

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480038110.1

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
C08G 63/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100475884C

[22] 申请日 2004.12.14

[21] 申请号 200480038110.1

[30] 优先权

[32] 2003.12.18 [33] US [31] 60/530,802

[32] 2003.12.19 [33] US [31] 60/531,757

[32] 2004.2.12 [33] US [31] 60/544,296

[32] 2004.12.6 [33] US [31] 11/005,352

[32] 2004.12.6 [33] US [31] 11/005,167

[86] 国际申请 PCT/US2004/041638 2004.12.14

[87] 国际公布 WO2005/063861 英 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[73] 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·A·斯特兰 T·C·格姆罗思
R·L·皮纳

[56] 参考文献

US2002/0188092A1 2002.12.12

CN1293696A 2001.5.2

CN1446247A 2003.10.1

CN1236695A 1999.12.1

CN1411489A 2003.4.16

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅

权利要求书 6 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

用于聚酯压延的方法

[57] 摘要

本发明公开了用于薄膜或片材的方法，所述方法通过压延包含一种或更多种半结晶聚酯和脱模添加剂的聚酯组合物进行，压延的最高温度低于所述组合物中的每一种聚酯的熔点范围的上限温度。所述聚酯组合物可包含一种或更多种可生物降解聚酯例如脂族-芳族聚酯。所压延的聚酯可形成坚韧的柔韧性薄膜而不需加入增塑剂。所述薄膜和片材可具有使它们适合用作一些塑化的 PVC 薄膜的替代品的光学和物理性能。本发明也公开了用于压延的包含脂族-芳族聚酯的聚酯组合物。

1. 一种用于薄膜或片材的方法，所述方法包括压延聚酯组合物，所述组合物包含一种或更多种半结晶聚酯和脱模添加剂，所述压延的最高温度低于所述一种或更多种聚酯中每一种的熔点范围的上限温度，其中所述一种或更多种聚酯中至少一种具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述聚酯组合物实质上由聚酯和脱模添加剂组成。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述聚酯组合物实质上不含增塑剂。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述最高温度处于所述一种或更多种聚酯中每一种的熔点范围内。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述一种或更多种聚酯是可生物降解的。

6. 权利要求 5 的方法，其中所述一种或更多种聚酯选自脂族-芳族聚酯、聚己内酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯-戊酸酯、聚丁二酸丁二醇酯及它们的共聚物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述最高温度为 70-170℃。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述一种或更多种聚酯为脂族-芳族聚酯，其中所述脂族-芳族聚酯是包含以下的无规共聚酯

(A) 包含一种或更多种选自含有 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含有 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含有 4-12 个碳原子的脂环族二元醇的取代或未取代的、线形或分支的二元醇残基的二元醇残基，其中所述取代的二元醇含有 1-4 个独立选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基；和

(B) 包含以下的二元酸残基

(i) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-99% 摩尔的一种或更多种选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族二羧酸

的取代或未取代的、线形或分支的非芳族二羧酸残基，其中所述取代的非芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基；和

(ii) 基于二元酸残基的总摩尔数 1-65% 摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸残基，其中所述取代的芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述非芳族二羧酸选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、己二酸和 1,4-环己烷二甲酸；所述芳族二羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸和 2,6-萘二甲酸。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述二元醇选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述二元酸残基包括己二酸和对苯二甲酸残基；所述二元醇残基包括 1,4-丁二醇残基；所述脂族-芳族聚酯具有少于 3 分钟的自熔融态的结晶半衰期。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述最高温度为 90-150℃，处于所述脂族-芳族聚酯的熔点范围内。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述一种或更多种聚酯另外包含基于所述一种或更多种聚酯的总重量 0-2% 重量的一种或更多种选自甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三元醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨醇、1,1,4,4-四(羟基甲基)环己烷、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯、双季戊四醇酯、酒石酸、枸橼酸、苹果酸、均苯三甲酸、偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、4-羧基邻苯二甲酸酐和羟基间苯二甲酸的支化剂残基；和基于所述一种或更多种聚酯的总重量 0-5% 重量的一种或更多种选自甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双(2-异氰酰环己烷)、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,5-己二醇二乙烯基醚和 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚的链增长剂。

14. 权利要求1的方法,其中所述脱模添加剂为所述组合物总重量的0.1%重量-2%重量,包含至少一种选自脂肪酸酰胺、有机酸的金属盐、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、烃蜡、酯蜡、磷酸酯、化学改性聚烯烃蜡、甘油酯、滑石和丙烯酸类共聚物的化合物。

15. 权利要求14的方法,其中所述脱模添加剂包含至少一种选自二十二碳烯基酰胺、硬脂酰胺、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、二十九烷酸、二十九烷酸酯、二十九烷酸盐、油酸、棕榈酸、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、甘油单硬脂酸酯和甘油二硬脂酸酯的化合物。

16. 权利要求14的方法,其中所述脱模添加剂包含(i)含有多于18个碳原子的脂肪酸或脂肪酸盐和(ii)包含含有多于18个碳原子的脂肪酸残基和含有2-28个碳原子的醇残基的酯蜡,其中所述脂肪酸或脂肪酸盐与所述酯蜡的比例为1:1或更大。

17. 权利要求16的方法,其中所述脂肪酸包括二十九烷酸;所述脂肪酸盐包括一种或更多种选自二十九烷酸的钠盐、二十九烷酸的钙盐和二十九烷酸的锂盐的酸盐;所述酯蜡的所述脂肪酸残基包括二十九烷酸。

18. 权利要求17的方法,其中所述酯蜡的所述醇残基包括一种或更多种选自二十九烷醇、乙二醇、丁二醇、甘油和季戊四醇的羟基化合物的残基。

19. 权利要求1的方法,其中所述组合物另外包含基于所述组合物的总重量5-40%重量的至少一种选自磷酸的单酯、二酯和三酯的阻燃剂,其中所述阻燃剂与所述一种或更多种聚酯中的至少一种可溶混。

20. 权利要求19的方法,其中所述阻燃剂包含间苯二酚双(二苯基磷酸酯)。

21. 一种用于压延的聚酯组合物,所述组合物包含:

(A) 基于所述组合物的总重量至少50%重量的包含以下的脂族-芳族聚酯

(i) 包含一种或更多种选自含有 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含有 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含有 4-12 个碳原子的脂环族二元醇的取代或未取代的、线形或分支的二元醇残基的二元醇残基, 其中所述取代的二元醇含有 1-4 个独立选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基; 和

(ii) 包含以下的二元酸残基

(a) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-99% 摩尔的一种或更多种选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族二羧酸的取代或未取代的、线形或分支的非芳族二羧酸残基, 其中所述取代的非芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基; 和

(b) 基于二元酸残基的总摩尔数 1-65% 摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸, 其中所述取代的芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基;

其中所述脂族-芳族聚酯为具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期的无规共聚物; 和

(B) 基于所述组合物的总重量 0.1% 重量-2% 重量的至少一种选自脂肪酸酰胺、有机酸的金属盐、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、烃蜡、酯蜡、磷酸酯、化学改性聚烯烃蜡、甘油酯和丙烯酸类共聚物的脱模添加剂。

22. 权利要求 21 的聚酯组合物, 其中所述聚酯组合物实质上不含增塑剂, 所述脂族-芳族聚酯实质上不含磺酸酯基团。

23. 权利要求 22 的聚酯组合物, 其中所述二元醇残基包括 1,4-丁二醇残基; 所述二元酸残基包括己二酸和对苯二甲酸残基; 所述脂族-芳族聚酯具有少于 3 分钟的自熔融态的结晶半衰期。

24. 权利要求 23 的聚酯组合物, 其中所述脂族-芳族聚酯包含基于总的酸残基 50-60% 摩尔的己二酸残基、基于总的酸残基 40-50% 摩尔的对苯二甲酸残基和基于总的二元醇残基至少 95% 摩尔的 1,4-丁二

醇残基。

25. 权利要求 21 的聚酯组合物, 其中所述组合物包含基于所述组合物的总重量 0.1%重量-1%重量的所述至少一种脱模添加剂; 所述脂族-芳族聚酯实质上不含磺酸酯基团; 所述二元醇残基包含一种或更多种选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇残基; 所述二元酸残基包含:

(a) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔的一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基; 和

(b) 基于二元酸残基的总摩尔数 5-65%摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸残基。

26. 权利要求 25 的组合物, 其中所述组合物实质上不含增塑剂; 所述二元酸残基包含己二酸和对苯二甲酸残基; 所述二元醇残基包含 1,4-丁二醇残基。

27. 权利要求 26 的组合物, 所述组合物另外包含基于酸或二元醇残基的总摩尔数 0-2%摩尔的一种或更多种选自酒石酸、枸橼酸、苹果酸、1,3,5-苯三甲酸、季戊四醇、双季戊四醇酯、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三元醇、甘油、均苯三甲酸、偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、4-羧基邻苯二甲酸酐和羟基间苯二甲酸的支化剂残基; 和基于所述组合物的总重量 0-5%重量的一种或更多种选自甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双(2-异氰酰环己烷)、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,5-己二醇二乙烯基醚和 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚的链增长剂。

28. 权利要求 25 的组合物, 其中所述脱模添加剂以基于所述组合物的总重量 0.1-0.8%重量的量存在, 选自二十二碳烯基酰胺、硬脂酰胺、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、二十九烷酸、二十九烷酸酯、

二十九烷酸盐、油酸、棕榈酸、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、甘油单硬脂酸酯和甘油二硬脂酸酯。

29. 权利要求 25 的组合物，其中所述组合物另外包含基于所述组合物的总重量 5-40%重量的包括一种或更多种选自磷酸的单酯、二酯和三酯的含磷化合物的阻燃剂，其中所述阻燃剂与所述脂族-芳族聚酯可溶混。

30. 权利要求 29 的组合物，其中所述阻燃剂包含间苯二酚双(二苯基磷酸酯)。

用于聚酯压延的方法

发明领域

本发明涉及通过压延包含一种或更多种聚酯和脱模添加剂的聚酯组合物制备薄膜或片材的方法。所述聚酯组合物可包含一种或更多种可生物降解聚酯。本发明另外涉及用于压延的聚酯组合物。

