

## 权 利 要 求

1、一种生物降解薄膜，其特征在于，该生物降解薄膜由包含以下组分的组合物制得：衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得的共聚酯，其中所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为  $C_2-C_{10}$  的脂肪族二元醇或  $C_3-C_{10}$  脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为  $C_4-C_{20}$  的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种。

2、根据权利要求 1 所述的生物降解薄膜，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯由单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 在包含第二催化剂的催化剂体系的作用下反应得到，其中所述第二催化剂为  $RE(R^3)_3$  的化合物，其中 RE 为稀土金属元素， $R^3$  选自卤素、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮基和  $R^4COO-$  基团中的至少一种， $R^4$  为  $C_1-C_{30}$  的烷基。

3、根据权利要求 2 所述的生物降解薄膜，其中，在第二催化剂  $RE(R^3)_3$  的化合物中，RE 为镧、铈、镨、钕、钷、铽、镱、钇或铪；所述卤素为氯或溴，所述烷氧基为  $C_3-C_6$  的烷氧基，所述芳氧基为包括至少一个苯环和/或萘环的芳氧基， $R^4$  为  $C_1-C_{20}$  的烷基。

4、根据权利要求 2 所述的生物降解薄膜，其中，所述催化剂体系还包含第一催化剂和/或第三催化剂；其中所述第一催化剂选自 M 的氧化物、 $M(OR^1)_n$  和  $M(OOCR^2)_m$  中的一种或多种，其中 M 为钛、锆或钪，n 和 m 各自独立地为 M 的价态， $R^1$  为  $C_1-C_{10}$  的烷基， $R^2$  为  $C_1-C_{20}$  的烷基；所述第三催化剂为至少一种有机锡化合物。

5、根据权利要求4所述的生物降解薄膜，其中，所述催化剂的总用量与单体(a+c)的摩尔比为1：1000-20000，第一催化剂：第二催化剂：第三催化剂的摩尔比为0-20：0.1-10：0-1，优选为0.1-20：0.1-10：1。

6、根据权利要求1-5中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，各单体的用量为：(a+c)：b的摩尔比为1：0.8-3，(a+c)：d的摩尔比为100-2000：1，a：c的摩尔比为0：100-95：5，优选为0：100-60：40。

7、根据权利要求1-6中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述单体a为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯；所述单体b为乙二醇、1,3-丙二醇或1,4-丁二醇；所述单体c选自丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、己二酸或己二酸二甲酯；所述单体d为均苯四酸二酐、丙三醇、季戊四醇、丁二酸缩水甘油酯、己二酸缩水甘油酯、对苯二甲酸缩水甘油酯、乙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、环氧丙酸、缩水甘油、3-羟基苯酐、4-羟基苯酐、3-羟基甲基己内酯、带羟基或羧基的五元环六元环碳酸酯。

8、根据权利要求1-7中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯如下制得：在催化剂体系的作用下，将单体a、单体b、单体c和单体d混合进行酯化或酯交换反应，或者将单体a与单体b的酯化或酯交换产物和单体c与单体d的酯化或酯交换产物混合，进行共缩聚反应。

9、根据权利要求1-8中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯在190℃、2.16kg负荷下的熔融指数为2-100g/10min，优选为5-100g/10min。

10、根据权利要求1-9中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述有机过氧化物选自过氧化二烷基、过氧化二酰基或过氧化酯。

11、根据权利要求 10 所述的生物降解薄膜，其中，所述过氧化二烷基选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基)过氧化己烷或二(叔丁基过氧异丙基)苯；所述过氧化二酰基选自过氧化二苯甲酰或过氧化月桂酰。

12、根据权利要求 1-11 中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述有机过氧化物的用量为支化的脂肪芳香共聚酯用量的 0.01-5wt%。

13、根据权利要求 1-12 中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 0.1-10g/10min。

14、根据权利要求 1-13 中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述组合物还包含添加剂，所述添加剂包括抗氧剂、爽滑剂、开口剂和成核剂。

15、根据权利要求 14 所述的生物降解薄膜，其中，以所述共聚酯的重量为 100 份计，所述抗氧剂的重量为 0.05-5 份，所述爽滑剂的重量为 0.05-5 份，所述开口剂的重量为 0.05-5 份，所述成核剂的重量为 0.1-20 份。

16、根据权利要求 14-15 中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述抗氧剂为按质量比 1：1 混配的受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂。

17、根据权利要求 16 所述的生物降解薄膜，其中，所述受阻酚类抗氧剂选自抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 245 或抗氧剂 246；所述亚磷酸酯类抗氧剂选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或抗氧剂 168。

18、根据权利要求 14-15 中任意一项所述的生物降解薄膜，其中，所述爽滑剂为硬脂酸盐或有机羧酸酰胺，所述硬脂酸盐优选为硬脂酸钙，所述有机羧酸酰胺优选为芥酸酰胺或油酸酰胺；

