

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480038097.X

[51] Int. Cl.

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1898323A

[22] 申请日 2004.12.9

[21] 申请号 200480038097.X

[30] 优先权

[32] 2003.12.19 [33] US [31] 10/743,488

[86] 国际申请 PCT/US2004/041066 2004.12.9

[87] 国际公布 WO2005/066272 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[71] 申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·D·舍尔比 A·J·马托斯基

C·M·坦纳 M·E·多纳尔森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李炳爱

权利要求书5页 说明书27页

[54] 发明名称

脂族-芳族共聚酯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的共混物

[57] 摘要

本发明公开了脂族-芳族共聚酯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的共混物和由此制备的成形物品。这些共混物比单独的脂族-芳族共聚酯具有更高的熔体强度并呈现增加的熔体强度和更好的加工性能。另外,所述共混物和成形物品在堆肥环境中显示生物分解和/或生物降解能力。

1. 一种聚合物共混物, 所述聚合物共混物包含:
- (A) 50-99%重量的脂族-芳族无规共聚酯(AAPE); 和
- 5 (B) 1-50%重量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc),
- 其中所述共混物的熔体指数小于所述 AAPE 的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样, 所述重量百分数为基于所述共混物的总重量。
2. 权利要求 1 的共混物, 其中所述 AAPE 包含
- 10 (A) 包含一种或更多种选自含有 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含有 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含有 4-12 个碳原子的脂环族二元醇的取代或未取代的、线形或分支的二元醇残基的二元醇残基, 其中所述取代的二元醇含有 1-4 个独立选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基; 和
- 15 (B) 包含以下的二元酸残基
- (i) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-99%摩尔一种或更多种选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族二羧酸的取代或未取代的、线形或分支的非芳族二羧酸残基, 其中所述取代的非芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代
- 20 基; 和
- (ii) 基于二元酸残基的总摩尔数 1-65%摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸, 其中所述取代的芳族二羧酸含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。
3. 权利要求 2 的共混物, 其中所述非芳族二羧酸包括一种或更多
- 25 种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、己二酸和 1,4-环己烷二甲酸的二羧酸; 所述芳族二羧酸包括一种或更多种选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸的盐和 2,6-萘二甲酸的二羧酸。
4. 权利要求 3 的共混物, 其中所述二元醇包括一种或更多种选自

1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇。

5. 权利要求 4 的共混物, 其中所述 EVAc 在加工温度下的熔体指数小于所述 AAPE 的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。

5 6. 权利要求 5 的共混物, 其中所述 EVAc 包含基于所述 EVAc 的总重量 4-40%重量的醋酸乙烯酯, 在 190°C 下于 2.16 kg 下具有 0.1-30 g/10 分钟的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测量的那样。

7. 权利要求 6 的共混物, 其中所述非芳族二羧酸包括己二酸; 所述芳族二羧酸包括对苯二甲酸; 所述二元醇包括 1,4-丁二醇。

10 8. 权利要求 6 的共混物, 所述共混物另外包含基于酸或二元醇残基的总摩尔数 0-2%摩尔的一种或更多种选自酒石酸、枸橼酸、苹果酸、1,3,5-苯三甲酸、季戊四醇、双季戊四醇酯、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三元醇、甘油、均苯三甲酸、偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、4-羧基邻苯二甲酸酐和羟基间苯二甲酸的支化剂的残基。

9. 权利要求 8 的共混物, 所述共混物另外包含基于所述共混物的总重量 0-5%重量的一种或更多种选自甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲
20 基双(2-异氰酰环己烷)的链增长剂。

10. 权利要求 1 的聚合物共混物, 其中所述共混物包含

(A) 基于所述共混物的总重量 50-98%重量的所述脂族-芳族无规共聚酯, 其中所述脂族-芳族共聚酯包含

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

(b) 包含以下的二元酸残基

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

族二羧酸残基；和

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

(B) 基于所述共混物的总重量 1-20%重量的所述 EVAc, 其中所述
5 EVAc 包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯残基；其中所述共混物另外包含

(C) 基于所述共混物的总重量 1-40%重量的可生物降解添加剂。

11. 权利要求 10 的共混物, 其中所述可生物降解添加剂包括一种
10 或更多种热塑性淀粉、微晶纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯或聚乙烯醇。

12. 权利要求 10 或 11 的共混物, 其中所述二元醇包括 1,4-丁二醇；所述非芳族二羧酸包括己二酸；所述芳族二羧酸包括对苯二甲酸。

13. 权利要求 11 的共混物, 其中所述 EVAc 在加工温度下的熔体
15 指数小于所述 AAPE 的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。

14. 权利要求 11 的共混物, 所述共混物另外包含 0-30%重量的一种或更多种选自碳酸钙、滑石、粘土、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、TiO₂、NH₄Cl、硅石、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙的加工助剂。

15. 权利要求 14 的共混物, 其中所述加工助剂也是生物降解加速
20 剂。

16. 权利要求 15 的共混物, 其中所述加工助剂为碳酸钙。

17. 一种成形物品, 所述成形物品包含权利要求 6 或 11 的聚合物
共混物。

18. 权利要求 17 的成形物品, 其中所述物品包括薄膜、纤维物品、
25 挤塑物品或模制物品。

19. 权利要求 18 的成形物品, 其中所述物品是可生物分解的, 如
经 DIN 标准 54900 测定的那样。

20. 权利要求 19 的成形物品, 其中所述物品是可生物降解的, 如

经 ASTM 标准方法 6340-98 测定的那样。

21. 权利要求 20 的成形物品，其中所述物品为铸塑、吹制、压延或挤塑薄膜。

22. 权利要求 21 的成形物品，其中所述物品为袋。

5 23. 权利要求 20 的成形物品，其中所述纤维物品包括一种或更多种纱线、织物、熔喷网、纺粘网或非织造织物。

24. 权利要求 23 的成形物品，其中所述纤维物品包括一层或更多层纤维。

10 25. 权利要求 24 的成形物品，其中所述纤维物品包括一种或更多种选自擦布、纱布、薄纱、尿布、含纤维的清洁产品、层压粘合剂、卫生巾、紧身内裤衬里、棉塞、训练裤、失禁用产品、绷带或外科用敷料的物品。

26. 一种用于聚合物共混物的方法，所述方法包括在高剪切速率下共混以下组分：

15 (A) 基于所述共混物的总重量 50-98%重量的包含以下的脂族-芳族无规共聚酯

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

(b) 包含以下的二元酸残基

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

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

25 (B) 基于所述共混物的总重量 1-20%重量的 EVAc，所述 EVAc 包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯残基；和

(C) 1-40%重量的可生物降解添加剂，

其中所述共混物的熔体指数小于所述 AAPE 的熔体指数，如经

ASTM 方法 D-1238 测定的那样。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述可生物降解添加剂包括一种或更多种热塑性淀粉、微晶纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯或聚乙烯醇。

脂族-芳族共聚酯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的共混物

5

发明领域

本发明涉及脂族-芳族共聚酯与含有醋酸乙烯酯的聚烯烃的可生物降解共混物。更具体地讲，本发明涉及脂族-芳族共聚酯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的共混物和由此制备的成形物品。这些共混物比单独的共聚酯具有更高的熔体强度和呈现更好的加工性能。

