



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1708532 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200380102106.2 *C08G 63/672* (2006.01)  
(22) 申请日 2003.10.22 *C08L 67/02* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *C08J 5/18* (2006.01)  
10/279,391 2002.10.24 US *C09D 167/02* (2006.01)  
*B32B 27/06* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件  
2005.04.25 US 5171309 A, 1992.12.15, 全文.  
(86) PCT申请的申请数据 US 4900594 A, 1990.02.13, 全文.  
PCT/US2003/034004 2003.10.22 CN 1170419 A, 1998.01.14, 权利要求1-8,  
(87) PCT申请的公布数据 说明书第14页第3、4段.  
W02004/037888 EN 2004.05.06 审查员 曹赞华  
(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 L·J·皮克  
J·M·施奈德  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
司 72001  
代理人 邵红 王景朝  
(51) Int. Cl.  
*C08G 63/688* (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 68 页

(54) 发明名称

磺化脂族-芳族聚醚酯薄膜、涂层及层压材料

(57) 摘要

制品,包括薄膜、涂层和层压材料,由特定磺化脂族-芳族聚醚酯组合物制成,与现有技术磺化脂族-芳族聚醚酯组合物相比,它具有快速生物降解速率与改善的热性能的最佳组合。该制品还可进一步加工成形为有用形状的制品,例如片材、热成形容器和可施涂到例如薄膜或其它基材上去的涂层。所公开的聚醚酯基于一种共聚酯,该共聚酯由含有芳族二羧酸、脂族二羧酸、聚亚烷基醚二醇、二醇以及含碱金属或碱土金属磺基基团的组分的混合物生产。

1. 一种薄膜,包含磺化脂族-芳族共聚醚酯,所述磺化脂族-芳族共聚醚酯包含:

80.0~20.0mol%芳族二羧酸组分、20.0~80.0mol%脂族二羧酸组分和0.1~10.0mol%磺化组分,以全部二羧酸和磺化组分为100mol%计;99.9~76.0mol%选自乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的第一种二醇组分、0~5.0mol%第二种二醇组分、>0.5至4.0mol%聚亚烷基醚二醇组分和0~5.0mol%多官能支化剂,以二醇组分和支化剂之和为100mol%计。

2. 一种薄膜,包含磺化脂族-芳族共聚醚酯,所述磺化脂族-芳族共聚醚酯包含:

80~50mol%芳族二羧酸组分、20~50mol%脂族二羧酸组分和0.1~4.0mol%磺化组分,以全部二羧酸和磺化组分为100mol%计;99.9~91.0mol%选自乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的第一种二醇组分、>0.5至4.0mol%聚亚烷基醚二醇组分和0~1.0mol%多官能支化剂,以二醇组分和支化剂之和为100mol%计。

3. 权利要求1的薄膜,还包含5.0~95.0wt%选自一种或多种可生物降解材料、不可生物降解材料、天然衍生的材料、改性的天然衍生的材料、合成材料及其混合物的聚合物材料。

4. 权利要求2的薄膜,还包含5.0~95.0wt%选自一种或多种可生物降解材料、不可生物降解材料、天然衍生的材料、改性的天然衍生的材料、合成材料及其混合物的聚合物材料。

5. 权利要求1的薄膜,还包含至少一种填料,它包含一种或多种无机填料、有机填料和粘土填料。

6. 权利要求2的薄膜,还包含至少一种填料,它包含一种或多种无机填料、有机填料和粘土填料。

7. 权利要求3的薄膜,还包含至少一种填料,它包含一种或多种无机填料、有机填料和粘土填料。

8. 权利要求4的薄膜,还包含至少一种填料,它包含一种或多种无机填料、有机填料和粘土填料。

9. 权利要求5的薄膜,其中所述填料选自碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、滑石粉、硫酸钡、玻璃珠、玻璃纤维、碳黑、陶瓷、白垩、天然淀粉、改性淀粉、木粉、纤维素、天然粘土、合成粘土、处理的粘土、未处理的粘土、绿土、膨润土、水辉石粘土、硅灰石粘土、蒙脱土、高岭土或其混合物。

10. 权利要求6的薄膜,其中所述填料选自碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、滑石粉、硫酸钡、玻璃珠、玻璃纤维、碳黑、陶瓷、白垩、天然淀粉、改性淀粉、木粉、纤维素、天然粘土、合成粘土、处理的粘土、未处理的粘土、绿土、膨润土、水辉石粘土、硅灰石粘土、蒙脱土、高岭土或其混合物。

11. 权利要求7的薄膜,其中所述填料选自碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、滑石粉、硫酸钡、玻璃珠、玻璃纤维、碳黑、陶瓷、白垩、天然淀粉、改性淀粉、木粉、纤维素、天然粘土、合成粘土、处理的粘土、未处理的粘土、绿土、膨润土、水辉石粘土、硅灰石粘土、蒙脱土、高岭土或其混合物。

12. 权利要求8的薄膜,其中所述填料选自碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、滑石粉、硫酸钡、玻璃珠、玻璃纤维、碳黑、陶瓷、白垩、天然淀粉、改性淀粉、木粉、纤维素、天然粘土、合成

粘土、处理的粘土、未处理的粘土、绿土、膨润土、水辉石粘土、硅灰石粘土、蒙脱土、高岭土或其混合物。

13. 权利要求 9-12 之任一项的薄膜,其中所述天然淀粉选自稻米淀粉、玉米淀粉或其混合物。

14. 权利要求 9-12 之任一项的薄膜,其中所述改性淀粉是化学改性淀粉。

15. 权利要求 9-12 之任一项的薄膜,其中所述处理的粘土是有机粘土。

16. 权利要求 3、4、7、8、11 或 12 的薄膜,其中的聚合物材料是一种或多种可生物降解材料,包括聚链烷酸酯、脂族聚酯、脂族-芳族聚酯、脂族-芳族聚醚酯、脂族-芳族聚酰胺酯、磺化脂族-芳族聚酯、磺化脂族-芳族聚醚酯、热塑性淀粉及其混合物。

17. 一种取向薄膜,它包含如权利要求 1 或 2 中所定义的磺化脂族-芳族共聚醚酯。

18. 权利要求 17 的取向薄膜,还包含如权利要求 3、4 或 16 中所定义的聚合物材料。

19. 一种包含 2~6 层的多层薄膜,其中至少一层包含磺化脂族-芳族共聚醚酯,并且至少一层包含聚合物材料,其中磺化脂族-芳族共聚醚酯和聚合物材料分别如权利要求 1 或 2 和权利要求 3、4 或 16 中所定义。

20. 权利要求 19 的多层薄膜,它是多层取向薄膜。

21. 一种包含基材和薄膜的制品,其中基材包括纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、或无机-有机泡沫塑料,而薄膜则如同权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 所述。

22. 一种生产包装的方法,包括:提供如权利要求 21 所述基材;将所述基材成形为要求的包装形式;以及将如权利要求 1 或 2 中所定义的磺化脂族-芳族共聚醚酯层压或涂布到所述基材上。

23. 权利要求 22 的方法,还包括将如权利要求 3、4 或 16 中所定义的聚合物材料层压或涂布到所述基材上。

24. 一种包含基材和薄膜的包装,其中包装是包裹材料、弹性包裹膜、袋子、杯子、托盘、纸盒、箱子、瓶子、篮子、包装膜、气泡包装材料、紧缩包装、旋启容器或其二种或更多种的组合;基材如权利要求 21 所述;基材与薄膜层压或者涂以薄膜,该薄膜是单轴或双轴取向薄膜;且该薄膜如权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 所述。

25. 一种包装食品的方法,包括将所述食品封入如权利要求 24 中所述的包装中。

26. 一种生产在权利要求 24 中表征的包装的方法,包括:提供如权利要求 21 所述的基材;提供如权利要求 1 或 2 中所定义的磺化脂族-芳族共聚醚酯;以及将层压或涂布的基材成形为要求的包装形式。

27. 一种方法,包括将如权利要求 1 或 2 中所定义的磺化脂族-芳族共聚醚酯加热成为熔融组合物,将所述熔融组合物通过模头挤出从而生产出一种薄膜,冷却所述薄膜。

28. 权利要求 27 的方法,还包括将薄膜加热到高于组合物的玻璃化转变温度并低于组合物软化点之间的温度范围。

29. 权利要求 28 的方法,还包括将薄膜沿纵向牵伸为原来薄膜的未牵伸长度的 1.5~10 倍。

30. 权利要求 29 的方法,还包括将薄膜沿横向牵伸为原来薄膜的未牵伸宽度的 1.5~

10 倍。

## 磺化脂族 - 芳族聚醚酯薄膜、涂层及层压材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚酯薄膜、涂层和层压材料。更具体地说,本发明涉及具有优越热性能并且是可生物降解的磺化脂族 - 芳族聚醚酯。

### 背景技术

[0002] 被投入填埋场的市政固体废物的不充分处理与包括塑料在内的不可降解物质越来越多地加入到市政固体废物流中共同造成可用填埋场数目的急剧减少和市政固体废物处置成本的增加。虽然废物流中可再利用成分的回收在许多情况下是人们所希望的,但一些物质的循环以及循环所要求的基础设施的花费有时却高得惊人。另外,有些产品不容易被该循环框架吸纳。不可循环固体废物的堆肥处理是一种减少填埋固体废物体积和 / 或由废物制造有用产品以改善农田和园林肥力的公认和正在增长的方法。此种堆肥的市场化受到的限制之一是未降解塑料如薄膜或纤维碎片的可见污染。

[0003] 要求提供可用在一次性产品中并在存在于废物堆肥处理过程中的典型条件下降解为污染性较小形式的组分。这些条件可涉及不高于 70°C, 平均介于 55 ~ 60°C 的温度范围, 高达 100% 相对湿度的湿度条件, 以及从数周到数月的暴露时间。还希望提供不仅在堆肥处理中以需氧 / 厌氧方式降解, 而且在土壤或填埋场中仍将继续降解的一次性组分。只要存在水, 它们就将继续分解成为可最终被微生物生物完全降解为沼气、生物质和沥滤液的低分子量片段, 正如天然有机物像木材那样。

[0004] 过去, 聚酯一直被考虑用于可生物降解制品和最终用途。这些可生物降解聚酯可划分为 3 大类: 脂族聚酯; 脂族 - 芳族聚酯; 和磺化脂族 - 芳族聚酯。

[0005] 聚(亚烷基醚)二醇含量过高的材料可能不能提供某些最终用途如薄膜、涂层或层压材料所要求的热性能。其它公知的材料则具有不理想的低生物降解速率。

[0006] 用于薄膜、涂层或层压材料的材料的某些物理性能的改善可通过如公开在 WO 02/16468 A1 中的共混物的使用来达到。然而, 聚合物共混物的采用可能要求在薄膜、涂层或层压材料的成形中采取附加和 / 或复杂的步骤。

[0007] 本发明克服了可生物降解包装中使用的已知材料存在的缺点, 并提供磺化脂族 - 芳族聚醚酯材料, 它兼具有用作成形制品如薄膜、涂层和层压材料的优良生物降解速率与较高热性能的最佳组合。

### 发明内容

[0008] 本发明提供物理性能比在包装, 特别是可生物降解包装中通常使用的传统聚合物改进的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯。本发明范围还包括由该磺化脂族 - 芳族共聚醚酯制造的制品, 包括包装材料, 以及制造该制品的方法。虽然本发明方法和组合物可避免为成形制品如薄膜、涂层或层压材料而使用聚合物共混物的需要, 但是, 含有二或更多种磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的共混物或者一种或多种磺化脂族 - 芳族共聚醚酯与一种或多种其它聚合物的共混物的组合物仍属于本发明范围内。

[0009] 本发明的一个方面包括由含有约 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯组成的薄膜。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯包含 80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分和 20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分,以二羧酸组分的总摩尔数百分数为 100% 计;和 0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分,99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分,0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分以及 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂,以二醇组分、磺化组分和多官能支化剂组分的总和为 100mol% 计。磺化组分可包括一、二或更多种磺化化合物。还有,这里所使用的术语“多官能支化剂”可包括一、二或更多种起多官能支化剂作用的化合物。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0010] 本发明另一个方面包括取向薄膜,如单轴或双轴取向薄膜,由掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯组成。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯取向薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0011] 本发明另一个方面包括被层压到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机 - 有机泡沫塑料等。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的层压薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0012] 本发明另一个方面包括涂布到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机 - 有机泡沫塑料等。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的涂布薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0013] 本发明另一个方面包括生产含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜的方法。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿

性能方面比现有技术磺化脂族-芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0014] 本发明另一个方面包括生产含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族-芳族共聚醚酯的取向薄膜,如单轴或双轴取向薄膜的方法。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯的取向薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族-芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0015] 本发明另一个方面包括生产层压到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族-芳族共聚醚酯的薄膜的方法以及生产该共聚醚酯的方法。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机-有机泡沫塑料等。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯的层压薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族-芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0016] 本发明另一个方面包括生产涂布到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族-芳族共聚醚酯的薄膜的方法以及生产该共聚醚酯的方法。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机-有机泡沫塑料等。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯的涂布薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族-芳族共聚醚酯薄膜更优化的均衡性。

[0017] 本发明另一个方面包括含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族-芳族共聚醚酯的薄膜用于食品包装最终用途,尤其是一次性食品包装最终用途如食品包裹方面的应用。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯的食品包装薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族-芳族共聚醚酯食品包装薄膜更优化的均衡性。

[0018] 本发明另一个方面包括含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族-芳族共聚醚酯的取向薄膜,例如单轴或双轴取向薄膜,用于食品包装最终用途的应用。所述磺化脂族-芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组

分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的取向食品包装薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯食品包装薄膜更优化的均衡性。

[0019] 本发明另一个方面包括层压到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜用于食品包装或食品服务最终用途方面的应用。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机 - 有机泡沫塑料等。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的食品包装或食品服务层压薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯食品包装或食品服务层压薄膜更优化的均衡性。

[0020] 本发明另一个方面包括被涂布到基材上、含有掺入 0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的薄膜用于食品包装或食品服务最终用途方面的应用。所述基材可包括例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机 - 有机泡沫塑料等。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯基本上由下列组分组成:80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分、0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 二醇组分、0.1 ~ 4.0mol% 聚亚烷基醚二醇组分和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂。所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可任选地混有填料。据发现,所述本发明磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的食品包装或食品服务涂布薄膜具有在物理性能如韧性、热尺寸稳定性和隔湿性能方面比现有技术磺化脂族 - 芳族共聚醚酯食品包装或食品服务涂布薄膜更优化的均衡性。

[0021] 发明实施模式

[0022] 本发明包括某种磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的制品,如薄膜、涂层和层压材料,以及生产该制品的方法。本发明还包括此种薄膜、涂层和层压材料的应用。本发明还包括薄膜、涂层和层压材料的应用。此类应用包括将它们沉积或粘附到基材上,例如纸、纸板、无机泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机 - 有机泡沫塑料等上,用于食品包装最终用途,尤其是一次性食品包装如包裹物、杯子、碗、碟子等。磺化脂族 - 芳族共聚醚酯包含 80.0 ~ 20.0mol% 芳族二羧酸组分、20.0 ~ 80.0mol% 脂族二羧酸组分,以芳族二羧酸组分和脂族二羧酸组分的总和为 100mol% 计;0.1 ~ 10.0mol% 磺化组分、99.9 ~ 76.0mol% 选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的第一种二醇组分;0.1 ~ 4.0mol% 聚(亚烷基醚)二醇组分;0 ~ 5.0mol% 第二种二醇组分;和 0 ~ 5.0mol% 多官能支化剂,以第一种二醇组分、聚亚烷基醚二醇组分、任选的第二种二醇组分和任选的多官能支化剂组分的总和为 100mol%。

[0023] 这里使用的术语“组分”,当指所公开的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯包含的二羧酸、磺化组分和二醇时不拟将二羧酸、磺化组分和 / 或二醇限制在单一化学部分。譬如,“二羧酸组分”可包括一、二或更多种明显不同的二羧酸。然而,第一种二醇组分优选由选自乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的单一二醇组成。

[0024] 这里公开的磺化脂族 - 芳族共聚醚酯在这里为简单计称作“共聚醚酯”或“磺化共聚醚酯”。除非另行指出,术语“共聚醚酯”或“磺化共聚醚酯”意在指这里所公开并要求保



护的磺化脂族-芳族共聚醚酯。

[0025] 芳族二羧酸组分选自未取代和取代的芳族二羧酸和具有 8 ~ 20 个碳原子的芳族二羧酸的低级烷基酯。理想的二酸部分的例子包括由对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘二甲酸酯和联苯甲酸酯衍生的那些。理想的芳族二羧酸组分的具体例子包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、3,4'-苯醚二甲酸、3,4'-苯醚二甲酸二甲酯、4,4'-苯醚二甲酸、4,4'-苯醚二甲酸二甲酯、3,4'-苯硫醚二甲酸、3,4'-苯硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-苯硫醚二甲酸、4,4'-苯硫醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯砜二甲酸、3,4'-二苯砜二甲酸二甲酯、4,4'-二苯砜二甲酸、4,4'-二苯砜二甲酸二甲酯、3,4'-二苯酮二甲酸、3,4'-二苯酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯酮二甲酸、4,4'-二苯酮二甲酸二甲酯、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)二甲酯等及其衍生的混合物。优选的是,芳族二羧酸组分由对苯二甲酸、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衍生而来。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的芳族二羧酸皆可用于本发明中。优选的是,本发明的磺化聚醚酯组合物应包含 80 ~ 50mol% 所述芳族二羧酸组分。

[0026] 脂族二羧酸组分选自来取代的、取代的、线型和支化的、脂族二羧酸以及具有 2 ~ 36 个碳原子的脂族二羧酸的低级烷基酯。理想的脂族二羧酸组分的具体例子包括草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、琥珀酸、琥珀酸二甲酯、甲基琥珀酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、3-甲基己二酸、2,2,5,5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、1,11-十一烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二羧酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸等和由它们衍生的混合物。优选的是,脂族二羧酸组分选自琥珀酸、琥珀酸二甲酯、戊二酸、戊二酸二甲酯、己二酸、己二酸二甲酯及其混合物。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的脂族二羧酸皆可用于本发明中。优选的是,本发明的磺化聚醚酯组合物应包含 20 ~ 50mol% 所述脂族二羧酸组分。

[0027] 磺化脂族-芳族共聚醚酯优选包含约 0.1 ~ 10.0mol% 磺基。所述磺基可引入到脂族或芳族单体中,或者可作为端基基团引入。提供磺基的单体或其它部分在这里被称作“磺化组分”。示例性脂族磺化组分包括磺基琥珀酸的金属盐。可用作端基的芳族磺化组分的具体例子包括 3-磺基苯甲酸的、4-磺基苯甲酸的和 5-磺基苯甲酸的金属盐。优选的是能够借以将磺酸盐基团连接到芳族二羧酸上去的磺化组分。所述芳族二羧酸可以是苯、萘、联苯、苯醚、二苯砜、二苯甲烷之类(的二羧酸)。优选的是,磺化单体是磺酸盐取代的邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和 2,6-萘二甲酸的残基。更优选的是,磺化组分是 5-磺基间苯二甲酸的金属盐或者 5-磺基间苯二甲酸的低级烷基酯。金属盐可以是单价或多价碱金属离子、碱土金属离子、其它金属离子等。优选的碱金属离子包括例如钠、钾和锂。然而,碱土金属如镁也是有用的。其它有用的金属离子包括过渡金属离子,例如锌、钴或铁。多价金属离子可在要求增加磺化脂族-芳族共聚醚的熔体粘度时使用。被证明有用的此种熔体增粘的最终用途的例子包括熔融挤出涂层、熔喷容器或薄膜以及泡沫塑料。现已发现,少至 0.1mol% 的磺基基团就将对获得的薄膜或涂层的性能特征做出显著贡献。优选的是,本

发明磺化聚醚酯组合物中的磺化组分的含量介于约 0.1 ~ 约 4.0mol%。

[0028] 聚亚烷基醚二醇优选具有介于约 500 ~ 约 4000 的分子量。可用于本发明的聚亚烷基醚二醇的具体例子包括例如：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、聚乙二醇 - 嵌段 - 聚 1,3- 丙二醇 - 嵌段 - 聚乙二醇、4,4' - 异亚丙基联苯酚乙氧基化物（双酚 A 乙氧基化物）、4,4' - (1- 苯基亚乙基) 双酚乙氧基化物（双酚 AP 乙氧基化物）、4,4' - 亚乙基双酚乙氧基化物（双酚 E 乙氧基化物）、双 (4- 羟基苯基) 甲烷乙氧基化物（双酚 F 乙氧基化物）、4,4' - (1,3- 亚苯基二异亚丙基) 双酚乙氧基化物（双酚 M 乙氧基化物）、4,4' - (1,4- 亚苯基二异亚丙基) 双酚乙氧基化物（双酚 P 乙氧基化物）、4,4' - 磺酰联苯酚乙氧基化物（双酚 S 乙氧基化物）、4,4' - 环亚己基双酚乙氧基化物（双酚 Z 乙氧基化物）等及其混合物。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的聚亚烷基醚二醇都可用于本发明组合物和方法中。

[0029] 任选的第二种二醇组分选自具有 2 ~ 36 个碳原子的未取代、取代、直链、支化、环脂族、脂族 - 芳族和芳族二醇。适宜的第二种二醇组分的具体例子包括乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、1,8- 辛二醇、1,10- 癸二醇、1,12- 十二烷二醇、1,14- 十四烷二醇、1,16- 十六烷二醇、二聚体二醇、4,8- 双 ( 羟甲基 ) - 三环 (5.2.1.0/2.6) 癸烷、1,4- 环己烷二甲醇、异山梨醇、二甘醇、三甘醇等以及由它们衍生的混合物。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的其它二醇都可用于本发明组合物和方法中。

[0030] 任选的多官能支化剂可以是任何具有 3 或更多个羧酸官能团、羟基官能团的试剂或其混合物。适宜多官能支化剂的具体例子包括 1,2,4- 苯三酸 ( 偏苯三酸 )、1,2,4- 苯三酸三甲酯、1,2,4- 苯三酸酐 ( 偏苯三酸酐 )、1,3,5- 苯三酸、1,2,4,5- 苯四酸、1,2,4,5- 苯四酸二酐、3,3',4,4' - 二苯酮四甲酸二酐、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、甘油、2- ( 羟甲基 ) -1,3- 丙二醇、2,2- 双 ( 羟甲基 ) 丙酸等及其混合物。这不应视为限制性的。基本上任何包括 3 或更多个羧酸或羟基官能团的多官能材料都可用于本发明。所述多官能支化剂可在要求较高树脂熔体粘度的具体最终用途的情况下加入。所述最终用途的例子可包括熔融挤出涂层、熔喷薄膜或容器、泡沫塑料等。优选的是，磺化聚醚酯组合物包括 0 ~ 1.0mol% 所述多官能支化剂。

[0031] 该磺化脂族 - 芳族共聚醚酯优选具有至少等于或大于 0.15 的特性粘度。对于某些用途，所述磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的特性粘度 (IV) 优选至少是 0.35dL/g，针对 0.5% ( 重量 / 体积 ) 共聚酯在 50 : 50 ( 重量 ) 三氟乙酸 : 二氯甲烷溶液中的溶液在室温测定。较高特性粘度对于其它用途，如薄膜、瓶子、片材、模塑树脂等是需要的。可对聚合条件进行调节来获得高达至少约 0.5，理想地高于 0.65dL/g 要求的特性粘度。该共聚酯经过进一步加工可达到 0.7、0.8、0.9、1.0、1.5、2.0dL/g 以及甚至更高的特性粘度。

[0032] 特性粘度是磺化脂族 - 芳族共聚醚酯的分子量的指标。不是直接测定聚合物的分子量，而是采用聚合物溶液的特性粘度或熔体粘度作为分子量的指标。特性粘度用于比较聚合物类别内，例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等的分子量是很有用的，因此在这里被用作分子量的指标。

[0033] 磺化脂族 - 芳族共聚醚酯可采用传统缩聚技术制备。产物组成可在一定范围内随着所采用的制备方法，特别是聚合物中存在的二醇的数量而变化。这些方法包括二醇单体与酰氯之间的反应。例如，芳族二羧酸组分的酰氯、脂族二羧酸组分的酰氯和磺化组分的酰

氯可与二醇、聚亚烷基醚二醇以及其它二醇组分在溶剂如甲苯中,在碱如吡啶存在下结合在一起,其中吡啶将中和不断产生的盐酸。此种方法公开在例如 R. Storbeck 等人,《应用聚合物科学杂志 (J. Appl. Polymer Science)》卷 59, pp. 1199 ~ 1202 (1996) 中。其它采用酰氯的众所周知的方案也可使用,例如界面聚合方法,或者可直接将诸单体放在一起在加热的同时进行搅拌。

[0034] 当聚合物是采用酰氯制备时,产物聚合物中单体单元的比例与反应单体之间的比例大致相同。因此,加入到反应器中的单体比例与产物中所要求的比例大致相同。一般将采用化学计量等当量的二醇组分与二酸组分来获得希望的高分子量聚合物。