发明背景

压延是自塑料例如塑化和硬质聚氯乙烯(在此缩写为“PVC”)和聚丙烯组合物制备薄膜和片材的经济和高度有效的方法。所述薄膜和片材通常具有1 mil(0.025 mm)-80 mils(2 mm)的厚度。压延PVC薄膜或片材易于热成型为可用于以下多种用途的各种形状,用途包括包装材料、池衬垫、平面造型艺术、细目卡片、加密存储器卡、胶合板、贴墙材料、书籍封面、文件夹、地砖和在二次加工中印刷、修饰或层压的产品。用于压延方法的聚丙烯树脂组合物的另外讨论可见于例如日本申请 Hei 7-197213 和欧洲专利申请 0744439A1 中。

在一般的压延方法流水线上,塑料树脂与添加剂例如防止热降解的稳定剂;赋予透明性、热稳定性或不透明性的改性剂;颜料、润滑剂和加工助剂、抗静电剂、UV 抑制剂和阻燃剂共混。所述混合的组分在捏合机或挤出机上共混和软化。通过热、剪切和压力,所述干燥的粉末、粒料或液体熔融以形成均匀、熔融的物料。挤出机以连续的方法输送熔融物料至在第一和第二个加热的压延辊之间的压延线的压延部分的顶部。通常,四个辊用于形成三个辊隙或间隙。具有各自的温度和速度控制的这些辊以“L”形或倒转的“L”形排列并且变化大小以适应不同薄膜宽度的需要。所述物料通过在头两个辊之间的辊隙行进,称作进料辊隙。这些辊以相反的方向转动以在这些辊的宽度分散物料。所述物料在第一和第二个、第二和第三

个、第三和第四个辊等之间缠绕，并且辊之间的间隙在这些辊的每一个之间厚度减小以致于物料随着行进在各套辊之间变薄。在通过压延部分后，所述压延的聚合物通过另一系列辊以得到伸展并逐渐冷却形成薄膜或片材。然后冷却的物料缠绕入主辊。压延方法的通法描述在 Jim Butschli, *Packaging World*(包装世界), p.26-28, June 1997 和 W.V. Titow, *PVC Technology*(PVC 技术), 第 4 版, 第 803-848 页 (1984), Elsevier Publishing Co. 中公开。

PVC 组合物是压延薄膜和片材行业的最大部分。然而，小量的其它热塑性聚合物例如热塑性橡胶、某些聚氨酯、聚丙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物(称为“ABS”树脂)和氯化聚乙烯也可通过压延方法加工。试图对成本较低、广泛可得到的聚合物例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(称为“PET”)或聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯(称为“PBT”)压延的尝试没有成功。例如，具有特性粘度值为 0.6 dL/g 的 PET 聚合物具有不足够的熔体强度以在压延辊上适当地运行。另外，当 PET 在常用加工温度下输送至压延辊时，PET 聚合物结晶产生非均匀物质，该物质不适合于进一步加工并在压延机轴承上产生不合需要的强力。各种聚酯组合物的压延和这些问题的几种解决方法已经描述于例如美国专利 5998005、6068910、6551688、美国专利申请系列号 10/086905、日本专利申请 8-283547、7-278418、9-217014、2002-53740、10-363-908、2002-121362、2003-128894、11-158358、欧洲专利申请 1375556 A2 和世界专利申请 02/28967 中。尽管这些困难中的一些可通过仔细选择聚合物性质、添加剂和加工条件避免，聚酯的压延可能是易出故障的。

聚酯常规加工为薄膜或片材包括通过平面挤塑模头的歧管挤出聚酯熔体。手动或自动的模唇调节用于控制材料网的厚度。水冷的冷却辊用于骤冷熔融网并赋予平滑表面修饰。当制备优良质量的薄膜和片材时，挤压方法不具有压延方法提供的产量和经济的有利条件。而且，压延方法中的计量公差好于挤出方法。另外，自脂族-芳

族聚酯例如 ECOFLEX[®]聚酯(可得自 BASF Corporation)、其它类似的可生物降解树脂和这些树脂的共混物制备的挤塑薄膜具有不良的透明度即通常不透明,但是在与表面接触时可呈现更高的透明度。这种透明度的缺乏部分地是由于采用了使用这些树脂通过常规加工方法例如熔融铸塑和熔喷形成薄膜要求的抗粘连添加剂。这样不良的透明度使得这些薄膜对于许多商业用途是不能接受的。

具有等于或低于室温的玻璃化转变温度(缩写为“Tg”)的聚合物制得的薄膜通常认为是“柔韧性的”。通常, Tg 越低于室温, 薄膜越柔韧。然而, 困难的是制备柔软的、柔韧性的具有高强度的薄膜而不需加入增塑剂。由于许多商业用途需要薄膜具有更高的柔韧性和增加的柔软感, 因此加入增塑剂以减小 Tg 至要求的温度。许多增塑剂是不可生物降解的, 其毒性受到关注, 经常自聚合物组合物中渗移。例如, 塑化的 PVC(在此称作“PPVC”)已经满足许多对柔韧性材料的市场需求超过 60 年。然而, PPVC 在环境中是坚韧的、难以处理, 引起与健康有关的关注, 这使得替代性材料是合乎需要的。因此, 需要能制备韧性、透明和柔韧性薄膜或片材而不需要任何增塑剂的聚酯压延方法。也合乎需要的是得自这个方法的压延薄膜和片材是可生物降解的, 因此在环境中是不持久的。

发明概述

我们已经发现具有透明度、韧性和耐热性的柔韧性薄膜或片材可通过在其中所述聚酯部分熔融并保留一些它的结晶性的温度下压延半结晶聚酯制备。因此我们的发明提供了用于薄膜或片材的方法, 所述方法包括压延包含一种或更多种半结晶聚酯和脱模添加剂的聚酯组合物, 压延的最高温度低于所述一种或更多种聚酯中每一种的熔点范围的上限温度。这些薄膜在许多用途中可用作聚氯乙烯 (“PVC”) 和塑化 PVC 的替代薄膜。我们的方法能够使许多半结晶聚酯被压延而不需使用增塑剂。因此在本发明的一个实施方案中,

所述聚酯实质上不含增塑剂。我们的方法可用于自许多半结晶可生物降解聚酯制备压延薄膜，例如一种或更多种脂族-芳族聚酯(缩写为“AAPE”)、聚己内酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯-戊酸酯或聚丁二酸丁二醇酯聚合物、这些聚合物的共混物或它们的共聚物。

我们的发明也提供了用于压延的包含以下的聚酯组合物：

(A) 基于组合物的总重量至少 50%重量的包含以下的 AAPE

(i) 包含一种或更多种选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇残基的二元醇残基；和

(ii) 包含以下的二元酸残基

(a) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基；和

(b) 基于二元酸残基的总摩尔数 5-65%摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基；

其中 AAPE 为具有自熔融态的结晶半衰期少于 5 分钟和实质上不含磺酸酯基团的无规共聚物；和

(B) 基于组合物的总重量 0.1%重量-1%重量的至少一种选自脂肪酰胺、有机酸的金属盐、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、烃蜡、酯蜡、磷酸酯、化学改性聚烯烃蜡、甘油酯、滑石和丙烯酸类共聚物的脱模添加剂。

我们发明的 AAPE's 已知是可生物降解的，因此由其制得的薄膜或片材也预计是可生物降解的。因此我们发明的一个实施方案提供了不含增塑剂的可生物降解聚酯薄膜，它可采用现有的压延设备制备，可用作压延 PVC 薄膜的替代品。所述薄膜或片材可易于热成型为各种形状用于食品和非食品两者的特殊包装用途。它们可用广泛种类的油墨印刷，可用织物或其它塑料薄膜或片材在线或离线层

压。一些具体的最终用途包括平面造型艺术、细目卡片、温室玻璃窗、加密存储器卡、胶合板、贴墙材料、书籍封面、文件夹等。

详细描述

已经意外发现半结晶聚酯可压延以形成片材或薄膜而不需使用增塑剂或抗粘连添加剂例如硬固体、矿物质、硅藻土、滑石和碳酸钙。所述方法包括使用脱模剂结合小心控制聚合物通过压延辊时聚合物熔体温度以保持聚酯以半结晶熔体的形式存在。因此，本发明提供了用于薄膜或片材的方法，所述方法包括压延包含一种或更多种半结晶聚酯和脱模添加剂的聚酯组合物，压延的最高温度低于所述一种或更多种聚酯中每一种的熔点范围的上限温度。所述薄膜或片材显示了优良的柔韧性、透明度和韧性并且不需要使用增塑剂。本发明方法很好适合于使用通常显示半结晶形态学的可生物降解聚酯制备薄膜。自可生物降解聚酯制成的薄膜也预计是可生物降解的。所述压延薄膜可具有 1 mil(0.025 mm)-80 mils(2 mm)的厚度。

在以下说明书和附加的权利要求中显示的每一个数字参数应至少按照所报导的有效数字的数和通过使用常规舍入技术解释。另外，在本公开和权利要求中表示的范围打算具体包括整个范围，而不仅是端点。例如，表示为 0-10 的范围打算显示 0-10 之间的所有整数例如 1、2、3、4 等、0-10 之间的所有分数例如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等和端点 0 与 10。而且，与化学取代基例如“C₁-C₅ 烃”有关的范围打算具体包括和显示 C₁ 和 C₅ 烃以及 C₂、C₃ 和 C₄ 烃。

在此使用的术语“压延(calender)”及其多种形式例如“压延(calendering)”和“压延(calendered)”指使用两个或更多个轧辊自熔融或部分熔融的聚合物形成薄膜或片材的任何方法。如在本发明范围内使用的术语“压延(calendering)”意指初步成膜步骤为自熔融或部分熔融的聚合物“贮料器”以熔融物质的形式输送通过两个或更多个压延辊。相反“压延(calendering)”不打算包括“修饰压延”，