10

发明背景

15

某些脂族-芳族共聚酯(在此缩写为“AAPE”)已知是可生物降解的，即在堆肥环境中经历裂解和微生物分解。遗憾的是这些共聚酯与其它薄膜树脂象聚乙烯相比较具有熔体强度不佳的缺点，因此使得在常规聚合物加工设备(例如产生吹塑薄膜、流延薄膜、纤维等)上的加工处理变得困难。例如，低的熔体强度通常导致在工艺设备上更多的管线断裂、不稳定性和更低的物料通过速率，这增加了最终聚合物物品的成本。这个加工性能的不足已经限制了 AAPE 共聚酯的应用范围并且使得低成本、高熔体强度的 AAPE 成为特别合乎需要的。

20

25

熔体强度与聚合物的粘度有关，尤其是在低的剪切速率下。它是熔融状态下聚合物的刚性或“弹性”的量度。更高的熔体强度通常导致更加易于加工薄膜或其它物品例如型材、挤出吹塑成型的瓶、纤维等，和用于所制备物品的更好的机械性能。熔体强度可用多种不同的方法测量。例如，聚合物的低或“零剪切”粘度可用作熔体强度的一种指标。供选方法是测量聚合物在其自身重量下下垂给定距离需要的时间。后种方法给出了用于测量熔体强度的更直观方法并且也体现了薄膜的冷却如何也可在增加熔体强度中起作用。此外第三种方法是测量聚合物的熔体指数，已知它与聚合物的熔体强

度呈反比关系。

已经报导聚酯与含有醋酸乙烯酯的聚合物的共混物。例如美国专利 3937757 描述了基于与包含乙烯-醋酸乙烯酯的 5-50%重量的聚烯烃共混的聚对苯二甲酸丁二醇酯的模塑组合物。所述 PBT 可包含高达 20%的改性酸或二醇。所成型的物品由具有改善的耐漏电性的共混物制成。美国专利 5225490、5661193、5817721、5889135、6018004、602039、6303677 公开了用于可生物降解的模制品、粘合剂、泡沫和涂料等的可生物降解聚酯。美国专利 5599858、5580911、5446079 和 5559171 公开了含有纤维素酯和可生物降解聚酯的二元和三元共混物。这些共混物公开用于成形物品包括纤维、薄膜和成形物品。

AAPE's 及一些它们的共混物通常具有不足够的熔体强度并且可在较低温度下难以加工处理。例如，纤维素酯和 AAPE's 的共混物由于所述纤维素酯的较高熔融温度而要求高的加工温度，这抵消了任何熔体强度的增益。另外，共混 AAPE's 与其它聚合物以改善熔体强度通常是昂贵的并且减小聚合物的生物降解能力。因此，增加熔体强度但是明显减小堆肥速率的共混物与添加剂没有提供什么益处。因此，合乎需要的是开发保留了良好的生物降解能力同时呈现改善的熔体强度的廉价 AAPE 共聚酯。

20

发明概述

我们已经发现脂族-芳族共聚酯与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(在此缩写为“EVAc”)的共混物与净的 AAPE 相比较具有改善的熔体强度和加工性能。这些共混物用于制造成形物品例如薄膜、纤维、型材和模压制品。因此，我们的发明提供了包含以下的聚合物共混物：

25

(A) 50-99%重量的脂族-芳族无规共聚酯(AAPE); 和

(B) 1-50%重量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc), 其中所述共混物具有小于 AAPE 的熔体指数的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238

测定的那样。重量百分数为基于所述共混物的总重量。为获得要求的熔体强度改善，本发明的共混物不打算包含显著量(即 5%重量或更多)的纤维素酯。在优选的实施方案中，我们发明的共混物不含有纤维素酯。除了 EVAc 以外，本发明的共混物可包含支化剂和/或链增长剂以进一步增强熔体强度。我们的共混物的制备是廉价的并且显示优良的熔体强度、加工性能和良好的机械性能。另外，所述共混物在堆肥环境中显示优良的裂解和分解作用。

除了脂族和芳族残基以外，本发明的共混物可含有可生物降解添加剂以增强它们在所述环境下的分解和生物降解能力。因此，本发明的另一方面是包含以下的聚合物共混物：

(A) 基于所述共混物的总重量 50-98%重量的包含以下的脂族-芳族无规共聚酯

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

(b) 包含以下的二元酸残基

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

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

(B) 基于所述共混物的总重量 1-20%重量的包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯残基的 EVAc；和

(C) 基于所述共混物的总重量 1-40%重量的可生物降解添加剂，其中所述共混物具有小于所述 AAPE 的熔体指数的熔体指数，

如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。可生物降解添加剂的实例包括热塑性淀粉、微晶纤维素、甲基纤维素、羟基丙基纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯或聚乙烯醇。

本发明也提供了自 AAPE/EVAc 共混物制备的成形物品例如薄

膜、纤维、挤塑物品和模塑物品。这些物品是可生物分解的和/或可生物降解的并且可用于许多具有商业价值的产品例如一次性尿布、女性卫生产品、床垫、绷带、食品袋和垃圾袋、农用堆肥片材等。另外，本发明也提供了用于制备本发明共混物的方法和用于改善 AAPE's 的熔体强度的方法。

详细描述

本发明提供了用于模制品、纤维和薄膜用途的脂族-芳族聚酯(在此缩写为“AAPE”或“AAPE's")的共混物。所述共混物具有超过单独 AAPE 的增加的熔体强度、更高的通过量和在较低温度下更好的加工性能。在通常的实施方案中，本发明提供了包含以下的聚合物共混物：

(A) 50-99%重量的脂族-芳族无规共聚酯(AAPE); 和

(B) 1-50%重量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc)，其中所述共混物具有小于 AAPE 的熔体指数的熔体指数。所述重量百分数为基于所述共混物的总重量。本发明的共混物不包含显著量(即 5%重量或更多)的纤维素酯，在另一个实施方案中可以不含有任何纤维素酯。我们的共混物可包含支化剂和链增长剂以进一步增强它们的熔体强度。自本发明共混物制备的成形物品是可生物分解的，在可堆肥环境中显示优良的裂解和分解作用，并且确信是可生物降解的，如经 ASTM 标准方法 D6340-98 确定的那样。另外，我们发明的共混物可含有一种或更多种可生物降解添加剂以增强它们在环境中的分解作用和生物降解能力。

如在此使用的术语“聚酯”打算包括“共聚酯”，理解为意指通过一种或更多种双官能羧酸与一种或更多种双官能羟基化合物的缩聚反应制备的合成聚合物。一般地，所述双官能羧酸为二羧酸，双官能羟基化合物为二元醇例如二醇和二元醇类。如在此使用的术语“脂族-芳族聚酯”意指含有来自脂族或脂环族二羧酸或二元醇和

