基链烷酸；占100%摩尔总酸组分的0.1-10.0%摩尔的磺酸盐组分；占100%摩尔总二醇组分的约98.9-约1.0%摩尔的选自乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的单一的第一种二醇组分；占100%摩尔总二醇组分的0.1-30.0%摩尔的聚(亚烷基醚)二醇组分；占100%摩尔总二醇组分的0-约5.0%摩尔的其他二醇组分；占100%摩尔总酸组分的0-约5.0%摩尔的选自多官能团酸、二醇及其混合物的多官能团支化剂；以及任选有效量的脱色剂组分。

[0025] 本发明的“总酸组分”定义为芳族二羧酸组分、羟基链烷酸组分、磺酸盐组分(如果可用)和任选的多官能团支化剂的总和。

[0026] 本发明的“总二醇组分”定义为第一种单一的二醇组分、聚(亚烷基醚)二醇组分和其他二醇组分的总和。

[0027] 必须指出的是所述总二醇组分的%摩尔必须小于100%摩尔,因为羟基酸组分被定义为酸组分而非二醇组分的一部分。即二醇组分量的最大值为99%摩尔,因为存在最小1%摩尔羟基酸组分,而这1%摩尔羟基酸包括在总酸组分的%摩尔中。

[0028] 优选所述芳族二羧酸组分选自未取代和取代的芳族二羧酸、具有8-20个碳原子的芳族二羧酸的低级烷基酯以及芳族二羧酸的双羟烷酯(bisglycolate ester)。理想的二酸部分的实例包括但不限于那些衍生自对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘二甲酸酯和联苯二甲酸酯的化合物。芳族二羧酸组分的实例包括但不限于: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'-二苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯硫醚二甲酸、3,4'-二苯硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯硫醚二甲酸、4,4'-二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'-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'-亚甲基双(苯甲酸)、4,4'-亚甲基二(苯甲酸)二甲酯、对苯二甲酸二(2-羟乙酯)、间苯二甲酸二(2-羟乙酯)、对苯二甲酸二(3-羟丙酯)、对苯二甲酸二(4-羟丁酯)、间苯二甲酸二(4-羟丁酯)、间苯二甲酸二(3-羟丙酯)及其衍生的混合物。优选芳族二羧酸组分衍生自对苯二甲酸、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-萘二甲酸二甲酯及其衍生的混合物。不应当认为这构成了限定。实际上本技术领域已知的任意芳族二羧酸均可用于本发明。优选芳族二羧酸组分选自对苯二甲酸、间苯二甲酸及其低级烷基酯,例如对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯,和羟烷酯(glycolate ester),例如对苯二甲酸二(2-羟乙酯)、间苯二甲酸二(2-羟乙酯)、对苯二甲酸二(3-羟丙酯)、间苯二甲酸二(3-羟丙酯)、对苯二甲酸二(4-羟丁酯)、间苯二甲酸二(4-羟丁酯)及其混合物。

[0029] 优选本发明的磺化芳族共聚酯酯组合物包含约98.9-约30%摩尔芳族二羧酸组分,更优选约98.9-约50%摩尔,甚至更优选约95-约50%摩尔。

[0030] 优选所述羟基链烷酸组分选自乳酸、乙醇酸、具有2-10个碳原子的低级烷基酯、乳酸的羟烷酯(glycolate ester)、乙醇酸的羟烷酯(glycolate ester)、乳酸的环状二聚物、乙醇酸的环状二聚物、乳酸的低聚物和聚合物以及乙醇酸的低聚物和聚合物。羟基链烷

酸组分的实例包括但不限于乳酸、DL-乳酸、L-乳酸、乙醇酸、乳酸甲酯、(R)-(+)-乳酸甲酯、(S)-(-)-乳酸甲酯、乙醇酸甲酯、乳酸乙酯、(R)-(+)-乳酸乙酯、(S)-(-)-乳酸乙酯、乙醇酸乙酯、乳酸 2-羟乙酯、(R)-(+)-乳酸 2-羟乙酯、(S)-(-)-乳酸 2-羟乙酯、乳酸 3-羟丙酯、(R)-(+)-乳酸 3-羟丙酯、(S)-(-)-乳酸 3-羟丙酯、乳酸 4-羟丁酯、乙醇酸 2-羟乙酯、乙醇酸 3-羟丙酯、乙醇酸 4-羟丁酯、丙交酯、3,6-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、L-丙交酯、(3S-顺)-3,6-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、乙交酯、聚丙交酯、聚(DL-丙交酯)、聚(乙交酯)及其衍生的混合物。不应当认为这构成了限定。实际上已知的任意乳酸和乙醇酸的衍生物可用于本发明。优选所述羟基链烷酸组分是生物衍生的。

[0031] 优选本发明的磺化芳族共聚酯酯组合物包含约 1- 约 70% 摩尔羟基链烷酸组分，更优选约 1- 约 50% 摩尔，甚至更优选约 5- 约 50% 摩尔。

[0032] 所述磺酸盐组分可通过脂族单体、芳族单体或作为端基引入。脂族磺酸盐组分的实例包括但不限于磺酸基丁二酸的金属盐。可用作端基的芳族磺酸盐组分的具体实例包括但不限于 3-磺酸基苯甲酸、4-磺酸基苯甲酸和 5-磺酸基水杨酸的金属盐。优选磺酸盐基团与芳族二羧酸相连的磺酸盐组分。芳族核可为例如苯、萘、联苯、二苯醚、二苯砜或亚甲基二苯。

[0033] 优选所述磺酸盐单体为磺酸根取代的邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸的残基。更优选磺酸盐组分为 5-磺酸基间苯二甲酸的金属盐或 5-磺酸基间苯二甲酸的低级烷基酯。所述金属盐可为一价或多价碱金属离子、碱土金属离子或其他金属离子。优选碱金属离子为例如钠、钾或锂。然而，也可使用碱土金属例如镁。其他有用的金属离子包括过渡金属离子，例如锌、钴和铁。当要求本发明的磺化芳族共聚酯的熔体粘度增加时，可使用多价金属离子。熔体粘度增加可能是有益的，例如在熔融挤出涂层、熔体喷射容器或薄膜以及泡沫中。少至 0.1% 摩尔的磺酸盐组分明显有益于所得薄膜或涂层的性能。优选本发明的磺化共聚酯酯组合物包含约 0.1- 约 4.0% 摩尔的磺酸盐组分。

[0034] 优选单一的第一种二醇组分选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。优选本发明的磺化共聚酯酯组合物包含约 98.9- 约 1.0% 摩尔的单一的第一种二醇组分。

[0035] 聚(亚烷基醚)二醇组分的分子量为约 500- 约 4000。本发明有用的聚(亚烷基醚)二醇的实例包括但不限于聚乙二醇、聚(1,3-丙二醇)、聚(1,4-丁二醇)、聚四氢呋喃、聚(1,5-戊二醇)、聚(1,6-己二醇)、聚(1,7-庚二醇)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物、4,4'-亚异丙基二苯酚乙氧基化物(双酚 A 乙氧基化物)、4,4'-(1-苯基亚乙基)二苯酚乙氧基化物(双酚 AP 乙氧基化物)、4,4'-亚乙基二苯酚乙氧基化物(双酚 E 乙氧基化物)、二(4-羟基苯基)甲烷乙氧基化物(双酚 F 乙氧基化物)、4,4'-(1,3-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物(双酚 M 乙氧基化物)、4,4'-(1,4-亚苯基二亚异丙基)二苯酚乙氧基化物(双酚 P 乙氧基化物)、4,4'-磺酰基二苯酚乙氧基化物(双酚 S 乙氧基化物)、4,4'-亚环己基二苯酚乙氧基化物(双酚 Z 乙氧基化物)及其混合物。不应当认为这构成了限定。实际上任何已知的聚(亚烷基醚)二醇均可用于本发明的方法中。

[0036] 优选本发明的磺化芳族共聚酯酯组合物包含约 0.1- 约 20% 摩尔聚(亚烷基醚)二醇组分，更优选约 0.1- 约 15% 摩尔。

[0037] 任选的其他二醇组分包括但不限于具有 2-36 个碳原子的未取代的、取代的、直链、支链、环脂族、脂族-芳族或芳族二醇。其他二醇组分的实例包括但不限于乙二醇、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- 二(羟甲基)- 三环 [5.2.1.0/2.6] 癸烷、1,4- 环己烷二甲醇、异山梨醇、二甘醇、三甘醇及其衍生的混合物。不应当将这看作限定。实际上任何已知的其他二醇均可用于本发明。

[0038] 任选的多官能团支化剂选自多官能团酸、二醇及其混合物。实际上可使用任何包含三个或三个以上羧酸官能团、酯官能团、羟基官能团及其混合的物质。多官能团支化剂的实例包括但不限于 1,2,4- 苯三甲酸(偏苯三酸)、1,2,4- 苯三甲酸三甲酯、1,2,4- 苯三甲酸三(2- 羟乙酯)、1,2,4- 苯三甲酸三(3- 羟丙酯)、1,2,4- 苯三甲酸三(4- 羟丁酯)、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- 二(羟甲基)丙酸及其混合物。不应当认为这构成了限定。实际上可使用任何包含三个或三个以上羧酸或羟基官能团的多官能团物质。

[0039] 当需要更高的树脂熔体粘度时,可包含任选的多官能团支化剂。更高的树脂熔体粘度有助于形成例如熔融挤出涂层、熔体喷射容器或薄膜以及泡沫。更高树脂熔体粘度有益的其他情形为本领域普通技术人员所熟悉。优选本发明包含羟基链烷酸残基的磺化芳族共聚醚酯组合物包含约 0-1.0% 摩尔多官能团支化剂。

[0040] 任选的脱色剂包括能有效使所形成聚合物的颜色变浅的任何物质。该类物质为本领域普通技术人员所熟悉。

[0041] 一般类型脱色剂的实例包括但不限于含磷物质、受阻酚类物质(例如抗氧化剂)、含氮物质(尤其是仲胺和叔胺)、受阻胺光稳定剂(HALS)及其混合物。因为任何能够使本发明磺化芳族共聚醚酯的颜色变浅的物质均可用作脱色剂,因此不应当认为这构成了限定。

[0042] 含磷物质的实例包括但不限于磷酸、亚磷酸、次磷酸、次磷酸钠、三聚磷酸钾、多磷酸、6H- 二苯并 [c, e] 氧杂磷杂环己烯-6- 氧化物、苯基次膦酸、苯基次膦酸,水合钠盐、磷酸二苯酯、焦磷酸钾、十水合焦磷酸钠、磷酸三乙酯、2,2' - 亚乙基双(4,6- 二叔丁基苯基)氟亚磷酸酯、3,9- 二(2,4- 二枯基苯氧基)-2,4,8,10- 四氧杂-3,9- 二磷杂螺 [5.5] 十一烷、3,9- 二(十八烷氧基)-2,4,8,10- 四氧杂-3,9- 二磷杂螺 [5.5] 十一烷、磷酸二异癸基苯基酯、4,4' - 亚异丙基双(亚磷酸二异癸基苯基酯)、四(2,4- 二叔丁基苯基)-4,4' - 联苯二亚膦酸酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸三(2,4- 二叔丁基苯基酯)、亚磷酸三(壬基苯基酯)、亚磷酸三(十三烷酯)、二[单乙基(3,5- 二叔丁基-4- 羟基苄基)膦酸]钙、2,2',2'' - 次氨基三乙基-三[3,3',5',5' - 四叔丁基-1,1' - 联苯-2,2' - 二基]亚磷酸酯、亚磷酸二[2,4- 二(1,1- 二甲基乙基)-6- 甲基苯基]乙酯、二亚磷酸季戊四醇二(2,4- 二叔丁基苯基)及其混合物。

[0043] 受阻酚类物质的实例包括但不限于 1,3,5- 三甲基-2,4,6- 三(3,5- 二叔丁基-4- 羟基苄基)苯、2-(2H- 苯并三唑-2- 基)-4-(1,1,3,3- 四甲基丁基)苯酚、3- 叔丁基-4- 羟基-5- 甲基苯硫醚、5- 叔丁基-4- 羟基-2- 甲基苯硫醚、2,4- 二叔丁基-6-(5- 氯-2H- 苯并三唑-2- 基)苯酚、2,2' - 亚乙基双(4,6- 二叔丁基苯基)、4,4' - 亚异丙基双(2,6- 二甲基苯基)、2,2' - 亚甲基双[6-(2H- 苯并三唑-2- 基)-4-(1,1,3,3- 四甲基丁基)苯基]、2-(2H- 苯并三唑-2- 基)-4,6- 双(1- 甲基-1- 苯基乙基)苯

酚、2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基)苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、季戊四醇四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、维生素E、2,5,7,8-四甲基-2-(4',8',12'-三甲基十三烷基)-6-色原烷醇、 α -生育酚、亚乙基双(氧亚乙基)双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酸酯)、六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、4-[[4,6-二(辛硫基)-s-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚、N,N'-1,3-丙烷二基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、硫二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、2-甲基-4,6-二[(辛硫基)甲基]苯酚、3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸的1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮三酯、1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼、单-甲基对苯二酚、单-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚及其混合物。

[0044] 含氮物质的实例包括但不限于三辛胺、三(十二烷基)胺、三异癸基胺、三异辛基胺、三辛胺、二(氢化牛油烷基)胺、氧化的二(氢化牛油烷基)胺、4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-十二烷基丁二酰亚胺、双[2-[2-(1-甲基乙基)-3-噁唑烷基]乙基]1,6-己烷二基双氨基甲酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、4-(二甲基氨基)-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-二甲基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-十二烷基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁二酰亚胺、2-十二烷基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁二酰亚胺、六氢-2,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-六氮杂环戊[def]芴-4,8-二酮、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶甲酸、吩噻嗪、[N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,6-己二胺]-[2,4-二氯-6-吗啉代-1,3,5-三嗪]共聚物、聚(1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉)、7,7,9,9-四甲基-1,4-二氧杂-8-氮杂螺[4.5]癸烷-2-甲醇、2,2,6,6-四甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇、聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-s-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]、N-苯基苯胺与2,4,4-三甲基戊烯的反应产物、丁二酸二甲酯聚合物与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的反应产物、2,2'-(2,5-噻吩二基)双[5-叔丁基苯并噁唑]、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、N,N'-[1,2-乙烷二基双[N-[3-[4,6-双[丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]丙基]-[N',N''-二丁基-N',N''-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯及其混合物。

[0045] 本领域普通技术人员容易理解：由于用作任选脱色剂的化学组分的化学结构和分子量具有多样性，因此任选脱色剂的“有效量”会变动。然而，任选脱色剂的“有效量”优选为聚合物重量的约0.001-约5%重量，更优选约0.001-约1%重量，最优选约0.001-约

0.5%重量。

[0046] 可在聚合的任何阶段加入脱色剂。例如脱色剂可与其他单体同时加入、可在酯化或酯交换过程后加入或在最后工序的任意阶段加入。优选在聚合物的特性粘度(IV)达到约0.50dL/g之前加入脱色剂。更优选在聚合物的IV达到约0.25dL/g之前加入脱色剂。如果需要,可在聚合后另行加入脱色剂以降低随后加工过程、制成成型制品或所需最终用途中的颜色生成。

[0047] 尽管脱色剂可在任意聚合温度褪色,它还允许升高聚合温度而不引起由此制备的聚合物褪色的过度增加。如本领域技术人员所理解,聚合速率一般随着聚合温度升高而增加,从而使得聚合方法与现有技术包含羟基链烷酸残基的对比磺化芳族共聚酯酯相比更快更经济。

[0048] 为获得所需物理性质,本发明的磺化芳族共聚酯酯的IV(用来表征分子量)至少等于或大于0.15dL/g。更优选IV至少等于0.35dL/g,在室温以0.5%(重量/体积)的磺化芳族共聚酯酯的溶液测得,其中所述溶液的溶剂体系为50:50(重量)的三氟乙酸:二氯甲烷。这样的IV对某些应用已足够,但需要更高IV的薄膜、瓶子、片材和模塑树脂等其他应用为本领域普通技术人员所熟悉。可通过调节聚合条件获得所需的高达至少约0.5dL/g和甚至高于约0.65dL/g的IV。实际上,进一步加工所述磺化共聚酯酯可得到0.7、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0dL/g和甚至更高的IV。

[0049] 一般不直接测定聚合物的分子量。相反,用聚合物溶液的IV或聚合物的熔体粘度来表征分子量。为比较一类聚合物中的样品,例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)等,可用IV来表征分子量,因此本文用IV表征分子量。

[0050] 本发明的聚酯可通过任意传统缩聚方法制备。基于所使用的制备方法,尤其是存在于聚合物中的二醇和羟基链烷酸组分含量,产物组成可一定程度变化。优选通过熔融聚合法制备本发明的磺化芳族共聚酯酯。在熔融聚合法中,在存在催化剂和足够高的温度下将芳族二羧酸组分(酸、酯、羟基乙酸酯、聚合物或其混合物)、羟基链烷酸组分(酸、酯、羟基乙酸酯、环状二聚体、聚合物或其混合物)、磺酸盐组分、聚(亚烷基醚)二醇组分、单一的第一种二醇组分、其他二醇组分、任选的多官能团支化剂和任选的脱色剂混合,使单体形成酯和二酯,进而形成低聚物,并最后形成聚合物。通过聚合法获得的聚合产物为熔融产物。一般而言,其他二醇组分和单一的第一种二醇组分易挥发,随着聚合的进行从反应器中蒸馏出来。当使用聚合物组分时,可将其加热至足够高的温度以熔融所述聚合物组分。可使用另外的催化剂,或者可利用掺入聚合物组分中的催化剂残基进行聚合。当使用的所有组分均为聚合物时,该聚合方法一般称为酯交换。该方法在本技术领域一般是已知的。

[0051] 本发明熔融法的条件,尤其是所使用的单体的量,取决于所需的聚合物组成。然而,本领域普通技术人员能轻易地确定工艺条件,包括获得所需聚合物所必需的单体的准确量。适当选定单一的第一种二醇组分、其他二醇组分、芳族二羧酸组分、羟基链烷酸组分、磺酸盐组分、聚(亚烷基醚)二醇组分和支化剂的量以使最终的聚合产物包含所需量的各种单体单元,理想的是分别衍生自二醇和二酸组分的单体单元为等摩尔量。由于某些单体的挥发性,尤其是某些羟基链烷酸组分、其他二醇组分和单一的第一种二醇组分的挥发性,同时还取决于反应器是否密封(即反应器受压)、聚合温度斜率和聚合物合成中使用的蒸馏塔的效率等变量,在聚合反应开始时可能需要加入过量的某些单体,并随后在反应进行

时通过蒸馏去除。对于羟基链烷酸组分、其他二醇组分和单一的第一种二醇组分尤其如此。

[0052] 例如,通常向反应器加入过量的二羧酸组分、羟基链烷酸组分、磺酸盐组分、单一的第一种二醇组分和其他二醇组分,然后如上所述,在聚合反应进行的同时通过蒸馏或其他蒸发方法去除。向反应器加入乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇单一的第一种二醇组分,优选该加料量比要求结合至最终聚合物中的组分的量多约10-约100%,更优选加料量比所需的结合量多约20-约70%。依据其他二醇组分的准确挥发性,理想的是按以下加料量加入其他二醇组分:比要求结合至最终聚合物中的组分的量多约0-约100%。

[0053] 由于聚合过程中单体的损失量变动较大,因此单体的数值范围也变动较大,其中所述单体的损失量又进一步取决于蒸馏塔和其他种类回收和循环体系的效率,因此该量仅为近似值。本领域普通技术人员能轻易地确定向特定反应器加入的单体的准确量以获得所需聚合物组成。

[0054] 在聚合过程中,将单体混合,并与催化剂或催化剂混合物混合后逐渐升温至约150℃-约300℃温度,优选180℃-275℃。确切的反应条件和所用的催化剂取决于所述酸是以真正的酸,还是以酯或以聚合物聚合。催化剂可在最初就与反应物混合,和/或可在加热时分一次或多次加入到混合物中。可随着反应的进行改变所使用的催化剂。继续加热至足够高的温度,同时继续搅拌足够长的时间,一般随着过量反应物的蒸馏去除得到分子量足够高的熔融聚合物,从而使得可由此制备合适的产品。

[0055] 可使用的催化剂包括但不限于Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge和Ti的盐(例如乙酸盐)及氧化物,包括二醇加合物和烷氧基钛。可接受的催化剂为本领域普通技术人员所熟悉,因此其能轻易地选择特定催化剂或可使用的催化剂的组合或顺序。优选的催化剂和条件依据以下不同情况而有所差别:例如二酸单体是以游离二酸,还是以二甲基酯或聚合物形式聚合;羟基链烷酸单体是以游离酸,还是以酯、环状二聚体或以聚合物形式聚合;以及磺酸盐和二醇组分的准确化学特性。不应当认为这构成了限定。实际上任何已知的催化剂体系均可用于本发明。

[0056] 或者,可以衍生自芳族二羧酸组分、磺酸盐组分和羟基链烷酸组分的低聚物或聚合物取代芳族二羧酸组分、磺酸盐组分和羟基链烷酸组分。例如,可用聚丙交酯方便地取代乳酸。

[0057] 作为另一种选择,可结合包含合适残基的聚合物以制得本发明的磺化芳族共聚醚酯。尽管不局限于特定机理,但通常当两种聚合物熔融混合在一起时,所述两种聚合物酯交换形成具有加入的各种最初聚合物的长嵌段的最初的共聚物。然后十分不均匀共聚物进一步酯交换形成具有所述构成聚合物短嵌段的嵌段共聚物。一段时间后,这些嵌段共聚物进一步酯交换形成无规共聚物。可在任意时刻停止熔融混合以形成本发明具有用作原料的构成聚合物的长嵌段的嵌段磺化芳族共聚醚酯、本发明具有用作原料的构成聚合物的短嵌段的嵌段磺化芳族共聚醚酯、本发明没有用作原料的构成聚合物的嵌段的无规磺化芳族共聚醚酯或者本发明所需的任意磺化芳族共聚醚酯。当使用聚合物制备本发明的磺化芳族共聚醚酯时,如果需要可任选加入催化剂。

[0058] 对聚合物的单体组成进行选择以满足特定用途和具有特定性质。本领域技术人员应当理解,本发明磺化共聚醚酯的确切热性质与在该共聚醚酯中使用的各个组分的确切化学特性和含量有复杂的关系。

[0059] 具有适用于许多不同应用的 IV 的聚合物可通过前述熔融缩合法制备。然而,可使用固态聚合以达到更高的 IV(分子量)。

[0060] 通过熔融聚合制备的产物在挤出、冷却和造粒后可能基本上为非晶体。可通过如下方法将非晶体材料制成半晶体:将其在高于玻璃化转变温度(T_g)的温度加热较长时间。这会诱导结晶,使得可进一步加热所述产物至更高的温度以提高分子量。

[0061] 在固态聚合前,也可通过用对聚酯溶解性相对较差的溶剂(能诱导结晶)处理而使所述聚合物结晶。该溶剂降低了 T_g 从而使得发生结晶。溶剂诱导的聚酯结晶是已知的,并为 US 5,164,478 和 3,684,766 所公开。

[0062] 可通过以下方法进行半晶体聚合物的固态聚合:将粒状或粉状的聚合物在惰性气流(通常为氮气)或 1 托的真空和升高温度(低于聚合物的熔融温度)放置一段较长的时间。

