



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970531 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200980109012. 5

(22) 申请日 2009. 01. 09

(30) 优先权数据

61/020, 859 2008. 01. 14 US

12/255, 243 2008. 10. 21 US

12/255, 237 2008. 10. 21 US

12/255, 245 2008. 10. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000152 2009. 01. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/091517 EN 2009. 07. 23

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 T · J · 佩科里尼 S · A · 吉利亚姆

I · 加西亚

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公
司 72001

代理人 刘锴 林毅斌

(51) Int. Cl.

C08G 63/199 (2006. 01)

C08G 63/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4983711 A, 1991. 01. 08, 全文 .

CN 1189176 A, 1998. 07. 29, 全文 .

CN 1347430 A, 2002. 05. 01, 全文 .

WO 9722474 A1, 1997. 06. 26, 全文 .

CN 1399656 A, 2003. 02. 26, 全文 .

审查员 王普天

权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

具有改进的可再循环性的共聚酯和共混物 ,
它们的制造方法和由其制成的制品

(57) 摘要

作为本发明的一个方面,描述了包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:(a) 二羧酸组分,其包含:(i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和 (b) 二醇组分,其包含:(i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和 (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0dL/g。

1. 包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:

(a) 二羧酸组分,其包含:

(i) 90 至 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

(ii) 0 至 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

(b) 二醇组分,其构成基本如下:

(i) 42 至 60 摩尔%乙二醇残基;和

(ii) 40 至 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和

(iii) 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;

(c) 基于聚酯的总摩尔量,0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;

其中所述二羧酸组分的摩尔%总和为 100 摩尔%,且

其中所述二醇组分的摩尔%总和为 100 摩尔%;且

其中在 25°C 下在重量比为 60/40 的酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g,

其中该制品具有通过 ASTM D1003,方法 A 测得的小于 3% 的浊度值和 5 分钟至 500 分钟的半结晶期。

2. 权利要求 1 的制品,包含至少一种选自着色剂、脱模剂、磷化合物、增塑剂、成核剂、紫外线稳定剂,填料、抗冲改性剂或其混合物的添加剂。

3. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯是消费后再循环的。

4. 权利要求 1 的制品,其包含容器。

5. 权利要求 1 的制品,其包含瓶子。

6. 权利要求 1 的制品,其中所述支化剂以所述聚酯总重量的 0.1 至 0.6 重量%的量存在。

7. 权利要求 1 的制品,其中所述支化剂选自下列至少一种:苯偏三酸、苯偏三酸酐、三羟甲基丙烷、季戊四醇和 / 或三羟甲基乙烷。

8. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯包含 45 至 55 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基和 45 至 55 摩尔%乙二醇残基。

9. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯的特性粘度为 0.5 至 0.9 dL/g。

10. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯的特性粘度为 0.65 至 0.8 dL/g。

11. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g。

12. 权利要求 1 的制品,其中所述聚酯的 T_g 为 75 至 95°C。

13. 权利要求 1 的制品,其中所述填料包括玻璃纤维、碳纤维或其混合物中的至少一种。

具有改进的可再循环性的共聚酯和共混物, 它们的制造方法和由其制成的制品

发明领域

[0001] 本发明大体上涉及共聚酯、共混物和由其制成的制品。这些共聚酯在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 再循环工艺中具有改进的可再循环性, 并可用于挤出吹塑法。在另一实施方案中, 本发明涉及包含对苯二甲酸、乙二醇、1,4- 环己烷二甲醇的残基和至少一种支化剂单体, 具有熔体强度、高玻璃化转变温度 (T_g)、某些特性粘度、低浊度值和短半结晶期 (crystallization half-times) 的一定组合的共聚酯, 其容易制成成形制品, 包括相对较大的硬质容器。

[0002] 发明背景

[0003] 消费者重视看见包装内容物的能力。消费者还重视由聚酯制成的容器的韧性和光泽。由于属性的这种组合, 由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 通过注射拉伸吹塑法 (ISBM) 制成的容器是市面上最常见的透明容器类型。但是, ISBM 法仅限于均一形状且不能制造含有 through- 把手的瓶子。把手在较大瓶子尺寸 (此时抓握圆形或正方形容器变得麻烦) 中是合意的。含有 through 把手的较大尺寸瓶子据信只能通过挤出吹塑 (EBM) 法制造。

[0004] 注射拉伸吹塑法 (ESBM) 中所用的 PET (聚对苯二甲酸乙二酯) 组合物由于它们的高晶体熔点和快速结晶速率 (这赋予它们低熔体强度) 而不容易使用挤出吹塑 (EBM) 法加工。美国专利 4,983,711 描述了特别可用于挤出吹塑法的与 PET 相关的完全非晶或慢结晶共聚酯组合物。这些组合物包含对苯二甲酸或具有乙二醇残基和 25-75 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基的 DMT (对苯二甲酸 1,4- 二甲酯) 部分和 0.05 至 1 摩尔% 支化剂。这些组合物特别适用于挤出吹塑饮料容器, 因为它们产生具有与 ISBM PET 容器类似的清澈度、光泽和韧度的容器。