[0035] 优选的是,本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯采用熔体聚合制备。在熔体聚合中,芳族二羧酸组分(以酸、酯或其混合物的形式)、脂族二羧酸组分(以酸、酯或其混合物的形式)、磺化组分、二醇、聚亚烷基醚二醇、其它二醇组分和任选的多官能支化剂,在催化剂存在下合在一起加热到足够高的温度,从而使诸单体结合生成酯和二酯,随后成为低聚物,最后成为聚合物。聚合过程结束时的聚合产物是熔融产物。一般而言,其它二醇组分和乙二醇将随着聚合反应的进行而从反应器挥发和蒸馏出去。此种方法是本领域技术人员公知的。

[0036] 熔体方法的条件,特别是各种单体的用量,将随着所要求的聚合物组成而不同。乙二醇、第二种二醇组分、芳族二羧酸组分、脂族酸组分、磺化组分和支化剂的用量应选择为使最终聚合产物含有要求数量的各种单体单元。在某些优选的实施方案中,产物包含等摩尔数量由相应二醇和二酸组分衍生的单体单元。由于某些单体,特别是某些第一种和/或第二种二醇组分的挥发性,并且取决于诸如反应器是否密封(即处于压力下)、聚合温度爬升速度和聚合物合成中采用的蒸馏塔的效率等变量,可能需要在聚合反应开始时提供的某些单体过量并随着反应的进行通过蒸馏移出过量部分。例如,可能优选的是,在聚合反应开始时过量提供第一种二醇组分和/或第二种二醇组分。

[0037] 特定反应器中应加入的确切单体数量可由本领域技术人员方便地确定,但通常将介于下列范围。通常需要加入过量的二酸、等一种二醇和/或第二种二醇组分,随后需要将多余的二酸、第一种二醇和/或第二种二醇通过蒸馏或其它蒸发方法随着聚合反应的进行移出。乙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇理想地以比最终聚合物中要求的水平高出 10 ~ 100% 的量加入。更优选的是,第一种二醇组分以比最终聚合物中要求的加入水平高出 20 ~ 70% 的量加入。第二种二醇组分理想地以比最终产物中要求的水平高出 0 ~ 100% 的量加入,具体取决于第二种二醇组分的挥发性。

[0038] 本领域技术人员可以看出,每种单体的用量范围由于在聚合反应期间单体损失量变化很大而各不相同,取决于蒸馏塔以及其它种类的回收和循环系统等的效率,因而仅仅是大致范围。为达到特定组成应加入到具体反应器中的确切单体数量可由本领域技术人员方便地确定。

[0039] 在聚合过程中,单体被合在一起并在催化剂或催化剂混合物存在下不断混合着逐步加热到约 230°C ~ 约 300°C,理想地 250°C ~ 295°C。确切条件和一种或多种催化剂的性质取决于二酸是以真正酸抑或以二甲酯的形式参与聚合的。催化剂可首先与单体合并,和/或可随着混合物不断被加热分一次或多次加入其中。所采用的催化剂可随着反应的进行而改变。加热和搅拌应持续足够时间和达到足够温度,一般地应随着多余反应物的蒸馏移出,产生分子量适合制造制品的熔融聚合物。

[0040] 可采用的催化剂包括 Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge 和 Ti 的盐,例如乙酸盐和氧化物,包括二醇加成物,以及钛的醇盐。这些通常是本领域公知的,并且具体使用的催化剂或其组合或顺序可由本领域技术人员轻易地选定。优选的催化剂和优选的条件随着例如二酸单体是以游离二酸抑或作为二甲酯进行聚合的以及二醇组分的确切化学特性而有所不同。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的催化剂体系都可用于本发明中。

[0041] 聚合物的单体组成应针对具体用途和具体性能组合来选择。正如本领域技术人员懂得的,观察到的确切热性能部分地取决于共聚酯组合中采用的每一种组分的化学特性和数量。

[0042] 聚合物可采用上面提到的熔体缩聚方法制成具有满足许多用途要求的足够特性粘度。要达到更高的特性粘度和更高的分子量,可采用固相聚合。

[0043] 采用熔体聚合制备的聚合物,在挤出、冷却并切粒之后,可以是基本非晶的。非晶态材料可转变为半结晶的,只需将它加热到超过玻璃化转变温度并持续一段时间。这将诱导结晶的发生,以致产物可随后加热到较高的温度来提高分子量。此种方法乃是本领域技术人员公知的。聚合物也可在固相聚合之前通过以聚酯的相对不良溶剂处理,从而诱导结晶过程来达到结晶。此种溶剂降低玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),从而允许结晶的发生。溶剂诱导的结晶对于聚酯是公知的,并且描述在美国专利 5,164,478 和美国专利 3,684,766 中。半结晶聚合物可这样进行固相聚合处理:将聚合物以切粒或粉末形式投入到惰性气体如氮气的气流中,或者在 1Torr 真空下,在低于聚合物熔融温度的高温下持续一段时间。

[0044] 要知道,本发明磺化脂族-芳族共聚酯可与本领域公知的添加剂配合使用。优选的是,所述添加剂为无毒、可生物降解和生物良性的。此种添加剂可包括热稳定剂,例如酚类抗氧化剂,辅助热稳定剂,例如硫醚和亚磷酸酯,紫外吸收剂,例如二苯酮-和苯并三唑-衍生物,紫外稳定剂,例如位阻胺光稳定剂 (HALS) 等。所述添加剂还可包括增塑剂、加工助剂、流动促进剂、润滑剂、颜料、阻燃剂、冲击改性剂、增加结晶度的成核剂、抗粘连剂如二氧化硅、碱缓冲剂如乙酸钠、乙酸钾和氢氧化四甲基铵,例如公开在美国专利 3,779,993、美国专利 4,340,519、美国专利 5,171,308、美国专利 5,171,309 和美国专利 5,219,646,在此收作参考。

[0045] 优选的增塑剂是无毒和可生物降解和/或生物来源的。可加入以改进加工性、提供具体要求的最最终力学性能或降低由该聚合物制造的薄膜、涂层和层压材料格格作响或沙沙作响的具体增塑剂例子包括:豆油、环氧化豆油、玉米油、蓖麻油、亚麻子油、环氧化亚麻子油、矿物油、烷基磷酸酯、**Tween® 20** 增塑剂、**Tween® 40** 增塑剂、**Tween® 60** 增塑剂、**Tween® 80** 增塑剂、**Tween® 85** 增塑剂、脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、脱水山梨醇单棕榈酸酯、脱水山梨醇三油酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯、柠檬酸酯如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三乙酯(例如**Citroflex® 2** 柠檬酸三乙酯,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)、柠檬酸三丁酯(例如**Citroflex® 4** 柠檬酸三丁酯,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)、柠檬酸三辛酯、柠檬酸乙酰三正丁酯(例如**Citroflex® A-4** 柠檬酸乙酰三正丁酯,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)、柠檬酸乙酰三乙酯(例如**Citroflex® A-2** 柠檬酸乙酰三乙酯,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)、柠檬酸乙酰三正己酯(例如**Citroflex® A-6** 柠檬酸乙酰三正己酯,由 Morflex, Inc. Greensboro, NC 生产)以及柠檬酸丁酰三正己酯(例如**Citroflex® B-6** 柠檬酸丁酰三正己酯,由公

司, Inc. Greensboro, NC 生产)、酒石酸酯如酒石酸二甲酯、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、一酰基碳水化合物如 6-0-硬脂酰吡喃葡萄糖苷、甘油单硬脂酸酯、**Myvaplex®** 600 浓缩甘油单硬脂酸酯、**Nyvaplex®** 浓缩甘油单硬脂酸酯(是至少 90% 由氢化豆油生产的蒸馏单酸甘油酯,并且主要由硬脂酸酯组成)、**Myvacet®** 改性脂肪的蒸馏乙酰化单酸甘油酯、**Myvacet®** 507 (48.5 ~ 51.5% 乙酰化)、**Myvacet®** 707 (66.5 ~ 69.5% 乙酰化)、**Myvacet®** 908 (至少 96% 乙酰化)、**Myverol®** 浓缩甘油单硬脂酸酯、**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、二甘醇的二苯甲酸酯、二丙二醇的二苯甲酸酯、聚合增塑剂如聚(己二酸 1,6-己二酯)、聚(己二酸乙二酯)、**Rucoflex®** 增塑剂以及其它相容的低分子量聚合物等及其混合物。

[0046] 另外,本发明组合物可充填无机、有机、和 / 或粘土填料,例如木粉、石膏、滑石粉、云母、碳黑、硅灰石、蒙脱石矿物、白垩、硅藻土、砂子、砾石、碎石、铝土矿、石灰石、砂岩、气溶胶、干凝胶、微球、多孔陶瓷球、石膏二水合物、铝酸钙、碳酸镁、陶瓷材料、火山灰材料、锆化合物、硬硅钙石(一种结晶硅酸钙凝胶)、珍珠岩、蛭石、水合或未水合的水硬水泥颗粒、浮石、珍珠岩、沸石、高岭土、粘土填料,包括天然和合成粘土以及处理和未处理的粘土,例如有机粘土和以硅烷和硬脂酸进行过表面处理以提高与共聚酯基材附着力的粘土、绿土、硅酸镁铝、膨润土、水辉石、二氧化硅、对苯二甲酸钙、氧化铝、二氧化钛、氧化铁、磷酸钙、硫酸钡、碳酸钠、硫酸镁、硫酸铝、碳酸镁、碳酸钡、氧化钙、氧化镁、氢氧化铝、硫酸钙、硫酸钡、氟化锂、聚合物颗粒、粉末状金属、浆粕粉末、纤维素、淀粉、化学改性淀粉、热塑性淀粉、木素粉、小麦、几丁质、脱乙酰壳多糖、角蛋白、谷蛋白、坚果壳粉、木粉、玉米轴粉、碳酸钙、氢氧化钙、玻璃珠、中空玻璃珠、seagel、软木、种子、明胶、木粉、锯末、以琼脂为基础的材料、增强剂如玻璃纤维、天然纤维如剑麻、大麻、棉花、羊毛、木材、亚麻、马尼拉麻、剑麻、苧麻、甘蔗渣和纤维素纤维、碳纤维、石墨纤维、二氧化硅纤维、陶瓷纤维、金属纤维、不锈钢纤维、回收纸纤维如来自再打浆操作的等。填料可能趋于提高杨氏模量、改进死褶性能、改进薄膜、涂层或层压材料的挺度,降低成本和 / 或降低薄膜、涂层或层压材料在加工或使用期间的粘连或自粘附倾向。还发现填料的使用能生产出具有许多纸的品质例如纹理和手感的塑料制品,如例如 Miyazaki 等人在美国专利 4,578,296 中公开的。

[0047] 粘土填料包括天然和合成粘土以及未处理和处理的粘土,例如有机粘土和以硅烷或硬脂酸做过表面处理以提高与共聚酯基材的附着力的粘土。可使用的具体粘土材料包括例如高岭土、绿土、硅酸镁铝、膨润土、蒙脱土、水辉石粘土等及其混合物。粘土可以有机材料如表面活性剂处理,以使它们具有有机亲和性。可使用的粘土填料的具体市售例子包括 **Gelwhite®** MAS 100, 南方粘土公司 (Southern Clay Company) 的市售产品,在制造商的文献中被描述为白色绿土(硅酸镁铝); **Claytone®** 2000, 南方粘土公司的市售产品,在制造商的文献中被描述为亲有机性绿土; **Gelwhite®** L, 南方粘土公司的市售产品,被定义为由白色膨润土制成的蒙脱土; **Cloisite®** 30B, 南方粘土公司的市售产品,被定义为亲有机性天然蒙脱土,含有双(2-羟乙基)甲基牛脂氯化季铵盐; **Cloisite®** Na, 南方粘土公司的市售产品,在制造商的文献中被描述为天然蒙脱土; **Garamite** 1958, 南方粘土公司的市售产品,在制造商的文献中被描述为矿物混合物; **Laponite®** RDS, 南方粘土公司的市售产品,在制造商的文献中被描述为合成分层硅酸盐,含有无机聚磷酸盐塑解

剂;**Laponite®** RD, 南方粘土公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为合成胶体粘土;**Nanomers®**, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为以相容剂处理过的蒙脱石矿物;**Nanomers®** 1.24TL, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为以氨基酸进行过表面处理的蒙脱石矿物;“P 系列”**Nanomers®**, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为表面改性的蒙脱土矿物;聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGW, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为高纯度铝硅酸盐矿物, 有时也称作叶硅酸盐;聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGA, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为高纯度铝硅酸盐矿物, 有时也称作叶硅酸盐;聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGV, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为高纯度铝硅酸盐矿物, 有时也称作叶硅酸盐;聚合物级 (PG) 蒙脱土 PGN, Nanocor 公司的市售产品, 在制造商的文献中被描述为高纯度铝硅酸盐矿物, 有时也称作叶硅酸盐等等及其混合物。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的粘土填料都可用于本发明中。

[0048] 本发明的某些理想粘土填料可片状剥离后提供纳米复合材料。这对于分层硅酸盐粘土如绿土、硅酸镁铝、膨润土、蒙脱土、水辉石等尤其如此。如上面讨论的, 此类粘土可以是天然或者合成的, 处理或未处理的。这不应视为限制性的。最终充填的磺化脂族-芳族共聚醚酯中的粘土粒度可呈宽范围分布。

[0049] 填料的粒度可以变化, 并且正如本领域技术人员所了解的, 填料的粒度可部分地根据充填的共聚酯组合物的要求用途做因地制宜的调整。通常优选的是, 填料的平均颗粒直径小于约  $40\ \mu\text{m}$ 。更优选填料的平均直径小于约  $20\ \mu\text{m}$ 。然而, 这不应视为限制性的, 并且对于某些最终用途来说, 大于  $40\ \mu\text{m}$  的粒度可能是适合或合要求的。填料可包括最高达 40 目 (美国标准) 或更大的粒度。也可有利地使用不同粒度的填料的混合物。例如, 平均粒度介于约  $5\ \mu\text{m}$  ~ 约  $0.7\ \mu\text{m}$  的碳酸钙填料的混合物可在共聚酯基材中提供较好的填料空间充填效果。采用二或更多种填料粒度能够改善颗粒的填充。颗粒填充是选择二或更多个填料粒度范围以使一组较大颗粒之间的空间能基本上被所选择的一组较小填料颗粒占据的过程。一般而言, 每当任何一组给定的颗粒与另一组粒度至少是第一组颗粒的约 2 倍或 1/2 的颗粒混合时, 颗粒填充密度都将增加。双颗粒体系的颗粒填充密度在给定一组颗粒与另一组颗粒之间的粒度比介于约 3 ~ 10 时将达到最大。类似地, 可采用 3 或更多组不同的颗粒来进一步增加颗粒填充密度。对于特定用途或组合物的最佳填充密度取决于数个因素, 包括例如热塑性相和固体填料相中各种不同组分的类型和浓度、所采用的薄膜、涂布或层压方法以及要制造的最终产品的力学、热和其它性能。Andersen 等人在美国专利 5,527,387 中公开了颗粒填充技术。掺入基于上述颗粒填充技术的不同粒度的填料混合物的填料浓缩物可由 Shulman 公司以商品名 **Papermatch®** 购得。

[0050] 填料可在聚合反应期间或聚合完成以后的任何阶段加入到共聚酯中。例如, 填料可与共聚酯单体一起在聚合过程开始时加入。这样做对于例如二氧化硅和二氧化钛填料是优选的, 为的是提供填料在聚酯基质中的充分分散。替代地, 填料可在聚合反应的中间阶段加入, 例如当预缩合物已生成并且该预缩合物正在进入聚合容器中时。作为另一种替代方案, 填料可在共聚酯排出聚合反应器以后加入。例如, 共聚酯可以熔融喂入到任何剧烈混合的操作中, 例如静态混合器或单或双螺杆挤出机中, 并与填料进行混炼。

[0051] 在另一种生产充填共聚酯的方法中, 共聚酯可在随后的后聚合过程中与填料混

合。就典型而言,此种过程将涉及熔融共聚酯与填料的剧烈混合。所述剧烈混合可由静态混合器、布拉本德混合器、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等提供。在典型方法中,共聚酯先进行干燥,随后与填料混合。替代地,共聚酯和填料可通过两台不同的加料器共同喂入。在挤出过程中,共聚酯和填料通常将被喂入到挤出机的尾部进料段。然而,这不应视为限制性的。共聚酯和填料可有利地喂入到挤出机的两个不同的部位。例如,共聚酯可加入到挤出机的尾部进料段,而填料则(侧线进料)喂入到靠近模头板的挤出机头部。挤出机的温度曲线应设定在能使共聚酯在加工条件下熔融的水平。随着挤出机将熔融共聚酯与填料混合,螺杆的式样也将给树脂提供应力,并从而提供热量。熔融混合填料的方法公开在例如 Dohrer 等人的美国专利 6,359,050 中。替代地,填料可与本发明聚酯材料在本发明薄膜和涂层成形期间掺混,如下面所述。

[0052] 这里公开的用于共聚酯组合物中的有机、无机和 / 或粘土填料的用量可由本领域技术人员根据组合物的预期最终用途来确定。例如,以共聚酯组合物总重量为基准计,可有利地使用 0.01 ~ 95wt% 的填料。优选的是,填料的用量介于约 0.1 ~ 约 80wt%。

[0053] 所述添加剂、填料或掺混材料可在聚合过程之前,在聚合过程期间的任何阶段,或者在后聚合过程加入。基本上任何本领域公知的填料材料都可用于该磺化脂族 - 芳族共聚酯醚酯中。任何本领域公知可用于聚合物材料的添加剂都可用于本发明组合物和方法中。

[0054] 本发明共聚酯可与其它聚合物材料掺混。此类用来与一种或多种共聚酯掺混的材料可以是可生物降解的或者不可生物降解的,而且可以是天然衍生的、改性的天然衍生的或者合成的。

[0055] 可掺混可生物降解材料的例子包括:磺化脂族 - 芳族共聚酯,如由杜邦 (DuPont) 公司以商品名 **Biomax®** 销售的;脂族 - 芳族共聚酯,例如由伊士曼化学 (Eastman Chemical) 公司以商品名 **Eastar Bio®** 销售的,由 BASF 公司以商品名 **Ecoflex®** 销售的,由 Ire 化学公司以商品名 **EnPol®** 销售的;脂族聚酯,例如聚琥珀酸 1,4- 丁二酯 (**Bionolle®** 1001, 由 Showa High Polymer 公司销售), 聚琥珀酸乙二酯, 聚琥珀酸 - 共聚 - 己二酸 1,4- 丁二酯 (**Bionolle®** 3001, 由 Showa High Polymer 公司销售), 以及聚己二酸 1,4- 丁二酯, 例如由 Ire 化学公司以商品名 **EnPol®** 销售的, 由 Showa High Polymer 公司以商品名 **Bionolle®** 销售的, 由 Mitsui Toatsu 公司销售的, 由 NipponShokubai 公司销售的, 由 Cheil 合成公司销售的, 由伊士曼化学公司销售的, 以及由 Sunkyon 工业公司销售的; 聚酰胺酯, 例如由拜尔 (Bayer) 公司以商品名 **Bak®** 销售的; 聚碳酸酯, 例如聚碳酸乙二酯, 由 PAC 聚合物公司销售的; 聚(羟基链烷酸酯), 例如聚羟基丁酸酯, 聚羟基戊酸酯, 聚羟基丁酸酯 - 共聚 - 羟基戊酸酯, 例如由孟山都 (Monsanto) 公司以商品名 **Biopol®** 销售的; 聚丙交酯 - 共聚 - 乙交酯 - 共聚 - 己内酯, 例如由 Mitsui 化学公司以品级 H100J、S100 和 T100 销售的; 聚己内酯, 例如由联合碳化物 (Union Carbide) 公司以商品名 **Tone (R)** 销售的, 以及由 Daicel 化学公司和 Solvay 公司销售的; 以及聚丙交酯, 例如由 Cargill Dow 公司以商品名 **EcoPLA®** 以及由 Dainippon 公司销售的等及其混合物。

[0056] 可掺混的不可生物降解聚合物材料的例子包括聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚烯烃、聚乙烯 - 共聚 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚乙烯 - 共聚 - (甲基) 丙烯酸甲酯 - 共聚 - 丙烯酸缩水甘油酯、聚乙烯 - 共聚 - 丙烯酸正丁酯 - 共聚 - 丙烯酸缩水甘油酯、聚乙烯 - 共聚 - 丙烯酸甲酯、聚乙烯 - 共聚丙烯酸乙酯、

聚乙烯-共聚-丙烯酸丁酯、聚乙烯-共聚-(甲基)丙烯酸、聚乙烯-共聚-(甲基)丙烯酸金属盐、聚(甲基)丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯等、聚乙烯-共聚-一氧化碳、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共聚-乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯-共聚-乙烯醇、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯、聚对苯二甲酸 1,4-丁二酯、PETG、聚对苯二甲酸乙二酯-共聚-1,4-环己烷二甲酯、聚氯乙烯、PVDC、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、间同立构聚苯乙烯、聚 4-羟基苯乙烯、线型酚醛清漆、聚甲酚、聚酰胺、尼龙、尼龙 6、尼龙 46、尼龙 66、尼龙 612、聚碳酸酯、聚双酚 A 碳酸酯、聚硫醚、聚苯硫醚、聚醚、聚 2,6-二甲基苯醚、聚砜等及其共聚物和混合物。

[0057] 可掺混天然聚合物材料的例子包括淀粉、淀粉衍生物、改性淀粉、热塑性淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉、淀粉酯如淀粉乙酸酯、淀粉羟乙基醚、烷基淀粉、糊精、胺淀粉、磷酸酯淀粉、二醛淀粉、纤维素、纤维素衍生物、改性纤维素、纤维素酯如纤维素乙酸酯、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、纤维素三丁酸酯和纤维素混合酯如纤维素乙酸酯丙酸酯和纤维素乙酸酯丁酸酯、纤维素醚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、海藻酸盐、藻胶、琼脂、阿拉伯树胶、瓜耳胶、金合欢胶、卡拉胶、红藻胶、茄替胶、psyllium gum、榧栌胶、罗望子胶、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、黄原酸胶、龙须胶、蛋白质、**Zein®**（由玉米衍生的醇溶谷蛋白）、胶原蛋白（从动物结缔组织和骨头提取的），及其衍生物，例如明胶和动物胶、酪蛋白（牛奶中的主要蛋白）、向日葵蛋白、卵蛋白、大豆蛋白、植物明胶、谷蛋白等及其混合物。热塑性淀粉例如可按照美国专利 5,362,777 中的公开内容来生产。所公开的方法包括混合并加热天然或改性淀粉与高沸点增塑剂如甘油或山梨醇，以这种方式使淀粉具有很少或没有结晶性、低玻璃化转变温度和低含水量。这不应视为限制性的。基本上任何本领域公知的聚合物材料都可与本发明的磺化聚醚酯掺混。

[0058] 一种或多种待与共聚酯掺混的聚合物材料可在聚合反应期间任何阶段加入到用于生成共聚酯的单体中，或者在聚合完成以后加入。例如，聚合物材料可与共聚酯单体在聚合过程开始时加入。替代地，聚合物材料可在聚合反应中间阶段加入，例如，正当预缩合物进入到聚合容器中时。作为另一种替代方案，聚合物材料可在共聚酯排出聚合反应器以后加入。例如，共聚酯和聚合物材料可熔融喂入到任何剧烈混合的操作，例如静态混合器或单或双螺杆挤出机中，并与聚合物材料混炼。

[0059] 作为另一种生产本发明共聚酯与聚合物材料的共混物的方法，共聚酯可在随后的后聚合过程中与聚合物材料混合。就典型而言，此种过程涉及熔融聚酯与聚合物材料的剧烈混合。所述剧烈混合可通过静态混合器、布拉本德混合器、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等来提供。在典型的方法中，共聚酯在混合前先行干燥。准备与共聚酯掺混的聚合物材料也可进行干燥。随后，干燥的共聚酯与聚合物材料混合。替代地，共聚酯和聚合物材料可通过两台不同的加料器共同喂入。在挤出过程中，共聚酯和准备与之掺混的聚合物材料通常被喂入到挤出机的尾部进料段中。然而，这不应视为限制性的。共聚酯和聚合物材料可有利地喂入到挤出机的 2 个不同的部位中。例如，共聚酯可加入到挤出机的尾部进料段中，而聚合物材料则（侧线进料）喂入到靠近模头板的挤出机头中。挤出机温度曲线应设定在能使共聚酯在加工条件下熔融的水平。随着挤出机将熔融共聚酯与填料混合，螺杆的式样也



将给树脂提供应力,并从而提供热量。替代地,聚合物材料可与共聚酯在薄膜或涂层成形期间掺混,正如下面所述。

[0060] 本发明的一个方面涉及包含本发明磺化脂族-芳族聚醚酯的薄膜及其生产方法和由它衍生的制品。聚合物薄膜具有各种不同的用途,例如用于包装,尤其是包装食品、胶粘带、绝缘体、电容器、照相显影和 x-射线显影以及作为层压材料。对于某些用途,薄膜的耐热性是重要因素。因此,希望有较高的熔点和玻璃化转变温度,以便提供较好耐热性和较稳定的电气特性,连同希望的快速生物降解速率。另外,还要求薄膜具有例如良好阻挡性能;隔湿、隔绝氧气和隔绝二氧化碳性能,优良的耐脂性,优良的抗张强度和高断裂伸长。

[0061] 本发明磺化脂族-芳族共聚醚酯可成形为用于许多不同用途中任何一种的薄膜,例如食品包装、标签、介电绝缘、水蒸汽隔绝等。虽不具有限制性,但共聚醚酯聚合物的单体组成优选地提供薄膜成形所需的部分结晶聚合物,其中结晶提供强度和弹性。当刚刚生产出来时,聚酯一般具有半结晶结构。聚合物一旦被重新加热和/或拉伸,其结晶度便增加,正如在薄膜生产中所发生的。