所述开口剂为二氧化硅或滑石粉；

所述成核剂选自超支化聚酰胺、低密度聚乙烯或乙烯-甲基丙烯酸离聚物。

19、权利要求 1-18 中任意一项所述的生物降解薄膜的制备方法，其特征在于，该制备方法包括以下步骤：

1) 将衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物进行挤出反应制备共聚酯；

所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为  $C_2-C_{10}$  的脂肪族二元醇或  $C_3-C_{10}$  脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为  $C_4-C_{20}$  的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种；

2) 将步骤 1) 得到的共聚酯进行挤出造粒，制得组合物；

3) 将所述组合物进行吹膜，得到所述生物降解薄膜。

20、根据权利要求 19 所述的制备方法，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯由单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 在包含第二催化剂的催化剂体系的作用下反应得到，其中所述第二催化剂为  $RE(R^3)_3$  的化合物，其中 RE 为稀土金属元素， $R^3$  选自卤素、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮基和  $R^4COO$ -基团中的至少一种， $R^4$  为  $C_1-C_{30}$  的烷基。

21、根据权利要求 20 所述的制备方法，其中，在第二催化剂  $RE(R^3)_3$  的化合物中，RE 为镧、铈、镨、钕、钷、铽、镝、钇或铈；所述卤素为氯或溴，所述烷氧基为  $C_3-C_6$  的烷氧基，所述芳氧基为包括至少一个苯环和/或萘环的芳氧基， $R^4$  为  $C_1-C_{20}$  的烷基。

22、根据权利要求 20 所述的制备方法，其中，所述催化剂体系还包含第一催化剂和/或第三催化剂；所述第一催化剂选自  $M$  的氧化物、 $M(OR^1)_n$  和  $M(OOCR^2)_m$  中的一种或多种，其中  $M$  为钛、锆或锡， $n$  和  $m$  各自独立地为  $M$  的价态， $R^1$  为  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基， $R^2$  为  $C_1$ - $C_{20}$  的烷基；所述第三催化剂为至少一种有机锡化合物。

23、根据权利要求 22 所述的制备方法，其中，所述催化剂的总用量与单体  $(a+c)$  的摩尔比为 1 : 1000-20000，第一催化剂 : 第二催化剂 : 第三催化剂的摩尔比为 0-20 : 0.1-10 : 0-1，优选为 0.1-20 : 0.1-10 : 1。

24、根据权利要求 19-23 中任意一项所述的制备方法，其中，各单体的用量为： $(a+c) : b$  的摩尔比为 1 : 0.8-3， $(a+c) : d$  的摩尔比为 100-2000 : 1， $a : c$  的摩尔比为 0 : 100-95 : 5，优选为 0 : 100-60 : 40。

25、根据权利要求 19-24 中任意一项所述的制备方法，其中，所述单体  $a$  为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯；所述单体  $b$  为 1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇；所述单体  $c$  选自丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、己二酸或己二酸二甲酯；所述单体  $d$  为均苯四酸二酐、丙三醇、季戊四醇、丁二酸缩水甘油酯、己二酸缩水甘油酯、对苯二甲酸缩水甘油酯、乙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、环氧丙酸、缩水甘油、3-羟基苯酐、4-羟基苯酐、3-羟甲基己内酯、带烷羟基或烷羧基的五元环六元环环碳酸酯。

26、根据权利要求 19-25 中任意一项所述的制备方法，其中，如下制备支化的脂肪芳香共聚酯：在催化剂体系的作用下，将单体  $a$ 、单体  $b$ 、单体  $c$  和单体  $d$  混合进行酯化或酯交换反应，或者将单体  $a$  与单体  $b$  的酯化或酯交换产物和单体  $c$  与单体  $d$  的酯化或酯交换产物混合，进行共缩聚反应。

27、根据权利要求 19-26 中任意一项所述的制备方法，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2-100g/10min，优选为 5-100g/10min。

28、根据权利要求 19-27 中任意一项所述的制备方法，其中，所述步骤 1) 的挤出温度为 130-190℃，优选为 150-180℃，更优选为 160-180℃。

29、根据权利要求 19-28 中任意一项所述的制备方法，其中，所述有机过氧化物选自过氧化二烷基、过氧化二酰基或过氧化酯。

30、根据权利要求 29 所述的制备方法，其中，所述过氧化二烷基选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基)过氧化己烷或二(叔丁基过氧异丙基)苯；所述过氧化二酰基选自过氧化二苯甲酰或过氧化月桂酰。

31、根据权利要求 19-30 中任意一项所述的制备方法，其中，所述有机过氧化物的用量为支化的脂肪芳香共聚酯用量的 0.01-5wt%。

32、根据权利要求 19-31 中任意一项所述的制备方法，其中，所述共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 0.1-10g/10min。

33、根据权利要求 19-32 中任意一项所述的制备方法，其中，在步骤 2) 中还将所述共聚酯与添加剂混合，所述添加剂包括抗氧剂、爽滑剂、开口剂和成核剂。

34、根据权利要求 33 所述的制备方法，其中，以所述共聚酯的重量为 100 份计，所述抗氧剂的重量为 0.05-5 份，所述爽滑剂的重量为 0.05-5 份，所述开口剂的重量为 0.05-5 份，所述成核剂的重量为 0.1-20 份。

35、根据权利要求 33-34 中任意一项所述的制备方法，其中，所述抗氧化剂为按质量比 1：1 混配的受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂。