例如其中预成型薄膜采用另两个或更多个另外轧辊进一步受到压花或抛光。

在此使用的术语“可生物降解”意指指出的聚酯或物质可在环境影响下在所定义的适当和可证明的时间间隔内降解，例如通过标题为“Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment(测定放射性标记的塑性材料在含水或堆肥环境中需氧生物降解的标准实验方法)”的 ASTM 标准方法 D6340-98，或通过 DIN 标准 54900。

在此使用的术语“聚酯”打算包括“均聚酯”和“共聚酯”两者，理解为意指通过一种或更多种双官能羧酸与一种或更多种双官能羟基化合物的缩聚反应制备的合成聚合物。在此使用的术语“共聚酯”理解为意指含有两种或更多种不同的酸和/或羟基单体残基的聚酯聚合物。一般地，所述双官能羧酸为二羧酸或羟基羧酸，双官能羟基化合物为二羟醇例如二醇和二元醇类。或者，本发明聚酯可自羟基羧酸制备或通过环内酯的开环反应形成，例如聚乳酸自它的环交酯制备，或聚己内酯自己内酯形成。

在此使用的术语“脂族-芳族聚酯”意指含有来自脂族或脂环族二羧酸或二元醇和芳族二羧酸或二元醇的残基混合物的聚酯。关于本发明的二羧酸、二元醇和羟基羧酸单体，在此使用的术语“非芳族”意指所述单体的羧基或羟基不通过芳族核连接。例如己二酸在其主链(即连接羧基的碳原子的链)上不含有芳族核，因此它是“非芳族”。相反，术语“芳族”意指所述二羧酸或二元醇在主链上含有芳族核，例如对苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸。因此“非芳族”打算包括脂族和脂环族结构两者例如二元醇、二元酸和羟基羧酸，其含有作为主链的直形或分支链或组成碳原子环状排列的可为饱和的或链烷烃属性，不饱和的即含有非芳族碳-碳双键，或者炔属的即含有碳-碳叁键。因此，在本发明的描述和权利要求范围内，非芳族打算包括

线形和分支的链结构(在此称作“脂族”)和环状结构(在此称作“环脂族”或“脂环族”)。然而,术语“非芳族”不打算排除可连接于脂族或脂环族二元醇、二元酸或羟基羧酸的主链的任何芳族取代基。在本发明中,所述双官能羧酸可为脂族或脂环族二羧酸例如己二酸、羟基羧酸例如乳酸或芳族二羧酸例如对苯二甲酸。所述双官能羟基化合物可为脂环族二元醇例如 1,4-环己烷二甲醇,线形或分支的脂族二元醇例如 1,4-丁二醇,或者芳族二元醇例如对苯二酚。在此使用的术语“残基”意指通过涉及相应单体的缩聚反应掺入到聚合物中的任何有机结构。在此使用的术语“重复单元”意指具有通过羰氧基连接的二羧酸残基和二元醇残基或羟基羧酸的有机结构。因此,所述二羧酸残基可衍生于二羧酸单体或其相关酰卤、酯、盐、酸酐或其混合物。因此,在此使用的术语“二羧酸”打算包括用于与二元醇的缩聚反应方法生成高分子量共聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括其相关酰卤、酯、半酯、内酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物。“羟基羧酸”打算包括用于缩聚反应方法或开环反应产生高分子量聚酯的脂族和脂环族羟基羧酸以及单羟基-单羧酸及其任何衍生物,包括它们相关的酰卤、酯、环状酯例如内酯、二聚体(例如乳酸交酯)、盐、酸酐、混合酸酐或其混合物。

我们新方法的聚酯为半结晶聚合物。在此使用的术语“半结晶”意指所述聚合物包含两相:一个有序的结晶相和一个无序的无定形相。具有半结晶形态学的聚酯呈现晶体熔融温度(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)两者,可不同于“无定形”聚合物,后者仅呈现玻璃化转变温度。玻璃化转变温度与晶体熔点的存在是通常用于表征半结晶与无定形(玻璃状)聚合物的技术。所述两个热转变(T_g 和 T_m)可通过熟知的分析方法例如差示扫描量热法(DSC)测定特定体积和热容的变化来定量测定。例如, T_g 和 T_m 可用程序化以在 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率下扫描的 TA Instruments Model 2920 Differential Scanning Calorimeter 测量。吸热峰的中点认为是 T_g 。 T_m 认为是吸热峰最高点的温度。这

些技术在由 Edith A. Turi 编辑的 *Thermal Characterization of Polymeric Materials*(聚合物材料的热表征)(出版于 1981 年, Academic Press, New York, New York)中得到更充分的描述。

用于本发明的聚酯一般自以实质上相等比例反应并且作为它们相应的残基掺入到聚酯聚合物中的二羧酸和二元醇制备或者自环状酯(例如内酯)通过开环反应制备。因此衍生于二羧酸和二元醇的本发明的聚酯含有实质上相等摩尔比例的酸残基(100%摩尔)和二元醇残基(100%摩尔)以致于重复单元的总摩尔数等于 100%摩尔。因此,在本公开中提供的摩尔百分数可基于酸残基的总摩尔数、二元醇残基的总摩尔数或者重复单元的总摩尔数。例如,含有基于总的酸残基 30%摩尔己二酸的聚酯意指聚酯在总计 100%摩尔酸残基中含有 30%摩尔己二酸残基。因此,在每 100 摩尔酸残基中存在 30 摩尔的己二酸残基。在另一个实例中,含有基于总的二元醇残基 30%摩尔 1,6-己二醇的聚酯意指聚酯在总计 100%摩尔二元醇残基中含有 30%摩尔 1,6-己二醇残基。因此,在每 100 摩尔二元醇残基中存在 30 摩尔的 1,6-己二醇残基。

在一个实施方案中,我们发明方法的聚酯中至少一种可具有自熔融态的少于 5 分钟的结晶半衰期。所述结晶半衰期可为例如少于 4 分钟和少于 3 分钟。在本发明的另一个方面中,所述聚酯可为无规共聚物,意指所述聚酯包含多于一种二元醇、羟基羧酸和/或二元酸残基,其中不同的残基沿着聚合物链无规分布,或者为“均聚物”,意指所述聚酯实质上由单一的二元酸-二元醇或羟基羧酸重复单元组成。然而,所述聚酯不是“嵌段共聚物”,即其中一种均聚物结构嵌段连接于另一种类型均匀结构聚合物嵌段的聚酯。本发明聚酯也可两种或更多种聚酯的共混物以致于每一种聚酯在压延方法期间以半结晶熔体的形式存在。然而在另一个实施方案中,我们发明的聚酯不是共混物。

在此使用的所述聚酯的结晶半衰期可采用本领域技术人员熟知

的方法测量。例如，结晶半衰期可采用 Perkin-Elmer Model DSC-2 差示扫描量热仪测量。结晶半衰期采用以下方法自熔融态测量：将 15.0 mg 聚酯样品密封于铝盘中，以 320℃/分钟的速度加热至 290℃ 2 分钟。然后在氮存在下使样品以 320℃/分钟的速度迅速冷却至预先确定的等温结晶温度。所述等温结晶温度为玻璃化转变温度与给出最高结晶速率的熔融温度之间的温度。所述等温结晶温度例如在 Elias, H. *Macromolecules*(大分子), Plenum Press: NY, 1977,第 391 页中得到描述。所述结晶半衰期作为自达到 DSC 曲线上的等温结晶温度至结晶峰值点的时间间隔测定。

本发明的聚酯组合物包含聚酯和有效防止所述聚酯粘附于压延辊的脱模添加剂。在一个实施方案中，所述聚酯组合物是足够柔韧的，这使得可压延而不须加入增塑剂。因此，在本发明的一个实例中，所述聚酯组合物实质上不含增塑剂。在此使用的术语“增塑剂”打算具有其如本领域普通技术人员理解的通常含义，即加入到高聚合物中通过聚合物分子的内部改性或溶剂化作用有助于加工处理和增加最终产品的柔韧性的有机化合物。通常，增塑剂降低聚合物的 Tg。术语“实质上不含”打算意指所述聚酯除了或累积于可包含在本发明的聚酯组合物、薄膜和片材中的脱模添加剂、阻燃剂和典型添加剂例如抗氧化剂、着色剂、颜料、填充剂、增链剂和加工助剂以外不含增塑剂。这些添加剂中的一些可给予共聚酯增塑作用(依它们的结构和与可生物降解聚酯的掺混性而定)。因此，“实质上不含”意指除了以上列出的典型添加剂实例以外没有化合物存在于聚酯组合物中具体用于所述聚酯或由此生成的薄膜和片材的增塑或增加柔韧性的目的。在本发明另一个实施方案中，所述聚酯组合物实质上由聚酯和脱模添加剂组成。因此在这个实施方案中，本发明方法可通过在其中所述聚酯以半结晶熔体形式存在的最高温度下单纯地压延聚酯和脱模添加剂进行，意指压延方法的最高温度低于所述聚酯的熔融范围的上限温度。例如所述薄膜可通过在处于所述聚酯的熔点

范围内的最高温度下压延聚酯形成。如果所述薄膜包含 2 种或更多种聚酯的共混物,那么所述薄膜可通过在低于每一种聚酯的熔点范围的上限温度的最高温度下压延共混物形成。在另一个实施方案中,所述薄膜可通过在处于每一种聚酯的熔点范围内的最高温度下压延共混物形成。在此使用的短语“实质上由...组成”打算包括其中聚酯树脂和脱模剂在其中所述聚酯以半结晶熔体形式存在的温度下压延的薄膜,理解为排除实质地改变所述短语所指的薄膜基本性能的任何成分。例如本发明的薄膜和聚酯可包含其它的添加剂例如阻燃剂、抗氧化剂、着色剂等,其在压延方法期间不改变所述聚酯的半结晶熔体相。相反,向所述聚酯中加入期望改变所述聚酯的熔体相性能以致于所述聚酯本身不以半结晶熔体形式存在的增塑剂或另一种聚合物会排除在本发明以外。在另一个实例中,如果任何一种聚酯不以半结晶熔体形式存在,例如如果一种聚酯完全熔融(即在高于其熔点范围的温度下压延)和另一种以悬浮于熔融聚合物中的固体形式存在,则打算排除聚酯的共混物。以下讨论提供了可使用的改进类型的实例,但是本领域技术人员将易于认识其它的。