[0062] 薄膜可由共聚酯按照本领域技术人员公知的方法制造。例如,薄的薄膜可通过美国专利 4,372,311 中公开的蘸涂,通过美国专利 4,427,614 中公开的压塑,通过美国专利 4,880,592 中公开的熔融挤出,通过美国专利 5,525,281 中公开的熔体吹胀或者其它方法来成形。薄膜与片材之间的区别在于厚度,但是工业上并没有规定有关区别薄膜与片材所要求的厚度标准。这里所使用的术语“薄膜”是指厚度等于或小于约 0.25mm(10 密耳),优选介于约 0.025mm~0.15mm(1 密耳~6 密耳)的制品。然而,更厚的薄膜也可制造成例如厚度高达约 0.50mm(20 密耳)的。

[0063] 由共聚酯制造的薄膜优选地采用溶液流延或挤出来成形。挤出特别优选用于“无端”产品的成形,例如以连续长度的形式生产出来的薄膜和片材。在挤出中无论是者以熔融聚合物或者以塑料粒料或颗粒提供,聚合物材料被流化和均化形成一种混合物。如果需要,如上所述的添加剂,例如热或紫外稳定剂、增塑剂、填料和/或可掺混聚合物材料可包括在该混合物中。随后,混合物被强迫通过形状适当的模头而生产出要求断面的薄膜形状。挤出力可由活塞或柱塞(柱塞挤出),或者由旋转螺杆(螺杆挤出)施加,螺杆运转在机筒中,材料在该机筒中被加热并塑化,随后它被以连续流挤过模头。单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机都可使用,正如本领域公知的。各种各样的模头被用来生产不同的产品,例如吹塑薄膜(由吹塑挤出用的吹塑头成形)、片材和条带(缝模)以及中空和实心断面(圆形模头)。按此方式可生产不同宽度和厚度的薄膜。挤出后,聚合物薄膜卷绕在辊筒上,冷却并取下。该薄膜可采用适当装置取下,该装置优选地设计为能防止薄膜以后变形。

[0064] 采用本领域公知的挤出机,通过挤出一薄层聚合物到骤冷辊上,随后借助张力辊进一步牵伸薄膜至规定尺寸来生产薄膜。在挤出流延方法中,聚合物熔体从挤出机的缝口模头(T-字形和“贴面悬架”模头)挤出。所述模头可宽达 10 英尺,并通常在最后一段具有厚壁以便尽可能减少内压造成模唇的挠曲。模口可在宽范围内变化,但一般介于 0.015 英寸~0.030 英寸。挤出产生出一种初生流延薄膜。该初生流延薄膜可接受牵伸并显著拉薄,取决于卷取薄膜的辊的速度。随后,薄膜通过冷却至结晶熔点或玻璃化转变温度以下而凝固。凝固可通过将薄膜送过水浴或者送过 2 或更多个镀铬骤冷辊来实现,该辊被挖去中心用于进行水冷却。流延薄膜随后被送过夹辊,修边的纵切刀,随后卷绕。在流延薄膜中,

可调节工艺条件以便在纵向进行较高程度的取向,尤其在高牵伸条件和卷绕速度下,而在横向的取向度低得多。替代地,可调节工艺条件,以尽可能降低取向度,从而提供沿纵向和横向具有基本相等物理性质的薄膜。优选的是,最终薄膜小于或等于 0.25mm 厚。

[0065] 通常比流延薄膜更结实、更坚韧且加工速度更快的吹塑薄膜是通过挤出一种管状薄膜而制成的。在吹塑薄膜的生产中,熔融聚合物通常被从挤出机转向朝上并喂过一个圆形模头熔体绕芯轴流动并从一个环形口流出而成为管状薄膜。随着管状薄膜离开模头,通过经芯轴通入空气所产生的内压将管状薄膜膨胀至直径为模头直径的约 1.5 ~ 约 2.5 倍,同时对薄膜实施牵伸,导致厚度减薄。该泡状形式的薄膜一端被模头密封,另一端则被夹辊密封,致使空气无处可逃。要求维持一致的气压以保证膜泡的均一厚度。管状薄膜可从内部冷却和 / 或通过直接向薄膜吹风从外部冷却。在吹塑薄膜方法中可通过使膨胀的薄膜包围着位于膜泡内部的冷却芯轴通过来达到较快的骤冷。例如,采用此种冷却芯轴的一种方法公开在 Bunga 等人的加拿大专利 893,216 中。如果用于制备吹塑薄膜的聚合物是半结晶的,则随着它冷却到聚合物的软化点以下膜泡可变得浑浊。虽然挤出物的牵伸并非必须的,但优选的是,牵伸比介于 2 ~ 40。牵伸比被定义为模隙与冷却薄膜厚度和吹胀比的乘积之间的比值。牵伸可通过来自夹辊的张力产生。吹胀比是冷却膜泡的直径与环形模头直径的比值。吹胀比可大至 4 或 5,但 2.5 较为典型。牵伸诱导薄膜内的分子沿纵向取向(即挤出流的方向),而吹胀比规定了薄膜中分子沿横向,亦称作圆周方向(垂直于纵向)取向的程度。骤冷的膜泡朝上穿过引导装置进入一对夹辊,夹辊将它夹扁而形成套管。所形成的套管随后沿一侧纵切,从而提供比通过流延薄膜方法能够方便地做到的更宽的薄膜。纵切的薄膜可进一步在线地进行边折和 / 或表面处理。另外,吹塑薄膜可通过更复杂的技术生产,例如双膜泡、带状膜泡或者内包膜泡方法,这些乃是本领域技术人员公知的。双膜泡方法是这样一种技术,其中聚合物管首先骤冷,然后重新加热并通过在高于聚酯的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 但低于结晶熔融温度 ( $T_m$ ) (若聚酯是结晶的) 的条件下吹胀聚合物管以达到取向。双膜泡技术描述在例如 Pakkle 的美国专利 3,456,044 中。

[0066] 生产吹塑薄膜采用的条件取决于各种因素,例如聚合物的化学组成、添加剂如增塑剂的数量和类型,聚合物组合物的热性能等。但吹塑薄膜方法提供许多优点,例如薄膜的宽度和厚度相对容易改变,只需要简单地改变膜泡中空气的体积和螺杆速度,消除了端部效应,以及能在生产的薄膜中提供双轴取向。吹塑薄膜操作生产的典型薄膜的厚度可介于约 0.004 ~ 0.008 英寸,而纵切后,平膜宽度可高达 24 英尺或更宽。

[0067] 为大量制造薄膜,可采用一种薄膜压延机。薄膜压延机是一种具有多个可加热平行圆柱形辊的机器,这些辊以相反方向旋转并将聚合物展布开来,和将它拉伸到所要求的厚度。将一种粗糙的薄膜喂入到压延机的辊隙中。末道辊将如此生产的薄膜压光。如果要求薄膜具有一定的纹理表面,则末道辊可备有适当压花图案。替代地,薄膜可重新加热,随后送过压花压延机。压延机以后是一个或多个冷却鼓。最后,成品薄膜卷绕成卷。

[0068] 挤出的薄膜也可用作其它产品的原料。例如,该薄膜可切成小段并作为其它加工方法如注塑的进料。作为另一个例子,薄膜可层压到基材上,如下面所描述。作为进一步的例子,薄膜可采用本领域技术人员公知的技术镀金属。从吹塑薄膜操作获得的膜管可转化为袋子,例如通过热封方法。

[0069] 挤出可与各种不同的后挤出操作结合以进一步拓宽用途。此种后成形操作包括交

替变换圆到椭圆形状、将薄膜吹胀成不同的尺寸、切削和冲压、双轴拉伸等,正如本领域技术人员所了解的。

[0070] 替代地,薄膜可采用溶液流延制造,这将产生出厚度比采用熔体挤出更为均匀一致的薄膜。溶液流延包括将聚合物粒料、粉末之类连同任何要求的添加剂或加工助剂,例如增塑剂或着色剂溶解在适当溶剂中。过滤溶液以除掉污垢或大颗粒并从缝口模头中流延到移动带上,优选不锈钢制成的,干燥,在其上薄膜冷却。挤出物的厚度为成品薄膜的 5 ~ 10 倍。该薄膜可按照类似于挤出薄膜的方式进行整理加工。本领域普通技术人员将能够根据聚合物组成和薄膜成形采用的方法确定适当的工艺参数。溶液流延薄膜随后可接受与有关挤出流延薄膜所描述的相同后处理。

[0071] 也可生产引入这里所描述的一个或多个共聚酯层和一个或多个附加层的多层薄膜,例如双层、三层和多层薄膜结构。附加层可包括本发明的聚酯或其它可生物降解或不可生物降解的材料。所述材料可以是天然衍生的、改性的天然衍生的或合成的。多层薄膜的一项优点是,可赋予薄膜各种特定性能以解决关键的使用需求,同时允许将成本较高的成分分配到更能发挥它们的作用的外层中。所述多层薄膜结构可通过共挤出、吹塑薄膜、蘸涂、溶液涂布、刮刀涂布、搅炼 (puddle)、气刀、印刷、Dahlgren、凹印、粉末涂布、喷涂或其它技术方法来成形。一般而言,多层薄膜可通过挤出流延方法生产。例如,以均一方式加热树脂材料。将熔融材料传送到共挤出接套,该接套将各股熔融物料合并形成多层共挤出结构。多层共挤出结构通过挤出模头从其规定开度的模隙挤出,模隙一般介于约 0.05 英寸 (0.13cm) ~ 0.012 英寸 (0.03cm)。随后,材料被维持在约 15 ~ 55°C (60 ~ 130° F) 的主骤冷或流延辊牵伸至规定公称厚度。典型牵伸比介于约 5 : 1 ~ 约 40 : 1。多层薄膜的各个层可分别起阻挡层、粘合层、抗粘连层或用于其它目的的作用。另外,例如内层可进行充填,而外层可不充填,正如美国专利 4,842,741 和美国专利 6,309,736 中公开的。各种生产方法公开在例如美国专利 3,748,962、美国专利 4,522,203、美国专利 4,734,324、美国专利 5,261,899 和美国专利 6,309,736 中。例如,El-Afandi 等人在美国专利 5,849,374、美国专利 5,849,401 和美国专利 6,312,823 中公开了可堆肥处理的多层薄膜,包括聚丙烯芯层和抗粘连层的内和外层,由例如脂族聚酯组成。

[0072] 适合作为附加层的可生物降解材料的例子包括本文上面公开的用于掺混的示例性可生物降解材料。

[0073] 适合作为附加层的非可生物降解聚合物材料的例子包括本文上面公开的关于与磺化脂族 - 芳族共聚酯掺混的示例性非可生物降解聚合物材料。

[0074] 适合作为附加层的天然聚合物材料的例子包括本文上面公开的用于与磺化脂族 - 芳族共聚酯掺混的天然聚合物。

[0075] 不论薄膜如何成形,它都可以通过在成形后沿纵向和横向两个方向拉伸来接受双轴取向处理。纵向拉伸在薄膜成形中又是通过展开并卷取薄膜来开始的。这实质上是沿着卷取方向拉伸薄膜,使一部分纤维取向。虽然这沿纵向增强了薄膜,但它使得薄膜轻易地沿与之成直角的方向撕裂,因为所有的纤维都是沿一个方向取向的。双轴取向薄膜可按照公知的张紧方法沿纵向对薄膜实施附加牵伸。

[0076] 双轴牵伸使纤维沿平行于薄膜的平面取向,但却任纤维在薄膜的平面内无规地取向,这提供了优异的抗张强度、柔性、韧性和收缩性,例如与非取向纤维相比。希望沿两个彼

此垂直的轴线拉伸薄膜。这将增加沿拉伸方向的抗张强度和弹性模量。最希望沿每个方向的拉伸量基本相等,从而提供在薄膜平面内从任何方向测定都相似的性能和 / 或行为。然而,某些用途,例如在一个方向一定量的收缩或更高的强度比另一方向优选的用途,如作为标签或胶粘带和磁带,将要求薄膜纤维的不均衡或单轴取向。

[0077] 双轴取向可通过本领域公知的任何方法获得。然而,优选拉幅的方法。对材料的拉幅是指,材料沿横向加热的同时进行拉伸,可与纵向拉伸或者同时随后进行。取向可在市售供应的设备上完成。例如,合适的设备可由 Bruckner Maschenenbau (西德) 购得。此种设备的一个例子的操作方式是:将待牵伸片材的边缘夹紧,并在适当温度以控制的速率将片材的对边分开。例如,薄膜可喂入到温控箱中,加热到高于其玻璃化转变温度并沿每一侧边缘用拉幅夹夹紧,借此同时地施加牵伸张力(纵向牵伸)和展宽张力(横向拉伸)。就典型而言,可采用 3 : 1 ~ 4 : 1 的牵伸比。就工业生产而言替代并优选地,双轴牵伸方法以高生产速率在分段牵伸设备中连续进行,例如由 Bruckner 生产的设备,其中挤出薄膜型坯的牵伸发生在以不同和递增速度旋转的加热辊之间的一系列步骤中。当采用适当组合的牵伸温度和牵伸速率时,单轴拉伸优选具有约 4 ~ 约 20,更优选约 4 ~ 约 10 (的牵伸比)。牵伸比被定义为牵伸的薄膜的尺寸与非牵伸薄膜的尺寸之比。

[0078] 单轴取向可通过仅沿着上面描述的双轴方法中的一个方向或者通过引导薄膜通过纵向取向机(“MDO”)来制取,例如从诸如 Marchall and Williams 公司,罗德岛省之类的制造商那里购得的。所述 MDO 设备具有多个逐步沿薄膜纵向,即薄膜通过该设备传送的方向拉伸和减薄薄膜的牵伸辊。

[0079] 优选的是,牵伸过程在比薄膜材料的玻璃化转变温度至少高 10°C 并优选比薄膜材料的维卡软化温度低,尤其是比维卡软化温度至少低 10°C 的温度进行,在一定程度上取决于拉伸速率。

[0080] 取向在吹塑薄膜操作中可通过调节吹胀比(BUR),即膜泡与模头之间的直径比来提高。例如,对生产袋子或包裹物而言,一般优选具有 1 ~ 5 的 BUR。然而,这可以根据要求的纵向与横向间性能的均衡性加以改变。就均衡的薄膜而言,BUR 等于约 3 : 1 一般是适宜的。如果要求具有“易劈裂”的薄膜,即容易沿一个方向撕裂的薄膜,则通常优选 BUR 等于 1 : 1 ~ 约 1.5 : 1。

[0081] 收缩率可通过将薄膜维持在牵伸位置并加热数秒钟再骤冷来加以控制。此种加热使取向的薄膜稳定下来,以后它只有在高于热稳定温度的温度才会被迫使收缩。再者,薄膜还可接受辊压、压光、涂布、压花、印花或任何其它本领域公知的典型整理加工。

[0082] 上面描述的采用本领域任何方法制造薄膜的工艺条件和参数可由本领域技术人员根据给定的聚合物组成和要求的用途加以确定。

[0083] 薄膜表现出的性能将取决于几个因素,包括聚合物组成、聚合物制备方法、薄膜成形方法以及薄膜是否经过牵伸或双轴取向处理。这些因素影响薄膜的性能,例如收缩性、抗张强度、断裂伸长、冲击强度、介电强度和常数、抗张模量、耐化学性、熔点、热畸变温度等。

[0084] 薄膜性能可通过在聚合物组合物中加入某种添加剂和填料而进一步调整,例如如上所述的着色剂、染料、紫外和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂、滑爽剂等。替代地,本发明磺化脂族-芳族共聚酯可与一种或多种其它聚合物材料掺混以改善某些特性,正如上面所描述的。

[0085] 如 Moss 在美国专利 4,698,372 中, Haffner 等人在美国专利 6,045,900 中和 McCormack 在 WO 95/16562 中公开的, 薄膜, 特别是充填薄膜, 可成形为微孔的, 若要求的话。再有, 关于微孔薄膜成形的公开内容可参见例如美国专利 4,626,252、美国专利 5,073,316 和美国专利 6,359,050。正如本领域所公知的, 充填薄膜的牵伸可造成细孔。这使得该薄膜得以作为防液体和颗粒物质但允许空气和水蒸汽透过的阻挡层。

[0086] 为提高可印刷性、表面的油墨接受性、附着力或其它希望的特性, 本发明薄膜可采用公知的传统后成形操作来处理, 例如电晕放电、化学处理、火焰处理等。

[0087] 由磺化脂族 - 芳族共聚酯制造的薄膜可用于多种多样的领域。例如, 该薄膜可用作个人卫生制品如一次性尿布、失禁内裤、女性垫、卫生巾、棉塞、涂抹棉签、运动病 (晕车、船) (呕吐) 袋、婴儿裤、个人吸收制品等的组件。该薄膜将防漏的防水性能与使用期间贴身和随身体运动伸长的特性结合在一起。使用后, 弄脏的制品当恰当处置时将发生生物堆肥化 (biocompost)。

[0088] 作为另一个例子, 用磺化脂族 - 芳族共聚酯制造的薄膜可用作农用防护膜, 例如地膜、种子覆盖物、含有种子的农用垫 (“种子带”)、垃圾和草坪废物袋等。用磺化脂族 - 芳族共聚酯制造的薄膜的用途的另一些例子包括: 胶粘带基材、袋子、袋罩、床单、瓶子、纸箱、积尘袋、织物柔软剂片材、衣服袋、工业袋、垃圾带、废物筐衬里、堆肥袋、标签、挂襟、枕套、床衬里、便盆衬里、绷带、盒子、手绢、手袋、抹布、防护服、手术罩衫、手术单、手术海绵、临时罩、临时拉帘、玩具、抹布、桌布等。

[0089] 包含磺化脂族 - 芳族共聚酯的薄膜的特别优选用途是食品包装, 尤其是快餐包装。食品包装用途的具体例子包括食品包裹物、弹性包裹膜、气密密封、食品袋、快餐袋、购物袋、杯子、托盘、纸箱、箱子、瓶子、篓子、食品包装膜、气泡包装包裹物、紧缩包装等。

[0090] 本发明薄膜具体优选的最终用途包括包裹物。包裹物可用于封盖肉类、其它易腐坏物品, 尤其是快餐食品, 例如三明治、汉堡包、甜食等。希望作为包裹物使用的本发明薄膜将兼具有诸物理性能的平衡, 包括纸样挺度与足够韧性的结合, 以便当用于包裹例如三明治时不致撕破, 死褶特性, 即一旦折叠、包裹或做成其它要求的形状, 包裹物将维持其形状, 不趋于自动展开或松开; 耐脂性, 若要求的话, 以及隔湿性能的平衡, 即既提供隔湿, 同时又不让潮气凝结在薄膜内包装的食品上。用于制造包裹物的薄膜可具有光滑表面或者带纹理的表面, 而纹理可采用诸如压花、褶皱、珩缝之类的方法赋予表面。包裹物可以充填, 例如用无机颗粒、有机颗粒如淀粉、填料的组合之类来充填。

[0091] 薄膜可进一步加工生产出另一些希望的制品, 例如容器。例如, 薄膜可热成形, 如公开在例如美国专利 3,303,628、美国专利 3,674,626 和美国专利 5,011,735 中那样。本发明薄膜还可用作包装食品, 例如肉类, 通过真空紧缩包装技术, 如公开在例如美国专利 3,835,618、美国专利 3,950,919、US Re 30,009 和美国专利 5,011,735 中。该薄膜还可层压到基材上, 如下面所描述的。

[0092] 本发明另一个方面涉及本发明磺化脂族 - 芳族共聚酯在基材上形成的涂层及其生产方法以及由它衍生的制品。该涂层可这样制备: 以本发明共聚酯的聚合物溶液、分散液、胶乳和乳液通过辊涂、展布、喷涂、刷涂或倾倒等方法涂布基材, 随后干燥; 本发明共聚酯与其它材料共挤出; 粉末涂布到预制的基材上; 或者以本发明共聚酯熔融 / 挤出涂布预制基材。基材可一面或者两面涂以本发明聚合物组合物。所述聚合物涂布的基材具有各种

各样的用途,例如在包装方面,尤其是食品用的,以及一次性杯子、碟子、碗和刀叉餐具。就这些用途中的许多而言,涂层的耐热性是重要的因素。因此,较高的熔点和玻璃化转变温度是提供较好耐热性以及快速生物降解速率所希望的。另外,要求这些涂层提供对湿气、油脂、氧气和二氧化碳的阻隔性,并具有良好抗张强度和高断裂伸长。

[0093] 涂层可由磺化脂族-芳族共聚酯按照本领域公知的任何方法制造。例如,薄涂层可通过如美国专利 4,372,311 和美国专利 4,503,098 公开的方法蘸涂来成形;通过例如美国专利 5,294,483、美国专利 5,475,080、美国专利 5,611,895、美国专利 5,795,320、美国专利 6,183,814 和美国专利 6,197,380 中公开的方法挤出到基材上来成形;刮刀涂布、搅炼 (puddle)、气刀、印刷、Dahlgren、凹印、粉末涂布、喷涂或其它技术方法来成形。涂层可具有任何厚度。优选的是,聚合物涂层将小于或等于 0.25mm(10 密耳)厚,更优选介于约 0.025mm~0.15mm(1 密耳~6 密耳)。然而,更厚的涂层仍可以形成,最高达约 0.50mm(20 密耳)或更厚。

[0094] 各种各样基材上可直接涂以薄膜。由磺化脂族-芳族聚酯形成的涂层优选地采用溶液、分散液、胶乳和乳液流延、粉末涂布或挤出到预制基材上来形成。

[0095] 涂层也可通过溶液流延到基材上形成,这将形成一种厚度比采用熔融挤出形成的更均匀一致的涂料。溶液流延包括:将聚合物粒料、粉末之类连同任何要求的配料,如增塑剂、填料、可掺混聚合物材料或着色剂溶解在适当溶剂中。过滤溶液以除掉污垢或大颗粒并从缝口模头中流延到移动的预制基材上,形成挤出物,然后干燥,随后将挤出物冷却。挤出物的厚度为成品涂层的 5~10 倍。该涂层可按照类似于挤出薄膜的方式进行整理加工。类似地,聚合物分散液和乳液也可通过相当的方法涂布到基材上。涂层可由连续操作的铺展涂布机施涂到纺织品、非织造物、箔、纸、纸板以及其它片材上。涂布刀,例如“刮刀”能保证涂料(在水或有机介质中的溶液、乳液或分散液形式的)在沿着辊运动的基材上的均匀铺展。随后,涂层进行干燥。替代地,聚合物溶液、乳液或分散液可喷涂、刷涂、辊涂或倾倒在基材上。

[0096] 例如,Potts 在美国专利 4,372,311 和美国专利 4,503,098 中公开,以不溶于水的材料的溶液来涂布水溶性基材的方法。美国专利 3,378,424 公开了以聚合物水乳液涂布纤维基材的方法。

[0097] 含有磺化脂族-芳族共聚酯的涂料也可通过粉末涂布方法涂布到基材上。在粉末涂布方法中,共聚酯以细粒度粉末形式涂布到基材上。待涂基材可加热到超过共聚酯的熔融温度以上,并且基材被浸没在由穿过多孔板的空气流维持在流化状态的粉末状共聚酯的床中。典型的流化床不加热。一层共聚酯粘附在热基材表面并熔融从而提供涂层。涂层厚度可介于约 0.005 英寸~0.080 英寸(0.13~2.00mm)。其它粉末涂布方法包括对基材直至涂布后才加热的喷涂,以及静电涂布。例如,纸板容器可静电喷涂以热塑性聚合物粉末,如公开在美国专利 4,117,971、美国专利 4,168,676、美国专利 4,180,844、美国专利 4,211,339 和美国专利 4,283,189 中。该纸板容器随后接受加热,从而导致聚合物粉末熔融形成层压的聚合物涂层。磺化脂族-芳族聚酯涂层也可通过将熔融、雾化的共聚酯喷涂到基材如纸板上而施涂上去。此种方法被公开在用于蜡涂层方面,例如在美国专利 5,078,313、美国专利 5,281,446 和美国专利 5,456,754 中。

[0098] 复杂形状的金属制品也可采用旋涡烧结方法涂以磺化脂族-芳族聚酯薄膜。加热

到超过聚酯熔点的制品被引入到由上升空气流维持在悬浮状态的粉末状聚酯颗粒的流化床中,从而借助烧结作用在金属上沉积涂层。

[0099] 涂料优选地通过熔融或挤出涂布方法成形。挤出特别优选用于成形“无端”产品,例如以连续长度的形式生产出来的贴面纸和纸板。在挤出中,不论以熔融聚合物抑或以塑料粒料或颗粒形式提供,聚合物材料被流化并均化。添加剂,例如热或紫外稳定剂、增塑剂、填料和 / 或可掺混聚合物材料可在挤出期间加入到聚合物中以形成混合物。随后,混合物被强迫通过形状适当的模头而生产出要求断面的薄膜形状。挤出力可由活塞或柱塞(柱塞挤出)或者由旋转螺杆(螺杆挤出)施加,螺杆在机筒中运转,材料在该机筒中被加热并塑化,随后它以连续流被挤过模头。单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机都可使用。各种不同的模头被用来生产不同的产品。典型的缝口模头,例如 T 字形或贴面悬架”模头用于挤出涂布。按此方式,可生产不同宽度和厚度的薄膜,也可直接挤出到待涂物体上。以薄熔融初生膜形式挤出的薄膜离开模头并被牵引到基材上,进而进入直接位于模头下面的骤冷辊与压辊之间的辊隙中。典型的夹辊是成对共运转的轴向平行辊,一个是具有橡胶表面的压辊,另一个是骤冷辊。典型地,待涂基材的未涂布侧面接触压辊,而基材的聚合物涂布的一侧则接触骤冷辊。这两个辊之间的压力将薄膜压到基材上。与此同时,基材以比挤出薄膜快的速度移动,从而将薄膜牵伸到要求的厚度。在挤出涂布中,基材(纸、箔、织物、聚合物薄膜等)与挤出的聚合物熔体在压辊作用下压缩在一起,使聚合物浸渍到基材中达到最大限度的附着。随后,熔融薄膜被水冷的镀铬骤冷辊冷却。一旦涂布后,基材随之被送过纵切机以修整边缘并由设计成用来防止涂布基材以后变形的适当装置引出。