芳族二羧酸或二元醇的残基的混合物的聚酯。关于本发明的二羧酸和二元醇单体在此使用的术语“非芳族”意指单体的羧基或羟基不通过芳核连接。例如，己二酸在其主链即连接羧酸基团的碳原子链上不含有芳核，因此是“非芳族”的。而术语“芳族”意指所述二羧酸或二元醇在主链上含有芳族核，例如对苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸。因此“非芳族”打算包括脂族和脂环族结构两者，例如含有作为主链的直形或分支链或组成碳原子环状排列的可为饱和或链烷烃属性、不饱和的即含有非芳族碳-碳双键，或者炔属的即含有碳-碳叁键的二元醇和二羧酸。因此在本发明的说明书和权利要求的上下文中，非芳族打算包括线形和分支的链结构(在此称作“脂族”)和环状结构(在此称作“脂环族”或“脂环族”)。然而，术语“非芳族”不打算排除可连接于脂族或脂环族二元醇或二羧酸的主链的任何芳族取代基。在本发明中，所述双官能羧酸一般为脂族二羧酸例如己二酸或芳族二羧酸例如对苯二甲酸。所述双官能羟基化合物可为脂环族二元醇例如 1,4-环己烷二甲醇，线形或分支的脂环族二元醇例如 1,4-丁二醇，或者芳族二元醇例如对苯二酚。如在此使用的术语“残基”意指通过涉及相应单体的缩聚反应掺入到聚合物或增塑剂中的任何有机结构。如在此使用的术语“重复单元”意指具有通过羧氧基连接的二羧酸残基和二元醇残基的任何重复性有机结构。因此，所述二羧酸残基可衍生于二羧酸单体或其相关酰卤、酯、盐、酸酐或其混合物。因此在此使用的术语二羧酸打算包括用于与二元醇的缩聚反应方法产生高分子量聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物，包括其相关酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物。

用于本发明的 AAPE's 一般自以基本上相等比例反应的二羧酸和二元醇制备，作为它们相应的残基掺入到聚酯聚合物中。因此，本发明的 AAPE's 含有基本上相等摩尔比例的二元酸残基(100%摩尔)和二元醇残基(100%摩尔)以致于重复单元的总摩尔数等于 100%摩尔。因此，在本公开中提供的摩尔百分数可基于二元酸残基的总摩

尔数、二元醇残基的总摩尔数或者重复单元的总摩尔数。例如，含有基于总的二元酸残基 30%摩尔己二酸的聚酯意指聚酯在总计 100% 摩尔二元酸残基中含有 30%摩尔己二酸残基。因此，在每 100 摩尔二元酸残基中存在 30 摩尔的己二酸残基。在另一个实例中，含有基于总的二元醇残基 30%摩尔 1,6-己二醇的聚酯意指聚酯在总计 100% 摩尔二元醇残基中含有 30%摩尔 1,6-己二醇残基。因此，在每 100 摩尔二元醇残基中存在 30 摩尔的 1,6-己二醇残基。

本发明的共混物包含 AAPE 和 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc)。所述 AAPE 可为线形或分支的无规共聚酯和/或链增长共聚酯，其包含含有一种或更多种取代或未取代的、线形或分支的选自以下的二元醇的残基的二元醇残基，所述二元醇选自含 2-8 个碳原子的脂族二元醇、含 2-8 个碳原子的聚亚烷基醚二醇和含约 4-12 个碳原子的脂环族二元醇。所述取代的二元醇一般含有 1-4 个独立选自卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基的取代基。可使用的二元醇的实例包括(但不限于)乙二醇、一缩二乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、一缩二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代双乙醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二缩三乙二醇和三缩四乙二醇，优选的二元醇包括一种或更多种选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇。所述 AAPE 也包含其含有基于二元酸残基的总摩尔数 35-99%摩尔的一种或更多种取代或未取代的、线形或分支的选自以下的非芳族二羧酸残基的二元酸残基，非芳族二羧酸选自含有 2-12 个碳原子的脂族二羧酸和含有 5-10 个碳原子的脂环族羧酸。所述取代的非芳族二羧酸一般含有 1-4 个选自卤素、 C_6-C_{10} 芳基和 C_1-C_4 烷氧基的取代基。非芳族二元酸的非限定性实例包括丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己

烷二甲酸、一缩二乙二醇酸、衣康酸、马来酸和 2,5-降莰烷二甲酸。除了非芳族二羧酸以外，所述 AAPE 含有基于二元酸残基的总摩尔数 1-65%摩尔的一种或更多种取代或未取代的含有 6-10 个碳原子的芳族二羧酸残基。在其中使用取代的芳族二羧酸的情况中，它们一般含有 1-4 个选自卤素、C₆-C₁₀ 芳基和 C₁-C₄ 烷氧基的取代基。可用于我们发明的 AAPE 的芳族二羧酸的非限定性实例为对苯二甲酸、间苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸的盐和 2,6-萘二甲酸。更优选地，所述非芳族二羧酸将包括己二酸，所述芳族二羧酸将包括对苯二甲酸，所述二元醇将包括 1,4-丁二醇。

10 用于我们发明的 AAPE's 的其它优选组合物是自以如下基于 100 摩尔百分数的二元酸组分和 100 摩尔百分数的二元醇组分的摩尔百分数存在的以下二元醇和二羧酸(或其聚酯形成等价物例如二酯)制备的那些：

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

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

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

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

25 另外，优选的 AAPE's 的具体实例包括含有(a) 50%摩尔戊二酸残基、50%摩尔对苯二甲酸残基和 100%摩尔 1,4-丁二醇残基; (b) 60%

摩尔戊二酸残基、40%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基；或(c) 40%摩尔戊二酸残基、60%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基的四亚甲基戊二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物；含有(a) 85%摩尔丁二酸残基、15%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基；或(b) 70%摩尔丁二酸残基、30%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基的四亚甲基丁二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物；含有70%摩尔丁二酸残基、30%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔乙二醇残基的丁二酸乙二醇酯-对苯二甲酸酯共聚物；和含有(a) 85%摩尔己二酸残基、15%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基；或(b) 55%摩尔己二酸残基、45%摩尔对苯二甲酸残基和100%摩尔1,4-丁二醇残基的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。

所述AAPE优选包含10-1000个重复单元，优选15-600个重复单元。所述AAPE可具有0.4-2.0 dL/g的特性粘度，或者更优选0.7-1.6 dL/g的特性粘度，如在25℃的温度下采用0.5 g共聚酯在100 ml的60/40(重量)苯酚/四氯乙烷溶液中的浓度测量的那样。

所述AAPE可任选含有支化剂的残基。所述支化剂的摩尔百分数范围为基于二元酸或二元醇残基的总摩尔数(依所述支化剂含有羧基还是羟基而定)0-2%摩尔，优选0.1-1%摩尔，最优选0.1-0.5%摩尔。所述支化剂优选具有50-5000，更优选92-3000的重均分子量和3-6的官能度。例如，所述支化剂可为具有3-6个羟基的多元醇、具有3或4个羧基的多元羧酸(或成酯等价物)或具有总共3-6个羟基和羧基的羟基酸的酯化残基。此外，AAPE或EVAc在反应挤出过程中可通过加入过氧化物而支化。

可用作支化剂的代表性低分子量多元醇包括甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、聚醚三元醇、甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨醇、1,1,4,4-四(羟甲基)环己烷、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯和双季戊四醇酯。较高分子量多元醇(MW 400-3000)支化剂的实

例为通过具有 2-3 个碳的环氧烷烃例如环氧乙烷和环氧丙烷与多元醇
引发剂缩合衍生的三元醇。可用作支化剂的代表性多元羧酸包括 1,2,3-
苯三甲酸、偏苯三甲酸(1,2,4-苯三甲酸)和酐、均苯三甲酸(1,3,5-苯三
5 甲酸)、均苯四甲酸和酐、苯四甲酸、四羧基二苯甲酮、1,1,2,2-乙烷
四羧酸、1,1,2-乙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸和 1,2,3,4-环戊烷四甲
酸。尽管这些酸可以它们的氢形式使用,它们优选地用作它们的低
级烷基酯或在其中可形成环状酐的那些情况中用作环状酐。代表性的
羟基酸支化剂包括(但不限于)苹果酸、枸橼酸、酒石酸、3-羟基戊
10 二酸、黏液酸、三羟基戊二酸、4-羧基邻苯二甲酸酐、羟基间苯二甲
酸和 4-(β -羟基乙基)苯二甲酸。这样的羟基酸包含 3 个或更多个羟基
和羧基的组合。尤其优选的支化剂包括偏苯三甲酸、均苯三甲酸、
季戊四醇、三羟甲基丙烷和 1,2,4-丁三醇。