我们新发明的方法通过在其中所述薄膜的每一种聚酯以半结晶熔体形式存在的最高温度下的压延方法形成。在此使用的术语“半结晶熔体”打算意指在压延操作期间聚酯呈现液体熔融相和固体结晶相两者。当在超过所述聚酯的 T_g 但是小于所述聚酯的熔点范围的上限温度的温度下进行压延操作时呈现半结晶熔体,以致于聚合物的结晶区域不完全熔融。在此使用的术语“熔点范围”意指如在熔点吸热起始时开始和在熔点吸热完成时结束的 DSC 曲线观察到的温度范围。聚合物熔点范围的起始和结束可由本领域普通技术人员测定。本发明聚酯熔点范围的起始和结束点由最小温度范围确定,其中 90%的熔体熔化热包括在该范围内。所述熔体熔化热可采用标准方法于第二个加热周期 DSC 确定。例如,所述熔化热和最小温度范围可通过采用计算机和市售可得到的本领域普通技术人员熟知的软

件积分第二个加热周期 DSC 曲线下的面积确定。一般地,通过小心维持压延辊温度以使所有压延辊的最高温度小于所述聚酯或每一种聚酯(如果使用 2 种或更多种聚酯的共混物)的熔点范围的上限温度实施压延方法。相反,如果压延方法的温度超过所述聚酯的熔点范围,聚酯将变得完全熔融并且将不以半结晶熔体的形式存在。如果压延温度远远低于一种或更多种聚酯的熔点范围,所述熔体的粘度通常将太高并且可出现薄膜的熔裂。通常,本发明方法在 70-170℃ 的最高温度下实施。最高压延温度的另一个实例包括 80-160℃ 和 90-150℃。

本发明方法可采用任何半结晶聚酯包括(但不限于)可生物降解的半结晶聚酯实施。可用于本发明的可生物降解聚酯的实例包括(但不限于)一种或更多种脂族-芳族聚酯(AAPE)、聚己内酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯-戊酸酯和聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物。例如,可生物降解聚酯可包括一种或更多种羟基羧酸的残基,例如乳酸(*R* 和 *S* 型两者及其混合物)、己内酯、 γ -丁内酯和羟基丁酸酯。

我们发明的方法具体参照脂族-芳族聚酯(缩写为“AAPE”)在此得到进一步描述和阐明,尽管本领域普通技术人员应该理解可使用其它半结晶聚酯。所述 AAPE 可为线形的无规共聚酯或分支的和/或链增长共聚酯,其包含含有一种或更多种取代或未取代的、线形或分支的选自以下的二元醇的二元醇残基,二元醇选自含 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含 4-12 个碳原子的脂环族二元醇。所述取代的二元醇一般将含有 1-4 个独立选自卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基的取代基。可使用的二元醇的实例包括(但不限于)乙二醇、一缩二乙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、一缩二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代双乙醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二缩三乙二醇和三缩四乙二醇,优选的二元醇包括一种或更多种选自 1,4-丁二

醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇。

所述 AAPE 也可包含含有基于二元酸残基的总摩尔数 35-99%摩尔的一种或更多种取代或未取代的、线形或分支的选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族二羧酸的非芳族二羧酸残基的二元酸残基。所述取代的非芳族二羧酸一般将含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。脂族和脂环族二羧酸的非限定性实例包括丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、一缩二乙二醇酸、衣康酸、马来酸和 2,5-降莰烷二甲酸。除了非芳族二羧酸以外，所述 AAPE 含有基于二元酸残基的总摩尔数 1-65%摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸残基。在其中使用取代的芳族二羧酸的情况中，它们一般将含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。可用于我们发明的 AAPE 的芳族二羧酸的非限定性实例为对苯二甲酸、间苯二甲酸和 2,6-萘二甲酸。在另一个实施方案中，所述 AAPE 包含含有一种或更多种以下的残基的二元醇残基：1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇或 1,4-环己烷二甲醇；和含有以下的二元酸残基(i) 基于酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔的一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基；(ii) 基于酸残基的总摩尔数 5-65%摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基。更优选地，所述二元酸残基包括己二酸和对苯二甲酸残基；所述二元醇残基包括 1,4-丁二醇残基。

本发明 AAPE's 的其它实例为自以基于 100 摩尔百分数的二元酸组分和 100 摩尔百分数的二元醇组分的以下摩尔百分数存在的以下二元醇和二羧酸(或其共聚酯形成等价物例如二酯)制备的那些：

(1) 戊二酸(30-75%); 对苯二甲酸(25-70%); 1,4-丁二醇(90-100%) 和改性二元醇(0-10%);

(2) 丁二酸(30-95%); 对苯二甲酸(5-70%); 1,4-丁二醇(90-100%) 和改性二元醇(0-10%); 和

(3) 己二酸(30-75%); 对苯二甲酸(25-70%); 1,4-丁二醇(90-100%) 和改性二元醇(0-10%)。

所述改性二元醇优选选自 1,4-环己烷二甲醇、二缩三乙二醇、聚乙二醇和新戊二醇。最优选的 AAPE's 为含有 50-60%摩尔己二酸残基、40-50%摩尔对苯二甲酸残基和至少 95%摩尔 1,4-丁二醇残基的线形、分支的或链增长共聚酯。甚至更优选地, 己二酸残基为 55-60%摩尔, 对苯二甲酸残基为 40-45%摩尔, 1,4-丁二醇残基为 95-100%摩尔。这样的组合物可在商标 ECOFLEX® 聚酯下自 BASF Corporation 市售得到。

另外, 优选 AAPE's 的具体实例包括含有(a) 50%摩尔戊二酸残基、50%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基; (b) 60%摩尔戊二酸残基、40%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基; 或(c) 40%摩尔戊二酸残基、60%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基的四亚甲基戊二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物; 含有(a) 85%摩尔丁二酸残基、15%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基; 或(b) 70%摩尔丁二酸残基、30%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基的四亚甲基丁二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物; 含有 70%摩尔丁二酸残基、30%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔乙二醇残基的乙二醇丁二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物; 和含有(a) 85%摩尔己二酸残基、15%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基或(b) 55%摩尔己二酸残基、45%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。

除了以上描述的 AAPE's 以外, 可用于本发明的可生物降解聚

酯的具体实例列于以下表 A 中, 包括聚羟基链烷酸酯(“PHA's”)例如聚羟基丁酸酯(“PHB”)、羟基丁酸酯-戊酸酯共聚物(“PHBv”)、羟基丁酸酯-辛酸酯共聚物(“PHBO”)、羟基丁酸酯-己酸酯共聚物(“PHBHx”)、聚己内酯(“PCL”)和聚乳酸(“PLA”)。

表 A

聚合物名称	商标或简写名称	生产商	化学组分(%摩尔)
ECOFLEX 共聚酯	ECOFLEX®	BASF	对苯二甲酸(41-46%), 己二酸(54-59%), 丁二醇(~100%), 小量分支二醇/酸
聚己内酯聚合物	TONE®787, PCL	Dow	己内酯(-O(CH ₂) ₅ CO-)(~100%)
聚丁二酸丁二醇酯	BIONOLLE®, PAS, PBS	Showa Denko,	丁二酸(~100%), 丁二醇(~100%), 小量分支二醇/酸
聚羟基丁酸酯	BIOPOL®, PHB	Metabolix	4-羟基丁酸(~100%)
羟基丁酸酯-戊酸酯 共聚物	BIOPOL®, PHBv	Metabolix	4-羟基丁酸和 3-羟基丙酸, 占优势的 4HBA
AAPE 和淀粉共混物	BIOPLAST®	Biotec	40%重量热塑性淀粉混合w/AAPE
聚乳酸	NATURE-WORKS™	Cargill Dow LLC	乳酸

尽管含有自羟基羧酸及它们的各种衍生物(例如环状酯)制备的聚合物的聚酯以上已描述为通过开环聚合反应合成制备, 许多这些可生物降解聚酯也可衍生于生物学方法。在专利和技术文献中描述的已经衍生于生物学方法的可生物降解聚酯的具体实例包括 PHB、PHBv、PHAs 和 PLA。这些聚酯已经通过包括发酵作用、自植物和基因修饰植物及细菌收获的生物方法制备。

所述聚酯可包含 10-1000 个重复单元, 优选 15-600 个重复单元。所述聚酯也优选具有一般为 0.4-2.0 dL/g 的特性粘度, 在 25℃ 的温度下采用 0.25 g 聚酯在 50 ml 的 60/40(重量)苯酚/四氯乙烷溶液中的浓度测量。特性粘度的其它实例为 0.5-1.4 dL/g 和 0.6-1.0 dL/g。

所述聚酯可任选含有支化剂的残基。所述支化剂的重量百分数

(“%重量”)范围为基于所述聚酯的总重量 0-2%摩尔, 优选 0.1-1%重量, 最优选 0.1-0.5%重量。所述支化剂优选具有 50-5000, 更优选 92-3000 的重均分子量和 3-6 的官能度。例如, 所述支化剂可为具有 3-6 个羟基的多元醇、具有 3 或 4 个羧基的多元羧酸(或成酯等价物)或具有总共 3-6 个羟基和羧基的羟基酸的酯化残基。