[0100] 聚酯挤出涂布到纸板上的技术公开在例如美国专利 3,924,013、美国专利 4,147,836、美国专利 4,391,833、美国专利 4,595,611、美国专利 4,957,578 和美国专利 5,942,295 中。例如, Kane 在美国专利 3,924,013 中公开了由预先层压了聚酯的纸板机械成形可烘烤托盘的技术。例如, Chaffey 等人在美国专利 4,836,400 中公开了由预先在两面以聚合物涂布的纸浆板成形的杯子的生产,以及 Beavers 等人在美国专利 5,294,483 中公开了特定聚酯在纸基材上的挤出涂布。

[0101] 作为另一个挤出涂布的例子,电线和电缆可以用来自斜机头的聚合物薄膜直接包护套。

[0102] 压延方法也可用来将聚合物层压材料结合到基材上。压延机可由 2、3、4 或 5 个安排成可用水蒸汽加热或用水冷却的中空辊组成。就典型而言,待压延聚合物在例如螺带式掺混机如密炼机中被软化。可混入其它组分,如增塑剂。随后,将软化的聚合物组合物喂入到辊设备中并挤压成薄膜形式。要求的话,较厚的断面可通过在以前成形的层上施加一层聚合物(双层)来成形。基材如纺织品或非织造织物或纸,被喂过压延机的最后两个辊,以便将薄膜压到基材中。层压材料的厚度取决于压延机的最后两个辊之间的辊隙。表面可制成有光、无光或压花的。随后,层压材料进行冷却并可卷取在辊上。

[0103] 多层薄膜可用来成形基材上的涂层或层压材料,例如本文上面公开的双层、三层和多层薄膜结构。多层可包括一层共聚酯层以及相同和 / 或不同聚合物的一个或多个附加层。多层薄膜的一个优点是可赋予薄膜专门的性能以解决关键的使用需求,同时允许将成本较高的成分分配到更能发挥它们的作用的外层中。所述多层复合结构可通过共挤出、蘸涂、溶液涂布、刮刀涂布、搅炼 (puddle)、气刀、印刷、Dahlgren、凹印、粉末涂布、喷涂或其它

技术方法成形。一般而言,多层薄膜通过挤出流延方法生产。例如,以均一方式将聚合物和任何任选的添加剂加热形成熔融材料。将熔融材料传送到共挤出接套中,接套将各股熔融物料合并形成多层共挤出结构。分层的聚合物材料通过挤出模头的规定模隙挤出,模隙一般介于约 0.05 英寸 (0.13cm) ~ 0.012 英寸 (0.03cm) 并被牵引到直接位于模头下面的骤冷辊和压辊之间的辊隙中。该材料被牵伸到由基材速度决定的规定公称厚度。主骤冷或流延辊一般维持在约 15 ~ 55°C (60 ~ 130° F) 的温度范围。典型牵伸比介于约 5 : 1 ~ 约 40 : 1。附加层可用作阻挡层、粘合剂层、抗粘连层或用于其它目的。另外,例如,内层可充填,而外层可不充填,正如美国专利 4,842,741 和美国专利 6,309,736 中公开的。各种生产方法是本领域公知的,例如公开在美国专利 3,748,962、美国专利 4,522,203、美国专利 4,734,324、美国专利 5,261,899 和美国专利 6,309,736 中。例如,El-Afandi 等人 在美国专利 5,849,374、美国专利 5,849,401 和美国专利 6,312,823 中公开了可堆肥处理的多层薄膜,包括聚丙交酯芯层和抗粘连层的内和外层,由例如脂族聚酯组成。例如,Kuusipalo 等人在 WO 申请 00/01530 中公开了涂以聚丙交酯和可生物降解粘合剂层如脂族 - 芳族聚酯的纸和纸板。

[0104] 所述附加层可包含磺化脂族 - 芳族聚醚酯或其它可以是可生物降解抑或不可生物降解的聚合物材料。所述材料可以是天然衍生的、改性的天然衍生的或合成的。

[0105] 适合作为附加层的可生物降解材料的例子公开在本文上面关于用于掺混的材料中。

[0106] 适合作为附加层的不可生物降解材料的例子公开在本文上面关于用于掺混中或用于形成附加层的材料中。

[0107] 适合作为附加层的天然聚合物材料的例子公开在本文上面关于用于掺混的材料中。

[0108] 一般而言,涂层施涂到约 0.2 ~ 15 密耳的厚度,更普遍地,在 0.5 ~ 2 密耳之间。基材的厚度可在宽范围内变化,但常见的范围介于 0.5 ~ 大于 24 密耳厚。

[0109] 适合涂以涂层使用的基材可包括由纸、纸板、卡片纸板、纤维板、纤维素如 **Cellophane®**、淀粉、塑料聚苯乙烯泡沫塑料、玻璃、金属如铝或锡罐头盒、金属箔、聚合物泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机泡沫塑料、有机 - 无机泡沫塑料、聚合物薄膜等组成的制品。优选的是可生物降解基材,例如纸、纸板、卡片纸板、纤维素、淀粉等以及生物良性基材如无机和无机 - 有机泡沫塑料。

[0110] 适合作为本发明的基材的聚合物薄膜可由本发明聚酯构成,或者由可以是可生物降解或者是不可生物降解的材料构成。所述材料可以是天然衍生的、改性的天然衍生的或者合成的。

[0111] 适合作为基材的可生物降解材料的例子包括本文上面公开用于成形多层组合物中的附加层的示例性可生物降解材料。

[0112] 适合作为基材的不可生物降解材料的例子包括本文上面公开用于掺混或者用于成形附加层的示例性不可生物降解聚合物材料。

[0113] 适合作为基材的天然聚合物材料的例子包括本文上面公开的用于掺混或成形附加层的示例性天然聚合物材料。

[0114] 有机泡沫塑料,例如,由发泡淀粉和谷物衍生的,可用于本发明。此类材料公开在



例如美国专利 3, 137, 592、美国专利 4, 673, 438、美国专利 4, 863, 655、美国专利 5, 035, 930、美国专利 5, 043, 196、美国专利 5, 095, 054、美国专利 5, 300, 333、美国专利 5, 413, 855、美国专利 5, 512, 090 和美国专利 6, 106, 753 中。所述材料的具体例子包括：**EcoFoam®**，全国淀粉公司 (the National Starch Company)，Bridgewater，新泽西的产品，它是羟丙基化淀粉产品，以及**EnviroFil®**，EnPac 公司，一个 DuPont-Con Agra 公司的产品。

[0115] 具体的优选有机-无机泡沫塑料是纤维素泡沫塑料，混有大量无机填料，例如碳酸钙、粘土、水泥或石灰石；并具有淀粉基粘结剂，例如马铃薯淀粉、玉米淀粉、糯性玉米淀粉、稻米淀粉、小麦淀粉或木薯，以及少量纤维，正如由例如 Andersen 等人在美国专利 6, 030, 673 中公开的。泡沫塑料是这样生产的：将各种成分例如石灰石、马铃薯淀粉、纤维和水混合在一起，形成一种粉碎料，随后将粉碎料在 2 个加热模具之间压制。加热期间，粉碎料中含有的水转变为水蒸汽，从而增加了模具内部的压力。这样便形成发泡产品。通过此种方法生产的适合作基材的产品可由 EarthShell 包装公司购得。示例性发泡产品包括 9 英寸碟子、12- 盎司碗和悬启盖三明治和色拉容器（“蛤壳”）。

[0116] 另一些有关有机、无机和有机-无机泡沫塑料基材的公开包括例如下列文献：

[0117] US 5, 095, 054, US 5, 108, 677,

[0118] US 5, 234, 977, US 5, 258, 430, US 5, 262, 458, US 5, 292, 782,

[0119] US 5, 376, 320, US 5, 382, 611, US 5, 405, 564, US 5, 412, 005,

[0120] US 5, 462, 980, US 5, 462, 982, US 5, 512, 378, US 5, 514, 430,

[0121] US 5, 549, 859, US 5, 569, 514, US 5, 569, 692, US 5, 576, 049,

[0122] US 5, 580, 409, US 5, 580, 624, US 5, 582, 670, US 5, 614, 307,

[0123] US 5, 618, 341, US 5, 626, 954, US 5, 631, 053, US 5, 658, 603,

[0124] US 5, 658, 624, US 5, 660, 900, US 5, 660, 903, US 5, 660, 904,

[0125] US 5, 665, 442, US 5, 679, 145, US 5, 683, 772, US 5, 705, 238,

[0126] US 5, 705, 239, US 5, 709, 827, US 5, 709, 913, US 5, 753, 308,

[0127] US 5, 766, 525, US 5, 770, 137, US 5, 776, 388, US 5, 783, 126,

[0128] US 5, 800, 647, US 5, 810, 961, US 5, 830, 305, US 5, 830, 548,

[0129] US 5, 843, 544, US 5, 849, 155, US 5, 868, 824, US 5, 879, 722,

[0130] US 5, 897, 944, US 5, 910, 350, US 5, 928, 741, US 5, 976, 235,

[0131] US 6, 083, 586, US 6, 090, 195, US 6, 146, 573, US 6, 168, 857,

[0132] US 6, 180, 037, US 6, 200, 404, US 6, 214, 907, US 6, 231, 970,

[0133] US 6, 242, 102, US 6, 347, 934, US 6, 348, 524, 和 US 6, 379, 446

[0134] 为改进涂布过程，基材可接受公知的传统后成形操作处理，例如电晕放电、化学处理，例如底漆、火焰处理、粘合剂等。基材层可涂以例如聚乙烯亚胺 (**Adcote®** 313) 的水溶液，或者苯乙烯-丙烯酸胶乳，或者可进行火焰处理，正如美国专利 4, 957, 578 和美国专利 5, 868, 309 中公开的。

[0135] 基材可通过传统涂布技术或者通过挤出涂以粘合剂。适宜粘合剂的具体例子包括：胶水、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/聚己二酸乙二酯三嵌段共聚物、松香/聚琥珀酸乙二酯三嵌段共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯-共聚-醋酸乙烯

酯、聚乙烯-共聚-丙烯酸乙酯、聚乙烯-共聚-丙烯酸甲酯、聚乙烯-共聚-丙烯、聚乙烯-共聚-1-丁烯、聚乙烯-共聚-1-戊烯、聚苯乙烯、丙烯酸类、**Rhoplex®** N-1031(一种由 Rohm & Haas 公司供应的丙烯酸胶乳)、聚氨酯, AS 390(Adhesion Systems 公司的含水聚氨酯粘合剂基料)与 AS316(一种由 Adhesion Systems 公司供应的粘附催化剂)、**Airflex®** 421(一种配入了交联剂的水性醋酸乙烯酯粘合剂)、磺化聚酯氨酯分散体(例如以商品名 **Dispercoll®** U-54、**Dispercoll®** U-53 和 **Dispercoll®** KA-8756 由拜尔公司销售)、非磺化的氨酯分散体(例如以商品名 **Aquathane®** 97949 和 **Aquathane®** 97959 由 Reichold 公司销售;**Flexthane®** 620 和 **Flexthane®** 630 由空气产品公司 (AirProducts Company) 销售;**Luphen®** D DS 3418 和 **Luphen®** D 200A 由 BASF 公司销售;**Neorez®** 9617 和 **Neorez®** 9437 由 Zeneca 树脂公司销售;**Quilastic®** DEP 170 和 **Quilastic®** 172, 由 Merquinsa 公司销售;**Sancure®** 1601 和 **Sancure®** 815, 由固特异公司 (the B.F. Goodrich Company) 销售), 氨酯-苯乙烯聚合物分散体(例如 **Flexthane®** 790 和 **Flexthane®** 791, 由空气产品和化学品公司销售), 非离子聚酯氨酯分散体(例如 **Neorez®** 9249 由 Zeneca 树脂公司销售), 丙烯酸分散体(例如 **Jagotex®** KEA-5050 和 **Jagotex®** KEA-5040, 由 Jager 公司销售;**Hycar®** 26084、**Hycar®** 26091、**Hycar®** 26315、**Hycar®** 26447、**Hycar®** 26450 和 **Hycar®** 26373 由固特异公司出品;**Rhoplex®** AC-264、**Rhoplex®** HA-16、**Rhoplex®** B-60A、**Rhoplex®** AC-234、**Rhoplex®** E-358 和 **Rhoplex®** N-619, 由 Rohm & Haas 公司出品), 硅烷化 (silanated) 阴离子丙烯酸酯-苯乙烯聚合物分散体(例如 **Acronal®** S-710 由 BASF 公司销售, 和 **Texigel®** 13-057 由 Scott Bader 公司销售), 阴离子丙烯酸酯-苯乙烯分散体(例如 **Acronal®** 296D、**Acronal®** NX-4786、**Acronal®** S-305D、**Acronal®** S-400、**Acronal®** S-610、**Acronal®** S-702、**Acronal®** S-714、**Acronal®** S-728、**Acronal®** S-760 由 BASF 公司销售;**Carboset®** CR-760, 由固特异公司销售;**Rhoplex®** P-376、**Rhoplex®** P-308 和 **Rhoplex®** NW-1715K, 由 Rohm & Haas 公司出品;**Synthemul®** 40402 和 **Synthemul®** 40403 由 Reichold 化学公司出品;**Texigel®** 13-57、**Texigel®** 13-034 和 **Texigel®** 13-031 由 Scott Bader 公司销售; 和 **Vancryl®** 954、**Vancryl®** 937 和 **Vancryl®** 989 由空气产品和化学品公司出品), 阴离子丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈分散体(例如 **Acronal®** S-886S、**Acronal®** S-504、**Acronal®** DS-2285 X 由 BASF 公司销售); 丙烯酸酯-丙烯腈分散体(例如 **Acronal®** 35D、**Acronal®** 81D、**Acronal®** B 37D、**Acronal®** DS3390 和 **Acronal®** V275, 由 BASF 公司出品)、氯乙烯-乙烯乳液(例如 **Vancryl®** 600、**Vancryl®** 605、**Vancryl®** 610 和 **Vancryl®** 635, 由空气产品和化学品公司出品), 乙烯基吡咯烷酮/苯乙烯共聚物乳液(例如 **Polelectron®** 430, 由 ISP 化学公司出品), 羧基化和非羧基化的醋酸乙烯酯-乙烯分散体(例如 **Airflex®** 420、**Airflex®** 421、**Airflex®** 426、**Airflex®** 7200 和 **Airflex®** A-7216 由空气产品和化学品公司出品, 以及 **Dur-o-set®** E150 和 **Dur-o-set®** E230 由 ICI 出品), 醋酸乙烯酯均聚物分散体(例如 **Resyn®** 68-5799 和 **Resyn®** 25-2828 由 ICI 出品), 聚氯乙烯乳液(例如 **Vycar®** 460×24、**Vycar®** 460×6 和 **Vycar®** 460×58 由固特异公司出品), 聚偏二氟乙烯分散体(例如 **Kynar®** 32 由 Elf

Atochem 出品), 乙烯丙烯酸分散体 (例如 **Adcote®** 50T4990 和 **Adcote®** 50T4983, 由 Morton 国际公司出品), 聚酰胺分散体 (例如 **Micromid®** 121RC、**Micromid®** 141L、**Micromid®** 142LTL、**Micromid®** 143LTL、**Micromid®** 144LTL、**Micromid®** 321RC 和 **Micromid®** 632HPL, 由 Union Camp 公司出品), 阴离子羧基化或非羧基化丙烯腈-丁二烯-苯乙烯乳液和丙烯腈乳液 (例如 **Hycar®** 1552、**Hycar®** 1562×107、**Hycar®** 1562×117 和 **Hycar®** 1572×64 由固特异公司出品), 由苯乙烯衍生的树脂分散体 (例如 **Tacolyn®** 5001 和 **Piccotex®** LC-55WK 由 Hercules 出品), 由脂族和 / 或芳族烃衍生的树脂分散体 (例如 **Escorez®** 9191、**Escorez®** 9241、**Escorez®** 9271 由 Exxon 出品), 苯乙烯-马来酐 (例如 **SMA®** 1440H 和 **SMA®** 1000, 由 AtoChem 出品) 等等及其混合物。

[0136] 在某些优选的实施方案中, 基材可涂以可生物降解粘合剂层, 例如胶水、明胶、酪蛋白或淀粉。

[0137] 粘合剂可通过熔融方法或通过溶液、乳液、分散液或其它公知的涂布方法施涂。例如, 美国专利 4, 343, 858 公开了一种涂布的纸板, 通过在纸板基材上共挤出聚酯顶层膜和丙烯酸、甲基丙烯酸或乙基丙烯酸的酯中间层来成形。美国专利 4, 455, 184 公开了一种共挤出聚酯层和聚合物粘合剂层到纸板基材上的方法。Fujita 等人在美国专利 4, 543, 280 中公开了粘合剂在聚酯挤出涂布到可烘烤纸板上的应用。Huffman 等人在美国专利 4, 957, 578 中公开了聚酯层挤出到聚乙烯涂布的纸板顶面上的方法。聚乙烯层可接受电晕放电或火焰处理以促进粘附。他们还公开了一种借助聚乙烯层共挤出到纸板上的直接成形涂层结构的方法, 其中聚酯在聚乙烯的顶面上, 而在聚乙烯层与聚酯层之间共挤出一个 **Bynel®** 粘合剂连接层。

[0138] 本领域普通技术人员将能够根据涂层成形采用的聚合物组成和方法确定适当的工艺参数。按本领域的任何方法制造涂层的工艺条件和参数很容易由本领域技术人员针对给定的聚合物组成和要求的用途来确定。

[0139] 涂层表现出的性能取决于几种因素, 例如聚合物组成、聚合物成形的的方法、涂层成形的的方法以及制造期间涂层是否取向。这些因素影响涂层的性能, 例如收缩性、抗张强度、断裂伸长、冲击强度、介电强度和常数、抗张模量、耐化学性、熔点、热畸变温度等。

[0140] 涂层的性质还可通过加入添加剂和 / 或填料而进一步调节, 例如如上所述的着色剂、染料、紫外和热稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、抗粘连剂、滑爽剂等。替代地, 本发明磺化脂族-芳族共聚酯可与一种或多种其它聚合物材料掺混来改善某些特性, 正如上面所述。

[0141] 基材可先成形为特定制品然后再涂布或者可先涂布然后再成形为特定制品。例如, 扁平的涂布纸板可压制成形为容器, 采用真空成形或者通过折叠并粘结而成为最终要求的形状。涂布的扁平纸板可通过加热和加压成形为托盘, 正如例如美国专利 4, 900, 594 中公开的。它们可真空成形为食品和饮料用容器, 正如在美国专利 5, 294, 483 中公开的。可在涂布前或后由基材成形的制品包括例如刀叉餐具、花盆、邮箱、光装置、烟灰缸、游戏板、食物容器、快餐食品容器、纸盒、箱子、牛奶盒、果汁容器、饮料容器架子、冰淇淋硬纸盒、杯子、一次性水杯、两件套杯、一件折叠杯、锥形杯、咖啡杯、lidding、盖子、吸管、杯盖、炸薯条容器、快餐外卖盒、包装、支撑盒、糖果盒、化妆品盒、碟子、碗、售货盘、饼盘、托盘、烘烤

盘、早餐盘、可微波炉加热食品盘、“TV”晚餐盘、鸡蛋盒、肉包装浅盘、可与容器如 杯子或食品容器配合使用的一次性衬里,基本球形物体、瓶子、罐子、篓子、碟子、药瓶、内包装,例如隔板、衬里、固定垫、包角支架、包角保护器、间隙垫、悬启片材、托盘、漏斗、缓冲材料和其它包装、贮存、运输、间隔、上菜或将一物体配置在容器内使用的物体。

[0142] 防水聚合物涂布的纸和纸板被用于食品包装材料和作为一次性容器。已开发出能给被包装产品提供要求的隔绝氧、水蒸汽和香味的涂料聚合物和包括它的多层涂层结构。

[0143] 包含磺化脂族-芳族聚酯的涂层可用于广泛的领域,包括例如个人卫生用品,例如一次性尿布、失禁内裤、女性垫、卫生巾、棉塞、涂抹棉签、运动病袋、婴儿裤、个人吸收制品等。本发明涂层综合了防止泄漏的优异防水性能与使用期间容易贴身和随身体移动而伸长的优异韧性。使用后,脏制品在恰当处置时将快速生物堆肥化。

[0144] 作为另一些例子,该涂层可用作农用防护膜,例如地膜、种子覆盖物、含有种子的农用垫(“种子带”)、垃圾和草坪废物袋等。另一些用途包括用于下列物品的涂层:胶粘带基材、袋子、袋罩、床单、瓶子、纸盒、积尘袋、织物柔软剂片材、衣服袋、工业袋、垃圾带、废物筐衬里、堆肥袋、标签、挂襟、枕套、床衬里、便盆衬里、绷带、箱子、手绢、手袋、抹布、防护服、手术罩衫、手术单、手术海绵、临时罩、临时拉帘、玩具、抹布、桌布等。

[0145] 包含该磺化脂族-芳族聚酯的涂层的特别优选的用途是食品包装,尤其是快餐食品的包装。食品包装用途的具体例子包括快餐食品包裹物、弹性包裹物、气密密封、食品袋、快餐袋、购物袋、杯子、托盘、纸箱、箱子、瓶子、篓子、食品包装膜、气泡包装包裹物、紧缩包装,悬启盖三明治色拉容器(蛤壳)等。

[0146] 包含该磺化脂族-芳族聚酯的涂层的具体优选的最终用途包括包裹物。包裹物可由聚合物涂布纸制造。包裹物可用来封住肉类、其它易腐坏物品,尤其是快餐食品,例如三明治、汉堡包、甜食等。优选的是,用作包裹物的本发明涂层将兼具所要求的物理性能的均衡,包括像纸似的挺度与足以在用来包裹食品时不撕破的韧性;足够的死褶特性,即一旦折叠、包裹或以其它方式做成要求形状以后,包裹物将保持其形状而不自发趋于张开或松开;耐脂性,若要求的话,以及隔湿性能的平衡,即既提供隔湿,同时又不让潮气凝结在薄膜内包装的食品上。包裹物可具有光滑表面或者带纹理的表面,而纹理可采用诸如压花、褶皱、珩缝之类的方法赋予表面。包裹物可以充填,例如用无机颗粒、有机颗粒如淀粉、填料的组合之类来充填。

[0147] 由磺化脂族-芳族聚酯层压到基材上构成的层压材料及其生产方法和由它衍生的制品也属于本发明的范围。包含磺化脂族-芳族聚酯,如按上面所述制备的薄膜,可采用公知的方法层压到多种多样的基材上,这些方法包括例如:热成形、真空热成形、真空层压、加压层压、机械层压、紧缩包装和粘合层压。层压材料不同于涂层之处在于,在层压中,将预制薄膜附着到基材上。该基材可先成形为最终使用的形状,例如碟子、杯子、碗、托盘形状,然后再施加薄膜而形成层压的基材,或者可处于一种仍待成形的中间形状,例如片材或薄膜。薄膜可通过加热和/或加压,例如借助加热粘合辊附着在基材上。一般而言,层压粘合强度或剥离强度可通过采用较高温度和/或压力来提高。当采用粘合剂时,粘合剂可以是热熔粘合剂或者是溶剂基粘合剂。为改进层压过程,本发明薄膜和/或基材可进行已知的传统后成形操作处理,例如电晕放电、化学处理,例如底漆、火焰处理,正如上面所述。例如,美国专利 4,147,836 描述对纸板实施电晕放电以强化与聚对苯二甲酸乙二酯薄膜的层压

过程。Quick 等人在美国专利 4,900,594 中公开聚酯薄膜的电晕处理以促进利用粘合剂在纸料上的层压。例如, Schirmer 在美国专利 5,011,735 中公开使用电晕处理促进各种吹塑薄膜之间附着力。美国专利 6,071,577 和美国专利 5,679,201 公开使用火焰处理促进聚合物层压过程中的附着力。Sandstrom 等人在美国专利 5,868,309 中公开由某种苯乙烯-丙烯酸材料构成的纸板基材底漆在改善与聚合物层压材料的附着力方面的应用。