[0063] 本发明的磺化芳族共聚醚酯还可进一步包含已知的添加剂。优选所述添加剂无毒、可生物降解和生物有益的。该类添加剂可包括但不限于热稳定剂,例如酚类抗氧化剂;辅助热稳定剂,例如硫醚和亚磷酸酯;UV 吸收剂,例如二苯甲酮衍生物和苯并三唑衍生物;UV 稳定剂,例如受阻胺光稳定剂(HALS);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;提高结晶度的成核剂;防粘连剂,例如二氧化硅;碱缓冲液,例如醋酸钠;醋酸钾和氢氧化四甲基铵(例如美国专利 3,779,993、4,340,519、5,171,308、5,171,309、5,219,646 和其中引用的文献所公开)。其他有用的添加剂为本领域普通技术人员所熟悉。

[0064] 可加入增塑剂以改善加工和最终机械性能,或降低本发明薄膜、涂层和层压材料的嘎嘎声或沙沙声。增塑剂的实例包括但不限于豆油;环氧化的豆油;玉米油;蓖麻油;亚麻子油;环氧化的亚麻子油;矿物油;磷酸烷基酯; Tween® 20; Tween® 40; Tween® 60; Tween® 80; Tween® 85;失水山梨糖醇单月桂酸酯;失水山梨糖醇单油酸酯;失水山梨糖醇单棕榈酸酯;失水山梨糖醇三油酸酯;失水山梨糖醇单硬脂酸酯;柠檬酸酯,例如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三乙酯(Citroflex® 2,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 制造)、柠檬酸三丁酯(Citroflex® 4,由 Morflex, Inc., Greensboro, NC 制造)、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三正丁酯(Citroflex® A-4,由 Morflex, Inc., Greensboro, NC 制造)、乙酰柠檬酸三乙酯(Citroflex® A-2,由 Morflex, Inc., Greensboro, NC 制造)、乙酰柠檬酸三正己酯(Citroflex® A-6,由 Morflex, Inc., Greensboro, NC 制造)和丁酰柠檬酸三正己酯(Citroflex® B-6,由 Morflex, Inc., Greensboro, NC 制造);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;聚乙二醇的衍生物;石蜡;单酰基碳水化合物,例如 6-O-硬脂酰葡萄糖吡喃糖苷(sterylglucopyranoside);甘油单硬脂酸酯; Myvaplex® 600(浓丙三醇单硬脂酸酯); Nyvaplex®(浓丙三醇单硬脂酸酯,其为由氢化豆油制备的 90%最小蒸馏单酸甘油酯,主要由硬脂酸酯组成); Myvacet®(蒸馏的乙酰化的改性脂肪单酸甘油酯); 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®(浓甘油单硬脂酸酯); Acrawax®(N,N-亚乙基双硬脂酰胺);N,N-亚乙基双油酰胺;己二酸二辛酯;己二酸二异丁酯;二乙二醇二苯甲酸酯;二丙二醇二苯甲酸酯;聚合物增塑剂,例如聚(己二酸 1,6-己二醇酯)、

聚(己二酸乙二醇酯)、**Rucoflex®**交其他相容的低分子量聚合物;及其混合物。优选所述增塑剂无毒、可生物降解和/或生物衍生。不应当认为这构成了限定。实际上任何已知的添加剂均可用于本发明。

[0065] 另外,本发明的组合物可用无机、有机和/或粘土填料填充。这类填料包括但不限于例如木屑、石膏、滑石、云母、炭黑、硅灰石、蒙脱石矿物、白垩、硅藻土、沙、砂砾、碎石、矾土、石灰石、砂岩、气凝胶、干凝胶、微球、多孔陶瓷球、二水合石膏、铝酸钙、碳酸镁、陶瓷材料、火山灰材料、锆化合物、硬硅钙石(晶体硅酸钙凝胶)、珍珠岩、蛭石、水合或无水水硬水泥颗粒、浮石、珍珠岩、沸石、高岭土、粘土填料(包括天然和合成粘土以及处理的和未处理的粘土,例如有机粘土和用硅烷或硬脂酸进行表面处理以增强与共聚酯基质粘合的粘土)、绿土粘土、蒙脱石粘土、硅酸镁铝、膨润土粘土、锂蒙脱石粘土、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、纸浆粉、纤维素、淀粉、化学改性淀粉、热塑性淀粉、木素粉末、小麦、甲壳质、壳聚糖、角蛋白、谷朊、坚果壳粉、木屑、玉米芯粉、碳酸钙、氢氧化钙、玻璃珠、中空的玻璃珠、海凝胶、软木、种子、明胶、木屑、锯末、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、苧麻、甘蔗渣)、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、不锈钢纤维和再生纸纤维(例如来自再制浆操作))。其他可接受的填料为本领域普通技术人员所熟悉。填料可提高薄膜、涂层或层压材料的 Young's 模量、改善死褶性和刚性,降低成本,还可降低薄膜、涂层或层压材料在加工或使用过程中的粘连或自粘趋势。例如 Miyazaki 等在美国专利 4,578,296 所公开,还发现填料用于制备具有许多纸的性质(例如纹理和手感)的塑料制品。不应当认为这构成了限定,实际上可使用任何已知的填料材料。

[0066] 粘土填料可进一步用有机物质(例如表面活性剂)处理以使其亲有机物质。可用的粘土填料的市售实例包括 **Gelwhite® MAS 100**,白绿土粘土(硅酸镁铝),Southern Clay Company 制造;**Claytone® 2000**,亲有机物质的绿土粘土,Southern Clay Company 制造;**Gelwhite® L**,来自白膨润土粘土的蒙脱石粘土,Southern Clay Company 制造;**Cloisite® 30B**,亲有机物质的含有二(2-羟乙基)甲基牛油氯化季铵盐的天然蒙脱石粘土,Southern Clay Company 制造;**Cloisite® Na**,天然蒙脱石粘土,Southern Clay Company 制造;**Garamite® 1958**,Southern Clay Company 制造的矿物混合物;**Laponite® RDS**,含无机多磷酸酯塑解剂的合成的层状硅酸盐,Southern Clay Company 制造;**Laponite® RD**,合成的胶质粘土,Southern Clay Company 制造;**Nanomer®**,表面改性的蒙脱石矿物,Nanocor Company 制造;**Nanomer® 1.24TL**,表面改性的蒙脱石矿物,其中所述表面用氨基酸处理,Nanocor Company 制造;"P 系列"**Nanomer®**,表面改性的蒙脱石矿物,Nanocor Company 制造;聚合物级(PG)蒙脱石 PGW,高纯铝硅酸盐矿物,有时称为页硅酸盐,Nanocor Company 制造;聚合物级(PG)蒙脱石 PGA,高纯铝硅酸盐矿物,有时称为页硅酸盐,Nanocor Company 制造;聚合物级(PG)蒙脱石 PGV,高纯铝硅酸盐矿物,有时称为页硅酸盐,Nanocor Company 制造;聚合物级(PG)蒙脱石 PGN,高纯铝硅酸盐矿物,有时称为页硅酸盐,Nanocor Company 制造;及其混合物。不应当认为这构成了限定,实际上可使用任何已知的粘土填料。

[0067] 本发明某些理想的粘土填料可通过一定方法剥落得到纳米复合材料。对于层状硅酸盐粘土尤其如此,例如绿土粘土、硅酸镁铝、膨润土粘土、蒙脱石粘土和锂蒙脱石粘土。如上所述,这类粘土可以是天然或合成的,处理过的或未处理的。不应当认为这构成了限定。包含在最终填充共聚酯中的粘土填料的粒径可具有较宽的范围。

[0068] 用于本发明的填料的粒径可具有较宽的范围。如本领域技术人员所理解,可对填料颗粒的大小进行调整以适应填充共聚酯酯组合物将来的使用方式。一般优选填料的平均直径小于约 40 微米,更优选小于约 20 微米。然而,不应当认为这构成了限定。填料的粒径可高达 40 目(美国标准)或者更大。也可优先使用包含不同粒径的填料。例如,具有约 5 微米和约 0.7 微米平均粒径的碳酸钙填料可使填料在共聚酯基质中的空间填充更好。使用两种或两种以上填料粒径使颗粒压实得到提高。颗粒压实是选择两种或两种以上填料粒径的方法,其目的在于使大颗粒间的空间基本上为选定的小颗粒填料所占据。一般而言,在任何时候只要将任何给定的一组颗粒与粒径比第一组颗粒大至少约两倍或小至少约两倍的另一组颗粒混合,颗粒压实都会增加。只要给定一组颗粒的粒径是另一组颗粒的约 3-10 倍,双颗粒体系的颗粒压实密度就会最大化。类似地三种或三种以上不同种类的颗粒可用于进一步提高颗粒压实密度。最优的压实密度取决于许多因素,例如热塑性相和固体填料相中各种组分的类型和浓度、所使用的成膜、涂覆或层压方法以及制备的最终产品所需的机械性能、热性能和其他性能。Andersen 等在 US 5,527,387 中进一步公开了颗粒压实方法。基于上述颗粒压实方法的包含不同填料粒径的填料浓缩物可从 Shulman Company 购得,其商品名为 **Papermatch®**。

[0069] 本发明的磺化芳族共聚酯酯也可与其他聚合物材料共混。这些材料可以是可生物降解的或不可生物降解的,也可以是天然衍生的、改性天然衍生的或合成的。

[0070] 可生物降解的聚合物材料的实例包括但不限于聚(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-芳族共聚酯酯、脂族-芳族共聚酰胺酯、磺化脂族-芳族共聚酯、磺化脂族-芳族共聚酯酯、磺化脂族-芳族共聚酰胺酯、其共聚物及其混合物。

[0071] 可接受的可生物降解聚合物材料的具体实例包括但不限于 DuPont Company 的 **Biomax®**磺化脂族-芳族共聚酯、Eastman Chemical Company 的 **Eastar Bio®**脂族-芳族共聚酯、BASF Corporation 的 **Ecoflex®**脂族-芳族共聚酯、(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)-(己二酸 1,4-丁二醇酯)共聚物(50 : 50 摩尔)、Ire Chemical Company 的 **EnPol®**聚酯、聚(丁二酸 1,4-丁二醇酯)、Showa High Polymer Company 的 **Bionolle®**聚酯、聚(丁二酸乙二醇酯)、(己二酸 1,4-丁二醇酯)-(丁二酸 1,4-丁二醇酯)共聚物、聚(己二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(酰胺酯)、Bayer Company 的 **Bak®**聚(酰胺酯)、聚(碳酸乙二醇酯)、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 Company 的 **Biopol®**聚(羟基链烷酸酯)、丙交酯-乙交酯-己内酯共聚物、Union Carbide Company 的 **Tone®**聚(己内酯)、Cargill Dow Company 的 **EcoPLA®**聚丙交酯、其共聚物及其混合物。不应当将这看作限定。实际上,任何可生物降解材料均可与本发明的磺化芳族共聚酯酯共混。

[0072] 不可生物降解的聚合物材料的实例包括但不限于聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯聚烯烃、乙烯-缩水甘油甲基丙烯酸酯共聚

物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯-缩水甘油丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯-缩水甘油丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的金属盐、聚((甲基)丙烯酸酯)(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸乙酯))、乙烯-一氧化碳共聚物、聚(醋酸乙烯酯)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚(乙烯醇)、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯、聚丁烯、聚(环烯烃)、聚酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)、PETG、乙烯-(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯)共聚物、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)(PVDC)、聚苯乙烯、间同立构的聚苯乙烯、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、其共聚物及其混合物。

[0073] 天然聚合物材料的实例包括但不限于淀粉、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、磷酸酯淀粉、二醛基淀粉、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、纤维素二乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素戊酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素三丙酸酯、纤维素三丁酸酯)、纤维素混合酯(例如纤维素乙酸酯丙酸酯和纤维素乙酸酯丁酸酯)、纤维素醚(例如甲基羟乙基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和羟乙基丙基纤维素)、多糖、海藻酸、海藻酸酯、藻胶、琼脂、阿拉伯胶、瓜耳豆胶、金合欢胶、角叉菜胶、红藻胶、达瓦树胶、蚤草胶(PSYLLIUM GUM)、温柏胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、黄蓍胶、蛋白质、**Zein®**(衍生自玉米的谷醇溶蛋白)、骨胶原(提取自动物结缔组织和骨骼)及其衍生物(例如明胶和胶)、酪蛋白(牛奶的基本蛋白)、向日葵蛋白、蛋蛋白、大豆蛋白、植物明胶、谷朊及其混合物。可如例如 US

[0074] 5,362,777 所公开制备热塑性淀粉,其中将天然或改性淀粉与甘油或山梨醇等高沸点增塑剂混合并加热,从而使得所述淀粉具有很小的结晶度或不结晶,低玻璃化转变温度和低含水量。不应当将这看作限定,实际上,任何已知的聚合物材料均可与本发明的碘化芳族共聚醚酯共混。

[0075] 可在聚合过程开始前、聚合过程的任意阶段、聚合过程完成后或后聚合过程将所述填料和/或聚合物材料加入本发明聚合物中。例如,可在聚合过程开始时将填料和/或聚合物材料与共聚酯单体一起加入。例如,优选将二氧化硅和二氧化钛填料与共聚酯单体一起加入,从而使得所述填料充分分散于聚酯基质中。或者,可在聚合的中间阶段加入填料和/或聚合物材料,例如预缩合物流入聚合容器时。作为另一种选择,可在共聚酯离开聚合器后加入填料和/或聚合物材料。例如,可将本发明的芳族共聚醚酯和聚合物材料(如果加入)熔融加至充分混合设备(例如静态混合器或单螺杆或双螺杆挤出机)并与填料和/或聚合物材料混合。

[0076] 在另一种选择中,本发明的碘化芳族共聚醚酯可在随后的后聚合过程中与填料和/或聚合物材料混合。一般而言,该过程包括熔融共聚酯与填料和/或聚合物材料的充分混合。所述充分混合可通过例如静态混合器、Brabender 混合器、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机获得。在一般过程中,共聚酯是干燥的。然后将干燥的共聚酯与填料和/或聚合物材料

混合。或者,通过不同的进料器一起加入共聚酯与填料和 / 或聚合物材料。在挤出过程中,一般将共聚酯与填料和 / 或聚合物材料加到挤出机的后供料区中。然而,不应当认为这构成了限定。也可优先将共聚酯与填料和 / 或聚合物材料加到挤出机的不同部位。例如,可将共聚酯加到挤出机的后供料区,而将填料和 / 或聚合物材料加到挤出机前部靠近模头板的位置(“侧加料”)。调整挤出机的温度分布以使共聚酯在加工条件下熔融。当螺杆混合熔融芳族共聚酯与填料和 / 或聚合物材料时,螺杆的设计还为树脂提供应力并继而提供热量。例如,Dohrer 等在 US 6,359,050 中进一步公开了熔融混合填料与聚合物的方法。或者如下文进一步所述,可在本发明的薄膜和涂层形成时将填料和 / 或聚合物材料与本发明的磺化芳族共聚酯共混。

[0077] 在本发明的另一方面,本发明的磺化芳族共聚酯可用于制备各种成型制品。与由现有技术的对比磺化共聚酯制备的成型制品相比,由本发明的共聚酯制备的成型制品具有更好的热性质。成型制品包括但不限于薄膜、片材、纤维、熔体喷射容器、餐具等模塑件、发泡部件、涂层、基材上的聚合物熔融挤出涂层、基材上的聚合物溶液涂层以及层压材料。不应当将这看作限定,可由本发明的共聚酯制备的其他成型制品为本领域普通技术人员所熟悉。本发明的共聚酯实际上可用于任何已知的成型制品的形成方法。

[0078] 本发明优选的方面涉及包含本发明的磺化芳族共聚酯的薄膜及其制备方法,以及由其制成的制品。聚合物薄膜具有多种用途,例如在包装中(尤其是食品包装)、粘合剂、胶带、绝缘体、电容、照相显影、x-射线显影和层压材料。对于许多这些用途,薄膜的耐热性是一个重要因素。因此,要求具有更高的熔点、 T_g 和结晶度水平以获得更好的耐热性、更稳定的电学性能和较快的生物降解速率。另外,要求薄膜具有良好的阻隔性能,例如对湿气、氧气和二氧化碳的阻隔,具有良好的耐油脂性、良好的拉伸强度和较高的断裂伸长。

[0079] 本发明的磺化芳族共聚酯可用于制备在任意不同应用中使用的薄膜,例如食品包装、标签、电介质绝缘和防水蒸气层。以下内容不构成限定:在至少一个实施方案,优选对共聚酯聚合物的单体组成进行选择以制得部分结晶聚合物,其中所述结晶给予由此制备的薄膜强度和弹性。刚制备的聚酯在结构上一般为半晶体,如在制备薄膜所发生那样,其中所述结晶度随着再加热和 / 或拉伸聚合物而提高。

[0080] 本发明的磺化芳族共聚酯可用于本技术领域任何已知的薄膜制备方法。例如,可通过 US 4,372,311 公开的浸涂、US 4,427,614 公开的压塑、US 4,880,592 公开的熔融挤出、US 5,525,281 公开的熔融吹塑形成薄膜。薄膜和片材间的差别是厚度,但就什么情况下薄膜变为片材并没有现成工业标准。就本发明目的而言,薄膜的厚度小于或等于 0.25mm(10 密耳),优选约 0.025mm-约 0.15mm(1 密耳-6 密耳)。然而,可形成厚达约 0.50mm(20 密耳)的更厚的薄膜。

[0081] 优选通过溶液流延或挤出形成本发明的薄膜。特别优选挤出用于形成“无端”产品,例如连续长度的薄膜和片材。在挤出中,将聚合物材料(不管是熔融聚合物还是塑料粒料或颗粒)流化和均质化。如上所述,也可将添加剂加入其中。然后迫使该混合物通过适合形状的模头以制备所需横截面形状的薄膜。可通过活塞或柱塞(柱塞挤出),或通过在圆筒内(材料在其中加热和塑化)工作的转动螺杆(螺杆挤塑)施加挤压力。可使用本技术领域已知的单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。使用不同模头以制备不同产品,例如吹塑薄膜(通过吹胀挤出的喷头形成)、片材和带材(缝隙模头)以及中空和实心型材(环状模头)。

由此可制备不同宽度和厚度的薄膜。挤出后,将聚合物薄膜卷绕在辊上,冷却,然后通过能防止薄膜随后变形的合适设备取下。

[0082] 使用本技术领域已知的挤出机,可通过在骤冷辊中挤出聚合物薄层,然后通过张紧辊进一步将其拉伸至所需尺寸来制备薄膜。在挤出流延过程中,将聚合物熔体通过缝隙模头(T形或“衣架”模头)从挤出机传送。模头可宽达 10 英尺,并一般在最后的成型段上有厚壁段以将由内压造成的模唇变形减至最小。模口可在较宽范围变动,但一般为 0.015 英寸-0.030 英寸。刚形成的流延薄膜可被拉伸和明显变薄,取决于卷绕薄膜的辊速。然后通过低于晶体熔点或 T_g 的温度冷却薄膜使其固化。所述冷却可通过将薄膜通过水浴或内置水冷 的两个或两个以上镀铬骤冷辊实现。然后将流延薄膜传送通过夹辊和修整边缘的纵切机,接着将其卷绕起来。可变动铸膜条件以使纵向取向程度相对较高(尤其是在高拉伸条件和卷绕速度下),而横向取向程度很低。或者,可改变条件以使取向最小化,从而得到纵向和横向物理性质实质上相同的薄膜。优选,成品薄膜的厚度小于或等于约 0.25mm。

[0083] 通常较流延薄膜更强、更韧、并且制备更迅速的吹塑薄膜通过挤出管制备。在制备吹塑薄膜的过程中,熔融聚合物的熔体流一般从挤出机向上折转并通过环形模头。在该过程中,熔融聚合物熔体绕芯轴流动并以管形式通过环状开口出来。当所述管离开模头时,通过模头芯轴以空气引入内压,所述内压使管吹胀至模头直径的约 1.5-约 2.5 倍并同时拉伸薄膜,使其厚度变小。包含在膜泡中的空气不能选出,因为膜泡一端为模头密封另一端为夹辊(或夹送辊)密封。理想的是,空气压力保持均一以确保薄膜膜泡厚度的均一。可通过将空气引到薄膜上对所述管状薄膜进行内冷和/或外冷。吹塑薄膜法中的更快的骤冷可通过将膨胀薄膜通过位于膜泡内的冷却芯轴实现。例如,Bunga 等在加拿大专利 893,216 中公开了一种使用冷却芯轴的方法。如果用于制备吹塑薄膜的聚合物为半晶体,当膜泡在低于聚合物软化点的温度冷却时其会变浑浊。拉伸挤出物不是必须的,但优选拉伸比为约 2-约 40。所述拉伸比定义为模头间隙与冷却薄膜厚度和吹胀比的乘积之比。来自夹送辊的张力可引起拉伸。吹胀比为冷却薄膜膜泡直径与环状模头直径的比率。吹胀比可高达 4-5,但更普遍为 2.5。拉伸引起膜内分子纵向取向(即挤出物的流动方向),而吹胀比引起膜内分子横向或环向取向。骤冷后的膜泡通过导向装置向上移动到达将其压平的夹送辊组。然后沿一侧切开所得管套,从而制得比可通过流延薄膜法方便制备的薄膜更宽的薄膜。可进一步对切膜进行在线折边和表面处理。另外,可利用更复杂的方法制备吹塑薄膜,例如双膜泡法、带状膜泡法(tape bubble process)或夹气膜泡法(trapped bubble process)。在双膜泡法中,首先骤冷聚合物管,然后再加热到高于聚酯的 T_g 但低于晶体熔化温度(T_m)(如果聚酯是晶体)的温度下被吹胀而取向。例如 US 3,456,044 公开了关于双膜泡法的详细信息。

[0084] 制备吹塑薄膜所需准确条件的确定涉及许多因素的复杂组合,例如聚合物的确切化学组成、所使用添加剂的量和种类以及聚合物组合物的热性质。然而,使用吹塑薄膜法提供了许多优势,例如通过简单地改变膜泡中空气的体积和螺杆的速度能相对比较容易地改变薄膜的宽度和管径、末端效应的消除以及能使由此制备的薄膜双轴取向。吹塑薄膜操作制备的一般薄膜的厚度可为约 0.004-约 0.008 英寸,并且该切开后的平面薄膜的宽度可达 24 英尺或者更大。

[0085] 可使用片材压延机以制造大量薄膜。将粗制薄膜送至压延机的间隙。压延机为包

含许多可加热的并排圆柱辊的机器,这些辊反方向转动,展开聚合物并将其拉伸至所需厚度。最后辊压平制备的薄膜。如果要求薄膜具有有纹理表面,可在最后辊浮雕合适的图案。或者,可将薄膜再加热,然后通过压花机。压延机之后是一个或多个冷却滚筒。最后将所述成品薄膜卷绕起来。

[0086] 挤出薄膜也可用作其他产品的原料。例如,可将所述薄膜剪切成更小的片段以用作其他加工方法(例如注塑)的进料。作为另一个实例,可如下所述将所述薄膜层压至基材上。如下所述,作为另一个实例,可金属化所述薄膜。由吹塑薄膜操作可用的膜管可通过例如热封法转变成袋。