本发明的脂族-芳族聚酯也可包含一种或更多种含离子的单体以
增加它们的熔体粘度。优选的是所述含离子的单体选自磺基间苯二
15 甲酸的盐和其衍生物。这个类型单体的典型实例是钠代磺基间苯二
甲酸或钠代磺基间苯二甲酸的二甲基酯。含离子单体的优选浓度范
围是基于二元酸残基的总摩尔数 0.1-5.0%摩尔,优选 0.3-2.0%摩尔。

本发明分支 AAPE 的一个实例是含有 100%摩尔 1,4-丁二醇残
基、43%摩尔对苯二甲酸残基、57%摩尔己二酸残基和用 0.25%摩尔
20 季戊四醇作为支化剂的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。该
AAPE 可通过己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、季戊四醇和 1,4-丁
二醇的酯交换和缩聚作用生成。所述 AAPE 可通过在真空下,于最
初作为四异丙氧基钛的 100 ppm Ti 存在下,将二元酸、二元醇和支
25 化剂在 190°C 下加热 1 小时,在 200°C 下加热 2 小时,在 210°C 下加
热 1 小时,然后在 250°C 下加热 1.5 小时制备。

分支 AAPE 的另一个实例是含有 100%摩尔 1,4-丁二醇残基、43%
摩尔对苯二甲酸残基、57%摩尔己二酸残基和用 0.25%摩尔均苯四甲
酸二酐作为支化剂的四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物。该

AAPE 通过使用挤塑机将线形四亚甲基己二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物与均苯四甲酸二酐反应性挤出生成。

5 本发明的共混物也可包含基于 AAPE 的总重量 0-5%重量, 优选 0.3-3.5%重量, 更优选 0.5-2.5%重量的一种或更多种链增长剂。例证性的链增长剂为二乙烯醚, 例如在美国专利 5817721 中描述的那些, 或二异氰酸酯, 例如在美国专利 6303677 中描述的那些。代表性的二乙烯醚为 1,4-丁二醇二乙烯醚、1,5-己二醇二乙烯醚和 1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚。

10 代表性的二异氰酸酯为甲苯 2,4-二异氰酸酯、甲苯 2,6-二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基双(2-异氰酰环己烷)。优选的二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。原则上使用可含有具有不少于三个官能度的异氰尿酸酯和/或二脲基团的三官能异氰酸酯化合物, 或用三或多异氰酸酯部分替代二异氰酸酯化合物也是可能的。

15 本发明的 AAPE's 可采用一般的缩聚反应条件自合适的二羧酸、酯类、酸酐或盐, 合适的二元醇或二元醇混合物及任何支化剂易于制备。它们可通过连续的、半连续的和分批的操作方式制备并且可使用多种反应器类型。合适的反应器类型的实例包括(但不限于)搅拌槽、连续式搅拌槽、浆式、管式、刮膜式、降膜式或挤出式反应器。

20 如在此使用的术语“连续的”意指其中同时以连续的方式引入反应物和排出产物的工艺方法。“连续的”意指与“间歇式”工艺方法相反的显著或完全的连续操作。“连续的”无论如何不意指禁止连续工艺过程中由于例如试运转、反应器维护或按计划停产周期引起的正常中断。

25 如在此使用的术语“间歇式”工艺方法意指其中所有的反应物加入到反应器中, 然后按照预先确定的反应过程进行, 期间没有物料输入反应器或除去的工艺方法。术语“半连续的”意指其中一些反应物在过程开始时加入, 剩余的反应物随着反应进行

连续输入的工艺方法。或者，半连续式工艺方法也可包括类似于间歇式工艺方法的工艺方法，其中所有反应物在过程开始时加入，不同之处在于一种或更多种产物随着反应进行连续除去。对于本发明的聚酯，为了经济的和产生优良色泽聚合物的原因，所述工艺方法有利地作为连续式工艺方法操作，因为如果使得所述聚酯在反应器中于升高的温度下停留太长时间可能导致其外观上损伤。

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

所述二元醇和二羧酸的反应可采用常规的聚酯聚合反应条件实施。例如，当通过酯交换反应即从酯形式的二羧酸组分制备聚酯时，反应方法可包括两个步骤。在第一个步骤中，所述二元醇组分和二羧酸组分例如对苯二甲酸二甲酯在升高的温度下，一般在 150°C-250°C 下，于 0.0 kPa 表压-414 kPa 表压(60 磅/平方英寸，“psig”)的压力下反应 0.5-8 小时。优选地，酯交换反应的温度在 180°C-230°C 范围内反应 1-4 小时，而优选的压力范围是 103 kPa 表压(15 psig)-276 kPa 表压(40 psig)。之后，反应产物在较高的温度和减小的压力下加热形成聚酯，伴随二元醇在这些条件下易于挥发并自系统中除去而消除。这第二个步骤或者缩聚反应步骤在高真空下和通常为 230°C-350°C，优选 250°C-310°C，最优选 260°C-290°C 的温度下继续进行 0.1-6 小时，或者优选 0.2-2 小时，直到得到具有要求的聚合程度的聚合物，如由特性粘度确定的那样。所述缩聚反应步骤可在 53 kPa(400 托)-0.013 kPa(0.1 托)的减压下进行。搅拌或合适的条件用于两个步骤以确保足够的热传递和反应混合物的表面更新。两个步骤的反应速率通过合适的催化剂例如四氯化钛、二乙酸锰、氧化锑、二丁基二乙酸锡、氯化锌或其组合增加。也可采用类似于在美国专利 5290631 中描述

的三步骤制备方法，尤其是当采用酸和酯的混合单体进料时。例如，典型脂族-芳族共聚酯(含有 30%摩尔的对苯二甲酸残基的四亚甲基戊二酸酯-对苯二甲酸酯共聚物)可通过在真空下，于 100 ppm 最初作为四异丙氧基钛的 Ti 存在下，首先在 200℃下加热戊二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇 1 小时，然后在 245℃下加热 0.9 小时制备。

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

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

我们发明的共混物也包含 1-50%重量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，在此缩写为“EVAc”。存在于所述共混物中的其它 EVAc 含量的代表性实例是 1-30%重量、1-20%重量和 1-10%重量。EVAc 中醋酸乙烯酯(“VA”)含量选自包含纯的聚醋酸乙烯酯(100%重量 VA)-纯的聚乙烯(0%重量 VA)的组成范围，依所述共混物打算的用途而定。一般地，少于 50%重量的 VA 含量优选提供良好的熔体强度同时维持良好的生物降解能力。在 EVAc 中 VA 的典型范围是 4-50%重量、4-40%重量和 4-30%重量。具有各种 VA 含量范围和熔体指数值的 EVAc 树脂可例如在商品名 ELVAX®和 BYNEL®下自 DuPont Co. 市售得到。