[0005] 不幸地, 由 US 4,983,711 所述的组合物制成的容器在 PET 再循环流中造成问题。在设定在 140-180°C 的干燥器中, 这些容器的碎片会粘着到干燥器壁上或与 ISBM PET 容器碎片团聚。将这些容器的碎片混入 ISBM PET 容器碎片中还会产生混浊的薄膜、片或瓶子。可以从 PET 再循环流中拣出 US 4,983,711 中所述的组合物, 但合意得多的解决方案是找到可以挤出吹塑成透明容器, 但在比它们在再循环流中的存在量高得多的含量下在 PET 再循环流中不成问题的材料。

[0006] 因此, 在本领域中需要比注射拉伸吹塑用途中所用的 PET 更慢结晶以使其可用于挤出吹塑和异型材挤出法, 并且在 PET 再循环流中也不成问题的透明材料。此类材料具有一种或多种下列性质的组合: 低浊度值、短半结晶期和在加工时不显著粘着到制造设备上。

[0007] 发明概述

[0008] 一方面, 本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品, 所述聚酯包含:

[0009] (a) 二羧酸组分, 其包含:

[0010] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔% 的对苯二甲酸残基;

[0011] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔% 的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基; 和

- [0012] (b) 二醇组分,其包含:
- [0013] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0014] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇的双官能二醇的残基;
- [0015] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0016] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且
- [0017] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且
- [0018] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚/四氯乙烷中以 0.25 克/50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0dL/g。
- [0019] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:
- [0020] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0021] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0022] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和
- [0023] (b) 二醇组分,其构成基本如下:
- [0024] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0025] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和
- [0026] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;
- [0027] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0028] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且
- [0029] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且
- [0030] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚/四氯乙烷中以 0.25 克/50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g。
- [0031] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:
- [0032] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0033] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0034] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和
- [0035] (b) 二醇组分,其构成如下:
- [0036] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0037] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;
- [0038] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;
- [0039] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0040] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且
- [0041] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且
- [0042] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚/四氯乙烷中以 0.25 克/50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g。
- [0043] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:
- [0044] (a) 二羧酸组分,其包含:

- [0045] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0046] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0047] (b) 二醇组分,其包含：
- [0048] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0049] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇；2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、对苯二甲醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0050] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0051] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0052] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0053] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g。
- [0054] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含：
- [0055] (a) 二羧酸组分,其包含：
- [0056] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0057] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0058] (b) 二醇组分,其包含：
- [0059] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0060] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇；和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0061] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0062] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0063] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0064] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g。
- [0065] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含：
- [0066] (a) 二羧酸组分,其包含：
- [0067] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0068] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0069] (b) 二醇组分,其包含：
- [0070] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0071] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0072] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0073] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0074] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且

[0075] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g。

[0076] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:

[0077] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0078] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

[0079] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

[0080] (b) 二醇组分,其包含:

[0081] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和

[0082] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;

[0083] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂;

[0084] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且

[0085] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且

[0086] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g。

[0087] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含:

[0088] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0089] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

[0090] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

[0091] (b) 二醇组分,其构成基本如下:

[0092] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和

[0093] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和

[0094] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;

[0095] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂;

[0096] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且

[0097] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且

[0098] 其中在 25℃下在 60/40(wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g。

[0099] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯的构成如下:

[0100] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0101] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

[0102] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

[0103] (b) 二醇组分,其包含:

[0104] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和

[0105] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和

[0106] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;

[0107] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂;

- [0108] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0109] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0110] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g。
- [0111] 一方面，本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品，所述聚酯包含：
- [0112] (a) 二羧酸组分，其包含：
- [0113] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0114] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0115] (b) 二醇组分，其包含：
- [0116] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0117] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇；2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、对苯二甲醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0118] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0119] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0120] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；
- [0121] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g；且其具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0122] 一方面，本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品，所述聚酯包含：
- [0123] (a) 二羧酸组分，其包含：
- [0124] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0125] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0126] (b) 二醇组分，其包含：
- [0127] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0128] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇；和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0129] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0130] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0131] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；
- [0132] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g；且
- [0133] 其具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0134] 一方面，本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品，所述聚酯包含：
- [0135] (a) 二羧酸组分，其包含：
- [0136] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0137] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残

基 ;和

[0138] (b) 二醇组分,其包含 :

[0139] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和

[0140] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇或其混合物的双官能二醇的残基 ;

[0141] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;

[0142] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且

[0143] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;

[0144] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g ;且

[0145] 其具有通过 ASTM D1003,方法 A 测得的小于 3%的浊度值。

[0146] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含 :

[0147] (a) 二羧酸组分,其包含 :

[0148] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基 ;

[0149] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和

[0150] (b) 二醇组分,其包含 :

[0151] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和

[0152] (ii) 大约 40 至大约 68 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基 ;

[0153] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;

[0154] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,

[0155] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;且

[0156] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g ;且

[0157] 其具有通过 ASTM D1003,方法 A 测得的小于 3%的浊度值。

[0158] 一方面,本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品,所述聚酯包含 :

[0159] (a) 二羧酸组分,其包含 :

[0160] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基 ;

[0161] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和

[0162] (b) 二醇组分,其构成基本如下 :