[0087] 挤出法可与各种后挤出操作结合以扩大通用性。这类后成型操作包括但不限于将圆形变为椭圆形、将薄膜吹胀至不同尺寸、机械加工和冲压以及双轴拉伸。其他后成型操作为本领域普通技术人员所熟悉。

[0088] 也可通过溶液流延制备薄膜,相对于熔融挤出制备的薄膜该方法能稳定地制备更均匀标准的薄膜。溶液流延包括将聚合物颗粒和粉末等与任意所需的配料(formulant)(例如增塑剂或着色剂)溶解在合适的溶剂中。将所得溶液过滤去除污物或大颗粒后,然后从缝隙模头流延至移动的带上(优选由不锈钢制备),干燥并在其上冷却薄膜。挤出物的厚度一般是成品薄膜的5-10倍。然后可按与挤出薄膜类似的方法制成所述薄膜。本领域普通技术人员可基于聚合物组成和用于形成薄膜的方法轻易地选定合适的工艺参数。可对溶液流延薄膜进行与上文就挤出流延薄膜所述相同的后处理。

[0089] 也可制备具有双层、三层和多层结构的多层膜。可方便地改变多层膜的特定性质以满足要求苛刻的用途,同时使得成本更高的组分在其能起到最大作用外层使用。多层膜可通过例如共挤出、吹塑薄膜、浸涂、溶液涂布、刮涂、搅涂、气刀涂覆、印刷、Dahlgren、凹板印刷、粉末涂覆和喷涂形成。多层膜一般通过挤出流延法制备。例如,均匀加热树脂材料。将熔融材料传送至将熔融材料组合的共挤出接头以形成多层共挤出结构。将多层聚合物材料传送通过朝预定间隙开口的挤出模头,所述间隙一般为约0.05英寸(0.13cm)-约0.012英寸(0.03cm)。然后通过一般保持在约15°C-55°C的主骤冷辊或流延辊拉伸所述材料至所需规格的厚度。拉伸比一般为约5:1-约40:1。其他膜层可作为例如隔离层、粘合层和/或防粘连层。另外,例如US 4,842,741和US 6,309,736所公开,可填充内层而可不填充外层。制备方法为人们所熟知,并为例如US 3,748,962、US 4,522,203、US 4,734,324、US 5,261,899和US 6,309,736所公开。例如El-Afandi等在US 5,849,374、US 5,849,401和US 6,312,823中公开了可堆肥的具有核心聚丙交酯层和由例如脂族聚酯组成的粘连降低层内层和外层的多层膜。

[0090] 其他膜层可包含本发明的磺化共聚酯或者可生物降解或不可生物降解的材料,其中至少一部分可接受的可生物降解和不可生物降解材料的实例的非限定性清单已在上文述及。所述材料还可为天然衍生的、改性天然衍生的或合成的,其中至少一部分天然聚合物材料的实例的非限定性清单已在上文述及。

[0091] 不管薄膜如何形成,可在其形成后通过纵向和横向拉伸使其双轴取向。在薄膜的形成过程中,仅通过辊平和卷绕纵向拉伸薄膜。该操作在卷绕方向自然拉伸薄膜,使得部分纤维取向。虽然纵向取向使薄膜在纵向的强度增大,但使薄膜在直角方向容易撕裂,因为所有纤维均在一个方向取向。还可在称为拉伸(tensilizing)的过程中在纵向对双轴取向薄

膜进行再次拉伸。

[0092] 例如与非取向薄膜相比,薄膜的双轴拉伸使其具有优异的拉伸强度、挠性、韧性和可收缩性。理想的是沿两个彼此成直角的轴拉伸薄膜。这会增加拉伸方向的拉伸强度和弹性模量。最理想的是各个方向的拉伸量基本相同,从而使得在任意方向上对所述薄膜进行测试时薄膜的性质或行为相似。然而,某些应用需要薄膜纤维不均匀取向或单轴取向,例如那些需要一定程度收缩或要求一个方向的强度比另一方向大的应用,例如标签、胶带和磁带。

[0093] 可通过本技术领域已知的任意方法获得双轴取向。然而优选拉幅,其中加热所述材料的同时对其进行横向拉伸,同时或随后进行纵向拉伸。可在市售的设备上进行取向。例如,从西德的 Bruckner Maschenenbau 购入合适的设备。一种形式的该类设备以这样的方式进行拉伸操作,通过夹持待拉伸片材的边缘,并在适合的温度将所述片材的边缘以控制速率分开。例如,可将薄膜送入控温箱中,加热至高于其 T_g 的温度,利用拉幅钩夹住任一边,其中所述拉幅钩同时施加拉伸张力(纵向拉伸)和宽展张力(横向拉伸)。一般可使用约 3 : 1-约 4 : 1 的拉伸比。或者,并为商业目的所优选,双轴拉伸过程可以高生产率在多级辊拉伸设备(例如购自 Bruckner 的设备)中连续进行,其中在转速不同并渐增的加热辊之间进行一系列步骤来实现挤出膜坯的拉伸。当使用拉伸温度和拉伸速率的合适组合时,优选单轴拉伸 为约 4-约 20,更优选为约 4-约 10。拉伸比定义为拉伸薄膜与未拉伸薄膜的尺寸比。

[0094] 可如上文就双轴加工所述通过仅在一个方向拉伸所述薄膜获得单轴取向,或者引导所述薄膜通过纵向取向机(“MDO”),例如购自 Marshall and Williams Company of Providence, Rhode Island 等供应商。MDO 设备具有许多拉伸辊,渐次地在薄膜的纵向(薄膜通过所述设备的移动方向)拉伸所述薄膜并使之变薄。

[0095] 优选拉伸过程在比 T_g 高至少 10°C 但低于薄膜材料 Vicat 软化温度的温度进行,特别优选比 Vicat 软化点低至少 10°C ,同时该温度部分取决于拉伸速率。

[0096] 可在吹塑薄膜操作中通过调整吹胀比(BUR)增加取向,所述吹胀比定义为薄膜膜泡直径与模头直径的比值。例如,当制备袋或包装纸时,一般优选 BUR 为约 1-约 5。然而,可基于纵向和横向所需性质的平衡而改变 BUR。对于性质均衡的薄膜,合适的 BUR 一般为约 3 : 1,但如果期望得到“撕裂”薄膜(即可在一个方向易撕裂),一般优选 BUR 为约 1 : 1-约 1.5 : 1。

[0097] 可通过一般称为“热定形”的方法控制收缩率,该方法涉及在骤冷前将薄膜在拉伸位置保持并加热数秒。热使取向薄膜稳定,然后只有在高于热稳定温度的温度才可使其收缩。另外,还可对所述薄膜进行辊压、压延、涂覆、压花、印刷或任意其他的一般为人们所知的完成工序。

[0098] 本领域普通技术人员可轻易确定通过本技术领域已知的任意方法由任意给定的聚合物组合物(包括本发明的磺化共聚酯)制备薄膜所需的工艺条件和参数,以及就任意所需的应用如何选择合适的薄膜类型。

[0099] 薄膜具有的性质取决于上文已述及的多种因素组合,包括但不限于聚合物组成、聚合物的形成方法、薄膜的形成方法以及是否对薄膜进行拉伸处理或双轴取向。这些因素影响薄膜的许多性质,例如收缩率、拉伸强度、断裂伸长、冲击强度、介电强度和介电常数、

拉伸模量、耐化学品性、熔点以及热挠曲温度。

[0100] 可通过向聚合物组合物加入某些添加剂和填料进一步对所述薄膜性质进行调整,其中至少一部分添加剂和填料的实例的非限定性清单已在上文述及。或者,可将本发明的磺化芳族共聚酯与至少一种其他聚合物材料共混以提高某些性能,其中至少一部分聚合物材料的实例的非限定性清单已在上文述及。

[0101] 如 Moss 在 US 4,698,372、Haffner 等在 US 6,045,900 和 McCormack 在 WO 95/16562 所公开,如果需要,薄膜(尤其是填充薄膜)可为微孔状以包含微孔。关于微孔薄膜的其他公开可见 US 4,626,252、US 5,073,316 和 US 6,359,050。已知拉伸填充薄膜可产生阻止液体和颗粒物质通过但允许空气和水蒸气通过的细孔。

[0102] 为了增强本发明薄膜的适印性、表面吸墨性、粘合性或其他所需特性,可利用已知的传统后成型工艺进一步处理所述薄膜,例如电晕放电、化学处理和火焰处理。

[0103] 包含本发明磺化芳族共聚酯的薄膜可用于各种领域。例如,所述薄膜可用作个人卫生用品的组成部分,例如一次性尿布、失禁短裤、女性护垫、卫生巾、棉条、棉条涂药器、呕吐袋、婴儿裤和个人吸收性产品。本发明的薄膜同时具有优异的防水性(以防止渗漏)和韧性(容易与身体相适应并在使用过程中随着身体移动而拉伸)。另外,正确丢弃的脏卫生用品可迅速生物堆肥。

[0104] 作为进一步的实例,本发明的薄膜可用作农用保护膜,例如覆盖薄膜、种子盖膜和包含种子的农用垫(“种子胶带”);垃圾袋;草场垃圾袋;胶粘带基材;袋子;背包封盖;床单;瓶子;纸盒;集尘袋;织物软化片材;装衣服的塑料袋;工业用袋;垃圾箱衬里;堆肥袋;标签;挂签;枕套;床衬套;便盆衬里;绷带;盒子;手帕;拉线袋;抹布;防护服;手术衣;手术台床单;外科海绵布;临时性围墙;临时性挡板和玩具。

[0105] 包含本发明磺化芳族共聚酯的薄膜特别优选的用途包括但不限于食品包装,尤其是快餐包装。食品包装用途的具体实例包括但不限于快餐包装膜、拉伸包装膜、密封条、食品袋、小吃袋、杂货袋、杯子、托盘、纸盒、盒子、瓶子、板条箱、食品包装膜、泡罩包装膜和贴体包装膜。

[0106] 本发明薄膜的另一特别优选用途包括但不限于包装纸。包装纸可用于包装肉类和其他易坏食品以及快餐,例如三明治、汉堡和甜点。当本发明的薄膜用作包装纸时,优选所述薄膜具有物理性质的良好平衡,包括纸样刚性和足够的韧性以防止用于包装时(例如三明治)撕裂;良好的死褶性以使包装膜一旦折叠、绕裹或以其他方式形成所需形状,所述包装膜保持其形状而不会自发伸展或打开;良好的耐油性(如果需要)以及良好的防潮性平衡,其中湿气不会冷凝在例如三明治上。所述包装纸可具有光滑表面或通过例如压花、卷边和/或绗缝形成有纹理表面。所述包装纸可包含填料,例如无机颗粒、有机颗粒(例如淀粉)及其组合。

[0107] 可将本发明薄膜进一步加工制成其他所需制品,例如容器。例如,如例如 US 3,303,628、US 3,674,626 和 US 5,011,735 所公开,所述薄膜可热成型。如例如 US 3,835,618、US 3,950,919、US Re 30,009 和 US 5,011,735 所公开,所述薄膜也可在真空贴体包装膜技术中用于包装食品,例如肉类。如下文进一步所述,所述薄膜也可层压至基材上。

[0108] 本发明另一个优选的方面涉及将包含本发明磺化芳族共聚酯的涂层应用于基

材、该涂层的制备方法以及由其制成的制品。可用例如本发明磺化芳族共聚酯的聚合物溶液、分散体、胶乳和乳液通过例如以下方法涂覆所述基材：辊涂、平铺、喷涂、刷涂或倾涂法，然后干燥；将本发明的共聚酯与其他材料共挤出；粉末涂覆本发明的共聚酯至预制基材或用本发明的共聚酯熔融/挤出涂覆预制基材。可用本发明的聚合物组合物涂覆基材的一面或两面。涂有聚合物的基材具有多种用途，例如包装（尤其是食品包装）和一次性杯子、盘子、碗和餐具。对于许多这些用途，涂层的耐热性是一个重要因素。因此，要求具有更高的熔点、 T_g 和结晶度水平以提供更好的耐热性和较快的生物降解速率。另外，要求这些涂层具有良好的对湿气、油脂、氧气和二氧化碳的阻隔性能，并具有良好的拉伸强度和较高的断裂伸长。

[0109] 可依据本技术领域已知的任意方法制备本发明的共聚酯涂层。例如，薄涂层可通过以下方法形成：如例如 US 4,372,311 和 US4,503,098 所公开的浸涂、如例如 US 5,294,483、US 5,475,080、US5,611,859、US 5,795,320、US 6,183,814 和 US 6,197,380 所公开的挤出至基材、刮涂、搅涂、气刀涂覆、打印、Dahlgren、凹板印刷、粉末涂覆和喷雾。本发明的涂层可具有任意厚度，但优选涂层的厚度小于或等于 0.25mm(10 密耳)，更优选为约 0.025mm-约 0.15mm(1 密耳-6 密耳)。然而，涂层的厚度可达约 0.50mm(20 密耳)或更厚。

[0110] 可用薄膜直接涂覆各种基材。优选本发明的涂层通过溶液、分散体、胶乳和乳液流延；粉末涂覆或挤出涂覆至预制基材上。

[0111] 相对于熔融挤出制备的涂层，溶液流延制备的涂层更均匀一致。溶液流延包括将聚合物颗粒和粉末等与任意所需的配料 (formulant) (例如增塑剂、填料、可共混的聚合物材料或着色剂) 溶解在合适的溶剂中。然后将所得溶液过滤去除污物或大颗粒后，从缝隙模头流延至移动的预制基材上，干燥并在其上冷却涂层。挤出涂层比溶液流延涂层厚 5-10 倍。可按与挤出涂层类似的方法完成对溶液流延涂层的操作。类似地，聚合物分散体和乳液可通过类似方法涂覆至基材上。可利用连续操作的刷涂机将涂层涂覆至例如织物、无纺布、箔、纸、纸板和其他片材上。涂布刀 (例如刮刀) 随辊移动的同时确保了涂层材料 (在水中或有机介质中的溶液、乳液或者分散体形式) 均匀地平铺在载体上。然后干燥涂层。或者，可将所述聚合物溶液、乳液或分散体喷涂、刷涂、辊涂或倾涂至基材上。

[0112] 例如，Potts 在 US 4,372,311 和 US 4,503,098 中公开了可用水不溶材料的溶液涂覆水溶性基材。US 3,378,424 进一步公开了用水性聚合物乳液涂覆纤维基材的方法。

[0113] 本发明的聚合物也可通过粉末涂覆法涂覆至基材上。在粉末涂覆法中，聚合物以细小粒径的粉末形式涂覆至基材上。将待涂覆基材加热至高于聚合物熔化温度的温度，然后将所述加热基材浸入为流经多孔板的空气流化的聚合物粉末床。一般不对流化床进行加热。粘附于热基材表面的聚合物层熔融得到涂层。涂层厚度可为约 0.005 英寸 - 约 0.080 英寸 (0.13-2.00mm)。其他粉末涂覆法包括喷涂 (其中涂覆后才对基材进行加热) 和静电涂覆。例如 US 4,117,971、US4,168,676、US 4,180,844、US 4,211,339 和 US 4,283,189 公开了可用热塑性聚合物粉末静电喷涂纸板容器，其中加热所述容器熔融粉末形成层压涂层。

[0114] 旋转烧结法 (whirl sintering process) 可用于将本发明的聚合物薄膜涂覆至形状复杂的金属制品上。加热所述制品至高于聚合物熔点的温度，然后将其引入聚合物粉末流化床，此时在上升气流的作用下而保持悬浮状态的聚合物颗粒通过烧结以涂层沉积至制

品上。

[0115] 本发明的涂层也可通过喷雾熔融雾化的聚合物组合物涂覆至基材（例如纸板）上。例如 US 5,078,313、US 5,281,446 和 US 5,456,754 就蜡质涂层公开了该方法。

[0116] 由此可制备不同宽度和厚度的薄膜。挤出后，将聚合物薄膜卷绕在辊上，冷却，然后通过能防止薄膜随后变形的合适设备取下。

[0117] 优选通过熔融或挤出涂覆法形成本发明的涂层。特别优选挤出用于形成“无端”产品，例如连续长度的涂层纸和纸板。在挤出中，将聚合物材料（不管是熔融聚合物还是塑料粒料或颗粒）流化和均质化。如上所述，也可加入添加剂。然后迫使该混合物通过适合形状的模头以制备所需横截面形状的薄膜。可通过活塞或柱塞（柱塞挤出），或通过圆筒内（材料在其中加热和塑化）工作的转动螺杆（螺杆挤出）施加挤压力。可使用本技术领域已知的单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。使用不同种类模头以制备不同产品。一般在挤出涂层中使用缝隙模头（例如 T 形或“衣架”模头）。由此可制备不同宽度和厚度的薄膜，并可直接挤出至待涂覆的物体上。例如，刚形成的薄熔融薄膜离开模头，将其向下拉至基材上并进入骤冷辊和压力辊间的位于模头正下方的间隙。所述夹辊一般为一对协同操作的轴向平行辊，一个为具有橡胶表面的压力辊，另一个为骤冷辊。一般而言，基材的未涂覆面与压力辊接触，而基材的聚合物涂覆面与骤冷辊接触。两个辊间的压力迫使薄膜紧贴基材。同时，基材的移动速度比挤出薄膜快，由此可拉伸所述薄膜至所需厚度。在挤出涂覆中，压力辊将挤出聚合物熔体按压至基材上，从而使得聚合物渗入基材并达到最大粘合。然后通过水冷镀铬骤冷辊冷却所述熔体薄膜。可将涂覆基材通过纵切机修整边缘，然后利用能防止所述涂覆基材变形的设备移开。

[0118] 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 公开了将聚酯涂层挤出至纸板上。例如 Kane 在 US 3,924,013 中公开了可由预先层压聚酯的纸板经机械加工制备可烘烤的托盘。例如 Chaffey 等在 US 4,836,400 中公开了由两面涂覆了聚合物的纸料制备杯子。例如 Beavers 等在 US 5,294,483 中公开了可将某些聚酯挤出涂覆至纸基材上。

[0119] 作为挤出涂覆的其他实例，可直接用从斜角机头挤出的聚合物薄膜将电线和电缆包裹起来。

[0120] 压延法也可用于将聚合物层压材料层压至基材。压延机可由两个、三个、四个或五个排列用于蒸气加热或水冷的中空辊组成。待压延的聚合物一般在例如带式共混器中（例如 Banbury 混合器）软化。其他组分（例如增塑剂）也可加入聚合物中。然后将软化的聚合物组合物加入辊装置并将其压成薄膜形式。如果需要，可将聚合物的一个膜层叠加至现有膜层（双叠加）形成厚型材。使基材（例如纺织品、无纺布和纸）通过压延机的最后两个辊，并通过所述辊将树脂薄膜按压至基材上。层压材料的厚度取决于压延机最后两个辊间的间隙。可使所述表面光滑、不光滑或压花。然后冷却所述层压材料并将其卷绕在辊上。

[0121] 制备方法为人们所熟知，例如为 US 3,748,962、US 4,522,203、US 4,734,324、US 5,261,899 和 US 6,309,736 所公开。例如 El-Afandi 等在 US 5,849,374、US 5,849,401 和 US 6,312,823 中公开了可堆肥的具有核心聚丙交酯层和由例如脂族聚酯组成的粘连降低层内层和外层的多层膜。

[0122] 也可制备具有双层、三层和多层结构的多层膜。可方便地改变多层膜的特定性质以满足要求苛刻的用途,同时使得成本更高的组分在其能起到最大作用外层使用。多层膜可通过例如共挤出、浸涂、溶液涂布、刮涂、搅涂、气刀涂覆、印刷、Dahlgren、凹板印刷、粉末涂覆和喷涂形成。多层膜一般通过挤出流延法制备。例如,均匀加热树脂材料。将熔融材料传送至混合熔融材料的共挤出接头以形成多层共挤出结构。将层状聚合物材料转移通过朝预定间隙开口的挤出模头,所述间隙一般为约 0.05 英寸 (0.13cm)–0.012 英寸 (0.03cm)。然后将所述材料向下拉至基材上并进入骤冷辊和压力辊间的位于模头正下方的间隙。基于基材的速度将所述材料拉伸至所需厚度。主骤冷辊或压延辊一般保持在约 15°C–55°C 温度。拉伸比一般为约 5 : 1–约 40 : 1。其他膜层可作为例如隔离层、粘合层和 / 或防粘连层。另外,例如如 US 4,842,741 和 US 6,309,736 所公开,可填充内层而可不填充外层。制备方法为人们所熟知,并为例如 US 3,748,962、US4,522,203、US 4,734,324、US 5,261,899 和 US 6,309,736 所公开。例如 El-Afandi 等在 US 5,849,374、US 5,849,401 和 US 6,312,823 中公开了可堆肥的具有核心聚丙交酯层和由例如脂族聚酯组成的降粘连内层和外层的多层膜。例如 Kuusipalo 等在 WO 00/01530 公开了涂有聚丙交酯和可生物降解粘合层(例如脂族–芳族聚酯)的纸和纸板。

[0123] 其他膜层可包含本发明的磺化芳族共聚醚酯或者可生物降解或不可生物降解的材料,其中至少一部分可接受的可生物降解和不可生物降解材料的实例的非限定性清单已在上文述及。所述材料可为天然衍生的、改性天然衍生的或合成的,其中至少一部分天然聚合物材料的实例的非限定性清单已在上文述及。

[0124] 涂覆在基材上的涂层的厚度一般为约 0.2–约 15 密耳,更优选约 0.5–约 2 密耳。基材的厚度可变动较大,但一般为约 0.5–大于约 24 密耳。

[0125] 适用于本发明的基材包括但不限于由纸组成的制品、纸板、卡纸板、纤维板、纤维素(例如 **Cellophane®**)、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫、玻璃、金属(例如铝或锡罐头)、金属箔片、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。

[0126] 优选使用可生物降解基材(例如纸、纸板、卡纸板、纤维素和淀粉)和生物良性基材(例如无机和无机–有机泡沫)。

[0127] 优选聚合物薄膜包含本发明的磺化芳族共聚醚酯或者可生物降解或不可生物降解材料。所述材料可为天然衍生的、改性天然衍生的或合成的。

[0128] 适于用作基材的可生物降解材料包括但不限于聚(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–芳族共聚酰胺酯及其共聚物和混合物。

[0129] 适于用作基材的可生物降解材料的具体实例包括但不限于 DuPont Company 的 **Biomax®**磺化脂族–芳族共聚酯、Eastman Chemical Company 的 **Eastar Bio®**脂族–芳族共聚酯、BASF Corporation 的 **Ecoflex®**脂族–芳族共聚酯、(对苯二甲酸 1,4–丁二醇酯)–(己二酸 1,4–丁二醇酯)共聚物(50 : 50 摩尔)、Ire Chemical Company 的 **EnPol®**聚酯、聚(丁二酸 1,4–丁二醇酯)、Showa High Polymer Company 的 **Bionolle®**聚酯、聚(丁二酸乙二醇酯)、(己二酸 1,4–丁二醇酯)–(丁二酸 1,4–丁二醇酯)共聚物、聚(己二酸 1,4–丁二醇酯)、聚(酰胺酯)、Bayer Company 的 **Bak®**聚(酰胺酯)、聚(碳

酸乙二醇酯)、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 Company 的 **Biopol®**聚(羟基链烷酸酯)、丙交酯-乙交酯-己内酯共聚物)、Union Carbide Company 的 **Tone®**聚(己内酯)、Cargill Dow Company 的 **EcoPLA®**聚丙交酯、其共聚物及其混合物。不应当将这看作限定。实际上任何可生物降解材料均可用作基材。