EVAc 树脂制备为具有广泛范围的粘度(由熔体指数表示，在此

缩写为“MI”)。一般地,MI 范围在 190℃下于 2.16 kg 下为 0.1-100 g/10 分钟,可采用 ASTM 方法 D-1238 测量。对于 EVAc 的 MI 选择一般由 AAPE 种类的 MI 确定以获得良好的混合和改善熔体强度,如由所述共混物的 MI 的增加超过 AAPE 的 MI 显示的那样。所述 EVAc 在所研究的加工温度下应具有小于 AAPE 的 MI 的 MI 而对所述共混物的熔体强度具有最佳作用。术语“加工温度”应理解为意指本发明的共混物制备或加工为成形物品例如纤维、泡沫物品、吹塑薄膜、压延薄膜、模制物品、挤塑制品等的温度。所述 EVAc 的熔体指数在 190℃下于 2.16 kg 下优选为 0.1-30 g/10 分钟,在 190℃下于 2.16 kg 下更优选 0.1-20,最优选 0.1-15 g/10 分钟。例如,所述 EVAc 可占基于醋酸乙烯酯残基的总摩尔数 4-40%重量,在 190℃下于 2.16 kg 下具有 0.1-30 g/10 分钟的熔体指数。

低含量的其它共聚单体可能也包含在 EVAc 中。例如,乙烯醇共聚物可通过 EVAc 的部分或完全皂化作用制备。由几乎纯的聚乙烯醇组成的聚合物已知是可堆肥的,所以它们可在共混物中有益地以任何水平存在。也可包含其它的共聚单体如氯乙烯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、马来酸酐、丙烯酸酯、1-丁烯等。一般地,它们的掺入含量将是低的(例如低于 5%重量)以维持良好的生物降解能力,尽管更高含量可通过加入可生物降解添加剂和加速剂补偿。另外,本领域也已知光降解共聚单体例如一氧化碳和乙烯基酮加速降解作用,也可包含在在此描述的共混物中。

本发明的共混物可含有可生物降解添加剂以增强它们在所述环境下的分解和生物降解能力。因此,本发明的另一方面是包含以下的聚合物共混物:

(A) 基于所述共混物的总重量 50-98%重量的包含以下的脂族-芳族无规共聚酯

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

(b) 包含以下的二元酸残基

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

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

(B) 基于所述共混物的总重量 1-20%重量的包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯残基的 EVAc；和

(C) 基于所述共混物的总重量 1-40%重量的可生物降解添加剂，
10 其中所述共混物具有小于所述 AAPE 的熔体指数的熔体指数，如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。

如先前描述的那样，本发明的共混物不包含显著量的纤维素酯，在一个实施方案中，不含有纤维素酯。共混物的包含二元醇残基和二元酸残基的 AAPE 以及 EVAc 组分如在上文显示的那样。所述共混物也可包含如先前描述的支化剂和链增长剂。

15 所述 AAPE 优选包含一种或更多种选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇残基。另外，所述 AAPE 优选包含基于二元酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔的一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基；和基于二元酸残基的总摩尔数 5-65%摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基。更优选地，所述 AAPE 包含 1,4-丁二醇、己二酸和对苯二甲酸残基。最优选地所述 AAPE 包含 100%摩尔的 1,4-丁二醇残基、40-50%摩尔的对苯二甲酸残基和 50-60%摩尔的己二酸残基。

25 所述共混物可包含基于所述共混物的总重量 1-20%重量的含有基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量醋酸乙烯酯的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc)。可存在于 EVAc 中的其它例证性 VA 范围是 4-50%重量和 4-40%重量。除了 VA 以外，所述 EVAc 可包含低含量(即

0.1-10%重量)如先前显示的另外的共聚单体,例如乙烯醇、氯乙烯、马来酸酐、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸酯、1-丁烯等。

所述 EVAc 应在所研究的加工温度下具有小于 AAPE 的 MI 的 MI 而对所述共混物的熔体强度具有最佳作用。所述 EVAc 的熔体指数在 190℃ 下于 2.16 kg 下优选为 0.1-30 g/10 分钟,在 190℃ 下于 2.16 kg 下更优选 0.1-20,最优选 0.1-15 g/10 分钟,如由 ASTM 方法 D-1238 测量的那样。例如,所述 EVAc 可占基于醋酸乙烯酯残基的总摩尔数 4-40%重量,在 190℃ 下于 2.16 kg 下具有 0.1-30 g/10 分钟的熔体指数。

所述共混物可包含 1-40%重量的可生物降解添加剂。可生物降解添加剂含量的其它实例为 5-30%重量和 15-30%重量。这样添加剂的一个作用是增加所述共混物的生物降解能力和补偿由高浓度 EVAc 引起的减小的生物降解能力。关于本发明的 AAPE's、共混物、成形物品和添加剂如在此使用的术语“可生物降解”应理解为意指 AAPE's、共混物、添加剂和成形物品在环境影响下例如在堆肥环境中在所定义的适当和可证明的时间间隔内降解,例如通过标题为“Standard Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Radiolabeled Plastic Materials in an Aqueous or Compost Environment(测定放射性标记的塑料材料在含水或堆肥环境中需氧生物降解的标准实验方法)”的 ASTM 标准方法 D6340-98。本发明的 AAPE's、共混物、成形物品和添加剂也可以是“可生物分解的”,意指这些材料在所定义的堆肥环境中易于分解,例如通过 DIN 标准 54900。例如,可生物降解 AAPE 最初在环境中通过热、水、空气、微生物及其它因素的作用减小分子量。这种分子量的减小导致丧失物理性能(薄膜强度)和通常导致薄膜破裂。一旦所述 AAPE 的分子量足够低,那么所述单体和低聚体被微生物同化。在需氧环境中,这些单体或低聚体最终被氧化为 CO₂、H₂O 和新的细胞生物质。在厌氧环境中,所述单体或低聚体最终被氧化为 CO₂、H₂、乙酸酯、甲烷和

细胞物质。成功的生物降解要求必须在可生物降解材料与活性微生物群体或活性微生物群体产生的酶之间建立直接的物理接触。用于降解本发明薄膜和共混物的活性微生物群体通常可自任何市政或工业废水处理设备或堆肥设备得到。另外，成功的生物降解要求满足某些最低限度的物理和化学要求例如合适的 pH、温度、氧浓度、适当的养分和湿度水平。AAPE's 例如在此描述的那些通常被本领域技术人员接受为可生物降解的并且确信本发明的共混物也是可生物降解的。

堆肥可定义为微生物降解和转化固体有机废弃物为土壤。堆肥反应堆的关键性质之一是它们自动加热；热是有机质代谢分解的天然副产物。依反应堆的大小或它的隔热能力而定，热可被截留并引起内部温度升高。堆肥反应堆内的有效降解取决于所存在微生物群体的自然进展或演替。最初堆肥中的微生物群体由嗜中温性种类占优势(最佳生长温度在 20-45°C 之间)。

所述方法从本地嗜中温性微生物系统的增殖和有机质的代谢开始。这导致产生大量的代谢热，它使内反应堆温度升至约 55-65°C。更高的温度一方面作为有助于嗜热种类生长的选择性压力起作用(最佳生长在 45-60°C 范围内)，同时另一方面抑制嗜中温性种类。

尽管温度分布事实上通常是周期性的，在嗜中温性和嗜热性群体之间变动，城市堆肥设备试图控制它们的操作温度在 55-60°C 之间以得到最佳降解速率。城市堆肥单元一般也是需氧过程，它供给足够的氧用于微生物的代谢需求容许加速的生物降解速率。

可包含在本发明共混物中的可生物降解添加剂的代表性实例包括微晶纤维素、甲基纤维素、羟基丙基纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯、聚乙烯醇、热塑性淀粉或其它的碳水化合物或其组合。优选的可生物降解添加剂为热塑性淀粉。热塑性淀粉是已经通过挤压蒸煮凝胶化以赋予无定型结晶结构的淀粉。热塑性淀粉打算包括“破裂淀粉”以及“凝胶化淀粉”，例如在 Bastioli, C.