[0163] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和

[0164] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基 ;和

[0165] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基 ;

[0166] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;

[0167] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且

[0168] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;

[0169] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80dL/g ;且

- [0170] 其具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0171] 一方面, 本发明提供包含至少一种聚酯的挤出吹塑制品, 所述聚酯包含:
- [0172] (a) 二羧酸组分, 其包含:
- [0173] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0174] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基; 和
- [0175] (b) 二醇组分, 其构成如下:
- [0176] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基; 和
- [0177] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;
- [0178] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;
- [0179] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0180] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 且
- [0181] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;
- [0182] 其中在 25°C 下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.70 至 0.80 dL/g; 且
- [0183] 其具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0184] 一方面, 本发明包含至少一种聚酯, 所述聚酯包含:
- [0185] (a) 二羧酸组分, 其包含:
- [0186] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0187] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基; 和
- [0188] (b) 二醇组分, 其包含:
- [0189] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基; 和
- [0190] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇; 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、对苯二甲醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基;
- [0191] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0192] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 且
- [0193] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%; 且
- [0194] 其中在 25°C 下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0195] 一方面, 本发明包含至少一种聚酯, 所述聚酯包含:
- [0196] (a) 二羧酸组分, 其包含:
- [0197] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0198] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基; 和
- [0199] (b) 二醇组分, 其包含:
- [0200] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基; 和
- [0201] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇; 和 2,

2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；

[0202] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂；

[0203] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且

[0204] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且

[0205] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。

[0206] 一方面，本发明包含至少一种聚酯，所述聚酯包含：

[0207] (a) 二羧酸组分，其包含：

[0208] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

[0209] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和

[0210] (b) 二醇组分，其包含：

[0211] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和

[0212] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇或其混合物的双官能二醇的残基；

[0213] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂；

[0214] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且

[0215] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且

[0216] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。

[0217] 一方面，本发明包含至少一种聚酯，所述聚酯包含：

[0218] (a) 二羧酸组分，其包含：

[0219] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

[0220] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和

[0221] (b) 二醇组分，其包含：

[0222] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和

[0223] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基；

[0224] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂；

[0225] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且

[0226] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且

[0227] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。

[0228] 一方面，本发明包含至少一种聚酯，所述聚酯包含：

[0229] (a) 二羧酸组分，其包含：

[0230] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

[0231] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和

[0232] (b) 二醇组分，其构成基本如下：

- [0233] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和
- [0234] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基 ;和
- [0235] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基 ;
- [0236] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;
- [0237] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 且
- [0238] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;且
- [0239] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0240] 一方面, 本发明包含至少一种聚酯, 所述聚酯包含 :
- [0241] (a) 二羧酸组分, 其包含 :
- [0242] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基 ;
- [0243] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和
- [0244] (b) 二醇组分, 其构成如下 :
- [0245] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和
- [0246] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基 ;
- [0247] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基 ;
- [0248] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;
- [0249] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 且
- [0250] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;且
- [0251] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0252] 一方面, 本发明包含至少一种聚酯, 所述聚酯包含 :
- [0253] (a) 二羧酸组分, 其包含 :
- [0254] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基 ;
- [0255] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和
- [0256] (b) 二醇组分, 其包含 :
- [0257] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基 ;和
- [0258] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇 ;2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、对苯二甲醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基 ;
- [0259] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂 ;
- [0260] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 且
- [0261] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ;且
- [0262] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0263] 一方面, 本发明包含至少一种聚酯, 所述聚酯包含 :
- [0264] (a) 二羧酸组分, 其包含 :

- [0265] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0266] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0267] (b) 二醇组分,其包含：
- [0268] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0269] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇；和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0270] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0271] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0272] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0273] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0274] 一方面,本发明包含至少一种聚酯,所述聚酯包含：
- [0275] (a) 二羧酸组分,其包含：
- [0276] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0277] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0278] (b) 二醇组分,其包含：
- [0279] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0280] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇或其混合物的双官能二醇的残基；
- [0281] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0282] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0283] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0284] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0285] 一方面,本发明包含至少一种聚酯,所述聚酯包含：
- [0286] (a) 二羧酸组分,其包含：
- [0287] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；
- [0288] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基；和
- [0289] (b) 二醇组分,其包含：
- [0290] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基；和
- [0291] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基；
- [0292] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂；
- [0293] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0294] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；且
- [0295] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。

- [0296] 一方面,本发明包含至少一种聚酯,所述聚酯包含:
- [0297] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0298] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0299] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
- [0300] (b) 二醇组分,其构成基本如下:
- [0301] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0302] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和
- [0303] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;
- [0304] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0305] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且
- [0306] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且
- [0307] 其中在 25°C 下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0308] 一方面,本发明包含至少一种聚酯,所述聚酯构成如下:
- [0309] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0310] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0311] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
- [0312] (b) 二醇组分,其包含:
- [0313] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0314] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基;和
- [0315] (iii) 大约 2 摩尔%或更少的二乙二醇残基;
- [0316] (c) 0.1 至 0.6 摩尔%的量的至少一种支化剂;
- [0317] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,且
- [0318] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;且
- [0319] 其中在 25°C 下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 / 50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g。
- [0320] 一方面,本发明包含至少一种聚酯,所述聚酯包含:
- [0321] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0322] (i) 大约 90 至大约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- [0323] (ii) 大约 0 至大约 10 摩尔%的具有最多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
- [0324] (b) 二醇组分,其包含:
- [0325] (i) 大约 42 至大约 60 摩尔%乙二醇残基;和
- [0326] (ii) 大约 40 至大约 58 摩尔%至少一种选自 1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇; 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、对苯二甲醇、1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或其混合物的双官能二醇的残基;
- [0327] (c) 0.01 至 1.0 摩尔%的量的至少一种支化剂;