可用作支化剂的代表性低分子量多元醇包括甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三元醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨醇、1,1,4,4-四(羟基甲基)环己烷、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯和双季戊四醇酯。可用作支化剂的较高分子量多元醇(MW 400-3000)的实例为通过具有 2-3 个碳的环氧烷烃例如环氧乙烷和环氧丙烷与多元醇引发剂缩合衍生的三元醇。可用作支化剂的代表性多元羧酸包括 1,2,3-苯三甲酸、偏苯三甲酸(1,2,4-苯三甲酸)和酐、均苯三甲酸(1,3,5-苯三甲酸)、均苯四甲酸和酐、苯四甲酸、四羧基二苯甲酮、1,1,2,2-乙烷四甲酸、1,1,2-乙烷三甲酸、1,3,5-戊烷三甲酸和 1,2,3,4-环戊烷四甲酸。尽管这些酸可如此使用, 优选地它们以其较低烷基酯或在其中可形成环状酐的那些情况中以其环状酐的形式使用。作为支化剂的代表性羟基酸包括苹果酸、枸橼酸、酒石酸、3-羟基戊二酸、黏液酸、三羟基戊二酸、4-羧基邻苯二甲酸酐、羟基间苯二甲酸和 4-(β -羟基乙基)苯二甲酸。这样的羟基酸包含 3 个或更多个羟基和羧基的组合。尤其优选的支化剂包括偏苯三甲酸、均苯三甲酸、季戊四醇、三羟甲基丙烷和 1,2,4-丁三醇。

本发明聚酯也可包含一种或更多种含离子的单体以增加它们的熔体粘度。所述含离子的单体选自磺基间苯二甲酸的盐或其衍生物。这个类型单体的典型实例是钠代磺基间苯二甲酸或钠代磺基间苯二甲酸二甲基酯。含离子单体的浓度范围的实例是基于酸残基的总摩尔数 0.3-5.0%摩尔和 0.3-2.0%摩尔。

本发明的分支 AAPE 的一个实例是含有 100%摩尔 1,4-丁二醇残基、43%摩尔对苯二甲酸残基和 57%摩尔己二酸残基并用 0.5%重量

季戊四醇分支的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。该 AAPE 可通过己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、季戊四醇和 1,4-丁二醇的酯交换和缩聚作用生成。所述 AAPE 可通过在真空下,于最初作为四异丙氧基钛的 100 ppm Ti 存在下,在 190℃ 下加热单体 1 小时,在 200℃ 下加热单体 2 小时,在 210℃ 下加热单体 1 小时,然后在 250℃ 下加热单体 1.5 小时制备。

分支 AAPE 的另一个实例是含有 100%摩尔 1,4-丁二醇残基、45%摩尔对苯二甲酸残基和 55%摩尔己二酸残基并用 0.3%重量均苯四甲酸二酐分支的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。该 AAPE 通过使用挤塑机将线形四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物与均苯四甲酸二酐反应性挤出生成。

本发明聚酯也可包含基于聚酯的总重量 0-5%重量的一种或更多种链增长剂。例证性的链增长剂为二乙烯醚,例如在美国专利 5817721 中描述的那些,或二异氰酸酯,例如在美国专利 6303677 中描述的那些。代表性的二乙烯醚为 1,4-丁二醇二乙烯醚、1,5-己二醇二乙烯醚和 1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚。代表性的二异氰酸酯为甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双(2-异氰酰环己烷)。优选的二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。所述重量百分数范围优选为基于所述聚酯的总重量百分数 0.3-3.5%重量,最优选 0.5-2.5%重量。原则上使用可含有具有不少于三个官能度的异氰尿酸酯和/或二脲基团的三官能异氰酸酯化合物,或用三或多异氰酸酯部分替代二异氰酸酯化合物也是可能的。

我们发明的聚酯可采用一般的缩聚反应条件自合适的二羧酸、羟基羧酸、内酯、酯类、酸酐或盐,合适的二元醇或二元醇混合物及任何支化剂易于制备。它们可通过连续的、半连续的和分批的操作方式制备,可使用多种反应器类型。合适的反应器类型的实例包

括(但不限于)搅拌槽、连续式搅拌槽、浆式、管式、刮膜式、降膜式或挤出式反应器。在此使用的术语“连续”意指其中同时以不间断的方式引入反应物和排出产物的方法。“连续”意指与“间歇式”方法相反的实质或完全的连续操作。“连续”无论如何不意指禁止连续方法过程中由于例如试运转、反应器维护或按计划停产周期引起的正常中断。在此使用的术语“间歇式”方法意指其中所有的反应物加入到反应器中,然后按照预先确定的反应过程进行,期间没有物料输入反应器或除去的方法。术语“半连续”意指其中一些反应物在过程开始时加入,剩余的反应物随着反应进行连续输入的方法。或者,半连续方法也可包括类似于间歇式方法的方法,其中所有反应物在过程开始时加入,除了一种或更多种产物随着反应进行连续除去。对于本发明的聚酯,为了经济的和生成优良色泽聚合物的原因,所述方法有利地作为连续方法操作,因为如果使得在反应器中于升高的温度下停留太长时间所述聚酯可能外观上损伤。

本发明聚酯通过本领域技术人员已知的和例如在美国专利 2012267 中描述的方法制备。这些方法在此具体参照 AAPE's 的制备阐述。所述聚合反应通常于缩聚反应催化剂例如烷氧基钛化合物、碱金属氢氧化物和醇化物、有机羧酸盐、烷基锡化合物、金属氧化物等存在下在 150℃-300℃ 的温度下进行。所述催化剂一般以基于反应物的总重量 10-1000 ppm 的量使用。

例如,所述二元醇和二羧酸的反应可采用常规的聚酯聚合反应条件实施。例如,当通过酯交换反应即从酯形式的二羧酸组分制备聚酯时,反应方法可包括两个步骤。在第一个步骤中,所述二元醇组分和二羧酸组分(例如对苯二甲酸二甲酯)在升高的温度下(一般为 150℃-250℃)于 0.0 kPa 表压-414 kPa 表压(60 磅/平方英寸,“psig”)的压力下反应 0.5-8 小时。优选地,酯交换反应的温度为 180℃-230℃ 反应 1-4 小时,而优选的压力是 103 kPa 表压(15 psig)-276 kPa 表压(40 psig)。之后,反应产物在较高的温度和减小的压力下加热形成

聚酯伴随二元醇的消除，其在这些条件下易于挥发并自系统中除去。这第二个步骤或缩聚反应步骤在高真空下和通常为 230°C-350°C，优选 250°C-310°C，最优选 260°C-290°C 的温度下继续进行 0.1-6 小时，或优选 0.2-2 小时，直到得到具有要求的聚合度的聚合物，如由特性粘度测定的那样。所述缩聚反应步骤可在 53 kPa(400 托)-0.013 kPa(0.1 托)的减压下进行。搅拌或合适的条件用于两个步骤以确保足够的热传递和反应混合物的表面更新。两个步骤的反应速率通过合适的催化剂例如四氯化钛、二乙酸锰、氧化锑、二丁基二乙酸锡、氯化锌或其组合增加。也可采用类似于在美国专利 5290631 中描述的三步骤制备方法，尤其是当采用酸和酯的混合单体进料时。例如，典型脂族-芳族共聚酯(含有 30%摩尔的对苯二甲酸残基的四亚甲基戊二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物)可通过在真空下于 100 ppm 最初作为四异丙氧基钛的 Ti 存在下，首先在 200°C 下加热戊二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇 1 小时，然后在 245°C 下加热 0.9 小时制备。

为了确保所述二元醇组分和二羧酸组分通过酯交换反应的反应驱动完全，有时合乎需要的是使用 1.05-2.5 摩尔的二元醇组分对 1 摩尔的二羧酸组分。然而，本领域技术人员应理解二元醇组分与二羧酸组分的比例通常由其中发生反应过程的反应器的设计确定。

在通过直接酯化即自酸形式的二羧酸组分制备聚酯中，所述聚酯通过二羧酸或二羧酸的混合物与二元醇组分或二元醇组分的混合物和任选支化单体组分的反应生成。所述反应在 7 kPa 表压(1 psig)-1379 kPa 表压(200 psig)，优选在少于 689 kPa(100 psig)的压力下进行，生成具有 1.4-10 的平均聚合度的低分子量聚酯产物。在直接酯化反应期间采用的温度一般为 180°C-280°C，更优选 220°C-270°C。然后该低分子量聚合物可通过缩聚反应聚合。

除了聚酯以外，本发明的聚酯组合物包含有效防止聚酯组合物粘连于压延辊的脱模添加剂。在此使用的术语“有效”意指脱模添加剂使聚酯组合物在压延辊之间自由通过而不使其本身缠绕压延辊

或在压延辊的表面生成过度的聚酯层。在所述聚酯组合物中使用的脱模添加剂的量一般为基于聚酯组合物的总重量 0.1-2%重量。所使用脱模添加剂的最佳量通过本领域熟知的因素确定并依设备、材料、方法条件和薄膜厚度的变化而定。脱模添加剂含量的另外实例为 0.1-1%重量、0.1-0.8%重量和 0.1-0.5%重量。本发明脱模添加剂的实例包括脂肪酸酰胺例如二十二碳烯基酰胺和硬脂酰胺；有机酸的金属盐例如硬脂酸钙和硬脂酸锌；脂肪酸例如硬脂酸、油酸和棕榈酸；脂肪酸盐；脂肪酸酯；烃蜡例如石蜡、磷酸酯、聚乙烯蜡和聚丙烯蜡；化学改性聚烯烃蜡；酯蜡例如巴西棕榈蜡；甘油酯例如甘油单和二硬脂酸酯；滑石；微晶硅石；丙烯酸类共聚物(例如可得自 Rohm & Haas 的 PARALOID[®] K175)及一种或更多种以上物质的组合。一般地，所述添加剂包含至少一种选自二十二碳烯基酰胺、硬脂酰胺、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、二十九烷酸、二十九烷酸酯、二十九烷酸盐、油酸、棕榈酸、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、甘油单硬脂酸酯和甘油二硬脂酸酯的化合物。

可使用的另外的脱模添加剂包含含有多于 18 个碳原子的脂肪酸和/或脂肪酸盐和包含含有多于 18 个碳原子的脂肪酸残基和含有 2-28 个碳原子的醇残基的酯蜡。所述脂肪酸和/或脂肪酸盐与酯蜡的比例可为 1:1 或更大。在另一个实例中，所述脂肪酸和/或脂肪酸盐与酯蜡的比例为 2:1 或更大。