[0130] 适于用作基材的不可生物降解聚合物材料包括但不限于聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、乙烯-缩水甘油甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯-缩水甘油丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯-缩水甘油丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的金属盐、聚((甲基)丙烯酸酯)(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸乙酯))、乙烯-一氧化碳共聚物、聚(醋酸乙烯酯)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚(乙烯醇)、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯、聚丁烯、聚(环烯烃)、聚酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)、PETG、乙烯-对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯共聚物、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)(PVDC)、聚苯乙烯、间同立构的聚苯乙烯、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、其共聚物及其混合物。

[0131] 适于用作基材的天然聚合物材料包括但不限于淀粉、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、磷酸酯淀粉、双醛基淀粉、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、纤维素二乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素戊酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素三丙酸酯、纤维素三丁酸酯)、纤维素混合酯(例如纤维素乙酸酯丙酸酯和纤维素乙酸酯丁酸酯)、纤维素醚(例如甲基羟乙基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和羟乙基丙基纤维素)、多糖、海藻酸、海藻酸酯、藻胶、琼脂、阿拉伯胶、瓜耳豆胶、金合欢胶、角叉菜胶、红藻胶、达瓦树胶、蚤草胶(PSYLLIUMGUM)、温柏胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原胶、黄蓍胶、蛋白质、**Zein®**(衍生自玉米的醇溶蛋白)、骨胶原(提取自动物结缔组织和骨骼)及其衍生物(例如明胶和胶)、酪蛋白(牛奶的基本蛋白)、向日葵蛋白、卵蛋白、大豆蛋白、植物明胶、谷朊及其混合物。可如例如 US 5,362,777 所公开制备热塑性淀粉,其中将天然或改性淀粉与甘油或山梨醇等高沸点增塑剂混合并加热,从而使得所述淀粉具有很小的结晶度或不结晶,低 T_g 和低含水量。

[0132] 有机泡沫(例如来自膨胀淀粉和谷物)也可用于本发明。有机泡沫为例如 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 所公开。具体的有机泡沫包括但不限于 **EcoFoam®**和 **EnviroFil®**,前者为 National Starch Company of Bridgewater, NJ 的羟丙基化的淀粉产品,后者为 EnPac Company (DuPont-Con Agra Company) 的产品。

[0133] 优选的有机-无机泡沫为蜂窝状,例如被碳酸钙、粘土、水泥或石灰石等无机物充分填充,并含有淀粉基粘合剂(例如土豆淀粉、玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、大米淀粉、小麦淀

粉和木薯淀粉)和少量纤维的泡沫,如 Andersen 等在 US 6,030,673 所公开。所述有机-无机泡沫通过以下方法制备:将石灰石、土豆淀粉、纤维和水等组分混合在一起形成糊状物。在两个加热的模具间挤压所述糊状物形成发泡制品,其中包含在糊状物中的水变成蒸气,并由此提高模内压力。通过该方法制备的泡沫产品可从 EarthShell Packaging Company 购得,目前包括 9-英寸的盘、12-盎司的碗以及有铰链盖的三明治和沙拉容器(“蛤壳”)。

[0134] 就有机、无机和有机-无机泡沫基材的进一步技术公开包括例如 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。不应当认为这构成了限定。实际上任何已知材料均可在本发明用作基材。

[0135] 为改善涂覆工艺,所述基材可利用已知的传统后成型工艺处理,例如电晕放电、化学处理(例如底层涂料)、火焰处理和粘合剂。所述基材层可用例如聚乙烯亚胺(Adcote® 313)的水溶液或苯乙烯-丙烯酸胶乳涂底层,或者如 US 4,957,578 和 US 5,868,309 所公开,对其进行火焰处理。

[0136] 可通过传统涂覆法或挤出法用粘合剂涂覆基材。

[0137] 可用于本发明的粘合剂包括但不限于胶、明胶、酪蛋白、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(己二酸乙二醇酯)三嵌段共聚物、松香/聚(丁二酸乙二醇酯)三嵌段共聚物、聚(醋酸乙烯酯)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、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、丙烯酸树脂、Rhoplex® N-1031(丙烯酸胶乳,来自 Rohm & Haas Company)、聚氨酯、AS 390(水性聚氨酯粘合剂基,来自 Adhesion Systems, Inc.)和 AS 316(粘合催化剂,来自 Adhesion Systems, Inc.)、Airflex® 421(加了交联剂的水基醋酸乙烯酯粘合剂)、磺化的聚酯聚氨酯分散体(例如 Bayer Corporation 出售的 Dispercoll® U-54、Dispercoll® U-53 和 Dispercoll® KA-8756)、未磺化的聚氨酯分散体(例如 Reichold Company 出售的 Aquathane® 97949 和 Aquathane® 97959、Air Products Company 出售的 Flexthane® 620 和 Flexthane® 630、BASF Corporation 出售的 Luphen® D DS 3418 和 Luphen® D 200A、Zeneca Resins Company 出售的 Neorez® 9617 和 Neorez® 9437、Merquinsa Company 出售的 Quilastic® DEP 170 和 Quilastic® 172 以及 B. F. Goodrich Company 出售的 Sancure® 1601 和 Sancure® 815)、尿烷-苯乙烯聚合物分散体(例如 Air Products & Chemicals Company 出售的 Flexthane® 790 和 Flexthane® 791)、非离

子型聚酯聚氨酯分散体（例如 Zeneca Resins 出售的 **Neorez®** 9249）、丙烯酸分散体（例如 Jager Company 出售的 **Jagotex®** KEA-5050 和 **Jagotex®** KEA 5040、B. F. Goodrich 出售的 **Hycar®** 26084、**Hycar®** 26091、**Hycar®** 26315、**Hycar®** 26447、**Hycar®** 26450 和 **Hycar®** 26373 以及 Rohm & Haas Company 出售的 **Rhoplex®** AC-264、**Rhoplex®** HA-16、**Rhoplex®** B-60A、**Rhoplex®** AC-234、**Rhoplex®** E-358 和 **Rhoplex®** N-619）、硅烷化的阴离子型丙烯酸酯-苯乙烯聚合物分散体（例如 BASF Corporation 出售的 **Acronal®** S-710 和 Scott Bader Inc. 出售的 **Texigel®** 13-057）、阴离子型丙烯酸酯-苯乙烯分散体（例如 BASF Corporation 出售的 **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 出售的 **Carboset®** CR-760、Rohm & Haas 出售的 **Rhoplex®** P-376、**Rhoplex®** P-308 和 **Rhoplex®** NW-1715K、Reichold Chemicals 出售的 **Synthemul®** 40402 和 **Synthemul®** 40403、Scott Bader Inc. 出售的 **Texigel®** 13-57、**Texigel®** 13-034 和 **Texigel®** 13-031 以及 Air Products & Chemicals Company 出售的 **Vancryl®** 954、**Vancryl®** 937 和 **Vancryl®** -989）、阴离子型丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈分散体（例如 BASF Corporation 出售的 **Acronal®** S886S、**Acronal®** S504 和 **Acronal®** DS2285X）、丙烯酸酯-丙烯腈分散体（例如 BASF Corporation 出售的 **Acronal®** 35D、**Acronal®** 81D、**Acronal®** B37D、**Acronal®** DS3390 和 **Acronal®** V275）、氯乙烯-乙烯乳液（例如 Air Products and Chemicals 出售的 **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 出售的 **Polelectron®** 430）、羧化和未羧化的醋酸乙烯酯-乙烯分散体（例如 Air Products and Chemicals 出售的 **Airflex®** 420、**Airflex®** 421、**Airflex®** 426、**Airflex®** 7200 和 **Airflex®** A-7216 以及 ICI 出售的 **Dur-o-set®** E150 和 **Dur-o-set®** E-230）、醋酸乙烯酯均聚物分散体（例如 ICI 出售的 **Resyn®** 68-5799 和 **Resyn®** 25-2828）、聚氯乙烯乳液（例如 B. F. Goodrich 出售的 **Vycar®** 460x24、**Vycar®** 460x6 和 **Vycar®** 460x58）、聚偏二氟乙烯分散体（例如 Elf Atochem 出售的 **Kynar®** 32）、乙烯-丙烯酸分散体（例如 Morton International 出售的 **Adcote®** 50T4990 和 **Adcote®** 50T4983）、聚酰胺分散体（例如 Union Carb Corporation 出售的 **Micromid®** 121RC、**Micromid®** 141L、**Micromid®** 142LTL、**Micromid®** 143LTL、**Micromid®** 144LTL、**Micromid®** 321RC 和 **Micromid®** 632HPL）、阴离子型羧化或未羧化的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯乳液和丙烯腈乳液（例如 B. F. Goodrich 出售的 **Hycar®** 1552、**Hycar®** 1562x107、**Hycar®** 1562x117 和 **Hycar®** 1572x64）、衍生自苯乙烯的树脂分散体（例如 Hercules 出售的 **Tacolyn®** 5001 和 **Piccotex®** LC-55WK）、衍生自脂族和/或芳族烃的树脂分散体（例如 Exxon 出售的 **Escorez®** 9191、**Escorez®** 9241 和 **Escorez®** 9271）、苯乙烯-马来酐（例如 AtoChem 出售的 **SMA®** 1440H 和 **SMA®** 1000）及其混合物。不应当认为这构成了限定。基本上可使用任何已知的粘合剂。

[0138] 优选所述基材涂有胶、明胶、酪蛋白和/或淀粉等可生物降解粘合剂结合层。可通过熔融法或溶液、乳液和分散体或涂布法涂覆粘合剂。

[0139] 例如 US 4,343,858 公开了涂布法，其中用聚酯顶层薄膜和共挤出的丙烯酸酯、甲

基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯中间层薄膜涂覆纸板。例如 US 4,455,184 进一步公开了共挤出聚酯层和聚合物粘合层至纸板基材的方法。例如 Fujita 等在 US 4,543,280 公开了可在挤出涂覆聚酯至可烘烤的纸板的过程中使用粘合剂。例如 Huffman 等在 US4,957,578 中公开了可将聚酯层挤出至涂覆了聚乙烯的纸板上。可对聚乙烯层进行电晕放电或火焰处理以增强其粘合性。另外,还公开了包含共挤出聚乙烯层和聚酯层的方法,其中将聚乙烯层挤出至纸板基材上,而将聚酯层挤出至聚乙烯层上,另外聚乙烯层和聚酯层间包含 **Bynel®** 结合层。

[0140] 本领域普通技术人员可轻易确定通过本技术领域已知的任意方法用任意给定的聚合物组合物(包括本发明的磺化共聚酯)涂覆基材所需的工艺条件和参数,以及就任意应用如何选择合适的涂层。

[0141] 涂层的性质取决于上文已述及的多个因素,包括但不限于聚合物组成、聚合物的形成方法、涂层的形成方法以及在制备过程中涂层是否取向。这些因素影响涂层的许多性质,例如收缩率、拉伸强度、断裂伸长、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学品性、熔点以及热挠曲温度。

[0142] 可通过向聚合物组合物加入某些添加剂和填料进一步对所述涂层性质进行调整,其中至少一部分添加剂和填料的实例的非限定性清单已在上文述及。或者,可将本发明的磺化芳族共聚酯与至少一种其他聚合物材料共混以提高某些性能,其中至少一部分聚合物材料的实例的非限定性清单已在上文述及。

[0143] 基材可在涂覆前或涂覆后形成所需制品。例如,可通过将其压制成型、真空成型或将平整的涂覆纸板折叠并粘合形成所需形状来制备容器。如例如 US 4,900,594 所公开,可通过加热和施加压力使平整的涂覆纸板材料形成托盘,或者如 US 5,294,483 所公开,可使平整的涂覆纸板材料真空成型为盛装食品和饮料的容器。所需制品包括但不限于餐具、花瓶、邮箱、灯具、烟灰缸、棋盘、食品容器、快餐容器、纸盒、盒子、牛奶纸盒、果汁容器、饮料容器的货架、冰淇淋纸盒、杯子、一次性水杯、两件套的杯子、一件套折叠杯、锥形杯、咖啡杯、盖罩、盖子、吸管、杯盖、法式炸薯条容器、送餐盒、包装材料、承载盒、糖果盒、化妆品盒、盘子、碗、贩卖盘、饼盘、托盘、烤盘、早点盘、可在微波炉中使用的正餐盘、“TV 正餐盘、蛋品包装纸盒、肉类包装大浅盘、可与杯子或食品容器等容器一起使用的一次性单用衬里、基本为球形的物品、瓶子、广口瓶、板条箱、碟子、医用小瓶和内层包装(例如隔板、衬里、锚形垫、角撑、拐角处的保护装置、清洁垫、铰接片材、托盘、漏斗、垫料以及其他用于包装、存储、运输、分配、服务或在容器内分配物体的物品)。

[0144] 防水聚合物涂覆的纸和纸板一般用作食品包装材料和一次性容器。已开发出应用于这类防水聚合物涂覆的纸和纸板的涂覆用聚合物和多层涂层结构,所述涂覆用聚合物和多层涂层结构给予包装以良好的隔氧气、隔水汽和隔气味的作用,从而使得所述包装对包装其中的产品保存良好。

[0145] 包含本发明磺化芳族共聚酯的涂层可用于各种领域。例如,所述涂层可用作个人卫生用品的组成部分,例如一次性尿布、失禁短裤、女性护垫、卫生巾、棉条、棉条涂药器、呕吐袋、婴儿裤和个人吸收性产品。本发明的涂层同时具有优异的防水性(以防止渗漏)和韧性(容易与身体相适应并在使用过程中随着身体移动而拉伸)。另外,正确丢弃的脏卫生用品可迅速生物堆肥。

[0146] 本发明的涂层还可用作例如农用保护膜,例如覆盖薄膜、种子盖膜和包含种子的农用垫(“种子胶带”);垃圾袋;草场垃圾袋;胶粘带基材;袋子;背包封盖;床单;瓶子;纸盒;集尘袋;织物软化片材;装衣服的塑料袋;工业用袋;垃圾箱衬里;堆肥袋;标签;挂签;枕套;床衬套;便盆衬里;绷带;盒子;手帕;拉线袋;抹布;防护服;手术衣;手术台床单;外科海绵布;临时性围墙;临时性挡板和玩具。

[0147] 优选本发明的涂层用于食品包装(尤其是快餐包装)。食品包装的具体实例已在上述的非限定性清单中述及。

[0148] 还优选本发明的涂层用作包装纸。该类包装纸可为聚合物涂覆的纸的形式。使用包装纸的具体方法的实例已在上述的非限定性清单中述及。优选用于包装纸的涂层具有物理性质的良好平衡,例如纸样刚性,从而使所述包装膜足够坚韧以避免用于包装(例如三明治)时撕裂;具有良好的死褶性以便包装纸一旦折叠、绕裹或以其他操作方式形成所需形状,所述包装纸不会自发伸展或打开;具有良好的耐油性(如果需要);以及具有良好的防潮性平衡以防止湿气冷凝在例如三明治上。所述包装纸可具有光滑表面或通过压花、卷边和/或绉缝等形成的有纹理表面。所述包装纸可用例如无机颗粒、有机颗粒(例如淀粉)和/或其组合填充。

[0149] 本发明另一个优选的方面包括将本发明磺化芳族共聚醚酯层压至基材上、该层压材料的制备方法以及由其制成的制品。可将如上所述制备的包含本发明磺化芳族共聚醚酯的薄膜通过现有技术已知的任何方法层压至各种基材上,所述方法包括例如热成型、真空热成型、真空层压、加压层压、机械层压、贴体包装和粘合层压。层压材料与涂层的区别在于:层压材料涉及将预制薄膜附在基材上。基材可为最终使用形状,例如盘子、杯子、碗或托盘,或者可为过渡形状,例如片材或薄膜。可通过加热和/或施加压力将薄膜贴至基材上,例如利用热粘辊。一般而言,可利用高温和/或高压增强层压材料的粘结强度和/或剥离强度。当使用粘合剂时,所述粘合剂可为热熔性粘合剂或溶剂基粘合剂。为改善层压工艺,本发明的薄膜和/或基材可通过已知的传统后成型工艺处理,后成型工艺的实例已在上述述及。例如 US 4,147,836 公开了可通过纸板电晕放电增强用聚(对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜对纸板基材的层压。例如 Quick 等在 US4,900,594 公开了电晕处理有助于将聚酯薄膜层压至有粘合剂的纸料。例如 Schirmer 在 US 5,011,735 公开了电晕处理可用于促进各种吹塑薄膜间的粘合。例如 US 5,679,201 和 US 6,071,577 公开了火焰处理可用作聚合物层压过程中的粘合助剂。例如 Sandstrom 等在 US5,868,309 中公开了由特定苯乙烯-丙烯酸材料组成的纸板基材底层涂料可用于增强纸板与聚合物层压材料的粘合。

[0150] 用作容器和纸盒的涂覆或层压了聚合物的纸和纸板基材的制备方法为人们所熟知,并为例如 US 3,863,832、US 3,866,816、US4,337,116、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 所公开。例如 Kane 在 US3,924,013 中公开了可由预先层压了聚酯的纸板机械制备可烘烤的托盘。例如 Schmidt 在 US 4,130,234 公开了将聚合物薄膜层压至纸杯。例如,US 6,045,900 和 US 6,309,736 公开了将薄膜层压至无纺织物上。依据层压了聚酯的基材的既定用途,可在基材的一面或两面层压。

[0151] 在将本发明的薄膜层压至平整基材时,所述薄膜可通过加热辊和压力辊/夹辊。更普遍地,利用源自热成型的方法将本发明的薄膜层压至基材上。例如,可通过真空层压、

加压层压、吹气层压和 / 或机械层压将薄膜层压至基材上。当加热本发明的薄膜时,薄膜软化并可拉伸至任意给定形状的基材上。例如 US 2,590,221 公开了将聚合物薄膜贴压预制基材的方法。

[0152] 在真空层压中,可将本发明的薄膜夹持或简单地固定在基材上。通过以下方法将薄膜层压至基材:加热薄膜直至其变软,然后抽真空(一般通过基材中的微孔或内置小孔)从而使软化的薄膜模塑至基材表面。然后冷却由此形成的层压材料。在冷却的过程中,可保持真空(但不是必须)。

[0153] 对于需要深拉伸的基材形状,例如杯子、深碗、盒子和纸盒,可使用助压模塞。对于这类形状的基材,软化薄膜在接触到所述形状基材的基部或底部前开始显著变薄,并由此趋于在所述基材的底部留下薄而弱的层压层。助压模塞为将更多薄膜材料带至所述基材某一区域的任意种类辅助机械设备,否则该区域的层压层将会太薄。助压模塞技术可适用于真空层压法和加压层压法。

[0154] 真空层压法例如 US 4,611,456 和 US 4,862,671 所公开。例如 Knoell 在 US 3,932,105 中公开了将薄膜真空层压至折叠的纸板盒的方法。例如 Lee 等在 US 3,957,558 中公开了将热塑性薄膜真空层压至模塑纸浆产品(例如盘子)的方法。例如 Foster 等在 US 4,337,116 中公开了将聚(对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜层压至预制的模塑纸浆容器的方法:预热纸浆容器和薄膜,压按薄膜使之与基材接触以及通过模塑纸浆容器基材抽真空。模塞辅助真空层压法(Plug assisted vacuum lamination process)也已公开。例如 Wommelsdorf 等在 US 4,124,434 中公开了用于深度拉伸层压材料(例如涂膜的杯子)的模塞辅助真空层压法。例如 Faller 在 US 4,200,481 和 US 4,257,530 中公开了用于制备带衬托盘的模塞辅助真空层压法。

[0155] 真空层压反过来就是加压层压。可将本发明的薄膜夹持住并加热直至其软化,然后通过向不是朝向基材的薄膜面施加气压迫使薄膜层压至待层压基材的表面。可存在排气孔以使残留的空气逃逸,或者更普遍的情况是,对空气而言所述基材是多孔的,从而使得空气通过基材轻易逃逸。一旦层压后的基材冷却和薄膜固化,就可解除气压。相对于真空层压,加压层压的生产周期更快,部件精度更高,尺寸控制更精确。

[0156] 将薄膜加压层压至预制基材例如 US 3,657,044 和 US 4,862,671 所公开。例如 Wommelsdorf 在 US 4,092,201 公开了通过使用加压热气流用热塑性箔片装衬纸杯等透气性容器的方法。

[0157] 机械层压包括任何不使用真空或气压的层压法。在该方法中,加热本发明薄膜,然后将其机械层压至基材上。机械设备的实例可包括模具或压力辊。

[0158] 合适的层压基材包括由例如以下物质组成的制品:纸、纸板、卡纸板、纤维板、纤维素(例如 **Cellophane®**)、淀粉、塑料、聚苯乙烯泡沫、玻璃、金属(例如铝或马口铁)、金属箔片、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。

[0159] 优选使用可生物降解的基材(例如纸、纸板、卡纸板、纤维素和淀粉)和生物有益的基材(例如无机和无机-有机泡沫)。

[0160] 合适的可生物降解的、不可生物降解的和 / 或天然的聚合物薄膜材料已在上文的非限定性清单中述及。

[0161] 合适的有机泡沫如上所述。实际上,具体的有机和有机-无机泡沫已在上文独立

的非限定性清单中述及。

[0162] 公开了有机、无机和有机-无机泡沫基材的现有技术的非限定性清单已在上文述及。

[0163] 基材可在层压前形成最终形状。可使用任意传统基材成型方法。例如,“精密模塑”、“带模干燥 (die-drying)”和/或“封闭-干燥 (close-drying)”法可用于模塑纸浆基材。该方法包括用覆有筛网的开口抽吸模具将含水浆液中的纤维浆模制成基本成型的轮廓形状,接着在—对热模头施加的强大压力下干燥所得湿预成型件。该方法为例如 US 2,183,869、US 4,337,116 和 US 4,456,164 所公开。精密模制的纸浆制品纸质致密,硬而粗,并具有十分光滑、热熨过的表面。Huhtamaki Company 已在出售通过该方法制造的商品名为“Chinet”的一次性纸盘子。

[0164] 模制纸浆基材也可通过熟知的“自由-干燥”或“开放-干燥”法制备。在自由-干燥法中,通过覆有筛网的开口抽吸模具将纤维纸浆的含水浆液模制成基本上最终的模塑形状。然后通过例如将预成型件置于传送带并慢慢通过加热的干燥炉在自由空间干燥所述湿模塑纸浆预成型件。模制纸浆基材可具有如下特征:非致密性稠度 (non-compacted consistency)、弹性柔软度 (resilient softness) 以及不规则的纤维触觉和外观 (irregular fibrous feel and appearance)。如例如 US2,704,493 所公开,模制纸浆基材也可在利用自由-干燥法成型后通过“后模压 (after-pressed)”制备。如例如 US 3,185,370 所公开,模制纸浆基材还可通过其他传统技术方法制备。

[0165] 可通过为人们所熟知的方法(例如压制成型或折叠)将层压基材转变为最终形状。这类方法为例如 US 3,924,013、US 4,026,458 和 US4,456,164 所公开。例如 Quick 等在 US 4,900,594 公开了压力和加热可用于由平整的聚酯层压纸料制备托盘。