- [0328] 其中所述二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，且
- [0329] 其中所述二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；
- [0330] 其中在 25℃下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.25 克 /50 毫升的浓度测得的所述聚酯的特性粘度为 0.50 至 1.0 dL/g；且通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的浊度值小于 3%。
- [0331] 在本发明的一个方面中, 本发明中可用的聚酯具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0332] 在本发明的一个方面中, 本发明中可用的聚酯在由该聚酯制成的 16 密耳厚的膜上具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。
- [0333] 在本发明的一个方面中, 本发明中可用的聚酯具有 5 分钟至 500 分钟的半结晶期。
- [0334] 在本发明的一个方面中, 本发明中可用的聚酯具有通过 ASTM D1003, 方法 A 测得的小于 3% 的浊度值和 5 分钟至 500 分钟的半结晶期。
- [0335] 在本发明的一个方面中, 本发明中可用的聚酯是消费后再循环的。
- [0336] 在本发明的一个方面中, 二乙二醇以 2 摩尔%或更少的量存在于本发明中可用的聚酯中。
- [0337] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该支化剂以该聚酯总摩尔数的 0.01 至 1.0 摩尔%的量存在。
- [0338] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该支化剂以该聚酯总摩尔数的 0.1 至 0.6 摩尔%的量存在。
- [0339] 在本发明的一个方面中, 该支化剂可选自下列至少一种: 苯偏三酸、苯偏三酸酐、三羟甲基丙烷、季戊四醇和 / 或三羟甲基乙烷。
- [0340] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该双官能二醇残基选自 1,4- 环己烷二甲醇和新戊二醇的至少一种。
- [0341] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该双官能二醇残基基本由 1,4- 环己烷二甲醇构成。
- [0342] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该双官能二醇残基由 1,4- 环己烷二甲醇构成。
- [0343] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯的特性粘度可以为 0.6 至 0.9 dL/g。
- [0344] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯的特性粘度可以为 0.70 至 0.80 dL/g。
- [0345] 在本发明的一个方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯的特性粘度可以为 0.74 至 0.78 dL/g。
- [0346] 在本发明的所有方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯的特性粘度可以为 0.5 至 0.80 dL/g。
- [0347] 在本发明的所有方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯的特性粘度可以为 0.6 至 0.80 dL/g。
- [0348] 在本发明的所有方面中, 提供挤出吹塑制品, 其中该聚酯可以与聚(醚酰亚胺)、聚苯醚、聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物、聚苯乙烯树脂、聚苯硫醚、聚苯硫醚/砜、聚(酯-碳

酸酯)、聚碳酸酯、聚砜;聚砜醚、聚(醚-酮)、除本发明中公开的主要聚酯外的聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯,及其混合物中的至少一种聚合物共混。

[0349] 在一个实施方案中,提供挤出吹塑制品,其中本发明的聚酯与聚碳酸酯合并。

[0350] 在一个实施方案中,提供挤出吹塑制品,其中本发明的聚酯不与聚碳酸酯合并。

[0351] 在本发明的所有方面中,提供挤出吹塑制品,其中该聚酯组合物可包含至少一种选自着色剂、脱模剂、磷化合物、增塑剂、成核剂、紫外线稳定剂或其混合物的添加剂。

[0352] 在本发明的所有方面中,该挤出吹塑制品可以是容器。

[0353] 在本发明的所有方面中,该挤出吹塑制品可以是瓶子。

[0354] 在本发明的所有方面中,该挤出吹塑制品可以是带把手的瓶子。

[0355] 本发明被认为提供据信具有下列优点的透明材料:在 PET 再循环流中不成问题,例如,在 PET 再循环工艺中改进的可再循环性、低浊度值、短半结晶期和在加工时不显著粘着到制造设备上。

[0356] 发明详述

[0357] 参照本发明的某些实施方案和实施例的下列详述更容易理解本发明。根据本发明的目的,在发明概述中描述本发明的某些实施方案并在下文中进一步描述。在本文中也描述了本发明的另一些实施方案。

[0358] 据信,本发明的/本发明中可用的由对苯二甲酸、其酯和/或它们的混合物、乙二醇和至少一种双官能二醇、和支化剂形成的某些聚酯和/或聚酯组合物可具有两种或更多种下列性质的独特组合:在 PET 再循环工艺中改进的可再循环性,包括具有一种或多种下列性质的组合:低浊度值、短半结晶期和在加工时不显著粘着到制造设备上。