[0148] 生产用作容器和纸盒的聚合物涂布或层压的纸和纸板基材的方法公开在例如美国专利 3,863,832、美国专利 3,866,816、美国专利 4,337,116、美国专利 4,456,164、美国专利 4,698,246、美国专利 4,701,360、美国专利 4,789,575、美国专利 4,806,399、美国专利 4,888,222 和美国专利 5,002,833 中。例如, Kane 在美国专利 3,924,013 中公开由预先层压了聚酯的纸板机械成形的可烘烤托盘的成形。例如, Schmidt 在美国专利 4,130,234 中公开了用聚合物薄膜层压的纸杯。例如, 美国专利 6,045,900 和美国专利 6,309,736 公开薄膜层压到非织造织物上构成的层压材料。视聚酯层压在基材上的预定用途而定, 基材可在一侧或两侧面上。

[0149] 可将薄膜送过加热和加压 / 夹辊以便将它层压到扁平基材上。在某些方法中, 薄膜可利用由热成形衍生的方法来层压到基材上。这样, 薄膜可通过真空层压、压力层压、吹胀层压、机械层压之类的方法层压到基材上。当加热薄膜时, 它们将软化并被拉伸到任何给定形状的基材上。聚合物薄膜附着到预制基材上去的方法公开在例如美国专利 2,590,221 中。

[0150] 在真空层压中, 可将薄膜夹紧或以其它方式压抵在基材上, 随后加热直至它变软。随后, 施加真空, 从而导致软化的薄膜被模塑成为基材的轮廓并层压到基材上。成形的层压材料随后进行冷却。真空在冷却过程期间可保持或不保持。真空层压通常用于多孔基材的层压。

[0151] 对于要求深度拉伸的基材形状, 例如杯子、深碗、盒子、纸盒等, 可利用一种助压模塞。在此种基材形状的情况下, 软化的薄膜在其到达基材形状的底或底部之前趋于显著变薄, 从而在基材形状的底仅留下薄且弱的层压材料。助压模塞是一种机械辅助手段, 它载着较多薄膜料朝基材形状的否则就将过薄的区域运动。可将助压模塞技术移植到真空和压力层压方法中。

[0152] 用于将薄膜层压到预制基材上的真空层压方法公开在例如美国专利 4,611,456 和美国专利 4,862,671 中。例如, Knoell 在美国专利 3,932,105 中公开将薄膜真空层压到折叠纸板箱上去的方法。Lee 等人在美国专利 3,957,558 中公开将热塑性薄膜真空层压到模塑浆粕产品, 如碟子上去的方法。Foster 等人在美国专利 4,337,116 中公开将聚对苯二甲酸乙二酯薄膜层压到预制模塑浆粕容器上的方法, 包括将浆粕容器和薄膜预热, 将薄膜压合至与基材相接触, 并透过模塑浆粕容器基材施加真空。模塞辅助的真空层压方法在本领域也是公知的。Wommelsdorf 等人在美国专利 4,124,434 中公开用于深度拉伸层压材料如涂层杯子的此类方法。Fallner 在美国专利 4,200,481 和美国专利 4,257,530 中公开用此种方法生产带衬里的托盘的方法。

[0153] 不同于真空层压, 压力层压包括在层压期间对薄膜施加正压而不是负压。薄膜被夹紧并加热至软化, 随后通过从背朝基材的薄膜侧施加的空气压力被压成待层压基材的轮廓。可存在尾气孔以便让残存空气逃逸, 或者在更普遍的情况下, 所用基材对空气是多孔

的,因此空气能透过基材逃逸。空气压力可在层压的基材一旦冷却和薄膜固化以后就解除。与真空层压相比,压力层压往往允许更快的生产周期、改进的零件轮廓清晰度和较高的尺寸控制能力。

[0154] 薄膜在预制基材上的压力层压公开在例如美国专利 3,657,044 和美国专利 4,862,671 中。Wommelsdorf 在美国专利 4,092,201 中公开了一种利用热的加压气流以热塑性箔给透气性容器如纸杯加衬里的方法。

[0155] 机械层压包括任何不采用真空或空气压力的层压方法。在此种方法中,本发明薄膜被加热,然后机械地施加到基材上。机械应用的例子包括模具或压辊。

[0156] 适合本发明使用的基材可包括由纸、纸板、卡片纸板、纤维板、纤维素如 **Cellophane®**、淀粉、塑性聚苯乙烯泡沫塑料、玻璃、金属如铝或锡罐头盒、金属箔、聚合物泡沫塑料、有机泡沫塑料、无机泡沫塑料、有机-无机泡沫塑料、聚合物薄膜等组成的制品。优选的是可生物降解基材,例如,纸、纸板、卡片纸板、纤维素、淀粉等以及生物良性基材如无机和无机-有机泡沫塑料。

[0157] 适合作为基材的聚合物薄膜可包含这里所公开的磺化脂族-芳族聚醚酯和/或其它可生物降解或不可生物降解的聚合物材料或由它们组成。所述材料可以是天然衍生的、改性的天然衍生的或合成的。

[0158] 适合作为基材的可生物降解和不可生物降解聚合物材料的例子公开在本文上面针对涂层的描述中。适合作为基材的天然聚合物材料的例子也公开在本文上面针对涂层的描述中。

[0159] 有机泡沫塑料,例如由发泡淀粉和谷物衍生的那些,可用作基材。此种材料公开在例如美国专利 3,137,592、美国专利 4,673,438、美国专利 4,863,655、美国专利 5,035,930、美国专利 5,043,196、美国专利 5,095,054、美国专利 5,300,333、美国专利 5,413,855、美国专利 5,512,090 和美国专利 6,106,753 中。所述材料的具体例子包括 **EcoFoam®**,一种全国淀粉公司(Bridgewater,新泽西)的产品,它是羟丙基化淀粉产品,以及 **EnviroFil®**, EnPac 公司,一个 DuPont-ConAgra 公司的产品。

[0160] 特别优选的有机-无机泡沫塑料是纤维素泡沫塑料,充填有无机填料,例如碳酸钙、粘土、水泥或石灰石,并具有淀粉基粘结剂,例如马铃薯淀粉、玉米淀粉、糯性玉米淀粉、稻米淀粉、小麦淀粉、木薯等,以及少量纤维,正如由例如 Andersen 等人在美国专利 6,030,673 中公开的。此类材料是这样生产的:将各种成分,例如石灰石、马铃薯淀粉、纤维和水混合在一起形成一种粉碎料。随后将粉碎料在 2 个加热模具之间压制形成基材。粉碎料中含有的水转变为水蒸汽,从而增加了模具内部的压力。这样便形成发泡产品。通过所述方法生产的产品可由 EarthShell 包装公司购得。该产品包括 9 英寸碟、12- 盎司碗和悬启盖三明治和色拉容器(“蛤壳”)。另一些有机、无机和有机-无机泡沫塑料基材的例子公开在本文上面的描述中。

[0161] 基材可先成形为其最终形状,然后再层压。任何传统成形方法均可采用。例如,要制造模塑浆粕基材,可采用“精密注塑”、“模具-干燥”和“闭模-干燥”方法。所述方法包括:将来自含水淤浆的纤维浆抵住纱网覆盖的敞口真空模而模塑成基本为成品的轮廓形状,随后让该润湿型坯在由一对彼此咬合的加热模头施加的强压力下干燥。此种方法公开在例如美国专利 2,183,869、美国专利 4,337,116 和美国专利 4,456,164 中。精密成形的浆

粕制品往往致密、坚硬和厚实 (boardy), 具有极其光滑、热熨平的表面光洁度。由此种方法生产的一次性纸板已由 Huhtamaki 公司以商品名 **Chinet®** 销售。

[0162] 模塑浆粕基材也可通过众所周知的“自由-干燥”或“敞口模-干燥”的方法制造。自由-干燥的方法包括将来自含水淤浆的纤维浆抵住纱网覆盖的敞口真空模而模塑成基本成品的轮廓形状, 随后让该润湿型坯在一个自由空间中干燥, 例如将它放在传送带上, 并将它慢慢移动通过加热干燥烘炉。所述模塑浆制品往往具有以下特征: 非压紧的稠度、富于回弹的柔软性和不规则的纤维手感及外观。模塑浆基材也可通过在自由干燥方法, 即在无约束或压力的条件下干燥成形后所实施的“后压制”来生产, 例如公开在美国专利 2, 704, 493 中。它们也可通过其它传统方法如描述在美国专利 3, 185, 370 中那样来生产。

[0163] 层压基材可通过熟知的现有技术方法转变为最终形状, 例如压制成形或折叠。此类方法公开在例如美国专利 3, 924, 013、4, 026, 458 和美国专利 4, 456, 164 中。例如, Quick 等人在美国专利 4, 900, 594 中公开了由扁平的聚酯层压的纸料通过加压和加热生产托盘的方法。

[0164] 在层压材料的成形中, 可在共聚醚聚酯薄膜、基材或薄膜与基材二者上施涂粘合剂, 以加强层压材料的粘合强度。薄膜在预制基材上的粘合剂层压技术公开在例如下面的文献中:

[0165] US 2, 434, 106, US 2, 510, 908, US 2, 628, 180, US 2, 917, 217,

[0166] US 2, 975, 093, US 3, 112, 235, US 3, 135, 648, US 3, 616, 197,

[0167] US 3, 697, 369, US 4, 257, 530, US 4, 016, 327, US 4, 352, 925,

[0168] US 5, 037, 700, US 5, 132, 391, 和 US 5, 942, 295

[0169] Schmidt 在美国专利 4, 130, 234 中公开热熔粘合剂在聚合物薄膜层压到纸杯中的应用。Dropsy 在美国专利 4, 722, 474 公开粘合剂在制造塑料层压的卡片纸板包装制品中的应用。Quick 等人在美国专利 4, 900, 594 中公开通过以可交联粘合剂体系粘合的加压和加热成形扁平聚酯层压的纸板料来成形纸板托盘的方法。Martini 等人在美国专利 5, 110, 390 中公开利用粘合剂将共挤出双层薄膜层压到水溶性的基材上的方法。Gardiner 在美国专利 5, 679, 201 和美国专利 6, 071, 577 中公开粘合剂被用于提供聚酯涂布的纸板在聚乙烯涂布的纸板之间改进的粘合强度, 以生产例如果汁容器的应用。

[0170] 薄膜可通过传统涂布技术或者通过共挤出涂以粘合剂; 或者基材涂以粘合剂, 或者薄膜与基材二者都涂以粘合剂。

[0171] 可用于成形层压材料的粘合剂的具体例子包括本文上面关于在基材上涂布涂层所公开的示例性粘合剂。

[0172] 由本发明磺化脂族-芳族聚酯构成的层压材料具有广泛用途。例如, 该层压材料将可用作个人卫生制品的成分, 例如一次性尿布、失禁内裤、女性垫、卫生巾、棉塞、涂抹棉签、运动病(晕车、船)袋、婴儿裤、个人吸收制品等。本发明层压材料综合了防止泄漏的防水性能与使用期间容易贴身和随身体运动而伸长的优异韧性。使用后, 弄脏的制品当恰当处置时将迅速生物堆肥化。

[0173] 本发明层压材料的另一个例子将可用作农用防护膜, 例如地膜、种子覆盖物、含有种子的农用垫(“种子带”)、垃圾和草坪废物袋等。

[0174] 本发明层压材料的另一些示例性用途包括: 胶粘带基材、袋子、袋罩、床单、瓶子、

纸箱、积尘袋、织物柔软剂袋、衣服袋、工业袋、垃圾带、废物筐衬里、堆肥袋、标签、挂襟、枕套、床衬里、便盆衬里、绷带、盒子、手绢、手袋、抹布、防护服、手术罩衫、手术单、手术海绵、临时罩、临时拉帘、玩具、抹布、桌布等。

[0175] 包含磺化脂族-芳族聚酯的层压材料的特别优选用途包括食品包装,尤其是快餐食品包装。食品包装用途的具体例子包括:包裹物、弹性包裹薄膜、气密密封、食品袋、快餐袋、冷冻食品容器、饮水杯或高脚玻璃杯、液体食物用热封纸盒、一次性碟子、一次性容器、购物袋、杯子、托盘、纸箱、箱子、瓶子、篮子、食品包装膜、气泡包装包裹物、紧缩包装,悬启盖三明治和色拉容器(蛤壳)等。在准备用于热饮的杯子中,优选的是仅在内表面上具有不透水的聚酯涂层。另一方面,在预备用于冷饮的杯子中,优选的是,在杯子的内外两面均具有聚酯涂层,以便在杯子外表面防止水凝结。在热封纸盒的情况下,优选的是,热封聚酯涂层在容器的内外表面都有。本发明层压材料尤其优选的最终用途包括包裹物。此种包裹物可采取聚合物层压的纸的形式。包裹物可用于封罩肉类、其它易腐坏物品,尤其是快餐食品,例如三明治、汉堡包、甜食等。希望作为包裹物使用的本发明层压材料将兼具有诸物理性能的平衡,包括纸样挺度与足够韧性的结合,以便当用于包裹例如三明治时不致撕破;死褶特性,即一旦折叠、包裹或做成其它要求的形状时,包裹物将维持其形状,不趋于自动展开或松开;耐脂性,若要求的话,以及隔湿性能的平衡,即既提供隔湿,同时又不让潮气凝结在包装的食品上。包裹物可具有光滑表面或者带纹理的表面,而纹理可采用诸如压花、褶皱、珩缝之类的方法赋予表面。包裹物可以充填,例如用无机颗粒、有机颗粒如淀粉、填料的组合之类来充填。

[0176] 试验方法:

[0177] 除非另行指出,下面的方法将适用于本文公开的所有试验和测定。

[0178] 差示扫描量热法(DSC)在TA仪器型号2920机器上进行。样品在氮气氛下以20°C/min的速率加热到300°C,以20°C/min的速率程序冷却返回到室温,然后以20°C/min的速率重新加热到300°C。下面提到的观测的样品玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)和结晶熔融温度(T<sub>m</sub>)是取自第二次加热的数据。

[0179] 特性粘度(IV)采取《聚合物化学制备方法(Preparative Methods of Polymer Chemistry)》,W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 1961, p. 35 中的定义。IV是在50:50wt%三氟乙酸:二氯甲烷酸性溶剂体系中以浓度0.5g/100mL的浓度在室温下按照Goodyear R-103B方法测定的。

[0180] 实验室相对粘度(LRV)是0.6g聚酯样品溶解在10mL含80ppm硫酸的六氟异丙醇(HFIP)中的溶液粘度与含硫酸的六氟异丙醇本身粘度的比值,二者均在25°C于毛细管粘度计中测定。LRV可与IV在数值上进行关联。在利用这一关系的情况下,都注明“计算的IV”。

[0181] 生物降解是按照ISO 14855方法进行的:《塑料在受控堆肥条件下的最终需氧生物降解性和腐变的确定-释放碳分析法》。该试验涉及注射由市政固体废物的有机部分衍生的稳定化且成熟的堆肥与在蛭石基材上的待测聚合物研磨粉末组成的接种物,并在控制于58°C±2°C的孵化温度的标准条件下进行堆肥化处理。试验是针对一种聚合物样品进行的。释放的二氧化碳被用于确定生物降解程度。

[0182] 对比制备例CPE1



[0183] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(83.00g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)和三氧化铋(III)(0.1902g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.5h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.5h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 275℃搅拌 1h。在此加热周期期间,收集到 77.2g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.4h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 54.6g 馏出液并回收到 403.7g 固体产物。

[0184] 按上面所述测定样品的特性粘度,发现特性粘度(IV)等于 0.58dL/g。

[0185] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 47.6℃,中点温度 50.4℃,终点温度 53.1℃。观测结晶熔融温度(Tm)为 214.9℃(28.0J/g)。

[0186] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后,发现样品的 7.5wt%发生了生物降解。

[0187] 测试薄膜性能之前,薄膜样品放在 72°F 和 50%湿度下调理 40h。按照 ASTM 1922 测定 Elmendorf(埃尔曼多夫)撕裂。按照 ASTM D 1004 测定 Graves(格瑞夫斯)撕裂。断裂抗张强度、抗张模量和断裂伸长百分率按照 ASTM D882 测定。

[0188] 对比制备例 CPE2

[0189] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(635.60g)、戊二酸二甲酯(2.05g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)和三氧化铋(III)(0.1902g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.5h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 275℃搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 82.4g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 62.6g 馏出液并回收到 423.6g 固体产物。

[0190] 按上面所述测定样品的特性粘度,发现特性粘度(IV)等于 0.61dL/g。

[0191] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观测结晶熔融温度(Tm)为 247.6℃(37.3J/g)。

[0192] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后,发现样品的 9.8wt%发生了生物降解。

[0193] 制备实施例 PE1

[0194] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)

和三氧化铋 (III) (0.1902g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.3h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃条件下搅拌 1.2h。在此加热周期期间,收集到 67.0g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.2h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 68.2g 馏出液并回收到 400.0g 固体产物。

[0195] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 25.62。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.71dL/g。

[0196] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。发现玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为:起点温度 37.6℃,中点温度 38.9℃,终点温度 39.7℃。观测到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 206.6℃ (20.6J/g)。

[0197] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 22.7wt% 发生了生物降解。

[0198] 制备实施例 PE2

[0199] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (99.15g)、戊二酸二甲酯 (16.02g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96g)、聚乙二醇(平均分子量 = 1000) (8.14g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.042g) 和三氧化铋 (III) (0.034g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.6h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃条件下搅拌 1.2h。在此加热周期期间,收集到 9.67g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 4.0h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 7.12g 馏出液并回收到 100.54g 固体产物。

[0200] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 26.32。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.72dL/g。

[0201] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观测到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 169.0℃ (14.1J/g)。

[0202] 制备实施例 PE3

[0203] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (99.15g)、戊二酸二甲酯 (16.02g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96g)、聚乙二醇(平均分子量 = 2000) (8.14g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.042g) 和三氧化铋 (III) (0.034g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1.1h。随后,反应混合物在缓慢吹拂氮气下在 1.3h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 275℃搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 7.60g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于

100mtorr) 下搅拌 1.8h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 12.08g 馏出液并回收到 80.89g 固体产物。

[0204] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 34.54。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.87dL/g。

[0205] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观测到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 190.0°C (19.7J/g)。

[0206] 制备实施例 PE4

[0207] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (99.15g)、戊二酸二甲酯 (16.02g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96g)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇 (10wt% 聚乙二醇含量, CAS0993-11-6, 平均分子量 = 1100) (8.14g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.042g) 和三氧化铋 (III) (0.034g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后,反应混合物在缓慢吹拂氮气下在 1.3h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 275°C 搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 23.88g 无色馏出液。随后,反应混合物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 4.2h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 2.87g 馏出液并回收到 81.87g 固体产物。

[0208] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 17.25。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.56dL/g。

[0209] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观测到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 207.1°C (27.0J/g)。

[0210] 制备实施例 PE 5

[0211] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (99.15g)、戊二酸二甲酯 (16.02g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96g)、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇 (10wt% 聚乙二醇含量, CAS#9003-11-6, 平均分子量 = 2000) (8.14g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.042g) 和三氧化铋 (III) (0.034g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 1.0h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后,反应混合物在缓慢吹拂氮气下在 0.5h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 275°C 搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 10.93g 无色馏出液。随后,反应混合物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 2.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 8.31g 馏出液并回收到 87.70g 固体产物。

[0212] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 26.27。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.72dL/g。

[0213] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观测到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 185.6°C (6.5J/g)。

[0214] 制备实施例 PE6

[0215] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铈(III)(0.1902g)和Fuji 二氧化硅 310P(27.88g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 1.1h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.5h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1h。在此加热周期期间,收集到 68.40g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.2h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 56.7g 馏出液并回收到 482.9g 固体产物。

[0216] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 12.85。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.48dL/g。

[0217] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 105.6°C,中点温度 106.4°C,终点温度 107.2°C 观测到结晶熔融温度(Tm)为 203.9°C (21.2J/g)。

[0218] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 13.1wt% 发生了生物降解。

[0219] 制备实施例 PE7

[0220] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铈(III)(0.1902g)和高岭土(27.88g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 2.0h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 0.8h。在此加热周期期间,收集到 81.7g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.4h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 54.6g 馏出液并回收到 473.3g 固体产物。

[0221] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 23.26。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.67dL/g。

[0222] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 41.1°C,中点温度 45.3°C,终点温度 48.9°C。观察到结晶熔融温度(Tm)为 203.5°C (22.9J/g)。

[0223] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 22.1wt% 发生了生物降解。

[0224] 制备实施例 PE8

[0225] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯

(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铋(III)(0.1902g)和 Cloisite 30B(27.88g,由南方粘土公司供应,一种天然蒙脱土,涂以季铵牛脂衍生物(双(2-羟乙基)-甲基-牛脂氯化铵))。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到180℃。在到达180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在1.1h内加热到200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在200℃搅拌1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在1.2h内加热到275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和275℃条件下搅拌1h。在此加热周期期间,收集到83.2g无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于100mtorr)下搅拌2.8h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外51.4g馏出液并回收到454.3g固体产物。

[0226] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现LRV等于24.42。根据计算,该样品的特性粘度等于0.69dL/g。

[0227] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度35.3℃,中点温度35.5℃,终点温度35.9℃。观察到结晶熔融温度(Tm)为188.3℃(20.9J/g)。

[0228] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过26.5天堆肥化处理以后,发现样品的24.2wt%发生了生物降解。

[0229] 制备实施例 PE 9

[0230] 向1.0L玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铋(III)(0.1902g)和 Cloisite Na(27.88g,由南方粘土公司供应的产品,一种天然蒙脱土)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到180℃。在到达180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在0.8h内加热到200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在200℃搅拌0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在0.7h内加热到275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和275℃条件下搅拌0.9h。在此加热周期期间,收集到91.8g无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于100mtorr)下搅拌2.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外56.6g馏出液并回收到445.1g固体产物。

[0231] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现LRV等于24.39。根据计算,该样品的特性粘度等于0.69dL/g。

[0232] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。在第一加热循环中,发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度46.0℃,中点温度50.6℃,终点温度53.2℃。在DSC实验的第二加热循环中未观测到该玻璃化转变温度。在DSC实验的第二加热循环期间,观察到结晶熔融温度(Tm)为209.8℃(25.4J/g)。

[0233] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过26.5天堆肥化处理以后,发现样品的22.7wt%发生了生物降解。

[0234] 制备实施例 PE10

[0235] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铈(III)(0.1902g)和 Claytone 2000(27.88g,由南方粘土公司供应,一种亲有机性绿土)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.6h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.5h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃条件下搅拌 1.1h。在此加热周期期间,收集到 62.6g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 1.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 53.7g 馏出液并回收到 509.2g 固体产物。

[0236] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 28.59。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.76dL/g。

[0237] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 26.0℃,中点温度 28.2℃,终点温度 30.1℃。观察到结晶熔融温度(Tm)为 181.2℃(18.9J/g)。

[0238] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 26.5wt%发生了生物降解。

[0239] 制备实施例 PE11

[0240] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铈(III)(0.1902g)和 Garamite 1958(27.88g,由南方粘土公司供应,一种矿物混合物)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 1.0h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 1.0h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.67h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 88.5g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 56.7g 馏出液并回收到 436.6g 固体产物。

[0241] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 24.97。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.70dL/g。

[0242] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到结晶熔融温度(Tm)为 208.6℃(22.3J/g)。

[0243] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后,发现样品的 13.6wt%发生了生物降解。

[0244] 制备实施例 PE12

[0245] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、

聚乙二醇（平均分子量 = 1450, 42.38g）、乙酸钠（0.76g）、乙酸锰(II) 合四水（0.2363g）、三氧化铋(III)（0.1902g）和 Laponite RD(27.88g, 由南方粘土公司供应, 一种合成胶体粘土)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后, 反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 0.8h。随后, 反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.9h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.3h。在此加热周期期间, 收集到 112.4g 无色馏出液。随后, 反应产物进入全真空阶段, 在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.8h。随后, 用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 36.1g 馏出液并回收到 425.0g 固体产物。

[0246] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV), 发现 LRV 等于 21.35。根据计算, 该样品的特性粘度等于 0.63dL/g。

[0247] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 217.5°C (27.2J/g)。

[0248] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后, 发现样品的 10.0wt% 发生了生物降解。

[0249] 制备实施例 PE13

[0250] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (508.48g)、戊二酸二甲酯 (82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (2.23g)、聚乙二醇（平均分子量 = 1450, 42.38g）、乙酸钠 (0.76g)、乙酸锰(II) 合四水 (0.2363g)、三氧化铋(III) (0.1902g) 和 Laponite RDS(27.88g, 由南方粘土公司供应, 一种合成分层硅酸盐, 含有无机聚磷酸盐塑解剂)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后, 反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.1h。随后, 反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间, 收集到 111.3g 无色馏出液。随后, 反应产物进入全真空阶段, 在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.9h。随后, 用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 38.9g 馏出液并回收到 450.6g 固体产物。

[0251] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV), 发现 LRV 等于 22.40。根据计算, 该样品的特性粘度等于 0.65dL/g。

[0252] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 216.3°C (26.5J/g)。

[0253] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后, 发现样品的 10.1wt% 发生了生物降解。

[0254] 制备实施例 PE14

[0255] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (508.48g)、戊二酸二甲酯 (82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (2.23g)、聚乙二醇（平均分子量 = 1450, 42.38g）、乙酸钠 (0.76g)、乙酸锰(II) 合四水 (0.2363g)、三氧化铋(III) (0.1902g) 和 GelwhiteL(27.88g, 由南方粘土公司供应, 一种由白色膨润土

制成的蒙脱土)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.8h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.7h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 57.1g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.4h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 63.5g 馏出液并回收到 522.0g 固体产物。