[0166] 如上所示,可将粘合剂涂布在本发明的薄膜、基材或者薄膜和基材上以增强层压层的粘结强度。将薄膜胶粘层压至预制基材为例如 US 2,434,106、US 2,510,908、US 2,628,180、US 2,917,217、US2,975,093、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 所公开。例如, Schmidt 在 US 4,130,234 中公开了可在将聚合物薄膜层压至纸杯的过程中使用热熔性粘合剂。例如 Dropsy 在 US 4,722,474 中公开了粘合剂可用于塑料层压的纸板包装制品。例如 Quick 等在 US 4,900,594 中公开了压力和加热可用于由平整的涂有可交联粘合剂体系的聚酯层压纸板材料形成纸板托盘。例如 Martini 等在 US 5,110,390 中公开了粘合剂可用于将共挤出双层薄膜层压至水溶性基材。例如 Gardiner 在 US 5,679,201 和 US 6,071,577 中公开了粘合剂可用于提高用于制备例如果汁容器的涂有聚酯的纸板和涂有聚乙烯的纸板间的粘结强度。

[0167] 可用粘合剂通过传统涂覆技术或共挤出涂覆薄膜,可用粘合剂涂覆基材,或者可用粘合剂涂覆薄膜和基材。

[0168] 有用的粘合剂的非限定性清单已在上文的非限定性清单中述及。

[0169] 包含本发明磺化芳族共聚酯的层压材料可用于各种领域。可使用该层压材料的各种领域的非限定性清单已在上文述及。

[0170] 优选本发明的层压材料用于食品包装(尤其是快餐包装)。食品包装用途的具体实例已在上文的非限定性清单中述及。对于用于热饮的杯子,优选仅在杯子的内层具有防

水聚酯涂层。另一方面,对于用于冷饮的杯子,优选杯子的内层和外层表面都具有聚酯涂层以防止水在杯子的外层表面凝结。对于热封纸盒,优选可密封的聚酯涂层存在于所述容器的内层和外层表面。

[0171] 优选本发明的层压材料用作包装纸。该类包装纸可为聚合物层压纸的形式。包装纸可用于包装例如肉类、其他易坏食品和快餐(例如三明治、汉堡和甜点)。优选所述包装纸具有物理性质的良好平衡,包括纸样刚性和足够的韧性以防止用于包装(例如三明治)时撕裂;良好的死褶性以使包装纸一旦折叠、绕裹或以其他方式形成所需形状,所述包装纸不会自发伸展或打开;良好的耐油性(如果需要),以及良好的防潮性平衡以防止湿气冷凝在例如三明治上。所述包装纸可具有光滑表面或通过压花、卷边和/或绗缝等形成的有纹理表面。所述包装纸可包含填料,例如无机颗粒、有机颗粒(例如淀粉)及其组合。

[0172] 本发明的磺化芳族共聚酯还可制成片材。本技术领域已知的任何方法均可用于制备片材,例如挤出、溶液流延或注塑。依据共聚酯的粘度特性和所需的片材厚度,本领域普通技术人员可轻易确定这些方法中各种方法的参数。

[0173] 片材和薄膜间的差别是厚度,但就什么情况下薄膜变为片材并没有现成工业标准。就本发明目的而言,片材的厚度大于约 0.25mm(10 密耳),优选约 0.25mm-25mm,更优选约 2mm-约 15mm,甚至更优选约 3mm-约 10mm。在一个优选实施方案中,本发明片材具有足够的厚度(一般为约 0.50mm 和更厚)以使所述片材坚硬。然而,也可形成厚度大于 25mm 和厚度小于 0.25mm 的片材。

[0174] 聚合物片材具有多种用途,例如标志、玻璃窗、热成型制品、显示器和显示基底。对于许多这类用途,片材的耐热性是一个重要因素。因此,要求具有更高的熔点、 T_g 和结晶度水平以提供更好的耐热性和更高的稳定性。另外,要求片材具有耐紫外线(UV)性、耐擦伤性、良好的拉伸强度、高光学透明度和良好的冲击强度,尤其是在低温时。

[0175] 已使用各种聚合物组合物以达到上述标准。尤其是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)多年来一直用于形成低成本片材。然而,PET 片材的低温冲击强度差, T_g 很低,而结晶速率很高。因此,由于破裂的危险性 PET 片材不能用于低温,由于聚合物结晶降低光学透明度 PET 片材不能用于高温。

[0176] 聚碳酸酯片材可用于需要低温冲击强度或要求高使用温度的应用。从这方面而言,聚碳酸酯片材具有高冲击强度(在低温)和高 T_g 从而使其用于高温应用。然而,聚碳酸酯的耐溶剂性差,从而限制其在某些应用中的使用,同时易于产生应力诱导的破裂。聚碳酸酯片材还能提供比特定应用所需更大的冲击强度,这使其成本过高和使用不充分。

[0177] 本发明磺化芳族共聚酯可通过任一上述方法或本技术领域已知的任意其他方法形成片材,或者直接由聚合熔体形成片材。在另一种方法中,共聚酯可由熔体形成容易加工的形状(例如粒料),其中所述形状可用于形成片材。本发明的片材可用于例如形成标志、玻璃窗(例如在巴士站候车亭、天窗和旅行车)、显示器、汽车车灯以及热成型制品中。

[0178] 然而,优选通过溶液流延或挤出形成本发明的片材。特别优选挤出形成“无端”产品,例如连续长度的薄膜和片材。例如 WO 96/38282 和 WO 97/00284 公开了通过熔融挤出形成的可结晶片材。

[0179] 在挤出中,将聚合物材料(不管是熔融聚合物还是塑料粒料或颗粒)流化和均质化。然后迫使该混合物通过适合形状的模头以制备所需横截面形状的片材。可通过活塞或

柱塞（柱塞挤出），或通过圆筒内（材料在其中加热和塑化）工作的转动螺杆（螺杆挤出）施加挤压力。可使用本技术领域已知的单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。使用不同模头以制备不同产品，例如片材和带材（缝隙模头）以及中空和实心型材（环状模头）。由此可制备不同宽度和厚度的片材。挤出后，将聚合物片材卷绕在辊上、冷却并通过能防止片材随后任何变形的合适设备取下。

[0180] 使用本技术领域已知的挤出机，可通过在骤冷辊中挤出聚合物薄层，然后通过张紧辊进一步将其拉伸至所需尺寸（ $> 0.25\text{mm}$ ）来制备片材。优选成品片材的厚度大于 0.25mm 。

[0181] 可使用片材压延机制造大量片材。压延机为包含许多可加热的并排圆柱辊的机器，这些辊反方向转动，展开聚合物并将其拉伸至所需厚度。将粗制片材送入压延机的间隙中，并由最终辊压平制备的片材。如果要求片材具有有纹理表面，可在最后辊浮雕合适的图案。或者，可再加热片材并使其通过压花机。压延机之后是一个或多个冷却滚筒。最后将所述成品片材卷绕起来。

[0182] 上述挤出过程可与各种后挤出操作结合以扩大通用性。这类后成型操作为本领域技术人员所知，包括例如将圆形变成椭圆形、将片材拉伸至不同尺寸、机械加工和冲压以及双轴拉伸。

[0183] 也可在挤出和 / 或精加工过程中将本发明的聚合物片材与其他聚合物材料结合以形成性能（例如对水蒸气的阻渗性）得到提高的层压材料或多层片材。如本技术领域所已知，多层或层压片材可通过本技术领域已知的任意方法制备，并可具有五层或五层以上的通过热、粘合剂和 / 或结合层粘结在一起的独立层。

[0184] 也可通过溶液流延制备片材，相对于熔融挤出制备的片材该方法制备的片材更均匀一致。溶液流延涉及将聚合物颗粒、粉末等与任意所需的配料（formulant）（例如增塑剂或着色剂）溶解在合适的溶剂中。将所得溶液过滤去除污物或大颗粒后，从缝隙模头流延至移动的带上（优选不锈钢带），干燥并在其上冷却片材。挤出物比成品片材厚 5-10 倍。然后可以与挤出片材类似的方法精加工所述片材。

[0185] 另外，片材和片材样制品（例如圆盘）可通过本技术领域已知的任意注塑法形成。

[0186] 本领域普通技术人员可基于聚合物组成和用于形成片材的方法确定合适的加工参数。

[0187] 不管片材如何形成，可通过拉伸片材使其纵向和横向取向。可仅通过辊平和卷绕纵向拉伸片材。该操作在卷绕方向自然拉伸片材，从而使至少一部分纤维取向。虽然纵向取向使片材在纵向的强度增大，但使片材在直角方向容易撕裂，因为所有纤维均在一个方向取向。

[0188] 因此，双轴拉伸片材为某些需要均匀片材的用途所优选。例如与非取向片材相比，双轴拉伸片材具有优异的拉伸强度、挠性、韧性和可收缩性。要求沿两个彼此成直角的轴拉伸片材。这会增加拉伸方向的拉伸强度和弹性模量。最理想的是，各个方向的拉伸量基本相同，从而使得从任意方向对所述片材进行测试时片材内的性质或行为相似。

[0189] 可通过本技术领域已知的任意方法获得双轴取向。然而，优选拉幅。拉幅过程如下：横向拉伸已加热材料，随后或同时进行纵向拉伸。

[0190] 可在骤冷前通过将片材在拉伸位置保持并加热数秒控制收缩率。热使取向片材稳

定,然后只有在高于热稳定温度的温度才可使其收缩。

[0191] 对于任意给定的聚合物组成和所需的应用,由熟练技术人员轻易确定本技术领域任意方法制备片材所需的上述加工条件和参数。

[0192] 片材的性质取决于上文所示的几个因素,包括但不限于聚合物组成、聚合物的形成方法、片材的形成方法和是否对所述片材进行拉伸或双轴取向处理。这些因素影响片材的许多性质,例如收缩率、拉伸强度、断裂伸长、冲击强度、介电强度和介电常数、拉伸模量、耐化学品性、熔点以及热挠曲温度。

[0193] 可通过向聚合物组合物加入某些添加剂和填料进一步对所述片材性质进行调整,其中这类填料和添加剂的非限定性清单已在上文述及。或者,可将本发明的共聚醚酯与至少一种其他聚合物(例如淀粉)共混以提高/改变某些性质,例如透气性、光学透明度、强度和/或弹性。

[0194] 可通过任意已知的方法将本发明的片材热成型为任意所需的形状,例如盖子、天窗、成型的温室玻璃窗、显示器和食品托盘。通过以下方法实现热成型:加热所述片材至足够高的温度和足够长的时间以软化共聚酯从而可轻易将所述片材模塑成所需形状。从这方面而言,本领域普通技术人员可依据聚酯片材的粘度和结晶性能轻易确定最优的热成型参数。

[0195] 本发明的共聚醚酯也可用作塑料容器。塑料容器广泛用于食品和饮料,也用于非食品材料。PET 用于制备许多这些容器,因为其外观(光学透明度)、易吹塑、化学和热稳定性以及价格。一般通过吹塑法将 PET 制成瓶子,一般通过拉伸吹塑将 PET 制成瓶子。

[0196] 在拉伸吹塑中,首先通过注塑使 PET 成型为厚壁预制型坯(“预制坯”),所述预制型坯一般为管形并在顶端具有螺纹开口。可冷却所述型坯并在随后的步骤中使用,或者在正好冷却至拉伸吹塑温度的机器上进行吹塑过程。在拉伸吹塑步骤中,在模子中加热所述型坯至足够高的温度使其成型,但不能高至型坯结晶或熔融的温度(即刚好高于 T_g)。通过机械设备在轴向(例如使用芯轴)的迅速拉伸使型坯膨胀并填充模子,同时通过向加热型坯加压充气使其径向膨胀。用于吹塑的 PET 一般用少量共聚单体(一般用 1,4-环己烷二甲醇或间苯二甲酸)改性以提高温度(在该温度 PET 可成功吹塑)至约 9°C。因为需要更宽的 PET 吹塑温度范围和降低应力诱导的结晶速率,因此共聚单体是必须的。同时,共聚单体可能具有降低 PET 的 T_g 和结晶度的不合需要的作用。PET 的拉伸吹塑和吹塑法的基础知识为本技术领域所熟知。有很多综述,例如 Encyclopedia of Polymer Science And Engineering(聚合物科学与工程百科全书),第二版,卷 2, John Wiley and Sons, New York, 1985, 447-478 页中由 C. Irwin 撰写的“吹塑”。

[0197] 该技术被广泛使用,但仍需进行改进。可生物降解的容器就是一种改进。

[0198] 本文所述容器可通过本技术领域已知的任意方法制备,例如挤出、注塑、注坯吹塑、旋转模塑、片材热成型和拉伸-吹塑。

[0199] 本发明模塑容器的优选方法为拉伸-吹塑,该方法一般用于 PET 容器(例如瓶子)的制备。在这种情况下,可使用任意冷型坯法,其中将预制型坯(一般通过注塑制备)从模具中取出,然后在一单独步骤中对其拉伸吹塑。也可使用本技术领域已知的热型坯法,其中立即在相同设备中对所述热型坯进行拉伸吹塑,而不必在注塑制备型坯后完全冷却。基于所使用聚合物的确切组成改变型坯温度。一般地,有用的型坯温度为约 90°C - 约 160°C。

同样基于所使用的确切材料组成改变拉伸吹塑温度,但有用的模塑温度一般为约 80℃ - 约 150℃。

[0200] 本发明的容器可具有任意形状,但特别包括体积为约 400ml- 约 3 升的具有螺纹盖的细口瓶和广口瓶,但也可成型为更小和更大的容器。

[0201] 所述容器可用于标准冷装罐应用。对本发明的某些组合物,也可使用热装罐应用。

[0202] 本发明的容器适用于食品和饮料以及其他固体和液体。所述容器一般无色透明,但如果需要,可通过加入着色剂或染料或者使聚合物结晶(导致不透明)将所述容器改变为有色或变为不透明。

[0203] 磺化芳族共聚酯还可用于形成纤维。大量制备聚酯纤维以用于各种应用。特别理想的是这些纤维用于纺织品,尤其是与棉和羊毛等天然纤维结合。可由这些纤维制备衣物、地毯和其他物品。另外,由于其弹性和强度,聚酯纤维适用于工业应用。特别地,聚酯纤维用于制备制品(例如轮胎帘布和绳索)。

[0204] 本文使用的术语“纤维”包括连续的单丝、未加捻或交缠的复丝、短纤维纱、细纱和非织造材料。这些纤维可用于形成不匀的织物、针织物、织物卷材或任意其他含纤维结构(例如轮胎帘布)。

[0205] 通过将聚合物纺和拉成单丝,然后将多股单丝盘绕在一起形成纱制备合成纤维,例如尼龙、丙烯酸纤维、聚酯和其他纤维。一般机械和/或化学处理这些纤维以使其具有所需特性,例如强度、弹性、耐热性和手感(织物的触感)。

[0206] 优选对本发明磺化芳族共聚酯的单体组成进行选择以产生部分结晶聚合物。对于形成具有强度和弹性的纤维结晶度是必要的。刚制备的聚酯在结构上主要为无定形的。在优选实施方案中,再加热和/或拉伸所述聚合物可使聚酯聚合物易结晶。

[0207] 在本发明的方法中,纤维由聚合物通过本技术领域已知的任意方法制备。然而,对于聚酯纤维一般优选熔融纺丝。

[0208] 最常用于 PET 等聚酯的熔融纺丝包括加热聚合物形成熔融液体或在加热的表面上熔融所述聚合物。迫使熔融聚合物通过具有许多小孔的喷丝头。通过喷丝头后一旦与空气或惰性气流接触,来自各个喷丝头的聚合物溶液就会固化成单丝。在喷丝头的下游通过汇聚导纱钩将单丝汇聚在一起,同时也可通过一个辊或多个辊将其卷绕起来。该方法可形成各种大小和横截面的单丝,包括具有例如圆形、椭圆形、正方形、矩形、叶形或哑铃形横截面的单丝。

[0209] 挤出和卷绕纤维后,通常对纤维进行拉伸从而提高结晶和使所需性质最大化,例如沿纵轴取向以提高弹性和强度。如本技术领域所已知,可在一系列辊(一般加热其中一些辊)进行卷绕的同时进行拉伸,或者可在形成纤维的过程中将拉伸作为一个独立的步骤进行。

[0210] 依据所需的纤维尺寸,聚合物可以约 600-6000 米/分钟或更高的速度纺丝。对于纺织品应用,理想的纤维为约 0.1- 约 100 丹尼尔/单丝,优选约 0.5- 约 20 丹尼尔,更优选约 0.7- 约 10 丹尼尔。然而,对于工业应用,所述纤维应为约 0.5- 约 100 丹尼尔/单丝,优选约 1.0- 约 10.0,最优选约 3.0- 约 5.0。就任意给定应用,本领域普通技术人员可轻易确定所需纤维的尺寸和强度。

[0211] 通过使用其他加工设备可轻易对所得单丝材料进行深加工,或者也可直接将其用

于需要连续单丝纺织纱的应用中。如果需要,接着可通过已知的假捻变形条件或本技术领域已知的其他方法将单丝材料由扁平丝转变为变形纱线。特别地,要求提高纤维的表面积以提供更软的触感和增强纤维的透气能力,由此为例如纺织品提供更好的保温和保水性。因此所述纤维可通过例如假捻法、空气喷射、卷边、齿轮卷曲或堵塞箱卷曲或加捻。或者,可将所述纤维剪切成长度更短的可加工成纱的短纤维。熟练技术人员可基于所需应用和纤维组成确定卷曲或加捻的最佳方法。

[0212] 成型后,通过满足所需最终应用的任意方法对所述纤维进行精加工。就纺织品而言,精加工可包括染色、上浆或者加入化学试剂,例如抗静电剂、阻燃剂、UV 光稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、防污剂和抗微生物剂。对于工业应用,可对纤维进行处理以使其具有其他所需特性,例如强度、弹性或收缩性。

[0213] 可直接使用本发明的连续单丝纤维,或者使其变形以用于各种应用,例如服装和家具中的纺织品。高韧性纤维可用于工业应用,例如高强度纺织品、油布、帆布、缝纫线以及橡胶增强的轮胎和 V 形皮带。

[0214] 本发明的短纤维可用于与天然纤维尤其是棉和羊毛形成共混物。特别地,聚酯为具有耐化学品性的纤维,通常对天然纤维固有的发霉、变色和其他问题具有抗性。所述聚酯纤维还提供强度、耐磨性和降低材料成本。因此,其适用于纺织品和其他商业应用,例如用于服装、家具和地毯中的纺织品。

[0215] 另外,本发明的磺化芳族共聚酯聚合物可与其他合成或天然聚合物一起使用形成异质纤维或双组分纤维,从而提供性能得到提高的纤维。可通过本技术领域已知的任何合适的方法形成异质纤维,例如并行、皮-芯和矩阵(matrix)设计。

[0216] 本发明的磺化芳族共聚酯可用于制备成型发泡制品。发泡热塑性聚合物材料以提供低密度制品,例如薄膜、杯子、食品托盘、装饰带和家具构件。例如,包含低沸点碳氢化合物(例如戊烷)的聚苯乙烯珠成型为用于热饮(例如咖啡、茶和热巧克力饮料)的轻质发泡杯子。在发泡剂(例如氮气或二氧化碳气体)存在下挤出聚丙烯得到装饰薄膜和包装纸带。还可在发泡剂存在下注塑聚丙烯形成轻质家具构件(例如桌腿和轻质椅子)。

[0217] 聚酯(例如 PET) 的密度一般比其他聚合物更大(例如 1.3g/cc)。因此,制备泡沫聚酯材料并期待其降低例如模塑件、薄膜、片材、食品托盘和热成型件的重量。另外,相对于未发泡制品,发泡制品具有更好的绝缘性能。

[0218] 一般而言,发泡聚酯应当具有高熔体粘度。需要足够的熔体粘度以使成型的发泡制品保持其形状足够长的时间以便聚酯固化。可通过后聚合法(例如上述固态聚合法)提高所得聚酯的 IV,进而获得足够的熔体粘度。或者,如例如 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 所公开,所述聚酯包含支化剂。也可将支化的聚酯按上述固态聚合法固态聚合以进一步提高其熔体粘度。所述材料还可包含一般在发泡过程添加的增链剂(例如二酸酐或聚环氧化物)。

[0219] 可通过各种方法轻易发泡本发明的聚酯。这类方法包括在挤出或模塑操作过程中将氮气或二氧化碳等惰性气体注入熔体。或者,可使用惰性烃类气体,例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷,或者氯氟烃、氢氯氟烃和氢氟烃。另一种方法涉及将化学发泡剂与聚酯干混,然后将共混物挤出或模塑形成发泡制品。在挤出或模塑操作过程中,惰性气体如氮气从发泡剂中逸出并起到发泡作用。典型的发泡剂包括但不限于偶氮二甲酰胺、氢化偶氮甲酰

胺 (hydrazocarbonamide)、二亚硝基五亚甲基四胺、氢化偶氮二甲酸对甲苯磺酯、5- 苯基 -3,6- 二氢 -1,3,4- 氧杂 -2- 噻 -2- 酮、硼氢化钠、碳酸氢钠、5- 苯基四唑和 p, p' - 二 (苯磺酰肼) 醚。另一种方法包括 : 将一部分聚酯粒料和碳酸钠或碳酸氢钠共混, 然后将另一部分聚酯粒料与有机酸 (例如柠檬酸) 共混, 接着通过挤出或模塑法在高温将两部分聚酯粒料共混。通过碳酸钠和柠檬酸间的相互作用释放出来的二氧化碳气体在聚合物熔体中起到所需的发泡作用。

[0220] 优选可发泡的聚酯组合物包含成核剂以产生引发气泡的位点, 影响发泡片材或物品的气室大小以及促进形成的发泡制品的固化。成核剂包括例如醋酸钠、滑石、二氧化钛和聚烯烃材料 (例如聚乙烯和聚丙烯)。

[0221] 聚合物发泡设备和方法一般已知的。见例如 US 5,116,881、US5,134,028、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。其他发泡技术信息可见 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer 化学技术百科全书), 第三版, 卷 11,82-145 页 (1980), John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y 和 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (聚合物 科学与工程百科全书), 第二版, 卷 2,434-446 页 (1985), John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 。

[0222] 可发泡的聚酯组合物也可包含各种添加剂、填料或其他材料共混, 其中有该类填料的非限定性清单。添加剂和其他可共混的材料已在上文列出。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)。

[0223] 实施例

[0224] 测试方法

[0225] 用 TA Instruments 型号为 2920 的仪器进行差示扫描量热 (DSC)。在氮气气氛中以 20℃ / 分钟的速率将样品加热至 300℃, 然后以 20℃ / 分钟的速率逐渐冷却至室温, 接着以 20℃ / 分钟的速率再加热至 300℃。下文报道观测到的样品的玻璃化转变温度 (T_g) 和晶体熔化温度 (T_m) 来自第二次加热。

[0226] 特性粘度 (IV) 的定义见 “Preparative Methods of Polymer Chemistry (聚合物的制备方法化学)”, W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 1961, 35 页。特性粘度以 0.5g/100mL 浓度 (在 50 : 50% 重量的三氟乙酸 : 二氯甲烷酸性溶剂体系中) 通过 Goodyear R-103B 法在室温测得。

[0227] 实验室相对粘度 (LRV) 是将 0.6 克聚酯样品溶解在 10mL 包含 80ppm 硫酸的六氟异丙醇 (HFIP) 中所得溶液的粘度与含硫酸的 HFIP 本身的粘度的比值, 二者均在 25℃ 用毛细管粘度计测定。LRV 可能与 IV 数字相关。当用到该关系时, 标注术语 “计算的 IV”。