[0359] 也据信,本发明的/本发明中可用的某些聚酯和/或聚酯组合物被发现可用在挤出吹塑共混物中以制造透明的非晶制品,如表现出良好冲击强度的容器。我们进一步发现,包含该组合物的共聚物的丸粒或薄片可以以最多和包括该共混物总重量的 8 重量%的含量共混到 ISBM PET 丸粒或薄片而不粘着或不影响最终共混物用在如薄膜、纤维、瓶子和皮带之类用途中的性质。

[0360] 本文所用的术语“聚酯”意在包括“共聚酯”并被理解为是指通过一种或多种双官能羧酸和/或多官能羧酸与一种或多种双官能羟基化合物和/或多官能羟基化合物,例如支化剂的反应制成的合成聚合物。通常,该双官能羧酸可以是二羧酸,且该双官能羟基化合物可以是二元醇,例如乙二醇和二醇。本文所用的术语“二醇(glycol)”包括但不限于,二元醇、乙二醇和/或多官能羟基化合物,例如支化剂。或者,该双官能羧酸可以是羟基羧酸,例如对羟基苯甲酸,该双官能羟基化合物可以是带有 2 个羟基取代基的芳核,例如氢醌。本文所用的术语“残基”是指通过缩聚和/或酯化反应从相应单体并入聚合物中的任何有机结构。本文所用的术语“重复单元”是指具有通过羰氧基键合的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,例如,该二羧酸残基可以衍生自二羧酸单体或其相关的酰基卤、酯、盐、酸酐和/或它们的混合物。此外,本文中所用的术语“二酸”包括多官能酸,例如支化剂。因此,本文所用的术语“二羧酸”意在包括可用在与二醇反应制造聚酯的方法中的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括其相关的酰基卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酐和/或它们的混合物。本文所用的术语“对苯二甲酸”意在包括可用在与二醇反应制造聚酯的方法中的对苯二甲酸本身及其残基,以及对苯二甲酸的任何衍生物,包括其相关的酰基卤、酯、半酯、盐、

半盐、酸酐、混合酐和 / 或它们的混合物或它们的残基。

[0361] 本文所用的术语“多官能”是指非单官能或双官能的官能化合物。

[0362] 本发明中所用的聚酯通常可以由基本等比例反应并以它们的相应残基形式并入聚酯聚合物中的二羧酸和二醇制备。因此,本发明的聚酯可含有基本等摩尔比例的酸残基(100 摩尔%)和二醇(和 / 或多官能羟基化合物)残基(100 摩尔%)以使重复单元的总摩尔数等于 100 摩尔%。因此,本公开中提供的摩尔百分比可基于酸残基的总摩尔数、二醇残基的总摩尔数或重复单元的总摩尔数。例如,含有占总酸残基的 10 摩尔%的间苯二甲酸的聚酯是指在总共 100 摩尔%酸残基中含有 10 摩尔%间苯二甲酸残基的聚酯。因此,每 100 摩尔酸残基中有 10 摩尔间苯二甲酸残基。在另一实例中,含有占总共 100 摩尔%二醇残基的 42 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇的聚酯是指在总共 100 摩尔%二醇残基中含有 42 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇残基的聚酯。因此,每 100 摩尔二醇残基中 42 摩尔 1,4- 环己烷二甲醇残基。

[0363] 在一个实施方案中,对苯二甲酸可用作原材料。在另一实施方案中,对苯二甲酸二甲酯可用作原材料。在再一实施方案中,对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的混合物可用作原材料和 / 或用作中间材料。

[0364] 在某些实施方案中,对苯二甲酸或其酯,例如对苯二甲酸二甲酯,或对苯二甲酸残基及其酯的混合物可构成用于形成本发明中可用的聚酯的一部分或全部二羧酸组分。在某些实施方案中,对苯二甲酸残基可构成用于形成本发明中可用的聚酯的一部分或全部二羧酸组分。在一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯是用于形成本发明中可用的聚酯的一部分或全部二羧酸组分。在所有实施方案中,可以使用 70 至 100 摩尔%;或 80 至 100 摩尔%;或 90 至 100 摩尔%;或 95 至 100 摩尔%;或 99 至 100 摩尔%;或 100 摩尔%对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸二甲酯和 / 或其混合物。

[0365] 除对苯二甲酸外,本发明中可用的聚酯的二羧酸组分可包含最多 30 摩尔%,最多 20 摩尔%,最多 10 摩尔%,最多 5 摩尔%或最多 1 摩尔%的一种或多种改性芳族二羧酸。再一实施方案含有 0 摩尔%改性芳族二羧酸。因此,如果存在,一种或多种改性芳族二羧酸的量预计可以从任何这些前述端点值开始,包括例如 0.01 至 10 摩尔%,0.01 至 5 摩尔%,和 0.01 至 1 摩尔%。在一个实施方案中,本发明中可用的改性芳族二羧酸包括,但不限于,具有最多 20 个碳原子的那些,其可以是线型的、对位取向的或对称的。本发明中可用的改性芳族二羧酸的实例包括,但不限于,间苯二甲酸、4,4'- 联苯二羧酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7- 萘二羧酸和反式 -4,4'- 均二苯代乙烯二羧酸,和它们的酯。在一个实施方案中,该改性芳族二羧酸是间苯二甲酸。