[0256] 按上面所述测定样品的特性粘度 (IV), 并发现特性粘度等于 0.58dL/g。

[0257] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 181.6℃ (17.2J/g)。

[0258] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后,发现样品的 16.4wt% 发生了生物降解。

[0259] 制备实施例 PE15

[0260] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (508.48g)、戊二酸二甲酯 (82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450, 42.38g)、乙酸钠 (0.76g)、乙酸锰(II)合四水 (0.2363g)、三氧化铋(III) (0.1902g) 和 Gelwhite MAS 100 (27.88g, 由南方粘土公司供应的白色绿土(硅酸镁铝产品))。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.7h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.1h。在此加热周期期间,收集到 87.5g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 1.8h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 27.3g 馏出液并回收到 524.3g 固体产物。

[0261] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV), 发现 LRV 等于 32.87。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.84dL/g。

[0262] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。发现玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为: 起点温度 26.0℃, 中点温度 28.2℃, 终点温度 30.1℃。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 171.1℃ (1.2J/g)。

[0263] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后,发现样品的 12.2wt% 发生了生物降解。

[0264] 制备实施例 PE16

[0265] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (508.48g)、戊二酸二甲酯 (82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450, 42.38g)、乙酸钠 (0.76g)、乙酸锰(II)合四水 (0.2363g)、三氧化铋(III) (0.1902g) 和滑石粉 (27.88g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.7h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂



和 275℃ 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 91.0g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.2h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 49.6g 馏出液并回收到 442.8g 固体产物。

[0266] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 25.72。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.71dL/g。

[0267] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到结晶熔融温度( $T_m$ )为 207.0℃(19.2J/g)。

[0268] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 23.6 天堆肥化处理以后,发现样品的 26.6wt% 发生了生物降解。

[0269] 制备实施例 PE17

[0270] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铋(III)(0.1902g)和云母(27.88g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.5h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.2h。在此加热周期期间,收集到 91.0g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.4h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 53.1g 馏出液并回收到 446.1g 固体产物。

[0271] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 24.07。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.68dL/g。

[0272] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度( $T_g$ )为:起点温度 37.4℃,中点温度 38.1℃,终点温度 38.3℃。观察到结晶熔融温度( $T_m$ )为 207.2℃(19.9J/g)。

[0273] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 23.6 天堆肥化处理以后,发现样品的 18.0wt% 发生了生物降解。

[0274] 制备实施例 PE18

[0275] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铋(III)(0.1902g)和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆(55.76g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.8h。在此加热周期期间,收集到 100.6g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真

空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.4h。随后，用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 60.8g 馏出液并回收到 455.0g 固体产物。

[0276] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV)，发现 LRV 等于 25.13。根据计算，该样品的特性粘度等于 0.70dL/g。

[0277] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 209.1°C (23.4J/g)。

[0278] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 23.6 天堆肥化处理以后，发现样品的 18.3wt% 发生了生物降解。

[0279] 制备实施例 PE19

[0280] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (508.48g)、戊二酸二甲酯 (82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (2.23g)、聚乙二醇（平均分子量 = 1450, 66.46g）、乙酸钠 (0.76g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.2363g)、三氧化锑 (III) (0.1902g) 和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆 (58.31g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后，反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.6h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 0.8h。随后，反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.3h。在此加热周期期间，收集到 95.9g 无色馏出液。随后，反应产物进入全真空阶段，在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.8h。随后，用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 64.7g 馏出液并回收到 484.1g 固体产物。

[0281] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV)，发现 LRV 等于 19.97。根据计算，该样品的特性粘度等于 0.61dL/g。

[0282] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 206.9°C (22.3J/g)。

[0283] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 23.6 天堆肥化处理以后，发现样品的 17.4wt% 发生了生物降解。

[0284] 制备实施例 PE20

[0285] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (406.78g)、戊二酸二甲酯 (65.71g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (12.15g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (1.78g)、聚乙二醇（平均分子量 = 1450, 74.27g）、乙酸钠 (0.61g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.1890g)、三氧化锑 (III) (0.1522g) 和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆 (48.86g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后，反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后，反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.1h。在此加热周期期间，收集到 77.5g 无色馏出液。随后，反应产物进入全真空阶段，在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.8h。随后，用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 56.2g 馏出液并回收到 425.0g 固体产物。

[0286] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV)，发现 LRV 等于 30.98。根据计算，

该样品的特性粘度等于 0.81dL/g。

[0287] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 204.9°C (21.6J/g)。

[0288] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 23.6 天堆肥化处理以后,发现样品的 9.6wt% 发生了生物降解。

[0289] 制备实施例 PE21

[0290] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(508.48g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.23g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.38g)、乙酸钠(0.76g)、乙酸锰(II)合四水(0.2363g)、三氧化铋(III)(0.1902g)和氢氧化钙(2.66g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.3h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.3h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.3h。在此加热周期期间,收集到 70.0g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.7h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 60.5g 馏出液并回收到 404.7g 固体产物。

[0291] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 23.36。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.67dL/g。

[0292] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 206.5°C (22.9J/g)。

[0293] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 22.9 天堆肥化处理以后,发现样品的 17.6wt% 发生了生物降解。

[0294] 制备实施例 PE22

[0295] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(475.89g)、戊二酸二甲酯(102.67g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(2.21g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,42.16g)、乙酸钠(0.75g)、乙酸锰(II)合四水(0.2351g)和三氧化铋(III)(0.1893g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.3h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1h。在此加热周期期间,收集到 72.5g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 56.4g 馏出液并回收到 413.7g 固体产物。

[0296] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 24.35。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.69dL/g。

[0297] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。发现玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为:起点温度 31.1°C,中点温度 32.7°C,终点温度 34.2°C。观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 196.0°C (17.7J/g)。

[0298] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 26.4wt% 发生了生物降解。

[0299] 制备实施例 PE23

[0300] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(380.71g)、戊二酸二甲酯(82.14g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(12.16g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(1.77g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,33.73g)、乙酸钠(0.60g)、乙酸锰(II)合四水(0.1881g)、三氧化锑(III)(0.1514g)和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆(210.81g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.6h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1h。在此加热周期期间,收集到 138.4g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.1h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 60.3g 馏出液并回收到 446.3g 固体产物。

[0301] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 23.09。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.66dL/g。

[0302] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 99.3℃,中点温度 101.5℃,终点温度 103.7℃。观察到结晶熔融温度(Tm)为 182.3℃(13.7J/g)。

[0303] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 21.2wt% 发生了生物降解。

[0304] 制备实施例 PE24

[0305] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(443.27g)、戊二酸二甲酯(123.20g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(1.52g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,41.94g)、乙酸钠(0.75g)、乙酸锰(II)合四水(0.2339g)和三氧化锑(III)(0.1883g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.2h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1h。在此加热周期期间,收集到 71.8g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 4.1h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 55.7g 馏出液并回收到 445.6g 固体产物。

[0306] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 19.91。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.61dL/g。

[0307] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。发现玻璃化转变温度(Tg)为:起点温度 27.2℃,中点温度 28.2℃,终点温度 28.3℃。观察到宽结晶熔融温度(Tm)为 187.5℃(16.1J/g)。

[0308] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.5 天堆肥化处理以后,发现样品的 29.9wt% 发生了生物降解。

**[0309] 制备实施例 PE25**

[0310] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(310.29g)、戊二酸二甲酯(86.24g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(10.63g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(1.06g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,29.36g)、乙酸钠(0.53g)、乙酸锰(II)合四水(0.1637g)、三氧化铋(III)(0.1318g)和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆(38.63g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 1.0h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.6h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间,收集到 60.4g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.8h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收另外 41.9g 馏出液并回收到 308.9g 固体产物。

[0311] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 43.99。根据计算,该样品的特性粘度等于 1.04dL/g。

[0312] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )为 184.4℃(17.3J/g)。

[0313] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 31 天堆肥化处理以后,发现样品的 10.8wt% 发生了生物降解。

**[0314] 制备实施例 PE26**

[0315] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(310.29g)、戊二酸二甲酯(86.24g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(10.63g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(1.06g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,29.36g)、乙酸钠(0.53g)、乙酸锰(II)合四水(0.1637g)、三氧化铋(III)(0.1318g)和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆(81.55g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃ 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃ 搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.9h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃ 条件下搅拌 1.3h。在此加热周期期间,收集到 74.3g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃ 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.2h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收另外 47.0g 馏出液并回收到 351.0g 固体产物。

[0316] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 38.48。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.94dL/g。

[0317] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。在第一加热循环中,发现玻璃化转变温度( $T_g$ )为:起点温度 64.7℃,中点温度 71.0℃,终点温度 77.4℃。在 DSC 实验的第二加热循环中未观测到该玻璃化转变温度。在 DSC 实验的第二加热循环期间,观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )为 177.5℃(16.2J/g)。

[0318] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 31 天堆肥化处理以后,发现样品的 9.6wt% 发生了生物降解。

**[0319] 制备实施例 PE27**

[0320] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(310.29g)、戊二酸二甲酯(86.24g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(10.63g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(1.06g)、聚乙二醇(平均分子量=1450,29.36g)、乙酸钠(0.53g)、乙酸锰(II)合四水(0.1637g)、三氧化铈(III)(0.1318g)和 50wt%碳酸钙在乙二醇中的淤浆(183.48g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.9h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.4h。在此加热周期期间,收集到 118.3g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 1.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 50.3g 馏出液并回收到 404.5g 固体产物。

[0321] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 23.80。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.68dL/g。

[0322] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )为 167.0°C (11.0J/g)。

[0323] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 31 天堆肥化处理以后,发现样品的 14.8wt%发生了生物降解。

[0324] 对比制备例 CPE3

[0325] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(443.27g)、DBE 二元酸酯(20 : 60 : 20mol%琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯)(123.20g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(0.20g)、乙酸钠(0.75g)、乙酸锰(II)合四水(0.2339g)和 **TYZOR®** PC-42 有机钛酸酯(6.3wt%钛,一种杜邦公司的产品,由 50wt%水、38.5wt%有机钛酸酯络合物和 11.5wt%无机亚磷化合物组成)(0.1248g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.1h。在此加热周期期间,收集到 77.3g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.5h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 47.6g 馏出液并回收到 415.2g 固体产物。

[0326] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 19.64。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.60dL/g。

[0327] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )为 186.9°C (8.9J/g)。

[0328] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后,发现样品的 13.0wt%发生了生物降解。

[0329] 制备实施例 PE28

[0330] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(443.27g)、DBE 二元酸酯(20 : 60 : 20mol%琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯)(123.20g)、5-磺基间

苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (0.20g)、聚乙二醇(平均分子量 1500) (41.94g)、乙酸钠 (0.75g)、乙酸锰(II)合四水 (0.2339g) 和 **TYZOR®** PC-42 有机钛酸酯 (6.3wt% 钛, 一种杜邦公司的产品, 由 50wt% 水、38.5wt% 有机钛酸酯络合物和 11.5wt% 无机亚磷化合物组成) (0.1248g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后, 反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后, 反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间, 收集到 70.8g 无色馏出液。随后, 反应产物进入全真空阶段, 在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 2.9h。随后, 用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 49.3g 馏出液并回收到 470.5g 固体产物。

[0331] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV), 发现 LRV 等于 21.79。根据计算, 该样品的特性粘度等于 0.64dL/g。

[0332] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 182.5°C (17.9J/g)。

[0333] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后, 发现样品的 31.6wt% 发生了生物降解。

[0334] 制备实施例 PE29

[0335] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (443.27g)、DBE 二元酸酯 (20 : 60 : 20mol% 琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯) (123.20g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯 (0.20g)、聚乙二醇(平均分子量 3400) (41.94g)、乙酸钠 (0.75g)、乙酸锰(II)合四水 (0.2339g) 和 **TYZOR®** PC-42 有机钛酸酯 (6.3wt% 钛, 一种杜邦公司的产品, 由 50wt% 水、38.5wt% 有机钛酸酯络合物和 11.5wt% 无机亚磷化合物组成) (0.1248g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后, 反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.2h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后, 反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.9h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.0h。在此加热周期期间, 收集到 67.3g 无色馏出液。随后, 反应产物进入全真空阶段, 在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.2h。随后, 用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 50.9g 馏出液并回收到 466.1g 固体产物。

[0336] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV), 发现 LRV 等于 27.16。根据计算, 该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.74dL/g。

[0337] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 178.0°C (14.9J/g)。

[0338] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后, 发现样品的 36.7wt% 发生了生物降解。

[0339] 制备实施例 PE30

[0340] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (443.27g)、己二酸二甲酯

(134.0g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(0.20g)、聚乙二醇(平均分子量1500)(41.94g)、乙酸钠(0.75g)、乙酸锰(II)合四水(0.2339g)和 **TYZOR®** PC-42 有机钛酸酯(6.3wt%钛,一种杜邦公司的产品,由50wt%水、38.5wt%有机钛酸酯络合物和11.5wt%无机亚磷化合物组成)(0.1248g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到180°C。在到达180°C以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在0.3h内加热到200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在200°C搅拌0.6h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在0.8h内加热到275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和275°C条件下搅拌1.0h。在此加热周期期间,收集到96.2g无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在275°C下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于100mtorr)下搅拌3.3h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外37.5g馏出液并回收到448.9g固体产物。°C以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在0.3h内加热到200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在200°C搅拌1h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在1.2h内加热到275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和275°C条件下搅拌1.4h。在此加热周期期间,收集到101.9g无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在275°C下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于100mtorr)下搅拌1.5h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外54.7g馏出液并回收到412.0g固体产物。

[0341] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现LRV等于31.44。根据计算,该样品的特性粘度(IV)等于0.82dL/g。

[0342] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )为155.5°C(13.4J/g)。

[0343] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过31天堆肥化处理以后,发现样品的14.6wt%发生了生物降解。

[0344] 制备实施例PE33

[0345] 向1.0L玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(378.09g)、戊二酸二甲酯(164.27g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(15.19g)、偏苯三酸三(2-羟乙基)酯(0.67g)、乙二醇(70.03g)、聚乙二醇(平均分子量1450,41.94g)、乙酸钠(0.75g)、乙酸锰(II)合四水(0.2339g)、三氧化锑(III)(0.1883g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到180°C。在到达180°C以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在0.3h内加热到200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在200°C搅拌0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在1.8h内加热到275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和275°C条件下搅拌1.0h。在此加热周期期间,收集到104.5g无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在275°C下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于100mtorr)下搅拌5.6h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外74.8g馏出液并回收到454.0g固体产物。

[0346] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现LRV等于21.82。根据计算,该样品的特性粘度等于0.64dL/g。

[0347] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到宽结晶熔融温度( $T_m$ )

[0348] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现LRV等于14.85。根据计算,



该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.51dL/g。

[0349] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 193.2°C (23.1J/g)。

[0350] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 26.3 天堆肥化处理以后,发现样品的 28.0wt% 发生了生物降解。

[0351] 制备实施例 PE31

[0352] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双 (2-羟乙基) 酯 (114.03g)、DBA 二元酸 (20 : 60 : 20mol%琥珀酸 : 戊二酸 : 己二酸) (25.43g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (0.19g)、聚乙二醇 (平均分子量 1500) (10.60g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.0591g)、三氧化铋 (III) (0.0476g) 和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆 (29.42g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.5h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.3h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.7h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 0.9h。在此加热周期期间,收集到 21.8g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 2.8h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 13.8g 馏出液并回收到 125.4g 固体产物。

[0353] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 17.92。根据计算,该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.57dL/g。

[0354] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 178.9°C (14.8J/g)。

[0355] 制备实施例 PE32

[0356] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双 (2-羟乙基) 酯 (287.48g)、戊二酸二甲酯 (100.62g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (10.63g)、偏苯三酸三 (2-羟乙基) 酯 (1.06g)、聚乙二醇 (平均分子量 1450, 28.44g)、乙酸钠 (0.53g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.1637g)、三氧化铋 (III) (0.1318g) 和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆 (177.73g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180 物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.6h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 200°C 条件下搅拌 1.0h。获得的反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.6h 内加热到 255°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂在 255°C 搅拌 0.9h。在此加热周期期间,收集到 44.0g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 255°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 2.0h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 2.8g 馏出液并回收到 113.4g 固体产物。

[0357] 接上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 45.69。根据计算,该样品的特性粘度 (IV) 等于 1.07dL/g。

[0358] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 167.8°C (20.9J/g)。

[0359] 制备实施例 PE39

[0360] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (66.02g)、DBE 二元酸酯

(20 : 60 : 20mol%琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯) (24.03g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (3.40g)、1,4-丁二醇 (72.10g)、聚 1,4-丁二醇 (平均分子量 2000) (2.08g) 和异丙醇钛 (IV) (0.062g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 190℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 190℃搅拌 1.0h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.4h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 200℃条件下搅拌 1.1h。获得的反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.8h 内加热到 255℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂在 255℃搅拌 0.5h。在此加热周期期间,收集到 49.9g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 255℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 3.1h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 0.4g 馏出液并回收到 99.9g 固体产物。

[0361] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 9.50。根据计算,该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.42dL/g。

[0362] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 171.9℃ (27.6J/g)。

[0363] 为 157.6℃ (0.3J/g)。

[0364] 制备实施例 PE34

[0365] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双 (2-羟乙基) 酯 (264.66g)、戊二酸二甲酯 (114.99g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (10.63g)、偏苯三酸三 (2-羟乙基) 酯 (1.06g)、聚乙二醇 (平均分子量 1450, 28.17g)、乙酸钠 (0.53g)、乙酸锰 (II) 合四水 (0.1637g)、三氧化铋 (III) (0.1318g) 和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆 (176.08g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200℃搅拌 0.9h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275℃条件下搅拌 1.1h。在此加热周期期间,收集到 105.6g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 275℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空 (压力小于 100mtorr) 下搅拌 1.5h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 51.5g 馏出液并回收到 384.7g 固体产物。

[0366] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV),发现 LRV 等于 27.73。根据计算,该样品的特性粘度等于 0.75dL/g。

[0367] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。在第一加热循环中,发现玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 : 起点温度 42.8℃,中点温度 45.7℃,终点温度 48.5℃。在 DSC 实验的第二加热循环中未观测到该玻璃化转变温度。在 DSC 实验的第二加热循环期间,观察到宽结晶熔融温度 ( $T_m$ ) 为 151.8℃ (1.8J/g)。

[0368] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 31 天堆肥化处理以后,发现样品的 19.5wt% 发生了生物降解。

[0369] 制备实施例 PE35

[0370] 向 1.0L 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸双 (2-羟乙基) 酯 (219.03g)、戊二酸二甲酯 (143.74g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (10.63g)、偏苯三酸三 (2-羟乙基) 酯 (1.06g)、

聚乙二醇（平均分子量 1450, 27.64g）、乙酸钠（0.53g）、乙酸锰(II) 合四水（0.1637g）、三氧化铋(III)（0.1318g）和 50wt% 碳酸钙在乙二醇中的淤浆（172.78g）。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后，反应混合物在缓慢吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.6h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 200°C 搅拌 1.0h。随后，反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.8h 内加热到 275°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 275°C 条件下搅拌 1.4h。在此加热周期期间，收集到 90.1g 无色馏出液。随后，反应产物进入全真空阶段，在 275°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 1.9h。随后，用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 48.9g 馏出液并回收到 384.7g 固体产物。

[0371] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV)，发现 LRV 等于 37.71。根据计算，该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.93dL/g。

[0372] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。在第一加热循环中，发现玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 为：起点温度 46.6°C，中点温度 48.7°C，终点温度 50.9°C。在 DSC 实验的第二加热循环中未观测到该玻璃化转变温度。在 DSC 实验的第二加热循环期间，观察到宽结晶熔融温度 (T<sub>m</sub>) 为 138.5°C (0.1J/g)。

[0373] 该样品按如上所述进行生物降解试验。经过 31 天堆肥化处理以后，发现样品的 28.3wt% 发生了生物降解。

[0374] 制备实施例 PE36

[0375] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (66.02g)、DBE 二元酸酯 (20 : 60 : 20mol% 琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯) (24.03g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (2.96g)、1,3-丙二醇 (60.88g)、聚 1,4-丁二醇（平均分子量 2000）(5.00g) 和异丙醇钛 (IV) (0.058g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180°C。在到达 180°C 以后，反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.5h 内加热到 190°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 190°C 搅拌 1.0h。随后，反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.4h 内加热到 200°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 200°C 条件下搅拌 1.0h。获得的反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 1.9h 内加热到 255°C。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂在 255°C 搅拌 0.4h。在此加热周期期间，收集到 28.5g 无色馏出液。随后，反应产物进入全真空阶段，在 255°C 下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空（压力小于 100mtorr）下搅拌 2.8h。随后，用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 17.7g 馏出液并回收到 95.9g 固体产物。

[0376] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度 (LRV)，发现 LRV 等于 30.23。根据计算，该样品的特性粘度 (IV) 等于 0.79dL/g。

[0377] 样品进行差示扫描量热 (DSC) 分析。观察到结晶熔融温度 (T<sub>m</sub>) 为 167.6°C (29.9J/g)。

[0378] 制备实施例 PE37

[0379] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯 (47.85g)、DBE 二元酸酯 (20 : 60 : 20mol% 琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯) (40.04g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐 (1.48g)、1,3-丙二醇 (60.88g)、聚 1,4-丁二醇（平均分子量 2000）(20.08g)、高岭土 (12.04g) 和异丙醇钛 (IV) (0.062g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件

下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 190℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 190℃搅拌 1.0h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.4h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 200℃条件下搅拌 0.9h。获得的反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 2.0h 内加热到 255℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂在 255℃搅拌 0.6h。在此加热周期期间,收集到 34.1g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 255℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 1.5h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 1.4g 馏出液并回收到 85.5g 固体产物。

[0380] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 3.99。根据计算,该样品的特性粘度(IV)等于 0.32dL/g。

[0381] 制备实施例 PE38

[0382] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯(66.70g)、己二酸二甲酯(25.61g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(2.52g)、1,2,4,5-苯四酸二酐(PMDA)(0.22g)、1,4-丁二醇(72.10g)、聚乙二醇(平均分子量 1500)(15.00g)和异丙醇钛(IV)(0.062g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.4h 内加热到 190℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 190℃搅拌 1.0h。随后,反应混合

[0383] 制备实施例 PE40

[0384] 向 250mL 玻璃烧瓶中加入对苯二甲酸二甲酯(47.58g)、DBE 二元酸酯(20 : 60 : 20mol%琥珀酸二甲酯 : 戊二酸二甲酯 : 己二酸二甲酯)(40.04g)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(1.48g)、1,4-丁二醇(72.10g)、聚 1,4-丁二醇(平均分子量 2000)(20.08g)、二氧化硅(12.04g)和异丙醇钛(IV)(0.062g)。反应混合物在缓慢吹拂氮气的条件下搅拌并加热到 180℃。在到达 180℃以后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌的条件下在 0.3h 内加热到 190℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂下在 190℃搅拌 1.0h。随后,反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.1h 内加热到 200℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂和 200℃条件下搅拌 1.1h。获得的反应混合物在轻微吹拂氮气和搅拌下在 0.6h 内加热到 255℃。获得的反应混合物在轻微氮气吹拂在 255℃搅拌 0.5h。在此加热周期期间,收集到 37.9g 无色馏出液。随后,反应产物进入全真空阶段,在 255℃下进行搅拌。获得的反应混合物在全真空(压力小于 100mtorr)下搅拌 3.6h。随后,用氮解除真空并让反应物料冷却至室温。回收到另外 13.6g 馏出液并回收到 120.1g 固体产物。

[0385] 按上面所述测定样品的实验室相对粘度(LRV),发现 LRV 等于 13.98。根据计算,该样品的特性粘度(IV)等于 0.50dL/g。

[0386] 样品进行差示扫描量热(DSC)分析。观察到结晶熔融温度( $T_m$ )为 115.9℃(12.1J/g)。

[0387] 对比例 CE1

[0388] **Biomax®** 6926(一种杜邦公司的产品)在料斗干燥器中在 100℃至 -40℃的露点干燥 8 小时。随后,物料以 20 磅每小时的速率喂入到 1-1/2 英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机(螺杆 L/D 等于 24 : 1,型号 DS-15H)的进料段中。挤出机条件和温度曲线在下面给出。随后,熔融聚合物被喂入到一条 Killion 3 辊叠片材生产线中,其条件和温度曲线如

下。

[0389] 挤出机区 1 温度 (进料段):410° F

[0390] 挤出机区 2 温度 :445° F

[0391] 挤出机区 3 温度 :445° F

[0392] 挤出机区 4(前) 温度 :430° F

[0393] 法兰 :445° F

[0394] 管道 :445° F

[0395] 法兰 :445° F

[0396] 模头温度 :430° F

[0397] 模唇 :430° F

[0398] 熔体温度 :447° F

[0399] 挤出机安培数 :3.4

[0400] 挤出机 RPM :50

[0401] 骤冷辊顶部温度 :70° F

[0402] 骤冷辊中段温度 :70° F

[0403] 骤冷辊底部温度 :70° F

[0404] 薄膜牵引速率 :275 英寸 / 分钟

[0405] 生产出一种宽 8 英寸、厚 0.003 英寸 (3 密耳) 的薄膜。将刚生产的薄膜放在 72° F 和 50% 湿度条件下调理 40h。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 1922 进行埃尔曼多夫撕裂试验, 结果发现沿纵向 (MD) 是 14g/mil (克 / 密耳) 和沿横向 (TD) 是 14g/mil。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D1004 进行格瑞夫斯撕裂试验 (十字头撕裂速率为 0.5 英寸 / 分钟), 结果发现沿纵向为 0.78 磅 / 密耳, 沿横向为 0.81 磅 / 密耳。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行抗张模量试验, 结果发现沿纵向为 248,768psi, 沿横向为 282,782psi。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行断裂抗张强度试验 (十字头速率为 20 英寸 / 分钟), 结果发现沿纵向为 3291psi, 沿横向为 5634psi。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行断裂伸长百分率试验, 结果发现沿纵向为 404%。试图测定横向伸长百分率, 但由于断裂而不可能。测定了薄膜在 32°C 和 100% 相对湿度 (RH) 条件下的水蒸汽透过速率 (MVTR), 结果为 7.3g/100in<sup>2</sup>/d (克 / 100 平方英寸 / 天)。