[0228] 依据 ISO 14855 法进行生物降解测试 : “Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions—Method by analysis of evolved carbon (受控堆肥条件下塑料最终需氧生物降解性和分解的测定 - 通过分析释放碳的方法) ”。该测试包括将由稳定、腐熟的堆肥 (衍生自城市固体废物有机部分) 组成的培养物与待测试的研成粉的聚合物注入蛭石基质上, 在 58℃ +/- 2℃ 恒定培育温度标准条件下堆肥。使用一种聚合物样品进行该项

测试。释放的二氧化碳用于测定生物降解的程度。

[0229] 在测试薄膜性能前,将薄膜样品以 22.22°C (72° F) 和 50%湿度条件处理 40 小时。Elmendorf 撕裂按照 ASTM 1922 测定。Graves 撕裂按照 ASTM D1004 测定。断裂拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长百分率按照 ASTM D882 测定。

[0230] 对照实施例 CE1

[0231] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (149.49 克)、聚 (己内酯) (平均 MW 为 65,000, 22.04 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.22 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 1000, 18.95 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0702 克) 和氧化铈 (III) (0.0565 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在搅拌下和 1.0 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.4 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 7.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 33.1 克馏出液和 121.3 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 24.99。计算得出该样品的 IV 为 0.70dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 194.4°C (19.5J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0232] 实施例 1

[0233] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (149.49 克)、乙醇酸 (14.69 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.22 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 1000, 18.95 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0711 克) 和氧化铈 (III) (0.0559 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在搅拌下和 0.4 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 1.2 小时。在该加热周期中收集得到 5.3 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 35.2 克馏出液和 122.2 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 22.57。计算得出该样品的 IV 为 0.66dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 229.6°C (27.9J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0234] 实施例 2

[0235] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (150.26 克)、乙醇酸 (18.46 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.67 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 3400, 12.73 克)、醋酸钠 (0.19 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0605 克) 和三氧化铈 (III) (0.0487 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在搅拌下和 0.7 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在搅拌

下和 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。达到 255℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 9.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.0 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 34.7 克馏出液和 127.1 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 13.08。计算得出该样品的 IV 为 0.48dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 126.0℃ (17.9J/g) 观察到结晶放热 (T_{cryst})。在 215.2℃ 温度 (32.2J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0236] 实施例 3

[0237] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(150.26 克)、聚丙交酯(来自 Cargill Dow, 14.00 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(2.67 克)、醋酸钠(0.19 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1500, 12.73 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0608 克)、氧化铈(III)(0.0487 克)和 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(0.068 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在搅拌下和 0.5 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.9 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 1.1 小时。在该加热周期中收集得到 2.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.8 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 38.7 克馏出液和 132.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 19.43。计算得出该样品的 IV 为 0.60dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 229.5℃ (30.1J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0238] 对照实施例 CE2

[0239] 向 1.0 升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(475.89 克)、戊二酸二甲酯(102.67 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(2.21 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1450, 42.16 克)、醋酸钠(0.75 克)、四水合醋酸锰(II)(0.2351 克)和三氧化铈(III)(0.1893 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃搅拌所得反应混合物 1 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.3 小时内将反应混合物升温至 275℃。在轻微的氮气吹扫下和 275℃搅拌所得反应混合物 1 小时。在该加热周期中收集得到 72.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 275℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 3.3 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 56.4 克馏出液和 413.7 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 24.35。计算得出该样品的 IV 为 0.69dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点温度、中点温度和终点温度分别为 31.1℃、32.7℃和 34.2℃。在 196.0℃ (17.7J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0240] 对照实施例 CE3

[0241] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(164.4 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 23.3 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.91 克)、醋酸钠(0.24 克)、乙

二醇 (27.31 克)、偏苯三酸三 (2- 羟乙酯) (0.23 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0730 克) 和三氧化铈 (III) (0.0592 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.2 小时。然后在搅拌下和 0.5 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.8 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 1.0 小时。在该加热周期中收集得到 38.4 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 42.7 克馏出液和 117.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 13.93。计算得出该样品的 IV 为 0.50dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 32.2℃、34.7℃和 37.2℃。在 183.9℃ (4.5J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0242] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 0.7%。

[0243] 实施例 4

[0244] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2- 羟乙酯) (149.49 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 21.20 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.22 克)、偏苯三酸三 (2- 羟乙酯) (0.21 克)、乙二醇 (24.83 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 1000, 9.00 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0664 克) 和氧化铈 (III) (0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.9 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 38.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.7 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 38.8 克馏出液和 112.4 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 18.69。计算得出该样品的 IV 为 0.58dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 232.1℃ (31.4J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0245] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 4.7%。

[0246] 压膜由上述制备的材料在 Sargent 水压熔融压力机 (W.H. Sargent & Company, Chicago, USA) 中制备。将约 0.5 克上述制备的材料置于两片具有 0.001 英寸厚的黄铜分隔片的 Armalon®布间。将该结构体置于水压熔融压力机的加热至 250℃ +/-5℃温度的压板间。将压板在不加压的情况下闭合 10-15 秒,然后慢慢升压至 3000-4000psi。将压力保持 15 秒,然后释放压力,将样品从水压压力机移除,并将薄膜在冷水中骤冷。所述薄膜澄清且易弯曲。

[0247] 对照实施例 CE4

[0248] 向 1.0 升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2- 羟乙酯) (443.27 克)、戊二酸二甲酯 (123.20 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19 克)、偏苯三酸三 (2- 羟乙酯) (1.52

克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1450, 41.94 克)、醋酸钠(0.75 克)、四水合醋酸锰(II)(0.2339 克)和三氧化铈(III)(0.1883 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃搅拌所得反应混合物 1 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.2 小时内将反应混合物升温至 275℃。在轻微的氮气吹扫下和 275℃搅拌所得反应混合物 1 小时。在该加热周期中收集得到 71.8 克无色馏出液。然后在搅拌下和 275℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.1 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 55.7 克馏出液和 445.6 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 19.91。计算得出该样品的 IV 为 0.61dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点温度、中点温度和终点温度分别为 27.2℃、28.2℃和 28.3℃。在 187.5℃(16.1J/g)处观察到宽晶体 T_m 。

[0249] 对照实施例 CE5

[0250] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 27.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.23 克)、乙二醇(24.83 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0664 克)和三氧化铈(III)(0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.1 小时。然后在搅拌下和 0.4 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.3 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.1 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.9 小时。在该加热周期中收集得到 30.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 3.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 46.3 克馏出液和 104.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 13.62。计算得出该样品的 IV 为 0.49dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 71.7℃、75.4℃和 78.9℃。在 230.0℃(28.1J/g)处观察到晶体 T_m 。

[0251] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 0.9%。

[0252] 实施例 5

[0253] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 27.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000, 9.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0664 克)和氧化铈(III)(0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.8 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.8 小时。在该加热周期中收集得到 40.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.1 小时。然后

用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 43.5 克馏出液和 108.5 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 17.80。计算得出该样品的 IV 为 0.57dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 56.2°C、58.9°C 和 61.5°C。在 227.4°C (29.0J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0254] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 5.9%。

[0255] 压膜由上述制备的材料在 Sargent 水压熔融压力机 (W. H. Sargent & Company, Chicago, USA) 中制备。将约 0.5 克上述制备的材料置于两片具有 0.001 英寸厚的黄铜分隔片的 **Armolon®** 布间。将该结构体置于水压熔融压力机的加热至 250°C +/-5°C 温度的压板间。将压板在不加压的情况下闭合 10-15 秒,然后慢慢升压至 3000-4000psi。将压力保持 15 秒,然后释放压力,将样品从水压压力机移除,并将薄膜在冷水中骤冷。所述薄膜澄清且易弯曲。

[0256] 对照实施例 CE6

[0257] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (152.54 克)、乳酸 (85% 重量水溶液, 34.34 克)、乙二醇 (24.83 克)、偏苯三酸三 (2-羟乙酯) (0.21 克)、四水合乙酸锰 (II) (0.0701 克) 和三氧化铋 (III) (0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.4 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.8 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 36.3 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.8 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 50.1 克馏出液和 95.9 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 21.30。计算得出该样品的 IV 为 0.63dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 72.1°C、75.5°C 和 78.8°C。在 228.6°C (28.9J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0258] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 0.2%。

[0259] 对照实施例 CE7

[0260] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (149.49 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 35.00 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.21 克)、乙二醇 (24.83 克)、偏苯三酸三 (2-羟乙酯) (0.21 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0664 克) 和三氧化铋 (III) (0.0615 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.9 小时。然后在搅拌下和 0.3 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.1 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 31.4 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.7 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室

温。回收得到另外 51.3 克馏出液和 96.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 15.41。计算得出该样品的 IV 为 0.52dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 71.2°C、73.3°C 和 75.6°C。在 220.9°C (24.3J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0261] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 6.2%。

[0262] 实施例 6

[0263] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,34.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均分子量为 1000, 9.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0664 克)和氧化铈(III)(0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.9 小时。然后在搅拌下和 0.9 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 40.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.6 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 47.8 克馏出液和 122.5 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 19.03。计算得出该样品的 IV 为 0.59dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 59.1°C、60.8°C 和 62.2°C。在 221.2°C (25.9J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0264] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 8.8%。

[0265] 压膜由上述制备的材料在 Sargent 水压熔融压力机(W.H Sargent & Company, Chicago, USA)中制备。将约 0.5 克上述制备的材料置于两片具有 0.001 英寸厚的黄铜分隔片的 **Armilon®**布间。将该结构体置于水压熔融压力机的加热至 250°C +/-5°C 温度的压板间。将压板在不加压的情况下闭合 10-15 秒,然后慢慢升压至 3000-4000psi。将压力保持 15 秒,然后释放压力,将样品从水压压力机移除,并将薄膜在冷水中骤冷。所述薄膜澄清且易弯曲。

[0266] 实施例 7

[0267] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,34.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000, 18.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0664 克)和氧化铈(III)(0.0534 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.2 小时。然后在搅拌下和 0.9 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 40.6 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合

物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 3.3 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 48.8 克馏出液和 119.8 克固体产物。如上所述，对样品的 LRV 进行测定，得出其 LRV 为 14.49。计算得出该样品的 IV 为 0.51dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 219.7℃ (25.9J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0268] 如上所述，将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 12.0%。

[0269] 压膜由上述制备的材料在 Sargent 水压熔融压力机 (W. H. Sargent & Company, Chicago, USA) 中制备。将约 0.5 克上述制备的材料置于两片具有 0.001 英寸厚的黄铜分隔片的 **Armstrong®** 布间。将该结构体置于水压熔融压力机的加热至 250℃ +/-5℃ 温度的压板间。将压板在不加压的情况下闭合 10-15 秒，然后慢慢升压至 3000-4000psi。将压力保持 15 秒，然后释放压力，将样品从水压压力机移除，并将薄膜在冷水中骤冷。所述薄膜澄清且易弯曲。

[0270] 实施例 8

[0271] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (149.49 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 34.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.21 克)、偏苯三酸三 (2-羟乙酯) (0.21 克)、乙二醇 (20.11 克)、聚乙二醇 (平均分子量为 1000, 8.92 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0663 克)、氧化锑 (III) (0.0534 克) 和水合次磷酸钠 (0.0238 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃ 后，在缓慢的氮气吹扫下和 180℃ 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.6 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃ 后，在缓慢的氮气吹扫下和 240℃ 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃ 搅拌反应混合物 0.5 小时。在该加热周期中收集得到 32.7 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃ 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 3.0 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 49.5 克馏出液和 117.2 克固体产物。如上所述，对样品的 LRV 进行测定，得出其 LRV 为 17.90。计算得出该样品的 IV 为 0.57dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 50.1℃、55.3℃ 和 60.4℃。在 223.6℃ (33.4J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0272] 实施例 9

[0273] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (149.49 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 34.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、醋酸钠 (0.21 克)、偏苯三酸三 (2-羟乙酯) (0.21 克)、乙二醇 (20.11 克)、聚乙二醇 (平均分子量为 1000, 8.92 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0663 克)、氧化锑 (III) (0.0534 克) 和 2-乙基己酸锡 (II) (0.1015 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃ 后，在缓慢的氮气吹扫下和 180℃ 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.8 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃ 后，在缓慢的氮气吹扫下和 240℃ 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃ 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 32.4 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃ 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 2.8 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另

外 49.2 克馏出液和 118.1 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 18.10。计算得出该样品的 IV 为 0.57dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 60.3°C、61.1°C 和 61.8°C。在 220.0°C (26.2J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0274] 实施例 10

[0275] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,34.34 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.21 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(20.11 克)、聚乙二醇(平均分子量为 1000, 8.92 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0663 克)、氧化锑(III)(0.0534 克)、2-乙基己酸锡(II)(0.1015 克)和水合次磷酸钠(0.0238 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.6 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 31.8 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 52.9 克馏出液和 104.6 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 17.79。计算得出该样品的 IV 为 0.57dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 53.2°C、56.7°C 和 60.5°C。在 220.7°C (26.7J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0276] 对照实施例 CE8

[0277] 向 1.0 升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(378.09 克)、戊二酸二甲酯(164.27 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.67 克)、乙二醇(70.03 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1450, 41.94 克)、醋酸钠(0.75 克)、四水合醋酸锰(II)(0.2339 克)和三氧化锑(III)(0.1883 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 200°C。在轻微的氮气吹扫下和 200°C 搅拌所得反应混合物 0.9 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.8 小时内将反应混合物升温至 275°C。在轻微的氮气吹扫下和 275°C 搅拌所得反应混合物 1.0 小时。在该加热周期中收集得到 104.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 275°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 5.6 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 74.8 克馏出液和 454.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 21.82。计算得出该样品的 IV 为 0.64dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 157.6°C (0.3J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0278] 对照实施例 CE9

[0279] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.58 克)、醋酸钠(0.22 克)、乙二醇(24.83 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0686 克)和三氧化锑(III)(0.0555 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.4 小

时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.1 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.9 小时。在该加热周期中收集得到 32.3 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 3.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 53.8 克馏出液和 112.6 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 14.28。计算得出该样品的 IV 为 0.50dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 70.6℃、72.8℃和 75.1℃。在 207.3℃ (17.5J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0280] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 4.6%。

[0281] 实施例 11

[0282] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000,9.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0689 克)和氧化锑(III)(0.0555 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.8 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.4 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 35.6 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.6 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 63.9 克馏出液和 100.0 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 17.63。计算得出该样品的 IV 为 0.56dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 62.7℃、63.7℃和 64.3℃。在 222.2℃ (6.3J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0283] 如上所述,将样品研成粉末并进行生物降解测试。发现该样品在该测试条件和 13.6 天内生物降解了 7.5%。

[0284] 压膜由上述制备的材料在 Sargent 水压熔融压力机(W. H. Sargent & Company, Chicago, USA)中制备。将约 0.5 克上述制备的材料置于两片具有 0.001 英寸厚的黄铜分隔片的 **Armolon®**布间。将该结构体置于水压熔融压力机的加热至 250℃ +/-5℃温度的压板间。将压板在不加压的情况下闭合 10-15 秒,然后慢慢升压至 3000-4000psi。将压力保持 15 秒,然后释放压力,将样品从水压压力机移除,并将薄膜在冷水中骤冷。所述薄膜澄清且易弯曲。

[0285] 实施例 12

[0286] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000,9.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0689 克)和氧化锑(III)(0.0555 克)。在缓慢的氮气吹扫下

搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.7 小时内将反应混合物升温至 240℃。达到 240℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 240℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 30.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.1 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 68.6 克馏出液和 86.7 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 18.39。计算得出该样品的 IV 为 0.58dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 55.3℃、58.7℃和 62.1℃。在 222.1℃ (26.2J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0287] 实施例 13

[0288] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.62 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000,9.00 克)和 Tyzor® PEL-G(8.2%重量的钛,0.0596 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.1 小时。然后在搅拌下和 0.7 小时内将反应混合物升温至 225℃。达到 225℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 225℃搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.5 小时内将反应混合物升温至 250℃。在轻微的氮气吹扫下和 250℃搅拌反应混合物 0.8 小时。在该加热周期中收集得到 32.3 克无色馏出液。然后在搅拌下和 250℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.0 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 60.9 克馏出液和 114.8 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 17.58。计算得出该样品的 IV 为 0.56dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 56.5℃、58.8℃和 61.1℃。在 214.7℃ (23.7J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0289] 实施例 14

[0290] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液,42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.62 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000,18.00 克)和 Tyzor® PEL-G(8.2%重量的钛,0.0470 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.7 小时内将反应混合物升温至 225℃。达到 225℃后,在缓慢的氮气吹扫下和 225℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.6 小时内将反应混合物升温至 250℃。在轻微的氮气吹扫下和 250℃搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 24.7 克无色馏出液。然后在搅拌下和 250℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.2 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 66.0 克馏出液和 107.5 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 19.75。计算得出该样品的 IV 为 0.60dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 44.3℃、46.5℃和 48.1℃。

在 121.5°C (21.9J/g) 观测到 T_{cryst} 。在 212.3°C (27.3J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0291] 实施例 15

[0292] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.62 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 3400, 9.00 克)和 **Tyzor®** PEL-G(8.2%重量的钛, 0.0592 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.5 小时内将反应混合物升温至 225°C。达到 225°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 225°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.7 小时内将反应混合物升温至 250°C。在轻微的氮气吹扫下和 250°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 27.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 250°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 64.9 克馏出液和 98.7 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 19.08。计算得出该样品的 IV 为 0.59dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 60.3°C、61.5°C 和 62.6°C。在 220.8°C (27.0J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0293] 实施例 16

[0294] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.62 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 3400, 18.00 克)和 **Tyzor®** PEL-G(8.2%重量的钛, 0.0450 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.1 小时。然后在搅拌下和 0.6 小时内将反应混合物升温至 225°C。达到 225°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 225°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.6 小时内将反应混合物升温至 250°C。在轻微的氮气吹扫下和 250°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。在该加热周期中收集得到 32.6 克无色馏出液。然后在搅拌下和 250°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 4.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 60.4 克馏出液和 123.3 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 20.64。计算得出该样品的 IV 为 0.62dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 217.9°C (27.2J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0295] 实施例 17

[0296] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000, 9.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0689 克)和氧化铈(III)(0.0555 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.1 小时。然后在搅拌下和 1.0 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.8 小时。在该加热周期中收集得到 20.8 克无色馏出液。然后在搅拌下和 240°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于

100 毫托) 搅拌所得反应混合物 4.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 69.9 克馏出液和 106.2 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 15.78。计算得出该样品的 IV 为 0.53dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 56.8°C、59.3°C 和 61.8°C。在 212.6°C (19.5J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0297] 实施例 18

[0298] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(149.49 克)、乳酸(85%重量的水溶液, 42.39 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(3.55 克)、醋酸钠(0.22 克)、偏苯三酸三(2-羟乙酯)(0.21 克)、乙二醇(24.83 克)、聚乙二醇(平均分子量为 1000, 9.27 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0689 克)、氧化锑(III)(0.0555 克)、2-乙基己酸锡(II)(0.1055 克)和水合次磷酸钠(0.0247 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 1.0 小时。然后在搅拌下和 0.9 小时内将反应混合物升温至 240°C。达到 240°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 240°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.4 小时内将反应混合物升温至 255°C。在轻微的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 36.9 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 2.7 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 58.8 克馏出液和 122.7 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 16.58。计算得出该样品的 IV 为 0.55dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。测得的 T_g 的起点、中点和终点分别为 55.5°C、58.7°C 和 61.9°C。在 216.9°C (22.7J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0299] 制备实施例 PE1

[0300] 向 1 升玻璃烧瓶中加入乳酸(85%重量水溶液, 423.91 克)和乙二醇(248.28 克)。在轻微的氮气吹扫下和搅拌下将反应混合物升温至 180°C。达到 180°C 后, 在轻微的氮气吹扫下和 180°C 将所得反应混合物搅拌 1.0 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.8 小时内将反应混合物升温至 200°C。达到 200°C 后, 在轻微的氮气吹扫下和 200°C 将所得反应混合物搅拌 2.0 小时。然后停止加热并让反应混合物冷却至室温。总共收集得到 130.1 克馏出液, 并得到 514.7 克无色透明产物。

[0301] 实施例 19

[0302] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二(2-羟乙酯)(144.15 克)、制备实施例 PE 1 的产物(4.02 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐(0.89 克)、醋酸钠(0.16 克)、聚乙二醇(平均 MW 为 1000, 5.00 克)、四水合醋酸锰(II)(0.0504 克)、氧化锑(III)(0.0413 克)和 50%重量的碳酸钙的乙二醇浆液(100.21 克浆液)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在搅拌下和 0.5 小时内将反应混合物升温至 260°C。达到 260°C 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 260°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 88.3 克无色馏出液。然后在搅拌下和 260°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 0.8 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 22.5 克馏出液和 130.7 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为

19.40。计算得出该样品的 IV 为 0.60dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 241.7°C (29.1J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0303] 实施例 20

[0304] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (110.11 克)、乙醇酸 (2.28 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (0.89 克)、1,3-丙二醇 (73.06 克)、聚 (1,4-丁二醇) (平均 MW 为 1000, 13.27 克)、异丙氧基钛 (IV) (0.1316 克) 和 **Gelwhite® MAS** (14.75 克)。在轻微的氮气吹扫下将反应混合物升温至 180°C。达到 180°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.1 小时内将反应混合物升温至 190°C。达到 190°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 190°C 搅拌反应混合物 0.4 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.1 小时内将反应混合物升温至 200°C。达到 200°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 200°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 0.5 小时内将反应混合物升温至 255°C。达到 255°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 255°C 搅拌所得反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 33.2 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 1.8 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 216.6 克馏出液和 99.8 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 37.80。计算得出该样品的 IV 为 0.93dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 218.0°C (40.3J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0305] 实施例 21

[0306] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (135.76 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 3.18 克)、乙醇酸 (2.28 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (1.78 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 3400, 5.66 克)、醋酸钠 (0.17 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0514 克)、三氧化铋 (III) (0.0414 克) 和 **Claytone® 2000** (3.50 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在搅拌下和 1.9 小时内将反应混合物升温至 255°C。达到 255°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 255°C 搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 9.8 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 3.3 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 22.9 克馏出液和 87.3 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 12.63。计算得出该样品的 IV 为 0.47dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 242.7°C (37.6J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0307] 实施例 22

[0308] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二 (2-羟乙酯) (129.66 克)、间苯二甲酸 (8.97 克)、乙醇酸 (2.28 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (1.78 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 1500, 5.85 克)、醋酸钠 (0.16 克)、四水合醋酸锰 (II) (0.0563 克)、三氧化铋 (III) (0.0484 克) 和 50% 重量的碳酸钙的乙二醇浆液 (58.52 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180°C。达到 180°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在搅拌下和 0.5 小时内将反应混合物升温至 260°C。达到 260°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 260°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。在该加热周期中收集得到 42.1 克无色馏

出液。然后在搅拌下和 260℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 1.6 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 21.8 克馏出液和 124.9 克固体产物。如上所述，对样品的 LRV 进行测定，得出其 LRV 为 19.43。计算得出该样品的 IV 为 0.60dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 241.7℃ 温度 (25.5J/g) 处观察到晶体 T_m 。