[0366] 本发明中可用的聚酯的羧酸组分可进一步用最多 10 摩尔%,如最多 5 摩尔%或最多 1 摩尔%的一种或多种含 2-16 个碳原子的脂族二羧酸,例如环己二羧酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和十二烷二酸改性。某些实施方案也可包含 0.01 至 10 摩尔%,如 0.1 至 10 摩尔%,1 或 10 摩尔%,5 至 10 摩尔%的一种或多种改性脂族二羧酸。又一实施方案含有 0 摩尔%改性脂族二羧酸。二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%。在一个实施方案中,在本发明的改性脂族二羧酸组分中提供己二酸和 / 或戊二酸。可以使用对苯二甲酸的酯和所述其它改性二羧酸或它们相应的酯和 / 或盐代替二羧酸。二羧酸酯的合适实例包括,但不限于,二甲酯、二乙酯、二丙酯、二异丙酯、二丁酯和二苯酯。在

一个实施方案中,该酯选自下列至少一种:甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯和苯酯。

[0367] 在本发明的另一些方面中,本发明中可用的聚酯的二醇组分包括,但不限于,至少一个下列范围组合:在本发明的另一些方面中,该共聚酯的 1,4-环己烷二甲醇残基可以为至少一个下列范围:40 至 58 摩尔%;41 至 58 摩尔%;42 至 58 摩尔%;43 至 58 摩尔%;44 至 58 摩尔%;45 至 58 摩尔%;46 至 58 摩尔%;47 至 58 摩尔%;48 至 58 摩尔%;49 至 58 摩尔%;50 至 58 摩尔%;51 至 58 摩尔%;52 至 58 摩尔%;53 至 58 摩尔%;54 至 58 摩尔%;55 至 58 摩尔%;56 至 58 摩尔%;57 至 58 摩尔%;40 至 57 摩尔%;41 至 57 摩尔%;42 至 57 摩尔%;43 至 57 摩尔%;44 至 57 摩尔%;45 至 57 摩尔%;46 至 57 摩尔%;47 至 57 摩尔%;48 至 57 摩尔%;49 至 57 摩尔%;50 至 57 摩尔%;51 至 57 摩尔%;52 至 57 摩尔%;53 至 57 摩尔%;54 至 57 摩尔%;55 至 57 摩尔%;56 至 57 摩尔%;40 至 56 摩尔%;41 至 56 摩尔%;42 至 56 摩尔%;43 至 56 摩尔%;44 至 56 摩尔%;45 至 56 摩尔%;46 至 56 摩尔%;47 至 56 摩尔%;48 至 56 摩尔%;49 至 56 摩尔%;50 至 56 摩尔%;51 至 56 摩尔%;52 至 56 摩尔%;53 至 56 摩尔%;54 至 56 摩尔%;55 至 56 摩尔%;40 至 55 摩尔%;41 至 55 摩尔%;42 至 55 摩尔%;43 至 55 摩尔%;44 至 55 摩尔%;45 至 55 摩尔%;46 至 55 摩尔%;47 至 55 摩尔%;48 至 55 摩尔%;49 至 55 摩尔%;50 至 55 摩尔%;51 至 55 摩尔%;52 至 55 摩尔%;53 至 55 摩尔%;54 至 55 摩尔%;40 至 54 摩尔%;41 至 54 摩尔%;42 至 54 摩尔%;43 至 54 摩尔%;44 至 54 摩尔%;45 至 54 摩尔%;46 至 54 摩尔%;47 至 54 摩尔%;48 至 54 摩尔%;49 至 54 摩尔%;50 至 54 摩尔%;51 至 54 摩尔%;52 至 54 摩尔%;53 至 54 摩尔%;40 至 53 摩尔%;41 至 53 摩尔%;42 至 53 摩尔%;43 至 53 摩尔%;44 至 53 摩尔%;45 至 53 摩尔%;46 至 53 摩尔%;47 至 53 摩尔%;48 至 53 摩尔%;49 至 53 摩尔%;50 至 53 摩尔%;51 至 53 摩尔%;52 至 53 摩尔%;40 至 52 摩尔%;41 至 52 摩尔%;42 至 52 摩尔%;43 至 52 摩尔%;44 至 52 摩尔%;45 至 52 摩尔%;46 至 52 摩尔%;47 至 52 摩尔%;48 至 52 摩尔%;49 至 52 摩尔%;50 至 52 摩尔%;51 至 52 摩尔%;40 至 51 摩尔%;41 至 51 摩尔%;42 至 51 摩尔%;43 至 51 摩尔%;44 至 51 摩尔%;45 至 51 摩尔%;46 至 51 摩尔%;47 至 51 摩尔%;48 至 51 摩尔%;49 至 51 摩尔%;50 至 51 摩尔%;40 至 50 摩尔%;41 至 50 摩尔%;42 至 50 摩尔%;43 至 50 摩尔%;44 至 50 摩尔%;45 至 50 摩尔%;46 至 50 摩尔%;47 至 50 摩尔%;48 至 50 摩尔%;49 至 50 摩尔%;40 至 49 摩尔%;41 至 49 摩尔%;42 至 49 摩尔%;43 至 49 摩尔%;44 至 49 摩尔%;45 至 49 摩尔%;46 至 49 摩尔%;47 至 49 摩尔%;48 至 49 摩尔%;40 至 48 摩尔%;41 至 48 摩尔%;42 至 48 摩尔%;43 至 48 摩尔%;44 至 48 摩尔%;45 至 48 摩尔%;46 至 48 摩尔%;47 至 48 摩尔%;40 至 47 摩尔%;41 至 47 摩尔%;42 至 47 摩尔%;43 至 47 摩尔%;44 至 47 摩尔%;45 至 47 摩尔%;46 至 47 摩尔%;40 至 46 摩尔%;41 至 46 摩尔%;42 至 46 摩尔%;43 至 46 摩尔%;44 至 46 摩尔%;45 至 46 摩尔%;40 至 45 摩尔%;41 至 45 摩尔%;42 至 45 摩尔%;43 至 45 摩尔%;44 至 45 摩尔%;40 至 44 摩尔%;41 至 44 摩尔%;42 至 44 摩尔%;43 至 44 摩尔%;40 至 43 摩尔%;41 至 43 摩尔%;42 至 43 摩尔%;40 至 42 摩尔%;和 41 至 42 摩尔%。