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

10 我们发明的共混物任选地可包含在本领域常规的各种添加剂和/或加工助剂。例如, 所述共混物可包含基于组合物的总重量 0-50%重量的一种或更多种选自润滑剂、抗粘连剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、助氧化剂、酸清除剂、紫外光稳定剂、光降解促进剂、抗静电剂、颜料、染料和着色剂的添加剂。优选地, 所述共混物可包含 15 0-30%重量的一种或更多种加工助剂以改变共混物的表面性能、增加流动性或防止所述共混物粘附于加工设备。加工助剂的代表性实例包括碳酸钙、滑石、粘土、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、TiO₂、NH₄Cl、硅石、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。本发明共混物中的加工助剂含量的另外实例为 5-25%重量和 10-20%重量。优选地, 所述加工 20 助剂也是生物降解加速剂, 即加工助剂增加或加快在环境中的生物降解速度。可起作用以改变堆肥环境的 pH 的加工助剂例如碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙、氧化钡、氢氧化钡、硅酸钠、磷酸钙、氧化镁等也可加速生物降解过程。对于本发明, 优选的加工助剂是碳酸钙。

典型的增塑剂包括二辛基己二酸酯、磷酸酯和苯二甲酸二乙酯。着色剂可以是单体、低聚物和聚合物。优选的聚合物着色剂为脂族 25 聚酯、脂族-芳族共聚酯或芳族聚酯, 其中生色单体即染料共价掺入到聚合物中。这样的代表性聚合物着色剂由 Weaver 等在美国专利 4892922、4892923、4882412、4845188、4826903 和 4749773 中进行

描述。

所述组分物理混合形成共混物可以多种方法实现，例如在合适的溶剂如丙酮、THF、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 、 CHCl_3 、二噁烷、DMF、DMSO、AcOMe、AcOEt 和吡啶中使所述组分混合。优选地，所述共混物组分通过热配混来混合。最优选的方法是通过在高剪切条件下的设备中例如间歇式混合器、螺带式掺混机、密炼机、辊磨、转矩流变仪、单螺杆式挤出机或双螺杆式挤出机热配混。如在此使用的术语“高剪切”意指剪切速率为 50 秒^{-1} 或者更大。良好的混合是合乎需要的以助于形成共混物的整体性和易于在具有高剪切和显著拉伸流动的混合机中实现，例如发生于双螺杆式挤出机。所述高的拉伸应力有助于使颗粒粉碎，确保良好的均匀混合，与粘度差异无关。对于主要取决于剪切流动的混合机例如单螺杆式挤出机，合乎需要的是分布相对主相的粘度比率(或者熔体指数的反比)小于 3-4。

通过热配混产生的共混物可通过本领域技术人员已知的方法例如挤出、吹制、注射成型、压延等转化为成形物品。因此，我们的发明也提供了包含如在上文显示的共混物的成形物品。所述成形物品可包括薄膜、纤维物品、挤塑物品或模制物品，也可以是可生物分解的，如经 DIN 标准 54900 测定的那样，和/或可以是可生物降解的，如经 ASTM 标准方法 D6340-98 测定的那样。所述共混物组分例如可用转鼓混合在一起，然后置于用于熔体配混的挤出机料斗中。或者，所述共混物组分可通过计量它们要求的重量比例的粒料的各种加料器加入到挤出机料斗中。离开挤出机时新的均匀共混物可挤压为薄膜、型材、纤维或者成型为物品。自本发明共混物制备的薄膜不以任何方式受到限制。例如，所述薄膜可为平片材或管，也可例如在任何方向上拉伸至最初尺寸的 2-6 倍。或者，聚合物可通过挤出或注射成型加工为其它物品例如瓶子、型材、纤维、管等。

在本发明的一个实施方案中，所述成形物品为铸塑、吹制、压延或挤塑薄膜。所制备的这样薄膜具有良好的抗张性能，可以是非

常柔韧性的，依 AAPE、EVAc 及其它组分的类型和量而定。所述薄膜也可包含显著量的着色剂(即颜料或染料)。

5 本发明成形物品的另外实例是模型制品、挤塑物品、纤维、非织造物 and 泡沫物品，它们得益于可生物降解。薄膜和纤维可取向。在多种这些共混物(尤其是含有 1,4-丁二醇的那些共混物)取向伴随改善的物理性能。这些薄膜可单轴或双轴取向，可在吹塑薄膜操作中取向。

10 本发明的成形物品包括用于其中薄膜是合乎需要的包装用途的薄膜。尤其有用的物品是可作为隔离层起作用和/或可以是可生物降解的薄膜。例如所述成形物品可以是袋或保护性隔离膜，它可用于一次性吸湿用品例如婴儿尿布、失禁人穿的紧身短内裤、卫生巾、预防用品、棉塞、床衬垫、便盆衬垫、绷带等。除了用作保护性隔离膜例如薄片、非织造物、纤维、带及在尿布结构中需要的其它配件以外，所述成形物品也可在一次性尿布的其它配件中起作用。

15 自本共混物制备的薄膜具有合乎需要的水分隔离性能。对于所述共混物，具体的速率可通过改变共混物组成来调节。水蒸汽传输速率也可通过存在于共混物的脂族-芳族共聚酯组分中的芳族二羧酸单体的量来控制。当然，所述共混物的水蒸汽传输速率可另外通过加入不互混的疏水剂来控制。

20 成形物品的其它实例是成型塑料配件或作为固体、泡沫塑料物体。这样配件的实例包括眼睛架、牙刷柄、玩具、汽车密封件、器械柄、摄像机配件、剃刀配件、墨水笔吸水管、一次性注射器、瓶等。本发明的塑料配件，尤其是通过给予塑料配件增加的表面积的发泡方法制备的那些塑料配件，尤其用于其中要求所述塑料配件在环境中是不持久的用途中。

25 所述成形物品也可包括纤维物品例如纱线、织物、熔喷网、纺粘网、非织造织物或其组合。所述纤维物品可包括一层或更多层的纤维。纤维物品的代表性实例包括(但不限于)擦布、纱布、薄纱、尿

布、含纤维的清洁产品、层压粘合剂、卫生巾、紧身内裤衬里、棉塞、训练裤、失禁用产品、绷带、外科用敷料或者可见于卫生产品例如一次性尿布的一种或更多种这些物品的组合。纤维物品的其它非限定性实例包括香烟滤嘴、尿布顶层(diaper topsheets)、卫生巾、
5 钓鱼线、鱼网、用于制备手术服的纤维、卫生品、吸湿纤维、用于运送液体的纤维等。除了自合适的溶剂纺制，本发明共混物经熔纺以制备纤维。所述纤维可通过在纺丝后拉制纤维而取向或在纺丝期间取向(丝室取向)，可卷曲。所述纤维也可包含疏水剂或者任选地可用疏水剂涂层。