[0309] 实施例 23

[0310] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (102.53 克)、(S)-(-)-乳酸乙酯 (7.09 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、1,3-丙二醇 (73.06 克)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物（平均分子量为 1100, 约 10% 重量的乙二醇, 38.93 克）、醋酸钠 (0.17 克) 和异丙氧基钛 (IV) (0.1387 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后，在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在搅拌下和 0.3 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃后，在缓慢的氮气吹扫下和 190℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃搅拌反应混合物 0.4 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.1 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 33.8 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 3.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 34.3 克馏出液和 123.9 克固体产物。如上所述，对样品的 LRV 进行测定，得出其 LRV 为 24.67。计算得出该样品的 IV 为 0.69dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。没有测得 T_g 。在 214.9℃ (42.4J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0311] 实施例 24

[0312] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (87.27 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 16.90 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (0.18 克)、1,3-丙二醇 (51.36 克)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物（平均分子量为 2000, 约 10% 重量的乙二醇, 1.20 克）、季戊四醇 (0.0518 克)、醋酸钠 (0.17 克)、异丙氧基钛 (IV) (0.0600 克) 和高岭土 (12.78 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后，在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在搅拌下和 0.3 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃后，在缓慢的氮气吹扫下和 190℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.1 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 32.7 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空（压力小于 100 毫托）搅拌所得反应混合物 4.1 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 17.2 克馏出液和 96.3 克固体产物。如上所述，对样品的 LRV 进行测定，得出其 LRV 为 25.99。计算得出该样品的 IV 为 0.72dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。没有测得 T_g 。在 220.2℃ (42.1J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0313] 实施例 25

[0314] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (83.89 克)、乳酸 (85% 重量的水

溶液, 15.90 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (5.33 克)、1,3- 丙二醇 (51.36 克)、乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物 (平均分子量为 2000, 约 10% 重量的乙二醇, 19.90 克)、季戊四醇 (0.0518 克)、醋酸钠 (0.15 克)、异丙氧基钛 (IV) (0.0615 克) 和高岭土 (12.78 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在搅拌下和 0.2 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃后, 在缓慢的氮气吹扫下和 190℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.2 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃搅拌反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 33.4 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 3.5 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 18.6 克馏出液和 121.0 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 17.26。计算得出该样品的 IV 为 0.56dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。没有测得 T_g 。在 211.5℃ (35.1J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0315] 实施例 26

[0316] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (83.89 克)、乙醇酸 (11.41 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (5.33 克)、1,3- 丙二醇 (51.36 克)、聚乙二醇 (平均 MW 为 3400, 10.57 克)、季戊四醇 (0.0518 克)、醋酸钠 (0.20 克)、异丙氧基钛 (IV) (0.1110 克) 和 **Laponite®** RDS (26.42 克)。在轻微的氮气吹扫下将反应混合物升温至 180℃。达到 180℃后, 在轻微的氮气吹扫下和 180℃搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.4 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃后, 在轻微的氮气吹扫下和 190℃搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 1.3 小时内将反应混合物升温至 255℃。达到 255℃后, 在缓慢的氮气吹扫下和 255℃搅拌所得反应混合物 0.7 小时。在该加热周期中收集得到 29.6 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 4.1 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 6.2 克馏出液和 122.2 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 11.21。计算得出该样品的 IV 为 0.45dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 217.6℃ (37.1J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0317] 实施例 27

[0318] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入聚 (对苯二甲酸 1,3- 丙二醇酯) (59.74 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96 克)、1,3- 丙二醇 (3.81 克) 和乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段共聚物 (平均分子量为 1100, 77.12 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 255℃。达到 255℃后, 将聚丙交酯 (购自 Cargill-Dow, 14.42 克) 加入均相反应混合物中, 在缓慢的氮气吹扫下和 255℃搅拌所得混合物 1.3 小时。在该加热周期中收集得到 2.5 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃将均相反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 2.2 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 12.2 克馏出液和 131.1 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 9.37。计算得出该样品的 IV 为 0.42dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 124.5℃ (11.5J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0319] 实施例 28

[0320] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (87.39 克)、间苯二甲酸 (6.65 克)、乳酸 (85% 重量的水溶液, 52.99 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96 克)、1,3- 丙二醇 (60.88 克)、聚 (1,3- 丙二醇) (7.32 克)、醋酸钠 (0.20 克)、异丙氧基钛 (IV) (0.0895 克) 和二氧化硅 (1.48 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 180℃。达到 180℃ 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 180℃ 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在搅拌下和 0.3 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃ 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 190℃ 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。在轻微的氮气吹扫下和 200℃ 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 1.0 小时内将反应混合物升温至 255℃。在轻微的氮气吹扫下和 255℃ 搅拌反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 46.9 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃ 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 3.6 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 37.7 克馏出液和 106.9 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 15.07。计算得出该样品的 IV 为 0.52dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。没有测得 T_g 。在 79.1℃ (29.1) 观测到 T_{cryst} 。在 177.7℃ (31.5J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0321] 实施例 29

[0322] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入聚 (对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯) (63.80 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96 克)、1,4- 丁二醇 (4.51 克) 和聚 (1,4- 丁二醇) (平均分子量为 2000, 76.20 克)。在缓慢的氮气吹扫下搅拌反应混合物并升温至 255℃。达到 255℃ 后, 将聚丙交酯 (购自 Cargill-Dow, 14.42 克) 加入均相反应混合物中, 在缓慢的氮气吹扫下和 255℃ 搅拌所得混合物 1.4 小时。在该加热周期中收集得到 0.1 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃ 将均相反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反应混合物 4.2 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 1.1 克馏出液和 117.2 克固体产物。如上所述, 对样品的 LRV 进行测定, 得出其 LRV 为 20.28。计算得出该样品的 IV 为 0.62dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 181.2℃ (13.8J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0323] 实施例 30

[0324] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (90.88 克)、乳酸 (85% 重量水溶液, 6.36 克)、乙醇酸 (4.56 克)、5- 磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.55 克)、1,4- 丁二醇 (86.52 克)、聚 (1,4- 丁二醇) (平均分子量为 2000, 21.2 克) 和异丙氧基钛 (IV) (0.1390 克)。在轻微的氮气吹扫下将反应混合物升温至 180℃。达到 180℃ 后, 在轻微的氮气吹扫下和 180℃ 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.3 小时内将反应混合物升温至 190℃。达到 190℃ 后, 在轻微的氮气吹扫下和 190℃ 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200℃。然后在轻微的氮气吹扫下和 200℃ 搅拌所得反应混合物 0.5 小时。然后在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 1.1 小时内将反应混合物升温至 255℃。达到 255℃ 后, 在缓慢的氮气吹扫下和 255℃ 搅拌所得反应混合物 0.5 小时。在该加热周期中收集得到 58.2 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255℃ 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空 (压力小于 100 毫托) 搅拌所得反

应混合物 1.7 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 4.6 克馏出液和 104.4 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 19.97。计算得出该样品的 IV 为 0.61dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 195.4°C (39.2J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0325] 实施例 31

[0326] 向 250 毫升玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (53.60 克)、(S)-(-)-乳酸甲酯 (31.23 克)、5-磺酸基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (7.11 克)、1,4-丁二醇 (86.52 克)、聚(1,4-丁二醇)(平均分子量为 1000,30.02 克)、季戊四醇 (0.045 克)、醋酸钠 (0.13 克) 和异丙氧基钛 (IV) (0.1110 克)。在轻微的氮气吹扫下将反应混合物升温至 180°C。达到 180°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 180°C 搅拌反应混合物 0.5 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.4 小时内将反应混合物升温至 190°C。达到 190°C 后,在轻微的氮气吹扫下和 190°C 搅拌反应混合物 0.6 小时。然后在轻微的氮气吹扫并搅拌下于 0.2 小时内将反应混合物升温至 200°C。然后在轻微的氮气吹扫下和 200°C 搅拌所得反应混合物 0.5 小时。然后在缓慢的氮气吹扫并搅拌下于 1.5 小时内将反应混合物升温至 255°C。达到 255°C 后,在缓慢的氮气吹扫下和 255°C 搅拌所得反应混合物 0.6 小时。在该加热周期中收集得到 58.6 克无色馏出液。然后在搅拌下和 255°C 将反应混合物分段抽至高真空。在高真空(压力小于 100 毫托)搅拌所得反应混合物 3.4 小时。然后用氮气解除真空并让反应物料冷却至室温。回收得到另外 8.3 克馏出液和 79.4 克固体产物。如上所述,对样品的 LRV 进行测定,得出其 LRV 为 5.48。计算得出该样品的 IV 为 0.34dL/g。对所述样品进行 DSC 分析。在 125.2°C (18.9J/g) 处观察到宽晶体 T_m 。

[0327] 实施例 32

[0328] 按照与实施例 17 材料类似的方法制备材料(只是规模更大),并将该材料在斗式干燥器中于 70°C 干燥 8 小时直至 -40°C 露点。然后将所述材料以 20lbs/hr 的速率加入直径为 11/2 英寸的单螺杆 Davis 标准挤出机(螺杆 L/D 为 24 : 1,型号为 DS-15H)的供料区中。挤出机的操作条件和温度分布如下所示。然后将熔融聚合物加入 Killion 3 叠辊片材生产线中,相应的操作条件和温度分布如下所示。

[0329] 挤出机 1 区温度(供料区):410° F

[0330] 挤出机 2 区温度:430° F

[0331] 挤出机 3 区温度:460° F

[0332] 挤出机 4 区温度(前部):460° F

[0333] 法兰(flange):460° F

[0334] 管路:460° F

[0335] 法兰(flange):460° F

[0336] 模头温度:460° F

[0337] 模唇:460° F

[0338] 熔融温度:460° F

[0339] 挤出机 Amps :5

[0340] 挤出机 RPM :50

[0341] 骤冷辊上部温度:70° F

[0342] 骤冷辊中部温度 :70° F

[0343] 骤冷辊下部温度 :70° F

[0344] 薄膜引出速度 :235 英寸 / 分钟

[0345] 制备所得的薄膜为 8 英寸宽 0.003 英寸 (3 密耳) 厚。

[0346] 将所述薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0347] 实施例 33

[0348] 将实施例 32 制备的 2 平方英寸薄膜在 80°C 预热 4 分钟 (小心以防热气直接撞击薄膜以避免产生局部过热), 并在 T.M. Long Biaxial 拉伸机的拉幅机上双轴取向。将拉伸机的拉伸比设为 3x3, 拉伸速率为 5 英寸 / 秒 (12.7cm/ 秒)。发现双轴拉伸薄膜在纵向 (MD) 和横向 (TD) 的拉伸强度比未拉伸薄膜高出至少 10%。

[0349] 将双轴拉伸薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0350] 实施例 34-56 和对照实施例 CE10

[0351] 按照与下表 1 所示的实施例和对照实施例聚合物类似的方法制备聚合物 (只是规模更大), 并将所述聚合物在斗式干燥器中于 60°C 干燥 8 小时至 -40°C 露点。将材料置于单螺杆定容加料器 (K-tron, 型号为 7) 的料斗中, 材料自行落入 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口, 所述挤出机具有保持在清洁用真空的真空口, 该真空口与 10 英寸宽的膜模头相连, 间隙约为 0.010 英寸。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥的氮气吹扫。以 150RPM 螺杆速度操作挤出机, 加热分布如表 1 所示。

[0352] 表 1

[0353] 聚合物 挤出机加热器分布

[0354] 实施例

[0355]		实施例	1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	模头	熔体
[0356]			(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0357]	34	1	220	240	250	250	250	255	250
[0358]	35	2	210	225	240	240	240	245	240
[0359]	36	3	225	235	245	245	245	250	245
[0360]	37	5	220	235	250	250	250	255	250
[0361]	38	6	210	235	240	240	240	245	240
[0362]	39	7	210	240	240	240	240	245	240
[0363]	CE10	CE8	150	170	180	180	180	185	180
[0364]	40	11	210	230	235	235	235	240	235
[0365]	41	14	200	220	235	235	235	240	235
[0366]	42	15	210	230	240	240	240	245	240
[0367]	43	16	210	230	240	240	240	245	240
[0368]	44	19	230	245	255	255	255	260	250
[0369]	45	20	210	225	235	235	235	240	240
[0370]	46	21	230	245	260	260	260	265	260
[0371]	47	22	230	250	255	255	255	260	255
[0372]	48	23	205	225	230	230	230	235	230

[0373]	49	24	210	225	235	235	235	240	235
[0374]	50	25	200	215	230	230	230	235	230
[0375]	51	26	210	225	240	240	240	245	240
[0376]	52	27	115	135	145	145	145	150	145
[0377]	53	28	170	185	200	200	200	205	200
[0378]	54	29	170	190	200	200	200	205	200
[0379]	55	30	185	200	215	215	215	220	215
[0380]	56	31	115	130	140	140	140	145	140

[0381] 将挤出聚合物薄膜静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的骤冷滚筒上（用冷水保持在 26℃ 温度），并使用标准张紧辊将其收集在隔离纸上。将骤冷滚筒的速度调为 5-15 英尺 / 分钟以获得厚度为约 8 密耳 - 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0382] 发现由于薄膜粘连，对照实施例 CE10 比实施例 40 的薄膜产率低。

[0383] 将实施例 34-56 的薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0384] 对实施例 34-56 的薄膜的物理性质进行测试，发现其同时具有优良韧性（如测得的 Elmendorf 撕裂、Graves 撕裂和断裂伸长百分率所示）和强度（如测得的断裂拉伸强度和拉伸模量所示）。

[0385] 从实施例 34-56 和对照实施例 CE 10 薄膜切出 10 英寸 x16 英寸的长方形，并准确测定其大小。将所述长方形薄膜置于 Fisher Scientific Isotemp Incubator（型号：625D）中，并在 60℃ 加热 1 小时。接着对长方形薄膜进行精确测量。发现实施例 40 的收缩量比对照实施例 CE10 少至少 10%。

[0386] 将实施例 34-56 的薄膜片（8 英寸 x8 英寸正方形）置于旋转堆肥机中，所述堆肥机具有约 0.5 立方码的城市固体废物（去除了其中的玻璃、罐头以及大部分轻塑料和纸）和下水道污泥的混合物，二者的比率为约 2 : 1。每周旋转堆肥机一次，并对温度和含水量进行监控。发现所述薄膜会分解。

[0387] 实施例 57

[0388] 按照与实施例 18 聚合物类似的方法制备聚合物（只是规模更大），并将所述聚合物在斗式干燥器中于 80℃ 干燥 8 小时至 -40℃ 露点。将聚合物置于单螺杆定容加料器（K-tron，型号为 7）的料斗中，聚合物自行落入 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口，所述挤出机具有保持在清洁用真空的真空口，该真空口与 10 英寸宽的膜模头相连，间隙约为 0.010 英寸。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥的氮气吹扫。以 150RPM 螺杆速度操作挤出机，其加热器分布如下所示：

[0389]	1 区 (°C)	2 区 (°C)	3 区 (°C)	4 区 (°C)	5 区 (°C)	模头 (°C)	熔体 (°C)
[0390]	205	220	235	235	235	240	235

[0391] 将挤出聚合物薄膜静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的骤冷滚筒上（用冷水保持在 26℃ 温度），并使用标准张紧辊将其收集在隔离纸上。将骤冷滚筒的速度调为 5-15 英尺 / 分钟以获得厚度为约 8 密耳 - 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0392] 将所述薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0393] 实施例 58-76 和对照实施例 CE11

[0394] 将下表 2 所示实施例制备的薄膜（厚度为约 1.5 密耳-8 密耳）通过购自 Marshall and Williams Company of Providence, Rhode Island 的纵向取向机 (Machine Direction Orienter, MD0, 型号 :7200)。将 MD0 单元预热至下表 2 所示的温度,并在该温度如下表 2 所示拉伸薄膜。例如,“拉伸 3X”指 1 米长的薄膜拉伸后的最终长度为 3 米。

[0395] 表 2

[0396]	实施例	流延薄膜	MD0	MD0
[0397]		实施例	温度	拉伸
[0398]			(°C)	
[0399]	58	35	50	3X
[0400]	59	36	45	3X
[0401]	60	37	50	3X
[0402]	61	38	50	3X
[0403]	62	39	60	4X
[0404]	CE11	CE10	40	3X
[0405]	63	40	40	3X
[0406]	64	43	50	3.5X
[0407]	65	44	60	3X
[0408]	66	45	50	3X
[0409]	67	46	55	4X
[0410]	68	47	50	3.5X
[0411]	69	48	45	4.5X
[0412]	70	50	55	4X
[0413]	71	51	60	4X
[0414]	72	52	55	4X
[0415]	73	53	50	3.5X
[0416]	74	54	55	4X
[0417]	75	55	50	3.5X
[0418]	76	56	45	3.5X

[0419] 发现由于薄膜粘连,对照实施例 CE11 比实施例 63 的薄膜产率低。

[0420] 发现实施例 58-76 的单轴拉伸薄膜在纵向 (MD) 的拉伸强度比相应的未拉伸薄膜高出至少 10%。

[0421] 将实施例 58-76 的单轴拉伸薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0422] 从实施例 58-76 和对照实施例 CE11 薄膜切出 10 英寸 x16 英寸的长方形,并准确测定其大小。将所述长方形薄膜置于 Fisher Scientific Isotemp Incubator (型号 :625D) 中,并在 60°C 加热 1 小时。接着对长方形薄膜进行精确测量。发现实施例 63 的收缩量比对照实施例 CE11 少至少 10%。

[0423] 实施例 77-84

[0424] 将上文制备的 2 平方英寸薄膜（具体见下表 3）预热至下表 3 所示的温度 4 分钟，小心以防热气直接撞击薄膜以避免产生局部过热。将薄膜在 T. M. Long Biaxial 拉伸机的拉幅机上双轴取向。将拉伸机的拉伸比设为 3x3，拉伸速率为 5 英寸 / 秒（12.7cm / 秒）。

[0425] 表 3

[0426]	实施例	流延薄膜实施例	双轴拉伸温度 (°C)
[0427]	77	36	60
[0428]	78	40	65
[0429]	79	46	55
[0430]	80	47	70
[0431]	81	49	60
[0432]	82	51	50
[0433]	83	54	50
[0434]	84	55	55

[0435] 发现实施例 77-84 的双轴拉伸薄膜在 MD 和横向 (TD) 的拉伸强度比相应的未拉伸流延薄膜高出至少 10%。

[0436] 将实施例 77-84 的双轴拉伸薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0437] 实施例 85-89

[0438] 按照与实施例 8 聚合物类似的方法制备聚合物（只是规模更大），并将所述聚合物在斗式干燥器中于 80°C 干燥 8 小时至 -40°C 露点。将所述材料与占聚合物重量为 0.10% 重量的 Irganox-1010（购自 CibaCompany 的受阻酚类抗氧化剂）粉末共混。将材料置于单螺杆定容加料器（K-tron，型号为 7）的料斗中，材料自行落入 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口，所述挤出机具有保持在清洁用真空的真空口，该真空口与 10 英寸宽的膜模头相连，间隙约为 0.010 英寸。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥的氮气吹扫。以 150RPM 螺杆速度操作挤出机，其加热器分布如下所示：

[0439] 1 区 (°C) 2 区 (°C) 3 区 (°C) 4 区 (°C) 5 区 (°C) 模头 (°C)

[0440] 200 230 240 240 240 245

[0441] 通过精确进料器将购自 Morflex, Inc. 的乙酰基柠檬酸三正丁酯增塑剂以一定的速率注入 2 区以得到下表 4 所示的组成。表 4 所示增塑剂的含量基于组合物的总重量。

[0442] 表 4

[0443]	实施例	增塑剂含量 (% 重量)
[0444]	85	0
[0445]	86	5
[0446]	87	10
[0447]	88	15
[0448]	89	20

[0449] 将挤出聚合物薄膜静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的骤冷滚筒上（用冷水保持在 26°C 温度），并使用标准张紧辊将其收集在隔离纸上。将骤冷滚筒的速度调为 5-15 英尺 / 分钟以获得厚度为约 8 密耳 - 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0450] 将实施例 85-89 的薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0451] 实施例 90-95

[0452] 按照与实施例 29 聚合物类似的方法制备聚合物（只是规模更大），并将所述聚合物在具有干燥热空气循环的大盘式干燥器中于 60℃干燥过夜至其含水量小于 0.04%。将玉米淀粉（购自 CPC International, Inc. 的 Corn Products 3005）和大米淀粉（Sigma Chemicals, 目录号 :S7260）在大盘式真空烘箱中、90℃和小于 1mm Hg 的真空干燥至其含水量 小于 1%，然后存放在密闭容器中备用。不对聚己二酸乙二醇酯（ **Rucoflex®** S-101-55, 标称分子量为 2000, 购自 Ruco Polymer Corporation）进行预处理而直接使用。

[0453] 通过在塑料袋中手动翻转聚合物和淀粉将二者共混。将干燥淀粉加入来自干燥器的热聚合物中，并将热混合物加入挤出机。当使用聚己二酸乙二醇酯（ **Rucoflex®**）时，将 **Rucoflex®** 熔融，并将所得液体通过计量泵注入挤出机的第二加热器区。由此制备了下表 5 所示的最终组合物。

[0454] 表 5

[0455]		聚合物	玉米淀粉	大米淀粉	Rucoflex®
[0456]	实施例				
[0457]		(%重量)	(%重量)	(%重量)	(%重量)
[0458]	90	80	20		
[0459]	91	60	40		
[0460]	92	55	40		5
[0461]	93	45	35		20
[0462]	94	60		40	
[0463]	95	45		35	20

[0464] 将所述共混物置于 Ktron 双螺杆进料器（型号 :T-35, 具有 1906300 控制器）的进料斗中（带氮气吹扫），并计量加入 Werner and Pfleider ZSK30mm 双螺杆挤出机中。所述挤出机的 L/D 为 30/1, 并具有真空口和轻缓混合螺杆。将挤出机料筒电加热至 170℃（挤出机进料端）-200℃（出料口）温度。在 150RPM 操作挤出机，并将真空口与清洁用真空相连，同时可根据加工条件对其进行调整。所用的出料口为单孔模头（直径为 1/8 英寸）。将所得线材在 6 英尺长的水槽中骤冷、使用气刀去水和用 Conair 切割机（型号 304）切成粒料。各种组合物的特定操作条件如下表 6 所示。

[0465] 表 6

[0466]	实施例	进料速率	螺杆扭矩	模头压力	熔融温度	真空
[0467]		(pph)	(%最大)	(psig)	(℃)	(英寸 Hg)
[0468]	90	34	58	800	190	13
[0469]	91	32	60	800	210	13
[0470]	92	31	50	750	205	12
[0471]	93	32	35	600	185	12
[0472]	94	33	60	800	210	13
[0473]	95	32	35	600	185	13

[0474] 实施例 96-101

[0475] 将实施例 90-95 制备的聚合物-淀粉共混物在斗式干燥器中于 60℃干燥 8 小时至 -40℃露点。将材料置于单螺杆定容加料器 (K-tron, 型号为 7) 的料斗中, 材料自行落入 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口, 所述挤出机具有保持在清洁用真空的真空口, 该真空口与 10 英寸宽的膜模头相连, 间隙约为 0.010 英寸。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥的氮气吹扫。以 150RPM 螺杆速度操作挤出机, 其加热器分布如下所示:

[0476] 1 区 (℃) 2 区 (℃) 3 区 (℃) 4 区 (℃) 5 区 (℃) 模头 (℃) 熔体 (℃)