[0368] 当 1,4-环己烷二甲醇用作全部或一部分所述二醇组分时,该 1,4-环己烷二甲醇可以是顺式、反式或其混合物。顺式/反式 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比可以在 50/50 至 0/100 或 40/60 至 20/80 或 50/50 至 100/100 或 70 : 30 至 30 : 70 的范围内变动。在一

个实施方案中,该 1,4-环己烷二甲醇具有 60 : 40 至 40 : 60 的顺式 / 反式比或 70 : 30 至 30 : 70 的顺式 / 反式比。在另一实施方案中,反式-环己烷二甲醇可以以 60 至 80 摩尔%的量存在,顺式-环己烷二甲醇可以以 20 至 40 摩尔%的量存在,其中顺式-环己烷二甲醇和反式-环己烷二甲醇的总百分比等于 100 摩尔%。在具体实施方案中,反式-环己烷二甲醇可以以 60 摩尔%的量存在,顺式-环己烷二甲醇可以以 40 摩尔%的量存在。在具体实施方案中,反式-环己烷二甲醇可以以 70 摩尔%的量存在,顺式-环己烷二甲醇可以以 30 摩尔%的量存在。

[0369] 在一个实施方案中,本发明中可用的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分可含有最多 10 摩尔%的一种或多种不是乙二醇、二乙二醇或环己烷二甲醇的改性双官能二醇。在一个实施方案中,本发明中可用的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分可含有 0.01 至 10 摩尔%的一种或多种不是乙二醇、二乙二醇或环己烷二甲醇的改性双官能二醇。在一个实施方案中,本发明中可用的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分可含有 0.01 至 5 摩尔%的一种或多种不是乙二醇或环己烷二甲醇或二乙二醇的改性双官能二醇。在另一实施方案中,本发明中可用的聚酯可含有 0 摩尔%改性二醇。

[0370] 本发明中可用的聚酯中可用的改性二醇是指不是 1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇和乙二醇并含有 2 至 16 个碳原子的二醇。合适的改性二醇的实例包括,但不限于,1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、对苯二甲醇、聚丁二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇;及其混合物。在另一实施方案中,该改性二醇包括,但不限于,1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇中的至少一种。

[0371] 在一个实施方案中,二乙二醇不作为单独单体添加剂,而是在聚合过程中形成。

[0372] 在某些实施方案中,本发明中可用的聚酯可包含支化单体,在本文中也称作支化剂。当该聚酯含有支化剂时,该支化剂可以以二醇或二酸残基总摩尔百分数的 0.01 至 1 摩尔%或 0.1 至 0.6 摩尔%的量存在。在一个实施方案中,该支化剂可以以二醇或二酸残基总摩尔百分数的 0.01 至 10 摩尔%,或 0.01 至 5 摩尔%,或 0.01 至 1 摩尔%,或 0.05 至 5 摩尔%,或 0.05 至 1.0 摩尔%,或 0.10 至 0.25%的量存在于本发明的 / 本发明中可用的聚酯中。