10 除了在此描述的共混物和成形物品以外，我们发明也提供了用于聚合物共混物的方法，所述方法包括在高剪切速率下共混以下组分：

(A) 基于所述共混物的总重量 50-98%重量的包含以下的脂族-芳族无规共聚酯

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

(b) 包含以下的二元酸残基

(i) 基于二元酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔的一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基；和
20

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

(B) 基于所述共混物的总重量 1-20%重量的包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯残基的 EVAc；和

25 (C) 1-40%重量的可生物降解添加剂，

其中所述共混物具有小于所述 AAPE 的熔体指数的熔体指数，如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。

另外，我们发明提供了用于增加 AAPE 的熔体强度的方法，所

述方法包括在高剪切速率下共混以下组分:

(A) 50-99%重量的脂族-芳族无规共聚酯(AAPE); 和

(B) 1-50%重量在加工温度下具有小于所述 AAPE 的熔体指数的熔体指数的 EVAc,

5 其中所述共混物具有小于所述 AAPE 的熔体指数的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。所述重量百分数为基于所述共混物的总重量。共混物的所述 AAPE 组分(包含二元醇残基和二元酸残基)以及所述 EVAc 组分如在上文显示。所述共混物也可包含如先前描述的支化剂和链增长剂。

10 所述 AAPE's 优选包含一种或更多种选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇或 1,4-环己烷二甲醇的二元醇残基。另外, 所述 AAPE 优选包含基于二元酸残基的总摩尔数 35-95%摩尔的一种或更多种选自戊二酸、一缩二乙二醇酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸和己二酸的非芳族二羧酸残基; 和基于二元酸残基的
15 总摩尔数 5-65%摩尔的一种或更多种选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的芳族二羧酸的残基。更优选地, 所述 AAPE 包含 1,4-丁二醇的二元醇残基、己二酸的非芳族二羧酸残基和对苯二甲酸的芳族二羧酸的残基。最优选地, 所述 AAPE 包含 100%摩尔的 1,4-丁二醇残基、40-50%摩尔的对苯二甲酸残基和 50-60%摩尔的己二酸残基。

20 所述共混物可包含基于所述共混物的总重量 1-20%重量的包含基于所述 EVAc 的总重量 4-30%重量的醋酸乙烯酯的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc)。在 EVAc 中 VA 含量的其它实例为 4-50%重量和 4-40%重量。除了 VA 以外, 所述 EVAc 可包含低含量(即 0.1-10%重量)如先前显示的另外的共聚单体例如乙烯醇、氯乙烯、丙烯酸乙酯、
25 丙烯酸甲酯、丙烯酸酯、1-丁烯等。

所述 EVAc 在所研究的加工温度下具有小于 AAPE 的 MI 的 MI 而对所述共混物的熔体强度具有最佳作用。所述 EVAc 的熔体指数在 190°C 下于 2.16 kg 下优选为 0.1-30 g/10 分钟, 在 190°C 下于 2.16 kg

下更优选 0.1-25 g/10 分钟, 在 190°C 下于 2.16 kg 下最优选 0.1-15 g/10 分钟, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样。例如, 所述 EVAc 可占基于醋酸乙烯酯残基的总摩尔数 4-40% 摩尔, 在 190°C 下于 2.16 kg 下具有 0.1-30 g/10 分钟的熔体指数。

5 所述共混物可包含 1-40% 重量的可生物降解添加剂。可生物降解添加剂含量的其它实例为 5-30% 重量和 5-20% 重量。可包含在本发明共混物中的可生物降解添加剂的代表性实例包括微晶纤维素、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯、聚乙烯醇、热塑性淀粉或其它碳水化合物或其组合。所述共混物优选地也可包含 0-30% 重量的一
10 种或更多种加工助剂以改变共混物的表面性能、增加流动性和防止所述共混物粘附于加工设备。加工助剂的代表性实例包括碳酸钙、滑石、粘土、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、TiO₂、NH₄Cl、硅石、氧化钙、硫酸钠和磷酸钙。优选的加工助剂是碳酸钙。本发明通过以下实施例得到进一步举例说明和描述。

15

实施例

实施例 1-8

共混物制备—这些实施例描述了本发明代表性共混物的制备。所述脂族-芳族聚酯自丁二醇和 57/43 比例的作为脂族-芳族组分的己
20 二酸和对苯二甲酸制备。这种聚合物的特性粘度(I.V.)为 1.05 dL/g(熔体指数=35 g/10 分钟)。用于所述共混物的 EVAc 树脂得自 Dupont ELVAX[®] 系列。第一种树脂(Dupont ELVAX[®] 470)具有 0.7 熔体指数(MI)和 12% 重量醋酸乙烯酯含量。第二种树脂(Dupont ELVAX[®] 670)具有 0.3 MI 和 18% 重量的醋酸乙烯酯含量。第三种树脂为 Dupont BYNEL[®]
25 CXA6831, 其具有 9% 重量的醋酸乙烯酯含量和在 190°C 下于 2.16 kg 下为 2.0 g/10 分钟的熔体指数, 如经 ASTM 方法 D-1238 测定的那样, 也掺入小量的马来酸酐作为多层挤塑中的粘结层。

 在配备有中型剪切混合螺杆的 Werner Pfleiderer 双螺杆式挤出机

上实施共混。粒料在进料狭口处采用重量分析进料器以适当的比例混合。除了以上描述的组分以外，因为这些树脂具有胶粘性，加入约 20%重量的碳酸钙作为抗粘连剂。所有加热器区域设定为 170℃，除了进料区域设定为 100℃以防止在进料期间粘附。螺杆速率标称为 250 rpm，总进料速率为 40 lbs/小时。标称熔体温度为 180-190℃。所述双螺杆装备线材挤出模头和水浴，随后通过造粒机。这些配混粒料然后用于后来的实验。样品组成在表 I 中描述。共混物比例为加入碳酸钙前的。

所述共混物的熔体指数也列于表 I 中。所列出的熔体指数是采用通常用于共混物的混合物近似值的对数规则计算的值(即 $\log(MI_{\text{共混物}}) = x_a \log(MI_a) + x_b \log(MI_b)$)，如在 L.E. Nielsen *Polymer Rheology*(聚合物流变学), Marcel Dekker, New York(1977)第 63 页所述，其中 x's 表示每一种组分“a”和“b”的重量分数)。这个方程式衍生于共混物粘度的相似关系并且当获得良好混合时运算良好。通常，所述熔体指数越高，粘度越低，因此熔体强度越低。

表 I. 包含 AAPE's 和 EVAc 的共混物实例

实施例	共混物组成 (%重量)	EVAc MI	EVAc %摩尔 VA	%重量 CaCO ₃	共混物 MI	下垂时间 (s)
1	AAPE 对照	-	-	20	35	13.6
2	80/20AAPE/Elvax470	0.7	12	20	16	21.5
3	80/20AAPE/Elvax670	0.3	18	20	16	23.7
4	50/50AAPE/Elvax470	0.7	12	20	5	51.3
5	50/50AAPE/Elvax670	0.3	18	20	3.2	55.5
6	20/80AAPE/Elvax470	0.7	12	20	1.5	121.1
7	20/80AAPE/Elvax670	0.3	18	20	0.7	151.0
8	90/10AAPE/Bynel CXA3861	2	9	20	26	-