[0406] 实施例 1

[0407] 按照类似于上面描述的方法生产的材料在料斗干燥器中在 100°C 至 -40°C 露点干燥 8h。该材料是一种磺化脂族 - 芳族聚醚酯, 包含 95.6mol% 乙二醇、2.1mol% 二甘醇、2.3mol% 平均分子量 1000 的聚乙二醇、75.7mol% 对苯二甲酸二甲酯、23.0mol% 戊二酸二甲酯和 1.3mol% 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐。随后, 该材料以 20 磅每小时的速率喂入到 1-1/2 英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机 (螺杆 L/D 等于 24 : 1, 型号 DS-15H) 的进料段中。挤出机条件和温度曲线在下面给出。随后, 熔融聚合物被喂入到一条 Killion 3 辊叠片材生产线中, 其条件和温度曲线如下。

[0408] 挤出机区 1 温度 (进料段): 395° F

[0409] 挤出机区 2 温度 :425° F

[0410] 挤出机区 3 温度 :410° F

- [0411] 挤出机区 4(前) 温度 :410° F
- [0412] 法兰 :410° F
- [0413] 管道 :410° F
- [0414] 法兰 :410° F
- [0415] 模头温度 :410° F
- [0416] 模唇 :410° F
- [0417] 熔体温度 :426° F
- [0418] 挤出机安培数 :5
- [0419] 挤出机 RPM :50
- [0420] 骤冷辊顶部温度 :70° F
- [0421] 骤冷辊中段温度 :70° F
- [0422] 骤冷辊底部温度 :70° F
- [0423] 薄膜牵引速率 :235 英寸 / 分钟
- [0424] 生产出一种宽 8 英寸、厚 0.003 英寸 (3 密耳) 的薄膜。将刚生产的薄膜放在 72° F 和 50% 湿度条件下调理 40h。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 1922 进行埃尔曼多夫撕裂试验, 结果发现沿纵向 (MD) 是 23g/mil 和沿横向 (TD) 是 23g/mil。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D1004 进行格瑞夫斯撕裂试验 (十字头撕裂速率为 0.5 英寸 / 分钟), 结果发现沿纵向为 0.62 磅 / 密耳, 沿横向为 0.64 磅 / 密耳。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行抗张模量试验, 结果发现沿纵向为 61, 119psi, 沿横向为 66, 230psi。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行断裂抗张强度试验 (十字头速率为 20 英寸 / 分钟), 结果发现沿纵向为 4, 278psi, 沿横向为 4, 326psi。调理后的薄膜按照 ASTM 试验方法 D882 进行伸长百分率试验, 结果发现沿纵向为 599%, 沿横向为 608%。测定了薄膜在 32°C 和 100% 相对湿度 (RH) 条件下的水蒸汽透过速率 (MVTR), 结果为 8.7g/100in<sup>2</sup>/d。
- [0425] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。
- [0426] 实施例 2
- [0427] 按照类似于针对制备实施例 PE1 所述, 但采用更大规模制备的聚合物在料斗干燥器中在 100°C 至 -40°C 露点干燥 8h。随后, 该材料以 20 磅每小时的速率喂入到 1-1/2 英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机 (螺杆 L/D 等于 24 : 1, 型号 DS-15H) 的进料段中。挤出机条件和温度曲线在下面给出。随后, 熔融聚合物被喂入到一条 Killion 3 辊叠片材生产线中, 其条件和温度曲线如下。
- [0428] 挤出机区 1 温度 (进料段) :410° F
- [0429] 挤出机区 2 温度 :445° F
- [0430] 挤出机区 3 温度 :445° F
- [0431] 挤出机区 4(前) 温度 :430° F
- [0432] 法兰 :445° F
- [0433] 管道 :445° F
- [0434] 法兰 :445° F
- [0435] 模头温度 :430° F
- [0436] 模唇 :430° F

- [0437] 熔体温度 :447° F
- [0438] 挤出机安培数 :3.4
- [0439] 挤出机 RPM :50
- [0440] 骤冷辊顶部温度 :70° F
- [0441] 骤冷辊中段温度 :70° F
- [0442] 骤冷辊底部温度 :70° F
- [0443] 薄膜牵引速率 :275 英寸 / 分钟
- [0444] 生产出一种宽 8 英寸、厚 0.003 英寸 (3 密耳) 的薄膜。
- [0445] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。
- [0446] 实施例 3
- [0447] 2 英寸见方上面生产的此种薄膜在 50°C 下预热 4min (小心不要让热空气直吹薄膜, 以避免热斑), 并在绷架式 T. M. Long Biaxial 拉幅机上进行双轴取向。拉幅机的牵伸比设定为 3×3, 牵伸速率是 5 英寸每秒钟 (12.7cm/s)。发现该双轴牵伸的薄膜具有比未牵伸薄膜至少大 10% 的沿纵向和沿横向两个方向的抗张强度。
- [0448] 该双轴牵伸薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。
- [0449] 实施例 4-37 和对比例 CE2 和 CE3
- [0450] 按照类似于上面在制备实施例 PE2 中所述, 但以更大规模制备的聚合物在 60°C 至 -40°C 露点干燥 8h。材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个维持为室内真空度的真空接口, 该接口与模隙约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器 (温度) 曲线如表 1 所示。

[0451] 表 1

[0452]		挤出机加热曲线						
[0453] 制备								
[0454] 实施例	实施例	区1	区2	区3	区4	区5	模头	熔体
[0455]		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0456] CE 2	CPE 1	205	225	235	235	235	240	235
[0457] CE 3	CPE 2	240	260	270	270	270	275	270
[0458] 4	PE 1	195	215	225	225	225	230	225
[0459] 5	PE 3	170	195	205	205	205	210	215
[0460] 6	PE 4	180	215	225	225	225	230	235
[0461] 7	PE 5	170	190	200	200	200	205	210
[0462] 8	PE 6	180	210	215	215	215	220	225
[0463] 9	PE 7	180	210	215	215	215	220	225
[0464] 10	PE 8	175	200	210	210	210	215	220
[0465] 11	PE 9	215	215	225	225	225	230	235
[0466] 12	PE 10	165	190	195	195	195	200	205
[0467] 13	PE 11	195	215	225	225	225	230	235
[0468] 14	PE 12	205	225	235	235	235	240	245
[0469] 15	PE 13	200	220	230	230	230	235	240
[0470] 16	PE 14	160	185	195	195	195	200	205

[0471]	17	PE 15	150	175	185	185	185	190	195
[0472]	PE 16	190	215	225	225	225	230	235	
[0473]	PE 17	190	215	225	225	225	230	235	
[0474]	PE 18	190	215	225	225	225	230	235	
[0475]	PE 19	185	210	220	220	220	225	230	
[0476]	PE 20	185	210	220	220	220	225	230	
[0477]	PE 21	185	210	220	220	220	225	230	
[0478]	PE 22	175	200	210	210	210	215	220	
[0479]	PE 23	160	185	190	190	190	195	200	
[0480]	PE 24	165	190	205	205	205	210	215	
[0481]	PE 25	165	190	200	200	200	205	210	
[0482]	PE 26	160	185	190	190	190	195	200	
[0483]	PE 27	150	175	180	180	180	185	190	
[0484]	30	PE 28	160	190	200	200	200	205	210
[0485]	31	PE 29	160	185	195	195	195	200	205
[0486]	32	PE 30	170	195	205	205	205	210	215
[0487]	33	PE 31	160	185	195	195	195	200	205
[0488]	34	PE 32	140	160	175	175	175	180	185
[0489]	35	PE 33	140	160	175	175	175	180	185
[0490]	36	PE 34	135	155	170	170	170	175	180
[0491]	37	PE 35	120	145	160	160	160	165	170

[0492] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸光滑的由冷却水维持在 26℃ 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳~约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0493] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0494] 对比例 CE2 和 CE3 以及实施例 4 的上述薄膜的试样片 (8 英寸见方) 放在旋转堆肥槽中, 其中装有约 0.5 立方米混合的市政固体废物 (从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料及纸) 和下水污泥, 二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次, 且其温度和含湿量受到监测。发现实施例 4 的薄膜的腐烂速度比对比例 CE2 和 CE3 的薄膜快至少 10%。

[0495] 实施例 38

[0496] 按照类似于在制备实施例 PE36 中所述, 但以更大规模制备的聚合物在 90℃ 至 -40℃ 露点干燥 8h。材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个保持为室内真空度的真空接口, 该接口与模隙为约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器曲线如下所示:

[0497]	区1	区2	区3	区4	区5	模头	熔体
[0498]	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0499]	145	175	185	185	185	190	195

[0500] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的由冷却水维持在 26℃ 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳~约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0501] 对比例 CE4



[0502] 基本上按照美国专利 6, 258, 924 实施例 3 所公开（只是在更大规模上）制备的共聚酯在料斗干燥器中在 60°C 至 -40°C 露点干燥 8h。据公开，该共聚酯包含 80mol% 1, 4-丁二醇、20mol% 平均分子量 1500 的聚乙二醇、68.7mol% 对苯二甲酸、29.4mol% 己二酸、1.7mol% 5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐和 0.2mol% 均苯四酸二酐。据公开该聚合物还具有 107.8°C 的结晶熔点。随后，该材料以 20 磅每小时的速率喂入到 1-1/2 英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机（螺杆 L/D 等于 24 : 1, 型号 DS-15H）的进料段中。挤出机条件和温度曲线在下面给出。随后，熔融聚合物被喂入到一条 Killion 3 辊叠片材生产线中，其条件和温度曲线如下。

[0503] 挤出机区 1 温度（进料段）:275° F

[0504] 挤出机区 2 温度 :310° F

[0505] 挤出机区 3 温度 :310° F

[0506] 挤出机区 4（前）温度 :295° F

[0507] 法兰 :310° F

[0508] 管道 :310° F

[0509] 法兰 :310° F

[0510] 模头温度 :295° F

[0511] 模唇 :295° F

[0512] 熔体温度 :310° F

[0513] 挤出机安培数 :3.4

[0514] 挤出机 RPM :50

[0515] 骤冷辊顶部温度 :70° F

[0516] 骤冷辊中段温度 :70° F

[0517] 骤冷辊底部温度 :70° F

[0518] 薄膜牵引速率 :275 英寸 / 分钟

[0519] 生产出一种宽 8 英寸、厚 0.003 英寸（3 密耳）的薄膜。由于薄膜在加工和处于薄膜形式期间发粘（粘连），故收率明显很低。

[0520] 从薄膜上裁下 8 英寸 × 16 英寸矩形并精确测量尺寸。将一个个薄膜矩形放在 Fisher 科学等温孵化器 (Fisher Scientific Isotemp Incubator), 型号 625D 中, 加热到 60°C, 1h。然后, 再次精确地测量薄膜矩形。

[0521] 实施例 39

[0522] 按照类似于针对制备实施例 PE38 所述, 但在更大规模上制备的材料在料斗干燥器中在 90°C 至 -40°C 露点干燥 8h。随后, 该材料以 20 磅每小时的速率喂入到 1-1/2 英寸直径单螺杆 Davis 标准挤出机（螺杆 L/D 等于 24 : 1, 型号 DS-15H）的进料段中。挤出机条件和温度曲线在下面给出。随后, 熔融聚合物被喂入到一条 Killion 3 辊叠片材生产线中, 其条件和温度曲线如下。

[0523] 挤出机区 1 温度（进料段）:365° F

[0524] 挤出机区 2 温度 :395° F

[0525] 挤出机区 3 温度 :380° F

[0526] 挤出机区 4（前）温度 :380° F

[0527] 法兰 :380° F

[0528] 管道 :380° F

[0529] 法兰 :380° F

[0530] 模头温度 :380° F

[0531] 模唇 :380° F

[0532] 熔体温度 :395° F

[0533] 挤出机安培数 :5

[0534] 挤出机 RPM :50

[0535] 骤冷辊顶部温度 :70° F

[0536] 骤冷辊中段温度 :70° F

[0537] 骤冷辊底部温度 :70° F

[0538] 薄膜牵引速率 :235 英寸 / 分钟

[0539] 生产出一种宽 8 英寸、厚 0.003 英寸 (3 密耳) 的薄膜。由该方法明显可见高薄膜收率。从薄膜上裁下 8 英寸 × 16 英寸矩形并精确测量尺寸。将一个个薄膜矩形放在 Fisher 科学等温孵化器, 型号 625D 中, 加热至 60°C, 1h。然后, 再次精确地测量薄膜矩形。结果发现, 实施例 39 的薄膜矩形对比比例 CE4 的薄膜矩形少收缩至少 10%。

[0540] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0541] 实施例 40

[0542] 按照类似于在制备实施例 PE39 中所述, 但以更大规模制备的聚合物在 100°C 至 -40°C 露点干燥 8h。材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个维持在室内真空度的真空接口, 该接口与模隙为约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器曲线如下所示。

[0543]	区1	区2	区3	区4	区5	模头	熔体
[0544]	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0545]	150	180	190	190	190	195	200

[0546] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的由冷却水维持在 26°C 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳 ~ 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0547] 实施例 41 ~ 61

[0548] 在下表 2 中列出的实施例中生产的薄膜, 厚度介于约 1.5 密耳 ~ 8 密耳, 被送过由 Marchall and Williams 公司 (Providence, 罗德岛) 生产的纵向取向机 (MDO), 型号 7200。该 MDO 装置被预热到下表 2 所列的温度, 并且薄膜在该温度下按照下表 2 所示进行牵伸。例如, “牵伸 3X” 是指 1 米长的薄膜将被牵伸到 3 米的最终长度。

[0549] 表 2

[0550]	流延膜	MDO	MDO
[0551]	实施例	温度	牵伸
[0552]		(°C)	
[0553]	41	4	50
			3X

[0554]	42	5	50	3.5X
[0555]	43	6	60	3.5X
[0556]	44	7	50	4X
[0557]	45	8	80	3X
[0558]	46	9	60	3.5X
[0559]	47	10	50	4.5X
[0560]	48	21	60	4X
[0561]	49	22	60	4X
[0562]	50	24	50	4X
[0563]	51	25	70	3.5X
[0564]	52	26	40	4X
[0565]	53	27	50	3.5X
[0566]	54	28	70	3.5X
[0567]	55	29	70	3.5X
[0568]	56	34	50	3.5X
[0569]	57	35	40	4X
[0570]	58	36	40	4X
[0571]	59	37	40	4X
[0572]	60	38	40	3.5X
[0573]	61	40	40	3.5X

[0574] 据发现,该单轴拉伸薄膜具有比对应未牵伸薄膜大至少 10%的纵向 (MD) 抗张强度。

[0575] 该单轴拉伸薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验,结果发现具有优异的死褶性能。

[0576] 实施例 62 ~ 73

[0577] 2 英寸见方上面生产并详细载于下表 3 中的薄膜在下表 3 所示温度下预热 4min(小心不要让热空气直吹薄膜,以避免热斑),并在绷架式 T. M. Long Biaxial 拉幅机上进行双轴取向。拉幅机的牵伸比设定为 3×3,牵伸速率是 5 英寸每秒钟 (12.7cm/s)。

[0578] 表 3

[0579] 流延膜	双轴牵伸	
[0580] 实施例	实施例	温度
[0581]		(°C)
[0582] 62	11	75
[0583] 63	12	50
[0584] 64	18	60
[0585] 65	22	70
[0586] 66	24	60
[0587] 67	26	50
[0588] 68	29	80
[0589] 69	34	60
[0590] 70	35	50
[0591] 71	37	40
[0592] 72	38	50
[0593] 73	40	50

[0594] 据发现,该双轴牵伸的薄膜沿纵向 (MD) 和横向 (TD) 两个方向具有比未牵伸薄膜至少大 10%的抗张强度。

[0595] 该双轴牵伸薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0596] 实施例 74 ~ 78

[0597] 按照类似于在制备实施例 PE3 中所述, 但以更大规模制备的聚合物在 100℃ 至 -40℃ 露点干燥 8h。该材料是混有 0.10wt% (以聚合物重量为基准计) Irganox-1010 (一种汽巴 (Ciba) 公司生产的位阻酚抗氧化剂) 的粉末。该材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个维持在室内真空度的真空接口, 该接口与模隙为约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器曲线如下所示:

[0598] 区1	区2	区3	区4	区5	模头
[0599] (°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0600] 160	195	205	205	205	210

[0601] 增塑剂, 柠檬酸乙酰三正丁酯, 由 Morflex 公司供应, 以能提供如下表 4 所示组成的速率用 **Accurate®** 进料器注入到区 2 中。表 4 所载增塑剂用量以组合物总重量为基准计。

[0602] 表 4

[0603] 实施例	增塑剂 用量 (wt. %)
[0606] 0	
[0607] 75	5
[0608] 76	10
[0609] 77	15
[0610] 78	20

[0611] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的由冷却水维持在 26℃ 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳 ~ 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0612] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0613] 制备实施例 PE 41 ~ 46

[0614] 按照类似于上面在制备实施例 PE33 中所速, 但以更大规模, 制备的聚合物在大托盘干燥器上在 60℃ 下干燥过夜, 其中热干空气循环至含湿量小于 0.04%。玉米淀粉 (CPC 国际公司的玉米产品 3005) 和稻米淀粉 (Sigma 化学公司目录号 S7260) 在大托盘真空烘箱中于 90℃ 和小于 1mm 汞柱真空下干燥至含湿量小于 1%, 并贮存在密封容器中直至使用。聚己二酸乙二酯 (**Rucoflex®** S-101-55, 公称分子量为 2000, 由 Ruco 聚合物公司供应), 按供货形式直接使用, 不做预处理。

[0615] 聚合物与淀粉的共混物通过将材料放在塑料袋中手工滚混制成。干淀粉加入到从干燥器中出来的热聚合物中, 然后该混合物趁热喂入到挤出机中。当采用聚己二酸乙二酯 (**Rucoflex®**) 时, 将 **Rucoflex®** 熔融并通过计量泵以液态注入到挤出机的第二加热器区中。制成如下表 5 所载最终组合物。

[0616] 表 5

[0617] 制备

[0618] 实施例	聚合物	玉米淀粉	稻米淀粉	Rucoflex®
[0619]	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)
[0620] PE 41	80	20		
[0621] PE 42	60	40		
[0622] PE 43	55	40		5
[0623] PE 44	45	35		20
[0624] PE 45	60		40	
[0625] PE 46	45	35		20

[0626] 共混物被放入到 Ktron 双螺杆加料机 (型号 T-35, 带 190 6300 控制器) 的进料斗 (在氮气吹洗下) 中, 并计量加入到 Werner and Pfleider ZSK 30mm 双螺杆挤出机中。该挤出机的 L/D 是 30/1, 带有真空接口和温和混合的螺杆。挤出机机筒的温度通过电加热从挤出机进料端的 140°C 升高到排出端的 180°C。挤出机在 150RPM 下运行, 并且真空接口连接到室内真空系统并允许根据工艺条件变动。出料采用单孔模头 (1/8 英寸直径)。获得的线料在 6 英尺长水槽中骤冷, 借助气刀脱水并采用 Conair 切粒机 (型号 304) 切断成粒料。各个组合物的具体操作条件载于下表。

[0627] 表 6

[0628] 制备实例	进料速率	螺杆扭矩	模头压力	熔体温度	真空
[0629] 施例号	(pph)	(%max.)	(psig)	(°C)	(英寸Hg)
[0630]					
[0631] PE 41	34	58	800	190	13
[0632] PE 42	32	60	800	210	13
[0633] PE 43	31	50	750	205	12
[0634] PE 44	32	35	600	185	12
[0635] PE 45	33	60	800	210	13
[0636] PE 46	32	35	600	185	13

[0637] 实施例 79 ~ 84

[0638] 按照上面制备实施例 PE 41 ~ 46 所述 (参见表 7) 制备的聚合物 - 淀粉共混物在料斗干燥器中于 100°C 至 -40°C 露点干燥 8h。材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个维持在室内真空度的真空接口, 该接口与模隙为约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器曲线如下所示:

[0639] 区1	区2	区3	区4	区5	模头	熔体
[0640] (°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0641] 145	170	190	190	190	195	200

[0642] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的由冷却水维持在 26°C 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳 ~ 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0643] 表 7

[0644] 制备

[0645] 实施例	实施例
[0646] 79	PE 41

[0647]	80	PE 42
[0648]	81	PE 43
[0649]	82	PE 44
[0650]	83	PE 45
[0651]	84	PE 46

[0652] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验,结果发现具有优异的死褶性能。

[0653] 制备实施例 PE 47 ~ 53

[0654] 按照类似于上面在制备实施例 PE 24 中所述,但以更大规模制备的聚合物在大托盘干燥器上在 60°C 下干燥过夜,其中热干空气循环至含湿量小于 0.04%。滑石粉(来自设在 Englewood, Colorado 的 Luzenac, 粒度 3.8 μm)、二氧化钛(由设在俄克拉荷马市,俄克拉荷马的 Kerr-McGee 化学公司, LLC 提供,品级 **Tronox®** 470, 粒度 0.17 μm) 和碳酸钙(来自 ECCA 钙产品公司, Sylacauga, AL, ECCSupercoat (T) 级, 平均粒度 1 μm) 在大托盘真空烘箱中于 90°C 和小于 1mm 汞柱真空下干燥至含湿量小于 1%, 并贮存在密封容器中直至使用。

[0655] 聚合物与无机填料的共混物通过将材料放在塑料袋中手工滚混制成。干无机填料加入到从干燥器中出来的热聚合物中,然后该混合物趁热喂入到挤出机中。制成如下表 8 所载最终组合物。

[0656] 表 8

[0657] 制备

[0658] 实施例	聚合物 (wt. %)	滑石粉 (wt. %)	TiO <sub>2</sub> (wt. %)	Ca <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt. %)
[0660] PE 47	85	2.5	57.5	
[0661] PE 48	70	5	5	20
[0662] PE 49	70	5	10	15
[0663] PE 50	30	10	15	45
[0664] PE 51	95	5		
[0665] PE 52	95		5	
[0666] PE 53	70			30

[0667] 共混物被放入到 Ktron 双螺杆加料机(型号 T-35, 带 1906300 控制器)的进料斗(在氮气吹洗下)中,并计量加入到 Werner and Pfleider ZSK 30mm 双螺杆挤出机中。该挤出机的 L/D 是 30/1, 带有真空接口和硬混合螺杆。挤出机机筒的温度通过电加热从挤出机进料端的 170°C 升高到排出端的 215°C。挤出机在 150RPM 下运行,并且真空接口连接到室内真空系统并允许根据工艺条件变动。出料采用单孔模头(1/8 英寸直径)。获得的线料在 6 英尺长水槽中骤冷,借助气刀脱水并采用 Conair 切料机(型号 304)切断成粒料。各个组合物的具体操作条件载于下表 9。

[0668] 表 9

[0669] 制备实 [0670] 施例号	进料 速率 (pph)	螺杆 扭矩 (%max.)	模头 压力 (psig)	熔体温度 (°C)	真空 (英寸Hg)
[0672] 47	34	58	800	210	13
[0673] 48	30	70	800	230	13
[0674] 49	31	70	800	230	12
[0675] 50	32	80	800	240	12

[0676]	51	33	50	600	210	13
[0677]	52	32	50	600	210	13
[0678]	53	30	70	800	230	12

[0679] 实施例 85 ~ 90

[0680] 上面制备实施例 47 ~ 53 中制备的聚合物 - 无机填料共混物和按照类似于上面制备实施例 24 所述 (只是在更大规模上) 制备的聚合物在料斗干燥器中于 100°C 至 -40°C 露点干燥 8h。材料被放在单螺杆容积式加料机 (K-tron, 型号 7) 的料斗中, 由此它们自由落入到 28mm Werner and Pfleider 双螺杆挤出机的进料口中, 该挤出机带有一个维持在室内真空度的真空接口, 该接口与模隙为约 0.010 英寸的 10 英寸宽薄膜模头连接。实施例 88 由 50wt% 制备实施例 PE24 和 50wt% 制备实施例 PE50 的滚混共混物组成。在挤出机的进料料斗和进料喉部维持着干氮气吹洗。挤出机以 150RPM 螺杆速度运行, 加热器曲线如下所示:

[0681]	区1	区2	区3	区4	区5	模头	熔体
[0682]	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
[0683]	170	195	210	210	210	215	220

[0684] 挤出的聚合物薄膜靠静电吸附在直径为 12 英寸的光滑的由冷却水维持在 26°C 的骤冷鼓上, 并利用标准张紧辊收集在剥离纸上。骤冷鼓速度调节在 5 ~ 15 英尺每分钟, 从而获得厚约 8 密耳 ~ 约 1.5 密耳的薄膜样品。