脂肪酸例如可包括二十九烷酸，脂肪酸盐可包括以下的一种或更多种盐：二十九烷酸的钠盐、二十九烷酸的钙盐或二十九烷酸的锂盐。在另一个实例中，酯蜡的脂肪酸残基可包括二十九烷酸。酯蜡的醇残基优选含有 2-28 个碳原子。醇残基的实例包括一种或更多种选自二十九烷醇、乙二醇、丁二醇、甘油和季戊四醇的羟基化合物的残基。所述脱模添加剂也可包含已经用碱例如氢氧化钙部分皂化的酯蜡。

所述聚酯组合物也可包含含磷的阻燃剂，尽管阻燃剂的存在对

本发明不是关键的。所述含磷的阻燃剂应与聚酯可溶混。在此使用的术语“可溶混”应理解为意指所述阻燃剂和聚酯将混合在一起形成稳定的混合物，其在加工条件或使用条件下不分离为多相。因此，术语“可溶混”打算包括其中阻燃剂和聚酯形成真溶液的“可溶性”混合物和意指阻燃剂与聚酯的混合物不必形成真溶液但是仅是稳定的共混物的“相容”混合物两者。优选地，所述含磷化合物是非卤化的有机化合物，例如含有机取代基的磷酸酯。所述阻燃剂可包括广泛范围的本领域熟知的磷化合物，例如磷、亚磷酸酯、次亚磷酸酯、亚磷酸酯(phosphonite)、次磷酸酯、膦酸酯、氧化膦和磷酸酯。含磷阻燃剂的实例包括磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸异癸基二苯基酯、磷酸三月桂酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、磷酸三(二甲苯基酯)、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、磷酸三苄基酯、磷酸苯基乙基酯、硫代磷酸三甲基酯、硫代磷酸苯基乙基酯、膦酸二甲基甲基酯、膦酸二乙基甲基酯、膦酸二乙基苯基酯、膦酸二月桂基甲基酯、膦酸二苯基甲基酯、膦酸二苄基甲基酯、膦酸二苯基甲苯酚酯、膦酸二甲基甲苯酚酯、硫代膦酸二甲基甲基酯、次磷酸苯基二苯基酯、次磷酸苄基二苯基酯、次磷酸甲基二苯基酯、三甲基氧化膦、三苯基氧化膦、三苄基氧化膦、4-甲基二苯基氧化膦、亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三丁基酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三苯基酯、亚磷酸三苄基酯、亚磷酸苯基二乙基酯、亚磷酸苯基二甲基酯、亚磷酸苄基二甲基酯、亚磷酸二甲基甲基酯、亚磷酸二乙基戊基酯、亚磷酸二苯基甲基酯、亚磷酸二苄基甲基酯、亚磷酸二甲基甲苯酚酯、次亚膦酸甲基二甲基酯、次亚膦酸甲基二乙基酯、次亚膦酸苯基二苯基酯、次亚膦酸甲基二苯基酯、次亚膦酸苄基二苯基酯、三苯基膦、三苄基膦和甲基二苯基膦。

如在描述本发明含磷阻燃剂中使用的术语“磷酸”包括无机酸

例如磷酸、具有直接的碳-磷键的酸例如膦酸和次膦酸及部分酯化的磷酸，其含有至少一个剩余的未酯化酸基团例如第一和第二度磷酸酯等。可用于本发明的典型磷酸包括(但不限于)：二苄基磷酸、二丁基磷酸、二(2-乙基己基)磷酸、二苯基磷酸、甲基苯基磷酸、苯基苄基磷酸、己基膦酸、苯基膦酸、甲苯基膦酸、苄基膦酸、2-苯基乙基膦酸、甲基己基次膦酸、二苯基次膦酸、苯基萘基次膦酸、二苄基次膦酸、甲基苯基次膦酸、苯基亚膦酸、甲苯基亚膦酸、苄基亚膦酸、丁基磷酸、2-乙基己基磷酸、苯基磷酸、甲苯酚磷酸、苄基磷酸、苯基亚磷酸、甲苯酚亚磷酸、苄基亚磷酸、二苯基亚磷酸、苯基苄基亚磷酸、二苄基亚磷酸、甲基苯基亚磷酸、苯基苯基膦酸、甲苯基甲基膦酸、乙基苄基膦酸、甲基乙基亚膦酸、甲基苯基亚膦酸和苯基苯基亚膦酸。所述阻燃剂一般包括至少一种选自磷酸的单酯、二酯和三酯的含磷化合物。在另一个实例中，所述阻燃剂包含间苯二酚双(二苯基磷酸酯)，缩写为“RDP”。

所述阻燃剂可以基于聚酯组合物的总重量 5%重量-40%重量的浓度加入到聚酯组合物中。阻燃剂含量的其它实例为 5%重量-35%重量、5%重量-30%重量和 5%重量-25%重量。

本发明的聚酯组合物中也可包含氧化稳定剂以防止这些辊上的熔融或半熔融物料在加工处理期间氧化降解。这样的稳定剂包括酯例如二硬脂基硫代二丙酸酯或二月桂基硫代二丙酸酯；酚型稳定剂例如可得自 Ciba-Geigy AG 的 IRGANOX® 1010、可得自 Ethyl Corporation 的 ETHANOX® 330 和丁基化羟基甲苯；和含磷稳定剂例如可得自 Ciba-Geigy AG 的 IRGAFOS®和可得自 GE Specialty Chemicals 的 WESTON®稳定剂。这些稳定剂可单独使用或组合使用。

另一方面，我们发明提供了用于薄膜或片材的方法，所述方法包括压延含有一种或更多种聚酯和脱模添加剂的聚酯组合物，压延的最高温度处于每一种聚酯的熔点范围内，其中至少一种聚酯的自熔融态的结晶半衰期少于 5 分钟。所述聚酯的各种实施方案例如二

元酸、二元醇、特性粘度、支化单体、链增长剂、脱模添加剂、加工助剂和阻燃剂如在上文对本发明的其它实施方案描述的那样。术语“熔点范围”如在上文描述的那样。所述聚酯可具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期。在另一个实例中，所述聚酯的结晶半衰期少于 3 分钟。仍然在另一个实例中，所述组合物包含具有少于 3 分钟的自熔融态的结晶半衰期的 AAPE。仍然在另一个实例中，本发明方法可包括实质上由具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期的聚酯和脱模添加剂组成的聚酯组合物。如先前描述的那样，在此使用的短语“实质上由...组成”包括其中聚酯和脱模剂在处于聚酯的熔点范围内的最高温度下压延的方法，其中所述聚酯具有少于 5 分钟的结晶半衰期。所述短语应该理解为排除实质改变所述短语所指的方法的基本性能的任何因素。例如，本发明的薄膜和聚酯组合物可包含其它的添加剂例如阻燃剂、抗氧化剂、着色剂等，其在压延方法期间不实质改变熔点范围或改变聚酯的结晶半衰期至超过 5 分钟。如早期描述的那样，期望改变聚酯的熔点范围以致于所述聚酯本身在压延期间不处于其熔点范围内的添加剂或另外聚合物的使用应排除在本发明以外。

如果要求，我们发明方法的聚酯组合物可另外包含染料、颜料和加工助剂例如填充剂、消光剂、抗粘连剂、抗静电剂、起泡剂、纤维、碳纤维、玻璃、冲击改性剂、炭黑、滑石、 TiO_2 等。可加入着色剂(有时称作调色剂)以赋予所述聚酯和压延产品要求的中性色和/或亮度。优选地，除了脱模添加剂以外，所述聚酯组合物也可包含 0-30%重量的一种或更多种加工助剂以改变组合物的表面性能和/或增强流动性。加工助剂的代表性实例包括碳酸钙、滑石、粘土、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、 TiO_2 、 NH_4Cl 、硅石、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。本发明聚酯组合物中的加工助剂含量的另外实例为 5-25%重量和 10-20%重量。优选地，所述加工助剂也是生物降解加速剂，即加工助剂增加或加快在环境中的生物降解速度。我们已经发现也可

改变堆肥环境的 pH 的加工助剂例如碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙、氧化钡、氢氧化钡、硅酸钠、磷酸钙、氧化镁等也可加速生物降解过程。对于本发明，优选的加工助剂是碳酸钙。

来自本发明方法的薄膜或片材呈现高透明度。另外，来自我们方法的压延薄膜或片材与通过常规挤塑或熔喷方法生成的具有相同组成的薄膜相比较可显示意想不到的高强度和韧性。所述压延薄膜也可呈现超过具有实质相同组成的熔体铸塑薄膜的改善的热性能和强度。例如，本发明压延薄膜比实质相同组成的熔体铸塑薄膜具有更高的耐热性。“更高的耐热性”意指所述压延薄膜比具有实质相同组成的熔体铸塑薄膜具有更高的峰值熔融温度。在此使用的术语“更高的峰值熔融温度”意指所述压延薄膜在大于具有实质相同组成的熔体铸塑薄膜的峰值熔点温度的温度下在其熔点范围内呈现第二个熔点峰值。在本发明压延薄膜的第二个更高的峰值熔点的存在表示在所述薄膜中存在第二个更高的熔融结晶相，其增强它的耐热性。

常规压延方法和设备可用于压延聚酯组合物。在本发明方法中，聚酯组合物含有半结晶熔融形式，在 80℃-200℃ 的温度下通过在至少两个压延辊之间的压缩辊隙。一般地，所述聚酯与脱模添加剂、阻燃剂及其它组分共混。所述混合的组分在捏合机或挤出机上共混和软化。通过热、剪切和压力，所述干燥的粉末熔融形成均匀、熔融的物料。挤出机以连续的方式输送熔融物料至在第一和第二个加热的压延辊之间的压延线的压延部分的顶部。通常，四个辊用于形成三个辊隙或间隙。例如，这些辊可以“L”形、倒转的“L”形或“Z”构型排列。这些辊变化大小以适应不同薄膜宽度的需要。这些辊具有各自的温度和速度控制。所述物料通过头两个辊之间的辊隙行进，称作进料辊隙。这些辊以相反的方向转动以助于跨过这些辊的宽度分散物料。所述物料在第一和第二个、第二和第三个、第三和第四个辊等之间缠绕。辊之间的间隙在这些辊的每一个之间厚度