下垂实验和熔体强度—作为对照，用多种树脂和实施例 1-8 的共混物进行下垂实验以测定对熔体强度的作用，数据包含在表 I 中。自具有 L/D 为 24 的 1" Killion 挤塑机以固定速率挤压单根纤维。模头在时间“0”时刮净，挤出物碰到底板(大约 1 米)需要的时间称作

“下垂时间”。在 170°C(338°F)实施挤出，尽管模头为 150°C(302°F)；因此，有效的熔体温度估计为约 160°C(320°F)(下垂期间存在单根纤维冷却)。所述 AAPE 对照(实施例 1)需要 13.6 秒时间到达底板。加入 20%的 EVAc 树脂(实施例 2 和 3)增加下垂时间(并因此增加熔体强度)。另外，如在表 I 中显示的那样，所述熔体指数也相应减小，这

吹胀薄膜挤塑—自实施例 1、3 和 8 制备的粒料在吹塑薄膜生产线上运行以制备薄膜。粒料在 65°C 下预干燥 8 小时以除去水分。所述挤塑机为 2.5 英寸，具有 6 英寸直径吹塑薄膜口模。一个双凸缘气圈用于冷却。

采用 2.5 标称吹胀比制备具有最终标称厚度为 1 和 2 mils 的薄膜。由于增加的熔体强度使得气泡成串和稳定更为容易并具有小得多的粘附性/胶粘性，所述 EVAc 共混物在薄膜生产线上更易于加工。这些共混物也能够更好地自先前运转中清除降解的聚乙烯(由于较高粘度)，因此最大程度地减少试车时间。

实施例 1、3 和 8 试验机械性能。所述对照组样品(实施例 1)分别在轴向和横向上具有 24 和 20 MPa 的断裂应力。在每个方向上断裂伸长率>600%。实施例 3(含有 20%重量 EVAc)断裂应力分别稍微下垂至 15 和 13 MPa。轴向和横向断裂伸长率值为 470 和>600%。实施例 8 具有 27 和 20 MPa 的断裂应力，断裂伸长率值>600%。因此，含有 10%EVAc 的实施例 8 比净的对照组具有更好的性能。更高含量的 EVAc(实施例 3)稍微降低薄膜的强度。不考虑这些，所述薄膜仍然是非常韧性和易变形的，可适应其它更加脆性的组分例如淀粉，如果需要的话。

25

实施例 9

含有 EVAc 和淀粉的共混物—这个预示性的实施例用于举例说明可包含热塑性淀粉以形成三元共混物的方法。所述脂族-芳族聚酯

由丁二醇和 45/65 比例的作为脂族-芳族组分的己二酸和对苯二甲酸组成，并占所述共混物的 50%。这种聚合物的 I.V.是 1.05 dL/g(熔体指数=35 g/10 分钟)。用于所述共混物的 EVAc 具有 0.7 的熔体指数(MI)和 12%的醋酸乙烯酯含量(例如 Dupont Elvax[®] 470)，并占所述共混物的 10%。热塑性淀粉以 30%重量与 10%重量碳酸钙一起加入。在配备有中型剪切混合螺杆的 Werner Pfleiderer 双螺杆式挤出机上实施共混。粒料在进料狭口处采用重量分析进料器以适当的比例混合。所有加热器区域设定为 170℃，除了进料区域设定为 100℃以防止在进料期间粘附。螺杆速率标称为 250 rpm，总进料速率为 40 lbs/小时。标称熔体温度为 180-190℃。所述双螺杆装备线材挤出模头和水浴，随后通过造粒机以制备最终的粒料形式。这些粒料然后可成型或挤出以制备最终的物品例如薄膜或纤维。

实施例 10

CaCO₃对加速 AAPE 生物分解的作用—在三个实验中，EASTAR BIO[®]薄膜的同样样品(例如每组 3 个同样的样品)(每一个含有 5、10、20 和 30%重量的碳酸钙)与含有 5、10、20 和 30%重量滑石的类似厚度的 EASTAR BIO[®]薄膜的同样样品比较分解实验，按照 DIN 标准 54900 进行。在所有情况中，含有碳酸钙的 EASTAR BIO[®]薄膜的分解速率为相应的含滑石薄膜的 150%或更大。另外，在相同实验中，含有或不含有 20%重量碳酸钙的 EASTAR BIO[®]/EVAc 共混物经试验显示含有 20%重量碳酸钙的 EASTAR BIO[®]/EVAc 薄膜 60 天完全分解，与之相比较，不含碳酸钙的薄膜 90 天完全分解。

实施例 11

AAPE's 的需氧生物降解—所述 EASTAR BIO[®]脂族-芳族聚酯(可得自 Eastman Chemical Co.)采用 ASTM 标准方法 D6340-98 实验生物降解能力。自含有占总碳的 3-5%的 ¹⁴C 的 EASTAR BIO[®]脂族-芳族

聚酯(可得自 Eastman Chemical Co.)制备挤塑薄膜。在第一组同样样品(例如一组 3 个同样的样品)中, 所述 AAPE 含有遍及聚酯普遍分布的 4%¹⁴C 标记物。第一组同样样品采用按照 ASTM 方法 6340-98 制备的活性 MSW 堆肥实验; 这种堆肥含有 58%重量(±2%重量)碳。

5 制备第二组同样样品(用作阴性对照组), 其中所述 AAPE 含有遍及聚和物普遍分布的 4%¹⁴C 标记物。这一组在于 121°C 和每平方英寸 17 磅下灭菌 20 分钟的堆肥中实验。

所述薄膜样品(每一个 700 g)(含有 108 dpm(±2%)计数/克)混合入实验装置, 按照 ASTM 方法 6340-98, 所述实验装置含有 MSW 堆肥以给出 26 dpm 的背景计数。如在 ASTM 6340-98 方法中描述的那样制备堆肥并在实验开始时显示水分含量为 56%重量、pH 为 7.1, 碳/氮比例为 14/1。在实验中水分维持为 55-60%重量。在实验的头 2 天实验装置温度维持为 58°C, 然后在实验其余时间维持为 54-56°C。

10

氧气以 15 mL/分钟(±2 mL/分钟)的速率通过装置。所有离开装置的气体通过酸捕集, 随后逐次经两个 250 mL CO₂ 吸收柱。这些柱含有 Carbosorb[®] E⁺ 捕集试剂(可得自 Perkin-Elmer Corporation)。来自每一个柱的 CO₂ 捕集液每天排出并测量体积。自每一个柱取 1 mL 样品并与 16 mL 的 PERMAFLOUR[®] E+ 闪烁试剂(可得自 Perkin-Elmer Corporation)和 3 mL 的甲醇在标准玻璃闪烁管中混合。所述管通过颠

15

20 倒 10 次混合并置于计数管架上。计数前使所有样品放置 8 小时。使在这个期间分离的任何样品在计数前重新混合。

按照 ASTM 方法 D6340-98 进行结果的计算和内推并提供在表 II 中。如自表 II 的结果可见, 所述 AAPE 在堆肥环境中 360 天后显示几乎完全降解。基于这个实施例和实施例 10 的结果, 确信本发明的

25 共混物是可生物降解的, 如由 ASTM 方法 D6340-98 定义的那样。

表 II
累积 CO₂ 平均百分数

	同样样品组 (累积 CO ₂ 平均%)	
	1	2
天		
1	0	0
15	11	0
30	34	0
60	52	0
90	68	0
120	79	0
150	86	0
180	94	0
210	96	0.1
240	97	0.3
270	98	0.3
300	99	0.4
330	99	0.4
360	99	0.4