[0685] 表 10

[0686]	制备
[0687] 实施例	实施例
[0688] 85	PE 47
[0689] 86	PE 48
[0690] 87	PE 49
[0691] 88	50wt. % 制备实施例 PE50 的聚合物, 50wt. %
[0692]	制备实施例 PE24 的聚合物
[0693] 89	PE 51
[0694] 90	PE 52

[0695] 该薄膜接受了作为快餐三明治包裹物的试验, 结果发现具有优异的死褶性能。还发现该薄膜的手感和外观都像纸。

[0696] 实施例 91 ~ 96

[0697] 按照类似于下表 11 中所载制备实施例所述, 但在更大规模上制备的聚合物在 60°C 脱湿空气干燥器中干燥过夜。干燥的聚合物喂入到由配备 15 : 1 齿轮减速器的 Killion 1.25 英寸直径挤出机组成的实验室规模吹塑薄膜生产线中。挤出机各加热器区大致按照下表 11 所载温度设定。螺杆是 Maddock 混合型的, 其 L/D 等于 24 : 1。混合螺杆的压缩比是 3.5 : 1。螺杆速度是 25 ~ 30RPM。采用一种直径为 1.21 英寸具有 25 密耳模隙的模头。空气环是 killion 单唇、2 型的。吹胀条件用吹胀比 (BUR) 表征, 即膜泡直径与模头直径之比, 它给出有关周向或横向 (TD) 牵伸的指示, 或者用牵伸比 (DDR) 表征, 它是轴向或纵向 (MD) 牵伸的指示。牵伸程度越大, 薄膜中取向程度越高。

[0698] 表 11

[0699] 制备	挤出机	加热器区	膜厚		
[0700] 实施例	实施例号			BUR	DDR

[0701]		(°C)	(mils)		
[0702]	91 PE 3	220	2.5	3.2	3.9
[0703]	92 PE 24	220	2.0	2.6	4.6
[0704]	93 PE 33	180	1.2	3.1	8.0
[0705]	94 PE 36	190	2.0	2.5	5.0
[0706]	95 PE 40	135	1.5	3.0	7.0
[0707]	96 PE 49	220	2.3	2.0	2.0

[0708] 将管状薄膜纵切开来,被作为快餐三明治包装进行试验,结果发现它具有优异的死褶性能。

[0709] 实施例 97 ~ 99

[0710] 在 Brampton 工程公司制造的吹塑薄膜模头,即 10 英寸双层流线型共挤出模头 (SCD) 上生产双层薄膜。从模头的外层到内层 A/B 看该模头的层构型如下。2 台 3-1/2 英寸 David 标准挤出机给 A 和 B 层供料。该生产线还采用 Brampton 工程公司的旋转空气环对聚合物进行冷却。层 A 包含按照类似于制备实施例 PE5 所述的但在更大规模上制备的聚合物。层 B 包含按照类似于制备实施例 PE 33 所述但在更大规模上制备的聚合物。这两种聚合物在脱湿干燥器中在 60°C 进行干燥。操作被调节到能为作为整个薄膜结构的如下表 12 所示的薄膜提供层比例。薄膜的厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。薄膜的加工条件载于下表 13 中。

[0711] 表 12

[0712] 实施例	层A (wt. %)	层B (wt. %)
[0714] 97	25	75
[0715] 98	50	50
[0716] 99	75	25

[0717] 表 13

[0718]	挤出机A	挤出机B
[0719] 区1	165°C	145°C
[0720] 区2	190°C	165°C
[0721] 区3	205°C	180°C
[0722] 区4	205°C	180°C
[0723] 区5	210°C	185°C
[0724] 换网器	205°C	180°C
[0725] 调节器1	205°C	180°C
[0726] 调节器2	205°C	180°C
[0727] 调节器4	205°C	180°C
[0728] 模头1	205°C	205°C
[0729] 模头2	205°C	205°C
[0730] 模头3	205°C	205°C
[0731] 线速度	122ft/min	
[0732] 备注	PE5	PE33

[0733] 上面制备的多层薄膜利用在挤出线夹辊下游的 BattenfeldGloucester 工程公司制造的在线袋子机转变为袋子。

[0734] 对纵切薄膜进行快餐三明治包裹物试验,结果发现它具有优异的死褶性能。

[0735] 实施例 100 ~ 102



[0736] 在 Brampton 工程公司制造的吹塑薄膜模头,即 10 英寸双层流线型共挤出模头 (SCD) 上生产双层薄膜。从模头的外层到内层 A/B 看该模头的层构型如下。2 台 3-1/2 英寸 David 标准挤出机给 A 和 B 层供料。该生产线还采用 Brampton 工程公司的旋转空气环对聚合物进行冷却。层 A 包含按照类似于制备实施例 PE 23 所述的但在更大规模上制备的聚合物。层 B 包含按照类似于制备实施例 PE 35 所述的但在更大规模上制备的聚合物。这两种聚合物在脱湿干燥器中在 60℃ 进行干燥。操作被调节到能为作为整个薄膜结构的如下表 14 所示的薄膜提供层比例。薄膜的厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。薄膜的加工条件载于下表 15 中。

[0737] 表 14

[0738] 实施例	层A (wt. %)	层B (wt. %)
[0740] 100	25	75
[0741] 101	50	50
[0742] 102	75	25

[0743] 表 15

[0744]	挤出机A	挤出机B
[0745] 区1	165℃	135℃
[0746] 区2	190℃	145℃
[0747] 区3	205℃	160℃
[0748] 区4	205℃	160℃
[0749] 区5	210℃	165℃
[0750] 换网器	205℃	160℃
[0751] 调节器1	205℃	160℃
[0752] 调节器2	205℃	160℃
[0753] 调节器4	205℃	160℃
[0754] 模头1	205℃	205℃
[0755] 模头2	205℃	205℃
[0756] 模头3	205℃	205℃
[0757] 线速度	122ft/min	
[0758] 备注	PE23	PE35

[0759] 上面制备的多层薄膜利用在挤出线夹辊下游的 BattenfeldGloucester 工程公司制造的在线袋子机转变为袋子。

[0760] 对纵切薄膜进行快餐三明治包裹物试验,结果发现它具有优异的死褶性能。

[0761] 实施例 103 ~ 105

[0762] 在 Brampton 工程公司制造的吹塑薄膜模头,即 10 英寸双层流线型共挤出模头 (SCD) 上生产双层薄膜。从模头的外层到内层 A/B 看该模头的层构型如下。2 台 3-1/2 英寸 David 标准挤出机给 A 和 B 层供料。该生产线还采用 Brampton 工程公司的旋转空气环对聚合物进行冷却。层 A 包含按照类似于制备实施例 PE 42 所述制备的淀粉充填聚合物。层 B 包含 **Eastar®** Bio, 由伊士曼化学公司生产并如上所述。这两种聚合物在脱湿干燥器中在 60℃ 进行干燥。操作被调节到能为作为整个薄膜结构的如下表 16 所示的薄膜提供层比例。薄膜的厚度为约 2.25 密耳 (0.00225 英寸)。薄膜的加工条件载于下表 17 中。

[0763] 表 16

[0764] 实施例	层A	层B
[0765]	(wt. %)	(wt. %)
[0766] 103	25	75
[0767] 104	50	50
[0768] 105	75	25

[0769] 表 17

[0770]	挤出机A	挤出机B
[0771] 区1	155℃	100℃
[0772] 区2	190℃	115℃
[0773] 区3	205℃	130℃
[0774] 区4	205℃	130℃
[0775] 区5	210℃	135℃
[0776] 换网器	205℃	130℃
[0777] 调节器1	205℃	130℃
[0778] 调节器2	205℃	130℃
[0779] 调节器4	205℃	130℃
[0780] 模头1	205℃	205℃
[0781] 模头2	205℃	205℃
[0782] 模头3	205℃	205℃
[0783] 线速度	122ft/min	
[0784] 备注	PE 42 <b>Eastar®</b> Bio	

[0785] 上面制备的多层薄膜利用在挤出线夹辊下游的 BattenfeldGloucester 工程公司制造的在线袋子机转变为袋子。

[0786] 对纵切薄膜进行快餐三明治包裹物试验, 结果发现它具有优异的死褶性能。

[0787] 实施例 106 ~ 144 和对比例 CE5 和 CE6

[0788] 按照类似于下表 18 中所载制备实施例中所述, 但在更大规模上制备的聚酯树脂在露点为 -40℃ 的干燥剂空气干燥器中于 60℃ 干燥过夜。通过将干燥粒料喂入到 2.5 英寸、机筒长径比为 28 : 1 的市售挤出机中而将该聚酯树脂挤出涂布到纸板料上。挤出机的 5 个区维持在下表 18 所示的温度范围。挤出机中采用一种单螺齿螺杆, 它具有 8 个压缩螺齿、4 个计量螺齿、2 个螺齿混合段以及 6 个计量螺齿。螺杆速度维持在 180 转每分钟 (RPM)。熔融聚酯树脂被送过 3 个 24×24 目的筛网。聚合物被送过具有 0.75 英寸合模面的中心进料模头, 它具有 36 英寸 × 0.02 英寸模口。挤出进料速率维持恒定在 460 磅每小时。获得的挤出物经过 5 英寸空气隙被送入到包胶压辊与骤冷辊之间形成的辊隙中。与此同时, 下表 18 中所示纸板, 32 英寸宽, 被喂入到辊隙中, 从而使薄膜与辊接触。施加 100 磅 / 线英寸的辊隙压力。24 英寸直径的镜面抛光骤冷辊在挤出试验期间维持在 19℃ 的温度。涂布的纸板在距压辊和骤冷辊形成的辊隙 180° 的点被拉离骤冷辊。骤冷辊在 300 英尺每分钟的线速度下运转。在此涂布速度下, 获得的聚酯树脂的厚度为 1.25 密耳。该聚酯树脂的厚度可通过改变操作条件加以改变。

[0789] 表 18

[0790] 制备	挤出机	纸/纸板
[0791] 实施例	实施例	温度
[0792]		(℃)
[0793] CE 5	CPE 1	250
		纸料
		硫酸纸

[0794]	CE 6	CPE 2	280	硫酸纸
[0795]	106	PE 1	240	硫酸纸
[0796]	107	PE 6	235	15磅基重牛皮纸
[0797]	108	PE 9	250	18磅基重自然纸
[0798]	109	PE 17	250	18磅基重漂白纸
[0799]	110	PE 20	245	5磅基重漂白牛皮纸
[0800]	111	PE 22	240	35磅基重自然牛皮纸
[0801]	112	PE 24	230	硫酸纸
[0802]	113	PE 27	210	15磅基重牛皮纸
[0803]	114	PE 30	230	18磅基重漂白纸
[0804]	115	PE 33	200	18磅基重自然纸
[0805]	116	PE 36	210	25磅基重漂白牛皮纸
[0806]	117	PE 39	210	35磅基重自然牛皮纸
[0807]	118	PE 42	230	硫酸纸
[0808]	119	PE 47	230	18磅基重自然纸
[0809]	120	PE 3	230	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0810]	121	PE 7	240	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0811]	122	PE 10	210	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0812]	123	PE 18	250	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0813]	124	PE 23	220	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0814]	125	PE 25	225	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0815]	126	PE 28	220	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0816]	127	PE 31	220	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0817]	128	PE 34	190	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0818]	129	PE 37	160	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0819]	130	PE 40	155	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0820]	131	PE 44	210	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)
[0821]	132	PE 48	250	三层杯纸板 (210g/m <sup>2</sup> 重量)

[0822] 通过 Bertek 公司 (St. Albans, Vt.) 制造的挤出涂布机。待涂纸 (11 英寸宽, 18 磅纸料) 被喂入到载体织物上, 然后整体被牵引通过电晕处理 (由 Intercon 制造), 通过 2 个加热到 150 ~ 260° F 的 4 英寸直径辊之间的 S- 形缠绕, 到聚四氟乙烯涂布的消光表面精加工的 12 英寸 (30cm) 直径 100 ~ 200° F 骤冷辊上, 在该 12 英寸直径辊的圆周上包缠 300°, 同时树脂以适当输出速率挤出模头, 该速率应在骤冷与夹辊之间尽可能接近骤冷辊 (约 0.25 ~ 0.50 英寸) 的位置产生要求厚度的涂层。挤出机中聚合物温度是 315° F, 而在模头内的聚合物温度是 320° F。聚合物温度可进行调节, 以尽可能降低流动不规则性。结果, 在纸上贴合了 0.5 密耳厚的薄膜。

[0823] 该纸层压材料作为快餐三明治包裹物做了试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0824] 上述层压材料样片 (8 英寸见方) 放在旋转堆肥槽中, 其中装有约 0.5 立方码混合的市政固体废物 (从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料和纸) 和下水污泥, 二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次, 且其温度和含湿量受到监测。发现本发明层压材料迅速腐烂。

[0825] 实施例 146

[0826] 按照如下所述制备挤出 - 涂布纸层压材料。按照类似于上面制备实施例 PE40 中所述, 但以更大规模制备的树脂在 60°C 干燥过夜。随后, 将树脂投入到 1 英寸 (2.5cm) 挤

出机 (Echlin 制造公司序列号 0717) 的进料口上方料斗中, 挤出机配备了 18 英寸宽薄膜模头, 模隙为 0.007 英寸。18 英寸宽的非织造织物以 47 ~ 106 英尺 / 分钟的速度连续牵引通过 Bertek 公司 (St. Albans, Vt.) 制造的挤出涂布机。待涂纸 (11 英寸宽, 18 磅基重漂白牛皮纸纸料) 被喂入到载体织物上, 然后整体被牵引通过电晕处理 (由 Intercon 制造), 通过 2 个加热到 150 ~ 260° F 的 4 英寸直径辊之间的 S- 形缠绕, 到聚四氟乙烯涂布消光表面精加工的 12 英寸 (30cm) 直径 100 ~ 200° F 骤冷辊上, 在该 12 英寸直径辊上包缠 300°, 同时树脂以适当输出速率挤出模头, 该速率应在骤冷与夹辊之间尽可能接近骤冷辊 (约 0.25 ~ 0.50 英寸) 的位置产生要求厚度的涂层。挤出机中聚合物温度是 315° F, 而在模头内的聚合物温度是 320° F。聚合物温度可进行调节, 以尽可能降低流动不规则性。结果, 在纸上贴合了 0.5 密耳厚的薄膜。

[0827]	133	PE 5	230	18点低板
[0828]	134	PE 11	250	12点低板
[0829]	135	PE 16	250	18点低板
[0830]	136	PE 19	245	12点低板
[0831]	137	PE 22	250	18点低板
[0832]	138	PE 26	220	12点低板
[0833]	139	PE 29	220	18点低板
[0834]	140	PE 32	195	12点低板
[0835]	141	PE 35	180	18点低板
[0836]	142	PE 38	210	12点低板
[0837]	143	PE 46	210	18点低板
[0838]	144	PE 49	250	12点低板

[0839] 实施例 106 ~ 119 作为快餐三明治包裹物进行了试验, 结果发现具有优异的死褶性能。

[0840] 实施例 106 ~ 119 按照传统方法成形并热封制成信封、袋子的形状, 包括例如用于废物、垃圾、叶子、航空呕吐袋和购物袋等。

[0841] 实施例 120 ~ 132 按照传统方法成形为杯子、玻璃杯、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状, 包括例如用于牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和苏打水等。

[0842] 实施例 133 ~ 144 按照传统方法成形为托盘、箱子、带盖三明治容器、带盖色拉容器、旋启盖三明治容器、旋启盖色拉容器等的形状。

[0843] 对比例 CE5 和 CE6 以及实施例 106 的上述层压材料样片 (8 英寸见方) 放在旋转堆肥槽中, 其中装有约 0.5 立方米混合的市政固体废物 (从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料和纸) 和下水污泥, 二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次, 且其温度和含湿量受到监测。据发现实施例 106 的层压材料的腐烂速度比对比例 CE5 和 CE6 的层压材料的快至少 10%。

[0844] 实施例 145

[0845] 按照如下所述制备挤出 - 涂布纸层压材料。按照类似于上面制备实施例 PE 37 中所述, 但以更大规模制备的树脂在 60°C 干燥过夜。随后, 将树脂投入到 1 英寸 (2.5cm) 挤出机 (Echlin 制造公司序列号 0717) 的进料口上方料斗中, 挤出机配备了 18 英寸宽薄膜模头, 模隙为 0.007 英寸。18 英寸宽的非织造织物以 47 ~ 106 英尺 / 分钟的速度连续牵引而获得。

[0846] 对比例 CE7 和 CE8 及实施例 155 的层压浆板碟放在旋转堆肥槽中,其中装有约 0.5 立方米混合的市政固体废物(从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料及纸)和下水污泥,二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次,且其温度和含湿量受到监测。发现实施例 155 的层压浆板碟对比比例 CE7 和 CE8 的层压浆板碟腐烂得快至少 10%。

[0847] 该纸层压材料作为快餐三明治包裹物做了试验,结果发现具有优异的死褶性能。

[0848] 上述层压材料样片(8 英寸见方)放在旋转堆肥槽中,其中装有约 0.5 立方米混合的市政固体废物(从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料和纸)和下水污泥,二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次,且其温度和含湿量受到监测。发现本发明层压材料迅速腐烂。

[0849] 实施例 147

[0850] 按照类似于在制备实施例 33 中所述,但以更大规模制备的聚合物,和聚丙烯交酯(由 Cargill 陶氏化学公司供应),在料斗干燥器中在 60°C 至 -40°C 露点干燥过夜。在重 210g/m<sup>2</sup> 的三层纸板上以 150m/min 的前进速度按照 1 : 3 的重量比共挤出所述制备实施例 33 聚合物和聚丙烯交酯。制备实施例 33 聚合物的熔体温度是 210°C,而聚丙烯交酯的熔体温度是 240°C。获得一种涂层纸板,其中聚合物涂层的总重量是 19.4g/m<sup>2</sup>,其中构成外层的聚丙烯交酯占 75wt% 的重量比,而来自制备实施例 33 的聚合物占 25wt%,它构成内层,粘附在纸板上。

[0851] 上面制备的纸板利用传统方法成形为杯子、玻璃板、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状,包括例如用于牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和苏打水等。

[0852] 实施例 148 ~ 153

[0853] 制备压光的纸层压材料:制备涂布在剥离纸上的如下表 19 中所载上述实施例中所述生产的薄膜与相近尺寸待涂纸片材彼此接触组成的装配体,然后,将该装配体以 5 码/分钟的表面速度,在 200° F 的温度和 10 吨压力下通过加热抛光金属上辊与不加热的回弹(丝)辊之间的辊隙进行压制。

[0854] 本发明层压纸产品的各种纸基材的细节在下表 19 中给出。

[0855] 表 19

[0856]

薄膜实施例	纸实施例	纸基重 Wt/厚度	
		基材	(盎司/平方码/密耳)
148	4	纸巾 (Scott, Viva)	1.2/6
149	8	纸巾 (G. P., Sparkle)	1.3/10
150	25	手纸 (Charmin)	0.9/6
151	30	包裹纸 (白色)	0.5/2
152	35	新闻纸	1.5/4
153	83	牛皮纸 (回收)	2.8/6

[0857] 上述层压材料样片 (8 英寸见方) 放在旋转堆肥槽中, 其中装有约 0.5 立方码混合的市政固体废物 (从中已除掉玻璃、罐头盒和大部分轻塑料和纸) 和下水污泥, 二者比例为约 2 : 1。堆肥槽每周转动一次, 且其温度和含湿量受到监测。发现本发明层压材料迅速腐烂。

[0858] 实施例 154

[0859] 一种层压纸料由纸板和电晕处理的聚酯薄膜借助两种水基丙烯酸粘合剂制剂配合使用彼此结合而制成。纸板基础纸料是通常被称之为紧密漂白硫酸盐 (SBS) 纸板类型的漂白白色纸板, 这是一种作为食品包装材料用的为人熟知的基础纸料。这里具体使用的纸板是未涂布牛奶纸盒料, 厚度 0.0235 英寸, 重量 282 磅每 3,000 平方英尺。薄膜按照上面实施例 24 中所述制备并采用传统技术在一面进行电晕放电处理以提高粘合剂粘合力。层压过程是在传统湿粘合层压机上完成的, 其中粘合剂站向纸板和薄膜施涂粘合剂。粘合剂是利用输送约 3 磅湿粘合剂每 1,000 平方英尺纸板的 110- 线凹印辊上胶机施涂到纸板上的。施加在纸板上的粘合剂由 200 磅 Rohm & Haas 公司生产的 **Rhoplex**® N-1031 丙烯酸胶乳和 1.5 盎司 Diamond Shamrock 化学公司生产的 Foamaster NXZ 消泡剂 (预分散在等体积水中) 组成。粘合剂施涂到聚酯薄膜的电晕处理侧。施涂的粘合剂由 375 磅 Rohm & Haas 公司生产的 **Rhoplex**® N-1031 丙烯酸胶乳、11.5 磅 **Cymel**® 325 蜜胺 - 甲醛交联剂、11.5 磅异丙醇、23 磅水和 3 盎司 Diamond Shamrock 化学公司生产的 Foamaster NXZ 消泡剂 (预分散在等体积水中) 组成。

[0860] 层压过程如下: 令纸板和薄膜同时送过各自的粘合剂施涂站, 随后纸板和薄膜被双双引导到层压辊隙中, 在此两个施涂了粘合剂的表面趁两表面上的粘合剂仍旧湿时结合在一起。层压机以 300 ~ 350 英尺每分钟的速率运转。层压的纸料是在 400° F 空气温度的热空气烘炉中穿过层压辊隙中的。层压的纸料在烘炉中的停留时间为约 5s。层压的纸料随后绕过骤冷辊并重新卷绕到整理辊上。

[0861] 上面制备的层压纸料利用传统方法成形为杯子、玻璃杯、碗、托盘、液体容器和纸盒的形状, 包括例如用于牛奶、果汁、水、酒、酸奶、奶油和苏打水等。

[0862] 实施例 155 ~ 188 和对比例 CE7 和 CE8

[0863] 这些实施例展示本发明薄膜在预制基材上的层压。操作是在 LabForm 公司带有 10×10 英寸压台的成形机上进行的。预制基材被安放到压台上。薄膜退绕,以红外式加热器通过“黑匣加热”预热一段如下表 20 标出的时间。随后,预热薄膜被定位在预制基材上并被向下拉入预制基材。实施例 155 ~ 165 和对比例 CE7 和 CE8 采用通过透过预制基材抽真空,从而又将薄膜拉到预制基材轮廓上的真空层压。实施例 166 ~ 177 利用模塞辅助真空层压法,其中除了上面描述的真空之外,还有模塞帮助从与预制基材相反的一侧推送预热薄膜,从而有助于减少进入深度拉伸预制基材内的薄膜变薄。实施例 178-188 采取压力层压,即,对与预制基材相反的预热薄膜侧施加空气压力,从而迫使薄膜紧贴预制基材表面轮廓。层压方法通常需要 5 ~ 100s,此时将多余薄膜从层压基材上修剪掉并将层压基材推出和冷却。

[0864] 在本发明这些实施例中使用的预制基材如下。按传统方法制备的 9 英寸模塑“浆板碟”。通过传统方法制备的成形的冷冻餐纸板“托盘”。按传统方法制备的成形的 3.5 英寸高的纸板咖啡“杯”。按传统方法制备的成形的 3 英寸高、4 英寸直径的纸板“碗”。通过小心地从 EarthShell 公司(货品号 PL9V00001)市售供应的碟子上剥去隔绝膜而获得的 9 英寸“泡沫碟”。通过小心地从 EarthShell 公司(货品号 BL12V00001)市售供应的碗上剥去隔绝膜而获得的 12 盎司“泡沫碗”。旋启盖色拉和三明治“泡沫容器”,带有双耳扣合机构,通过小心地从 EarthShell 公司(货品号 CLS00001)市售供应的容器上剥去隔绝膜

[0865] 表 20

[0866] 实施例	薄膜 实施例	薄膜预 热时间 (秒)	预制基材
[0869] CE7	CE2	40	浆板碟
[0870] CE8	CE3	60	浆板碟
[0871] 155	4	30	浆板碟
[0872] 156	8	40	托盘
[0873] 157	18	40	杯
[0874] 158	24	30	碗
[0875] 159	29	15	泡沫碟
[0876] 160	32	30	泡沫碗
[0877] 161	35	15	泡沫容器
[0878] 162	38	20	浆板碟
[0879] 163	45	50	托盘
[0880] 164	76	20	泡沫碟
[0881] 165	79	20	泡沫容器
[0882] 166	5	40	杯
[0883] 167	9	40	碗
[0884] 168	21	40	泡沫碗
[0885] 169	25	30	泡沫容器
[0886] 170	30	20	杯
[0887] 171	33	20	碗
[0888] 172	36	10	泡沫碗
[0889] 173	40	20	泡沫容器
[0890] 174	51	40	杯
[0891] 175	77	15	碗

---

[0892]	176	80	30	泡沫碗
[0893]	177	86	40	泡沫容器
[0894]	178	6	40	浆板碟
[0895]	179	10	30	托盘
[0896]	180	22	40	杯
[0897]	181	26	25	碗
[0898]	182	30	25	泡沫碟
[0899]	183	34	20	泡沫碗
[0900]	184	37	10	泡沫容器
[0901]	185	59	20	浆板碟
[0902]	186	78	10	托盘
[0903]	187	82	20	泡沫碟
[0904]	188	87	40	浆板碟