36、根据权利要求 35 所述的制备方法，其中，所述受阻酚类抗氧化剂选自抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 245 或抗氧化剂 246；所述亚磷酸酯类抗氧化剂选自磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或抗氧化剂 168。

37、根据权利要求 33-34 中任意一项所述的制备方法，其中，所述润滑剂为硬脂酸盐或有机羧酸酰胺，所述硬脂酸盐为硬脂酸钙，所述有机羧酸酰胺为芥酸酰胺或油酸酰胺；

所述开口剂为二氧化硅或滑石粉；

所述成核剂选自超支化聚酰胺、低密度聚乙烯或乙烯-甲基丙烯酸离聚物。

38、一种共聚酯，其由衍生自单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 的支化的脂肪芳香共聚酯与有机过氧化物挤出反应制得，其中所述单体 a 为芳香族二元酸或其酯衍生物；所述单体 b 为 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的脂肪族二元醇或 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 脂环族二元醇中的一种或几种；所述单体 c 为 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 的脂肪族二元酸或其酯衍生物；所述单体 d 为官能度大于 2 的多元醇、官能度大于 2 的多元羧酸、官能度大于 2 的酸酐、带羟基或羧基的环氧化合物或酸酐、缩水甘油酯、缩水甘油醚、缩水甘油、侧基带羟基或羧基的内酯或环碳酸酯中的一种或多种。

39、根据权利要求 38 所述的共聚酯，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯由单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 在包含第二催化剂的催化剂体系的作用下反应得到，其中第二催化剂为 RE(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> 的化合物，其中 RE 为稀土金属元素，R<sup>3</sup> 选自卤素、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮基和 R<sup>4</sup>COO-基团中的至少一种，R<sup>4</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 的烷基。

40、根据权利要求 39 所述的共聚酯，其中，在第二催化剂  $\text{RE}(\text{R}^3)_3$  的化合物中，RE 为镧、铈、镨、钕、钷、铈、镓、钇或铈；所述卤素为氯或溴，所述烷氧基为  $\text{C}_3\text{-C}_6$  的烷氧基，所述芳氧基为包括至少一个苯环和/或萘环的芳氧基， $\text{R}^4$  为  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基。

41、根据权利要求 39 所述的共聚酯，其中，所述催化剂体系还包含第一催化剂和/或第三催化剂；其中所述第一催化剂选自 M 的氧化物、 $\text{M}(\text{OR}^1)_n$  和  $\text{M}(\text{OOCR}^2)_m$  中的一种或多种，其中 M 为钛、锆或铪，n 和 m 各自独立地为 M 的价态， $\text{R}^1$  为  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  的烷基， $\text{R}^2$  为  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基；所述第三催化剂为至少一种有机锡化合物。

42、根据权利要求 41 所述的共聚酯，其中，所述催化剂的总用量与单体 (a+c) 的摩尔比为 1：1000-20000，第一催化剂：第二催化剂：第三催化剂的摩尔比为 0-20：0.1-10：0-1，优选为 0.1-20：0.1-10：1。

43、根据权利要求 38-42 中任意一项所述的共聚酯，其中，各单体的用量为：(a+c)：b 的摩尔比为 1：0.8-3，(a+c)：d 的摩尔比为 100-2000：1，a：c 的摩尔比为 0：100-95：5，优选为 0：100-60：40。

44、根据权利要求 38-43 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述单体 a 为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯；所述单体 b 为乙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇；所述单体 c 选自丁二酸、丁二酸酐、丁二酸二甲酯、己二酸或己二酸二甲酯；所述单体 d 为均苯四酸二酐、丙三醇、季戊四醇、丁二酸缩水甘油酯、己二酸缩水甘油酯、对苯二甲酸缩水甘油酯、乙二醇缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、环氧丙酸、缩水甘油、3-羟基苯酐、4-羟基苯酐、3-羟基甲基己内酯、带烷羟基或烷羧基的五元环六元环环碳酸酯。

45、根据权利要求 38-44 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯如下制得：在催化剂体系的作用下，将单体 a、单体 b、单体 c 和单体 d 混合进行酯化或酯交换反应，或者将单体 a 与单体 b 的酯化或酯交换产物和单体 c 与单体 d 的酯化或酯交换产物混合，进行共缩聚反应。

46、根据权利要求 38-45 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述支化的脂肪芳香共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 2-100g/10min，优选为 5-100g/10min。

47、根据权利要求 38-46 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述有机过氧化物选自过氧化二烷基、过氧化二酰基或过氧化酯。

48、根据权利要求 47 所述的共聚酯，其中，所述过氧化二烷基选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基)过氧化己烷或二(叔丁基过氧异丙基)苯；所述过氧化二酰基选自过氧化二苯甲酰或过氧化月桂酰。

49、根据权利要求 38-48 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述有机过氧化物的用量为支化的脂肪芳香共聚酯用量的 0.01-5wt%。

50、根据权利要求 38-49 中任意一项所述的共聚酯，其中，所述共聚酯在 190℃、2.16kg 负荷下的熔融指数为 0.1-10g/10min。