减小以致于物料随着行进在各套辊之间变薄。因此，得到的薄膜或片材具有经使聚酯组合物通过加热辊之间的压缩辊隙产生的均匀厚度。实际上，聚酯组合物在分离这些辊的辊隙之间挤压。这些压延辊之间的每一个逐次的辊隙减小薄膜厚度直到得到最终的薄膜或片材厚度。

对这些辊的典型最大加工温度将通常为 80°C-200°C，优选 80°C-160°C，更优选 90°C-150°C。对于一些水解不稳定的聚酯，预干燥聚酯树脂组合物或在加工期间排出过量的水分是合乎需要的以防止聚合物通过水解降解。在通过压延部分后，物料通过另一系列辊得到伸展和逐渐冷却形成薄膜或片材。所述物料也可在冷却前压印或韧化处理。然后冷却的物料缠绕到主辊上。压延方法的一般描述公开于 Jim Butschli, *Packaging World*(包装世界), p. 26-28, June 1997 和 W.V. Titow, *PVC Technology*(PVC 技术), 第 4 版, 第 803-848 页(1984), Elsevier Publishing Co.。

当聚合物通过压延辊时聚合物熔体的温度(有时称作聚合物熔体探测温度或聚合物熔体温度)一般是当聚合物通过压延辊时经历的最高温度，通常通过温度探头或红外传感器测量。一般该温度小心控制以实现压延。熔体温度一般通过控制摩擦热和至聚合物的直接热量传输的组合加以控制。摩擦热是聚合物熔体粘度与压延辊自旋速度(通常作为每分钟的转数或 RPM 测量)的函数。至聚合物的直接热量传输一般通过使用加热的压延辊或通过预热输送至压延辊的聚合物来实现。

有利的是对每一种聚合物定制聚合物熔体温度。不希望受到理论的束缚，当聚合物熔体温度(或聚酯组合物在压延方法期间经历的最高温度)达到所述熔体中熔融与未熔融(晶粒)聚酯之间存在平衡的点或范围时出现均匀的压延。该温度低于所述聚酯的熔点范围的上限温度，或者如果存在多于一种聚酯，该温度低于组合物中每一种聚酯的熔点范围的上限温度。优选地，所述最高温度处于聚酯或组

合物中的每一种聚酯(如果存在多于一种聚酯)的熔点范围内。通过保留小部分以固体(未熔融)形式存在的聚酯,这种平衡可获得有用范围的熔体强度和结晶速率。这个部分潜在提供了热可逆性交联,其增强(增加)了一些聚酯例如一些可生物降解聚酯的通常较低的熔体强度。另外,这个部分潜在增加了结晶速率(通过提供预成型的成核位点),其潜在减少了出料辊粘附问题并提供了在最终薄膜中可见的热完全的(韧化的)结晶区域。所述结晶区域增强了最终薄膜的耐热性。

一旦所述聚合物熔体达到了可压延温度,合乎需要的是维持聚合物熔体为那个温度的 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 内,优选那个温度的 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 内,或者更优选那个温度的 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 内。优选地,聚合物熔体探测温度为 80°C - 160°C ,所述压延辊温度为 80°C - 130°C 。控制聚合物熔体温度与加入以上提及的脱模添加剂的组合允许半结晶聚酯的压延。

我们发明的另一方面是包含以下的用于压延的聚酯组合物:

(A) 基于所述组合物的总重量至少 50%重量的包含以下的 AAPE

(i) 包含一种或更多种选自含有 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含有 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含有 4-12 个碳原子的脂环族二元醇的取代或未取代的、线形或分支的二元醇残基的二元醇残基,其中所述取代的二元醇含有 1-4 个独立选自卤素、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基的取代基; 和

(ii) 包含以下的二元酸残基

(a) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-99%摩尔一种或更多种选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族二羧酸的取代或未取代的、线形或分支的非芳族二羧酸残基,其中所述取代的非芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基的取代基; 和

(b) 基于二元酸残基的总摩尔数 1-65%摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸,其中所述取代的芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基的取代基;

其中所述 AAPE 为具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期的无规共聚物；和

(B) 基于所述组合物的总重量 0.1%重量-2%重量的至少一种选自脂肪酸酰胺、有机酸的金属盐、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、烃蜡、酯蜡、磷酸酯、化学改性聚烯烃蜡、甘油酯和丙烯酸类共聚物的脱模添加剂。

如先前指出的那样，所述聚酯具有足够的柔韧性以致于对于压延不需要加入增塑剂。因此，在本发明的一个实例中，所述聚酯实质上不含增塑剂。

所述组合物理解为包括多种实施方案例如在上文描述的二元酸、二元醇、特性粘度、支化单体、链增长剂、脱模添加剂、加工助剂和阻燃剂。例如，所述二元醇残基可包含 1,4-丁二醇残基，所述二元酸残基可包含己二酸和对苯二甲酸残基。在另一个实例中，AAPE 是含有 50-60%摩尔己二酸残基、40-50%摩尔对苯二甲酸残基和至少 95%摩尔 1,4-丁二醇残基的线形、分支或链增长聚酯。在另一个实例中，我们新组合物的 AAPE 实质上不含磺酸酯基团，意指所述聚酯不含任何有意加入到 AAPE 中期望显著影响所述聚酯的物理性能的磺化芳族残基。我们发明的 AAPE's 一般具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期。结晶半衰期的另外实例是少于 4 分钟和少于 3 分钟。

我们发明的 AAPE's 是可生物降解的，可含有可生物降解添加剂以增强它们环境中的分解和生物降解能力。可包含在本发明聚酯组合物中的可生物降解添加剂的代表性实例包括微晶纤维素、聚乙烯醇、热塑性淀粉、其它的碳水化合物及其组合。例如，除了 AAPE 以外，所述聚酯组合物可包含基于所述组合物的总重量 1-40%重量的至少一种选自热塑性淀粉、微晶纤维素和聚乙烯醇的可生物降解添加剂。在另一个实例中，聚酯组合物可包含 1-30%重量的可生物降解添加剂。可生物降解添加剂含量的其它实例是 5-25%重量和 10-20%重量。可生物降解添加剂可以是热塑性淀粉。所述热塑性淀粉是已

经通过挤压蒸煮凝胶化以赋予无定型结晶结构的淀粉。如在此使用的，热塑性淀粉打算包括“破裂淀粉”以及“凝胶化淀粉”，例如在 Bastioli, C. *Degradable Polymers*(可降解聚合物), 1995, Chapman & Hall: London, 第 112-137 页中描述的。凝胶化意指淀粉颗粒足够溶胀和破裂以致于它们在水中形成均匀的粘性分散液。凝胶化作用通过任何已知方法达到例如在水或含水溶液存在下于 60℃ 的温度下加热。已知强碱的存在有助于这个方法。所述热塑性淀粉可自来自谷物或薯类作物例如玉米、小麦、水稻、马铃薯和木薯的任何未改性淀粉，自淀粉的直链淀粉和支链淀粉组分，自改性淀粉产品例如部分解聚的淀粉和衍生淀粉以及自淀粉接枝共聚物制备。热塑性淀粉可自 National Starch Company 市售得到。

这样添加剂的一个作用是增加聚酯组合物的生物降解能力和补偿由高浓度各种添加剂引起的减少的生物降解能力。关于本发明的聚酯、聚酯组合物、薄膜和片材、阻燃剂及添加剂，在此使用的术语“可生物降解”意指本发明的聚酯组合物、薄膜和片材在环境影响下，于例如通过标题为“Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment(测定放射性标记的塑料材料在含水或堆肥环境中需氧生物降解的标准实验方法)”的 ASTM 标准方法 D6340-98 或通过 DIN 方法 54900 确定的适当的和可证明时间间隔降解。聚酯、组合物、薄膜和片材最初在环境中通过热、水、空气、微生物及其它因素的作用减小分子量。这种分子量的减小导致丧失物理性能(薄膜强度)和通常导致薄膜破裂。一旦可生物降解聚酯的分子量足够低，那么单体和低聚体被微生物同化。在需氧环境中，这些单体或低聚体最终被氧化为 CO_2 、 H_2O 和新的细胞生物质。在厌氧环境中，所述单体或低聚体最终转化为 CO_2 、 H_2 、乙酸盐、甲烷和细胞生物质。成功的生物降解要求必须在可生物降解材料与活性微生物群体或活性微生物群体产生的酶之间建立直接的物理接触。用于降解本发明薄

膜、片材、聚酯和聚酯组合物的活性微生物群体通常可自任何市政或工业废水处理设备或堆肥设备得到。另外，成功的生物降解要求满足某些最低限度的物理和化学需要例如合适的 pH、温度、氧浓度、适当的养分和湿度水平。

除了可生物降解添加剂以外，所述聚酯组合物可另外包含 0-30% 重量的一种或更多种加工助剂例如碳酸钙、滑石、粘土、云母、石灰石、高岭土、硅藻土、 TiO_2 、 NH_4Cl 、硅石、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。所述加工助剂也可以是生物降解加速剂。如先前描述的那样，碳酸钙是也可为生物降解加速剂的加工助剂的一个实例。

我们发明的仍然另一个实施方案是用于压延的包含以下的聚酯组合物：

(A) 基于组合物的总重量至少 50% 重量的包含以下的 AAPE

(i) 包含一种或更多种 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇或 1,4-环己烷二甲醇的残基的二元醇残基；和

(ii) 包含以下的二元酸残基

(a) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-95% 摩尔一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基；和

(b) 基于二元酸残基的总摩尔数 5-65% 摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基；

其中 AAPE 为具有少于 5 分钟的自熔融态的结晶半衰期和实质上不含磺酸酯基团的无规共聚物；和

(B) 基于所述组合物的总重量 0.1% 重量-1% 重量的至少一种选自脂肪酸酰胺、有机酸的金属盐、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、烃蜡、酯蜡、磷酸酯、化学改性聚烯烃蜡、甘油酯、滑石和丙烯酸类共聚物的脱模添加剂。