[0477] 165 175 195 195 195 200 200

[0478] 将挤出聚合物薄膜静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的骤冷滚筒上 (用冷水保持在 26℃温度), 并使用标准张紧辊将其收集在隔离纸上。将骤冷滚筒的速度调为 5-15 英尺/分钟以获得厚度为约 8 密耳-约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0479] 表 7

[0480]	实施例	共混物实施例
[0481]	96	90
[0482]	97	91
[0483]	98	92
[0484]	99	93
[0485]	100	94
[0486]	101	95

[0487] 将实施例 96-101 的薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0488] 实施例 102-108

[0489] 按照与实施例 4 聚合物类似的方法制备聚合物 (只是规模更大), 并将所述聚合物在具有干燥热空气循环的大盘式干燥器中于 60℃干燥过夜至其含水量小于 0.04%。将滑石 (购自位于 Englewood, Colorado 的 Luzenac, 粒径为 3.8 微米)、二氧化钛 (由位于 Oklahoma City, Oklahoma 的 Kerr-McGee Chemical, LLC 供应, Tronox® 470 等级, 粒径为 0.17 微米) 和碳酸钙 (购自 ECCA Calcium Products, Inc., Sylacauga, AL, ECC Supercoat®等级, 平均粒径为 1 微米) 在大盘式真空烘箱中、90℃和小于 1mm Hg 的真空干燥至其含水量小于 1%, 然后存放在密封容器中备用。

[0490] 通过在塑料袋中手动翻转聚合物和无机填料将二者共混。将干燥无机填料加入来自干燥器的热聚合物中, 并将热混合物加入挤出机。由此制备的最终组合物如下表 8 所示。

[0491] 表 8

[0492]	实施例	聚合物	滑石	二氧化钛	碳酸钙
[0493]		(%重量)	(%重量)	(%重量)	(%重量)
[0494]	102	85	2.5	5	7.5
[0495]	103	70	5	5	20
[0496]	104	70	5	10	15
[0497]	105	30	10	15	45

[0498]	106	95	5	
[0499]	107	95		5
[0500]	108	70		30

[0501] 将所述共混物置于 Ktron 双螺杆进料器（型号：T-35，具有 1906300 控制器）的进料斗中（带氮气吹扫），并计量加入 Werner and Pfleider ZSK30mm 双螺杆挤出机中。所述挤出机的 L/D 为 30/1，并具有真空口和充分混合螺杆。将挤出机料筒电加热至 220℃（挤出机进料端）-250℃（出料口）温度。在 150RPM 操作挤出机，并将真空口与清洁用真空相连，同时可根据加工条件对其进行调整。所用的出料口为单孔模头（1/8-英寸直径）。将所得线材在 6 英尺长的水槽中骤冷、使用气刀去水和用 Conair 切割机（型号 304）切成粒料。各种组合物的特定操作条件如下表 9 所示。

[0502] 表 9

[0503]		进料速率	螺杆扭矩	模头压力	熔融温度	真空
[0504]	实施例号					
[0505]		(pph)	(%最大)	(psig)	(℃)	(英寸 Hg)
[0506]	102	34	58	800	235	13
[0507]	103	30	70	800	245	13
[0508]	104	31	70	800	245	12
[0509]	105	32	80	800	255	12
[0510]	106	33	50	600	235	13
[0511]	107	32	50	600	235	13
[0512]	108	30	70	800	245	12

[0513] 实施例 109-115

[0514] 将上文实施例 102-108 制备的聚合物-无机填料共混物以及按照与实施例 4 聚合物类似的方法制备的聚合物（只是规模更大）在斗式干燥器中于 60℃干燥 8 小时至 -40℃露点。将材料置于单螺杆定容加料器（K-tron，型号为 7）的料斗中，材料自行落入 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的入口，所述挤出机具有保持在清洁用真空的真空口，该真空口与 10 英寸宽的膜模头相连，间隙约为 0.010 英寸。实施例 103 由 50%重量实施例 7 和 50%重量实施例 96 的翻转共混物组成。在挤出机的进料斗和进料喉保持干燥的氮气吹扫。以 150RPM 螺杆速度操作挤出机，其加热器分布如下所示：

[0515]	1 区 (℃)	2 区 (℃)	3 区 (℃)	4 区 (℃)	5 区 (℃)	模头 (℃)	熔体 (℃)
[0516]	220	235	250	250	250	255	250

[0517] 将挤塑聚合物薄膜静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的骤冷滚筒上（用冷水保持在 26℃温度），并使用标准张紧辊将其收集在隔离纸上。将骤冷滚筒的速度调为 5-15 英尺/分钟以获得厚度为约 8 密耳-约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0518] 表 10

[0519]	实施例	共混物实施例
[0520]	109	102
[0521]	110	103

[0522]	111	104
[0523]	112	50%重量实施例 105, 50%重量实施例 4
[0524]	113	106
[0525]	114	107
[0526]	115	108

[0527] 将实施例 109-115 的薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。还发现所述薄膜在触觉和外观方面和纸类似。

[0528] 实施例 116-121

[0529] 按照与下表 11 所示实施例聚合物类似的方法制备聚合物(只是规模更大),并将所述聚合物在除湿空气干燥器中于 60℃干燥过夜。将干燥的聚合物加入实验室规模的吹塑薄膜生产线,所述生产线由 Killion 1.25 英寸直径挤出机和 15 : 1 的齿轮减速器组成。将挤出机加热器区的温度设定在下表 11 所示的温度附近。螺杆为 Maddock 混合型, L/D 为 24/1。所述混合螺杆的压缩率为 3.5 : 1。螺杆速度为 25-30RPM。使用直径为 1.21 英寸,模头间隙为 25 密耳的模头。风环为 Killion 单唇 No. 2 型。吹塑条件用吹胀比(BUR)或拉伸比(DDR)表征,前者为膜泡直径与模头直径的比率,其给出环向拉伸或 TD 拉伸示值,而后者为轴向拉伸或 MD 拉伸示值。拉伸量越大,薄膜的取向程度就越高。

[0530] 表 11

[0531]	聚合物	挤塑机	薄膜厚度		
[0532]	实施例号			BUR	DDR
[0533]	实施例号	加热器区(℃)	(密耳)		
[0534]	116	11	240	2.5	3.2
[0535]	117	19	265	2.0	2.6
[0536]	118	24	240	1.2	3.1
[0537]	119	28	200	2.0	2.5
[0538]	120	29	200	1.5	3.0
[0539]	121	30	210	2.3	2.0

[0540] 剪切管状薄膜,将薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0541] 实施例 122-124

[0542] 分层薄膜由 10 英寸、双层流线型共挤出模头(SCD)(BramptonEngineering 制造的吹塑薄膜模头)制备。从模头的外层到里层,模头的层配置为 A/B。由两台 31/2 英寸 David 标准挤出机给 A 层和 B 层供料。该生产线还利用 Brampton Engineering 旋转风环冷却聚合物。层 A 包含按照与实施例 25 聚合物类似的方法制备的聚合物,只是规模更大。层 B 包含按照与实施例 29 聚合物类似的方法制备的聚合物,只是规模更大。将两种聚合物在除湿干燥器中于 60℃干燥。改变操作条件以得到下表 12 所示膜层比率的薄膜。薄膜的厚度为约 2.25 密耳(0.00225 英寸)。薄膜的加工条件见下表 13。

[0543] 表 12

[0544]	实施例层	A(%重量)	层 B(%重量)
[0545]	122	25	75

[0546]	123	50	50
[0547]	124	75	25

[0548] 表 13

[0549]		挤塑机 A	挤塑机 B
[0550]	1 区	195°C	170°C
[0551]	2 区	220°C	180°C
[0552]	3 区	230°C	195°C
[0553]	4 区	230°C	195°C
[0554]	5 区	235°C	200°C
[0555]	过滤网更换器	230°C	195°C
[0556]	接头 1	230°C	195°C
[0557]	接头 2	230°C	195°C
[0558]	接头 4	230°C	195°C
[0559]	模头 1	230°C	230°C
[0560]	模头 2	230°C	230°C
[0561]	模头 3	230°C	230°C
[0562]	生产线速度	122 英尺 / 分钟	
[0563]	备注	25	29

[0564] 利用 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc. 制造的在线制袋机（在挤出生产线辊隙的下游）将制备的多层薄膜转变为袋。

[0565] 将剪切薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0566] 实施例 125-127

[0567] 双层薄膜由 10 英寸、双层 SCD(Brampton Engineering 制造的吹塑薄膜模头) 制备。从模头的外层到里层, 模头的层配置为 A/B。由两台 31/2 英寸的 David 标准挤出机给 A 层和 B 层供料。该生产线还利用 Brampton Engineering 旋转风环冷却聚合物。层 A 包含按照与实施例 93 聚合物类似的方法制备的塑化的淀粉填充聚合物。层 B 包含按照与实施例 15 聚合物类似的方法制备的聚合物, 只是规模更大。将两种聚合物在除湿干燥器中于 60°C 干燥。改变操作条件以得到下

[0568] 表 14 所示膜层比率的薄膜。薄膜的厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。

[0569] 薄膜的加工条件见下表 15。

[0570] 表 14

[0571]	实施例层	A(%重量)	层 B(%重量)
[0572]	125	25	75
[0573]	126	50	50
[0574]	127	75	25

[0575] 表 15

[0576]		挤塑机 A	挤塑机 B
[0577]	1 区	170°C	220°C
[0578]	2 区	190°C	230°C

[0579]	3 区	200°C	240°C
[0580]	4 区	200°C	240°C
[0581]	5 区	205°C	245°C
[0582]	过滤网更换器	200°C	240°C
[0583]	接头 1	200°C	240°C
[0584]	接头 2	200°C	240°C
[0585]	接头 4	200°C	240°C
[0586]	模头 1	240°C	240°C
[0587]	模头 2	240°C	240°C
[0588]	模头 3	240°C	240°C
[0589]	生产线速度	122 英尺 / 分钟	
[0590]	备注	93	15

[0591] 利用 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc 制造的在线制袋机（在挤出生产线辊隙的下游）将上述制备的多层薄膜转变为袋。

[0592] 将剪切薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0593] 实施例 128-130

[0594] 双层薄膜由 10 英寸、双层 SCD (Brampton Engineering 制造的吹塑薄膜模头) 制备。从模头的外层到里层, 模头的层配置为 A/B。由 两台 31/2 英寸的 David 标准挤出机给 A 层和 B 层供料。该生产线还利用 Brampton Engineering 旋转风环冷却聚合物。层 A 包含按照与实施例 21 聚合物类似的方法制备的聚合物共混物, 只是规模更大。层 B 包含如上所述的购自 Eastman Chemical Company 的 **Eastar® Bio**。将两种聚合物在除湿干燥器中于 60°C 干燥。改变操作条件以得到下表 16 所示膜层比率的薄膜。薄膜的厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。薄膜的加工条件见下表 17。

[0595] 表 16

[0596]	实施例	层 A (%重量)	层 B (%重量)
[0597]	128	25	75
[0598]	129	50	50
[0599]	130	75	25

[0600] 表 17

[0601]		挤塑机 A	挤塑机 B
[0602]	1 区	230°C	100°C
[0603]	2 区	250°C	115°C
[0604]	3 区	260°C	130°C
[0605]	4 区	260°C	130°C
[0606]	5 区	265°C	135°C
[0607]	过滤网更换器	260°C	130°C
[0608]	接头 1	260°C	130°C
[0609]	接头 2	260°C	130°C
[0610]	接头 4	260°C	130°C

- [0611] 模头 1 260℃ 260℃
- [0612] 模头 2 260℃ 260℃
- [0613] 模头 3 260℃ 260℃
- [0614] 生产线速度 122 英尺 / 分钟
- [0615] 备注 21 Eastar® Bio
- [0616] 利用 Battenfeld Gloucester Engineering Co., Inc. 制造的在线制袋机（在挤出生产线辊隙的下游）将上述制备的多层薄膜转变为袋。
- [0617] 将剪切薄膜作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。
- [0618] 实施例 131-153 和对照实施例 CE12-CE14
- [0619] 按照与下表 18 所示的实施例和对照实施例树脂类似的方法制备聚酯树脂（只是规模更大），并将所述聚酯树脂在干燥剂空气干燥器中于 60℃ 温度干燥过夜使得露点为 -40℃。将干燥的粒料加入 2.5 英寸的工业挤出机，将聚酯树脂挤出涂覆在纸板材料上，所述挤出机料筒长度与直径的比率为 28 : 1。将挤出机的 5 个区保持在下表 18 所示的温度。在挤出机中使用具有八个压缩螺纹 (flight)、四个计量螺纹、双螺纹混料段和六个计量螺纹的单螺纹螺杆。螺杆速度保持在 180RPM。使熔融聚酯树脂通过三层 24X24 网筛。使聚合物通过具有 0.75 英寸成型段的中心进料模头，所述成型段具有 36 英寸 x 0.02 英寸的模口。挤出进料速率恒定在 460lbs / 小时。将所得挤出物通过 5 英寸空隙进入由涂覆橡胶的压力辊和骤冷辊形成的辊隙。同时，将下表 18 所示的 32 英寸宽的纸板材料送入辊隙，此时辊和薄膜保持接触。施加 100lbs / 线性英寸的辊隙压力。在挤出试验中，将直径为 24 英寸的镜面抛光的骤冷辊保持在 19℃ 温度。将涂覆纸板以与由压力辊和骤冷辊形成的辊隙成 180 度的角度从骤冷辊取下。骤冷辊以 300 英尺 / 分钟的线速度运行。在该涂覆速度得到厚度为 1.25 密耳的聚酯树脂。通过不同的操作条件可改变聚酯树脂的厚度。

[0620]			表 18	
[0621]	聚合物		挤出机	纸 / 纸板
[0622]	实施例			材料
[0623]	实施例		温度	
[0624]			(℃)	
[0625]	131	1	250	定量 35 磅的天然牛皮纸
[0626]	132	8	245	羊皮纸
[0627]	CE 12	CE 8	180	羊皮纸
[0628]	133	11	240	羊皮纸
[0629]	134	21	260	定量 25 磅的漂白牛皮纸
[0630]	135	26	240	定量 15 磅的牛皮纸
[0631]	136	29	200	定量 15 磅的牛皮纸
[0632]	137	92	200	定量 18 磅的天然纸
[0633]	138	102	250	定量 18 磅的漂白纸
[0634]	139	3	250	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0635]	CE13	CE8	180	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0636]	140	11	240	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)

[0637]	141	19	260	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0638]	142	23	235	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0639]	143	27	150	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0640]	144	30	215	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0641]	145	93	200	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0642]	146	103	250	三层制杯纸板 (210g/m ² 重量)
[0643]	147	5	250	18 点纸板 (point paperboard)
[0644]	CE14	CE8	180	18 点纸板
[0645]	148	11	240	18 点纸板
[0646]	149	20	240	12 点纸板
[0647]	150	24	240	12 点纸板
[0648]	151	28	200	12 点纸板
[0649]	152	95	200	12 点纸板
[0650]	153	104	250	18 点纸板

[0651] 发现由于层压基材的粘连,对照实施例 CE12 比实施例 133 的成品收率低。发现由于层压基材的粘连,对照实施例 CE13 比实施例 140 的成品收率低。发现由于层压基材的粘连,对照实施例 CE14 比实施例 148 的成品收率低。

[0652] 将实施例 131-138 的材料作为快餐三明治包装纸进行测试并发现其具有优异的死褶性。

[0653] 将实施例 131-138 的材料通过传统方法成型和热封成封袋和袋子的形状,包括例如垃圾袋、废物袋、叶子袋 (leaf bag)、晕机袋和杂物袋。

[0654] 将实施例 139-146 的材料通过传统方法形成杯子、杯类制品 (glasses)、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状,包括例如牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和汽水纸盒 / 容器。

[0655] 将实施例 147-153 的材料通过传统方法形成托盘、盒子、有盖子的三明治容器、有盖子的沙拉容器、有铰接盖的三明治容器和有铰接盖的沙拉容器的形状。

[0656] 实施例 154

[0657] 按照与实施例 16 聚合物类似的方法制备聚合物 (只是规模更大),并将所述聚合物和聚丙交酯 (购自 Cargill Dow Company) 在斗式干燥器中于 60℃ 干燥过夜至 -40℃ 露点。将所述聚合物和聚丙交酯以 1 : 3 的重量比共挤出至三层纸板上,所述纸板的重量为 210 克 / 米²,前移速度为 150 米 / 分钟。所述聚合物和聚丙交酯的熔融温度为 240℃。所得涂覆纸板的总聚合物涂层重量为 19.4 克 / 米²,其重量比为:形成外层的聚丙交酯为 75% 重量,形成与纸板粘合的内层的聚合物为 25% 重量。

[0658] 将制备的纸板通过传统方法形成杯子、杯类制品 (glasses)、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状,包括例如牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和汽水纸盒 / 容器。

[0659] 实施例 155-160

[0660] 通过形成薄膜组件制备压光纸层压材料,所述薄膜组件如下表 19 所示的实施例所述制备,将压光纸层压材料涂覆在具有类似尺寸的待涂覆纸张隔离纸上,然后使组件以 5 码 / 分钟表面速度、200° F 温度和 10 吨压力按压通过加热的抛光金属上辊和不加热的弹性 (丝) 辊间的辊隙。

[0661] 本发明可层压的各种纸基材的具体情况见表 19。

[0662] 表 19

[0663]	实施例	薄膜实施例	纸基材	纸基重 / 厚度
[0665]				(盎司 / 码 2/ 密耳)
[0666]	155	36	擦手纸 (Scott, Viva)	1.2/6
[0667]	156	42	擦手纸 (G. P., Sparkle)	1.3/10
[0668]	157	45	薄擦手纸 (Chanmin)	0.9/6
[0669]	158	54	包装纸 (白色)	0.5/2
[0670]	159	99	新闻纸	1.5/4
[0671]	160	112	牛皮纸 (可循环)	2.8/6

[0672] 将 8 英寸 x8 英寸正方形的上述层压材料置于旋转堆肥机中,所述堆肥机具有约 0.5 立方码的城市固体废物 (去除了其中的玻璃、罐头以及大部分轻塑料和纸)和下水道污泥的混合物,二者的比率为约 2 : 1。每周旋转堆肥机一次,并对温度和含水量进行监控。发现本发明的层压材料可快速分解。

[0673] 实施例 161

[0674] 由纸板和电晕处理的聚酯薄膜的组合物使用两种水性丙烯酸类粘合剂制剂的组合物制备层压材料。纸板基材为经漂白的白色纸板, 该类纸板通常称为固体漂白硫酸盐 (SBS) 纸板,而 SBS 纸板是人们熟悉的食品包装材料基材。所使用的特定纸板为未涂覆的奶盒材料,其厚度为 0.0235 英寸,重量为 282lbs/3,000 平方英尺。如实施例 44 所述制备薄膜并在一面用传统方法电晕放电处理以增强其粘结性能。层压过程在传统的湿粘合层压机上进行,所述层压机有施胶站给纸板和薄膜电晕处理面施胶。利用 110 线凹辊施胶器将粘合剂施于纸板上,其中每 1,000 平方英尺纸板施约 3lbs 湿粘合剂。施于纸板上的粘合剂由 200lbs 购自 Rohm & Haas Company 的 **Rhoplex®** N-1031 丙烯酸类胶乳和 1.5 盎司购自 Diamond Shamrock Chemical Company 的 Foamaster NXZ 消泡剂 (预先分散在相同体积的水中) 组成。施于聚酯薄膜电晕处理面的粘合剂由 375lbs 购自 Rohm & Haas Company 的 **Rhoplex®** N-1031 丙烯酸类胶乳、11.5lbs **Cymel®** 325 三聚氰胺 - 甲醛交联剂、11.5lbs 异丙醇、23lbs 水和 3 盎司购自 Diamond Shamrock Chemicals Company 的 Foamaster NXZ 消泡剂 (预先分散在相同体积的水中) 组成。

[0675] 层压过程如下:使纸板和薄膜同时通过各自的粘合剂施胶站,然后将纸板和薄膜引入层合辊隙,在此两个涂覆了粘合剂的表面通过其上仍是湿的粘合剂结合在一起。层压机以 300-350 英尺 / 分钟的速率运行。层压材料通过层合辊隙到温度为 400° F 的热风炉中。层压材料在炉子中的停留时间为约 5 秒。然后将层压材料通过骤冷辊并重绕在成品辊上。

[0676] 将上述制备的层压材料通过传统方法形成杯子、杯类制品 (glasses)、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状,包括例如牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和汽水纸盒 / 容器。

[0677] 实施例 162-182

[0678] 这些实施例示例了如何将本发明的薄膜层压至预制基材上。该操作在 Lab Form Inc. 的具有 10x10 英寸压板的成型机上进行。将预制基材往返运送至平板上。将薄膜展

开,并利用红外型加热器通过“黑箱加热”法对其预热下表 20 所示的时间。然后将预热的薄膜置于预制基材上方并下拉至预制基材上。实施例 162-168 使用真空层压:通过预制基材抽真空,将薄膜吸至所述预制基材表面。实施例 169-175 使用助压模塞真空层压法,其中除上述真空外,还用模塞来帮助从与预制基材相对的一侧推压预热膜,从而有助于减轻膜进入深拉伸预制基材中时变薄的程度。实施例 176-182 使用加压层压法:从预制基材的对面向预热薄膜施加空气压力,由此使所述薄膜紧贴在预制基材表面。该层压过程一般需要 5-100 秒,此时将多余薄膜从层压基材修裁掉,将层压基材取下并冷却。

[0679] 可使用的预制基材如下:通过传统方法制备的 9 英寸模制“纸浆盘”、通过传统方法制备的成型的冷冻正餐纸板“托盘”、通过传统方法制备的 3.5 英寸高的成型纸板咖啡“杯”、通过传统方法制备的 3 英寸高和直径为 4 英寸的成型纸板“碗”、9 英寸“泡沫盘”,小心撕除来自 EarthShell Company (货号 PL9V00001) 的市售板材上的隔离膜获得、12 盎司“泡沫碗”,小心撕除来自 EarthShell Company (货号 BL12V00001) 的市售碗上的隔离膜获得以及有铰链盖和双耳柄闭合机构的沙拉和三明治“泡沫容器”,小心撕除来自 EarthShellCompany (货号 CLS00001) 的市售容器上的隔离膜获得。

[0680]

表 20

[0681]	薄膜		薄膜	
	实施例	实施例	预热时间	预制基材
[0683]		实施例	预热时间	
[0684]			(秒)	
[0685]	162	34	50	纸浆盘
[0686]	163	38	45	托盘
[0687]	164	43	40	杯子
[0688]	165	46	55	碗
[0689]	166	49	50	泡沫盘
[0690]	167	98	35	泡沫碗
[0691]	168	10	960	泡沫容器
[0692]	169	36	50	杯子
[0693]	170	39	45	碗
[0694]	171	44	65	泡沫碗
[0695]	172	47	60	泡沫容器
[0696]	173	54	20	杯子
[0697]	174	99	40	碗
[0698]	175	110	60	纸浆盘
[0699]	176	37	45	纸浆盘
[0700]	177	40	50	托盘
[0701]	178	45	55	杯子
[0702]	179	48	40	碗
[0703]	180	55	30	泡沫盘
[0704]	181	10	140	泡沫碗

[0705] 182 11 160 泡沫容器