所述聚酯组合物可包括已在上文得到描述并例证性说明的多种实施方案的二元酸、二元醇、特性粘度、支化单体、链增长剂、脱

模添加剂、可生物降解添加剂、加工助剂和阻燃剂。例如，AAPE的二元醇残基可包含1,4-丁二醇残基，所述二元酸残基可包含己二酸和对苯二甲酸残基。在另一个实例中，所述聚酯组合物可包含基于组合物的总重量0.1%重量-1%重量的脱模添加剂。可存在于聚酯组合物中的脱模添加剂的其它代表性含量包括0.1-0.8%重量和0.1-0.5%重量。另外，所述聚酯组合物对于压延不需要使用增塑剂，因此可以实质上不含增塑剂，如先前描述的那样。

所述聚酯组合物的各种组分例如阻燃剂、脱模添加剂、其它加工助剂和调色剂可以间歇、半连续或连续方法共混。小规模批次可在压延前易于用本领域技术人员熟知的任何高强度混合设备例如Banbury混合机制备。所述组分也可以在合适溶剂中的溶液的形式共混。熔体共混方法包括在足以使存在的聚酯转化为半结晶熔体的温度下共混共聚酯、添加剂及另外的非聚合组分。共混物可冷却并微粒化以用于另外的用途或者熔体共混物可自该熔融共混物直接压延为薄膜或片材。在此使用的术语“熔体”意指其中聚酯以半结晶熔体形式存在的组合物。对于在聚合物领域通常已知的熔体混合方法参见“Mixing and Compounding of Polymer(聚合物的混合与配混)”(I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor editors, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, New York, N.Y.)。当要求着色的薄膜或片材时，颜料或着色剂可在二元醇与二羧酸的反应期间包含在聚酯组合物中或者它们可与预制的共聚酯熔体共混。包含着色剂的优选方法是使用具有含反应活性基团的热稳定的有机有色化合物的着色剂以致于着色剂共聚合和掺入到聚酯中以改善其色泽。例如，着色剂如具有活性羟基和/或羧基的包括(但不限于)蓝色和红色取代的蒽醌的染料可共聚合到聚合物链中。当染料用作着色剂时，它们可在酯交换或直接酯化反应后加入到聚酯反应方法中。

本发明通过以下实施例得到进一步举例说明和描述。

实施例

实施例 1-10. 使用含有作为二元酸组分的己二酸和对苯二甲酸与作为二元醇组分的 100%摩尔 1,4-丁二醇的混合物的 AAPE's 制备几种脂族-芳族聚酯组合物。熔点范围如在上文定义,自在 20℃/分钟的加热速率下得到的 DSC 曲线测算。实施例 1-4 的 AAPE 具有 70-130℃的熔点范围和 0.6 分钟的结晶半衰期。在表 1 中显示的实施例 5 和 7 具有 70-135℃的熔点范围。实施例 8 和 9 具有 60-135℃的熔点范围和 0.7 分钟的结晶半衰期。己二酸和对苯二甲酸的摩尔百分数与加工条件在表 I 中给出。在装备双辊滚轧机的 Dr. Collin 上制备薄膜。AAPE 粒料与 0.9%重量的蜡脱模剂(LICOWAX® S 二十九烷酸(可得自 ClariantCorporation)和 LICOWAX® OP(已经用氢氧化钙部分皂化的二十九烷酸的丁二醇酯,可得自 ClariantCorporation)的 1:1(重量)共混物)混合,直接加入到加热的辊并加工处理为半结晶熔体。当要求生成最佳操作条件和最好质量的薄膜时,加工辊调节点温度在 95-145℃变化。与通过挤塑加工的相同组成薄膜(实施例 10)相比较,所述薄膜透明得多。另外,与易于击穿的挤压加工材料相比较,所述压延薄膜更加坚韧并且不易于击穿(例如通过推大拇指穿过薄膜)。所述薄膜的物理性能在表 II 和 III 中提供。标题“辊温度”是用于压延滚轧机的辊温度设定值。术语“Tg”是压延薄膜的玻璃化转变温度。术语“Tc”是聚合物的结晶温度。“Tm1”和“Tm2”是薄膜的峰值熔点;Tm2 是压延薄膜中观察到的第二峰值熔点并且在熔体铸塑薄膜不存在。对于一些热数据,显示 2 个值并且表示对相同薄膜采用两个加热循环观察到的值。

表 I
方法条件

实施例	树脂 (%己二酸, %对苯二甲酸)	方法	辊隙, mm	辊温度 ℃	熔体温度 ℃
1	56.5, 43.5	压延	0.25	95	105
2	56.5, 43.5	压延	0.2	100	105
3	56.5, 43.5	压延	0.15	100	110
4	56.5, 43.5	压延	0.15	100	110
5	54.5, 45.5 +40%淀粉	压延	0.25	102	130
6	40, 60	压延	0.2	145	
7	54.5, 45.5	压延	0.3	102	126
8	55.3, 44.7	压延	0.3	110	124
9	55.3, 44.7	压延	0.15	110	130
10	54.5, 45.5 +10 %重量滑石	熔体铸塑			

表 II
压延薄膜的物理性能

实施例	厚度(0.001 英寸)	薄膜实验方 向	杨式模 量[psi]	屈服应变 [%]	屈服应力 [psi]	断裂应 变[%]	断裂应力 [psi]	能量/体积 @断裂[lb/ 英寸 ³]
1	0.01797	MD	5605	35.3	895	952	2190	1258
	0.01604	TD	6483	32.0	897	908	2113	1122
2	0.01208	MD	5581	25.8	636	429	1191	324
	0.01220	TD	5770	40.5	636	667	1453	555
3	0.00714	MD	7376	26.0	917	549	2015	731
	0.00909	TD	6091	50.5	603	464	1103	326
4	0.00569	MD	8330	24.0	955	922	2994	1397
	0.00591	TD	9073	21.0	968	819	2448	1082
5	0.01011	MD	22412	20.8	1414	462	1915	627
	0.01072	TD	20223	16.8	1076	517	1414	500
6	0.00896	MD	26568	18.9	1911	389	2295	657
	0.00832	TD	27433	20.9	1973	139	1947	221
7	0.0066	MD	9095	21.9	948	884	3847	1429
	0.00857	TD	10742	28.0	1110	773	2988	1164
8	0.00626	MD	9116	21.9	958	922	4059	1518
	0.00708	TD	9257	16.8	745	817	2393	902
9	0.00857	MD	10742	28.0	1110	773	2988	1164
	0.00978	TD	9275	18.0	921	891	3112	1255
10	0.01042	MD	19377	18.5	1183	986	3533	1605
	0.01007	TD	17611	16.0	1151	884	2986	1287

表 III
压延薄膜另外的物理性能

实施例	厚度 (英寸)	光泽度 (60°)	光雾度 (%)	加热 循环	T _g °C	T _c °C	熔融热 T _c (cal/g)	T _{m1} °C	熔融热 T _{m1} (cal/g)	T _{m2} °C	熔融热 T _{m2} (cal/g)
1	0.01797	67.4	16.4	1	-37.5	51.2	1.2	96.8	4.8	120	0.93
	0.01604			2	-36.1	66.1		112.6			
2	0.01208	20	47	1	-35.5	47.6	1.3	103.1	5.1	123.9	0.94
	0.01220			2	-32.9	61.8		117			
3	0.00714	14.2	29.2	1	-35.4	49.8	1.2	100.6	6	123.1	0.9
	0.00909			2	-34.3	63.4		112.7			
4	0.00569	57.1	8.8	1	-36.9	49	1.4	103	5.2	123.1	1.2
	0.00591			2	-34.7	63.3	1.9	110.8	4.7		
5	0.01011	18.8	41.9	1	-33.3	54.7		106.5		137-160	噪声
	0.01072			2	-34.2	44.4		114.1			
6	0.00896	65.6	19	1	-23.0	47.7, 79.3	2.1, 2.4	132	6.1	155.9	4.1
	0.00832			2	-21.8	83.1		117		153	
7	0.00660	24.2	27.9	1	-32.2	51.1	1	109.4	6.1		
	0.00857			2	-32.9	49.8		109.6			
8	0.00626	37.1	27.5	1	-33.5	50.8	1.4	102.7	6.9		
	0.00708			2	-32.9	54	1.8	109.2	5.4		
9	0.00857	63	18.1	1	-32.6	50.6	1.6	110.8	6.4		
	0.00978			2	-32.3	59.2	1.4	112.8	4.7		
10	0.01042	27.6	83.5	1	-33.1	51.2		112.8	5.93		
	0.01007			2	-33.6			120.2			

实施例 11-15. 按照在实施例 1-10 中描述的方法制备含有聚乳酸(熔点范围 125-170°C, 结晶半衰期为 26.3 分钟)、AAPE 和实施例 1 的脱模剂(“RA”)的几种共混物并压延得到薄膜。所述组成(重量百分数)和压延条件在表 IV 中给出。实施例 11 的薄膜是透明的; 实施例 12-18 随着 AAPE 的%重量增加显示增加的光雾度和柔韧性。实施例 14 的薄膜由于较低的辊温度设定值呈现一些熔体断裂。在实施例 17 观察到薄膜对压延辊的某些粘附。实施例 19 的薄膜是非常柔韧的并且比实施例 18 的薄膜显示更低的不透明度。

表 IV

实施例	PLA/AAPE/RA (wt%)	辊隙(mm)	辊温度(°C)
11	100/0/0.3	0.2 mm	150°C
12	90/10/0.4	0.2 mm	150°C
13	80/20/0.4	0.2 mm	150°C
14	70/30/0.4	0.2 mm	140
15	70/30/0.4	0.2 mm	145
16	60/40/0.4	0.2 mm	145
17	50/50/0.4	0.2 mm	140
18	50/50/0.5	0.2 mm	145
19	40/60/0.4 - 0.5	0.2 mm	140