[0373] 在某些实施方案中,本发明中可用的共聚酯可包含至少一个下列范围的支化单体残基:0.05 至 10 摩尔%;0.05 至 5 摩尔%;0.05 至 3 摩尔%;0.05 至 1.0 摩尔%;0.10 至 1.0 摩尔%;0.15 至 1.0 摩尔%;0.20 至 1.0 摩尔%;0.25 至 1.0 摩尔%;0.30 至 1.0 摩尔%;0.35 至 1.0 摩尔%;0.40 至 1.0 摩尔%;0.45 至 1.0 摩尔%;0.50 至 1.0 摩尔%;0.55 至 1.0 摩尔%;0.60 至 1.0 摩尔%;0.65 至 1.0 摩尔%;0.70 至 1.0 摩尔%;0.75 至 1.0 摩尔%;0.80 至 1.0 摩尔%;0.85 至 1.0 摩尔%;0.90 至 1.0 摩尔%;0.95 至 1.0 摩尔%;0.05 至 0.95 摩尔%;0.10 至 0.95 摩尔%;0.15 至 0.95 摩尔%;0.20 至 0.95 摩尔%;0.25 至 0.95 摩尔%;0.30 至 0.95 摩尔%;0.35 至 0.95 摩尔%;0.40 至 0.95 摩尔%;0.45 至 0.95 摩尔%;0.50 至 0.95 摩尔%;0.55 至 0.95 摩尔%;0.60 至 0.95 摩尔%;0.65 至 0.95 摩尔%;0.70 至 0.95 摩尔%;0.75 至 0.95 摩尔%;0.80 至 0.95 摩尔%;0.85 至 0.95 摩尔%;0.90 至 0.95 摩尔%;0.05 至 0.90 摩尔%;0.10 至 0.90 摩尔%;0.15 至 0.90 摩尔%;0.20 至 0.90 摩尔%;0.25 至 0.90 摩尔%;0.30 至 0.90 摩尔%;0.35 至 0.90 摩尔%;0.40 至 0.90 摩尔%;0.45 至 0.90 摩尔%;0.50 至 0.90 摩尔%;0.55 至 0.90 摩尔%;0.60

至 0.90 摩尔% ;0.65 至 0.90 摩尔% ;0.70 至 0.90 摩尔% ;0.75 至 0.90 摩尔% ;0.80 至 0.90 摩尔% ;0.85 至 0.90 摩尔% ;0.05 至 0.85 摩尔% ;0.10 至 0.85 摩尔% ;0.15 至 0.85 摩尔% ;0.20 至 0.85 摩尔% ;0.25 至 0.85 摩尔% ;0.30 至 0.85 摩尔% ;0.35 至 0.85 摩尔% ;0.40 至 0.85 摩尔% ;0.45 至 0.85 摩尔% ;0.50 至 0.85 摩尔% ;0.55 至 0.85 摩尔% ;0.60 至 0.85 摩尔% ;0.65 至 0.85 摩尔% ;0.70 至 0.85 摩尔% ;0.75 至 0.85 摩尔% ;0.80 至 0.85 摩尔% ;0.05 至 0.80 摩尔% ;0.10 至 0.80 摩尔% ;0.15 至 0.80 摩尔% ;0.20 至 0.80 摩尔% ;0.25 至 0.80 摩尔% ;0.30 至 0.80 摩尔% ;0.35 至 0.80 摩尔% ;0.40 至 0.80 摩尔% ;0.45 至 0.80 摩尔% ;0.50 至 0.80 摩尔% ;0.55 至 0.80 摩尔% ;0.60 至 0.80 摩尔% ;0.65 至 0.80 摩尔% ;0.70 至 0.80 摩尔% ;0.75 至 0.80 摩尔% ;0.05 至 0.75 摩尔% ;0.10 至 0.75 摩尔% ;0.15 至 0.75 摩尔% ;0.20 至 0.75 摩尔% ;0.25 至 0.75 摩尔% ;0.30 至 0.75 摩尔% ;0.35 至 0.75 摩尔% ;0.40 至 0.75 摩尔% ;0.45 至 0.75 摩尔% ;0.50 至 0.75 摩尔% ;0.55 至 0.75 摩尔% ;0.60 至 0.75 摩尔% ;0.65 至 0.75 摩尔% ;0.70 至 0.75 摩尔% ;0.05 至 0.70 摩尔% ;0.10 至 0.70 摩尔% ;0.15 至 0.70 摩尔% ;0.20 至 0.70 摩尔% ;0.25 至 0.70 摩尔% ;0.30 至 0.70 摩尔% ;0.35 至 0.70 摩尔% ;0.40 至 0.70 摩尔% ;0.45 至 0.70 摩尔% ;0.50 至 0.70 摩尔% ;0.55 至 0.70 摩尔% ;0.60 至 0.70 摩尔% ;0.65 至 0.70 摩尔% ;0.05 至 0.65 摩尔% ;0.10 至 0.65 摩尔% ;0.15 至 0.65 摩尔% ;0.20 至 0.65 摩尔% ;0.25 至 0.65 摩尔% ;0.30 至 0.65 摩尔% ;0.35 至 0.65 摩尔% ;0.40 至 0.65 摩尔% ;0.45 至 0.65 摩尔% ;0.50 至 0.65 摩尔% ;0.55 至 0.65 摩尔% ;0.60 至 0.65 摩尔% ;0.05 至 0.60 摩尔% ;0.10 至 0.60 摩尔% ;0.15 至 0.60 摩尔% ;0.20 至 0.60 摩尔% ;0.25 至 0.60 摩尔% ;0.30 至 0.60 摩尔% ;0.35 至 0.60 摩尔% ;0.40 至 0.60 摩尔% ;0.45 至 0.60 摩尔% ;0.50 至 0.60 摩尔% ;0.55 至 0.60 摩尔% ;0.05 至 0.55 摩尔% ;0.10 至 0.55 摩尔% ;0.15 至 0.55 摩尔% ;0.20 至 0.55 摩尔% ;0.25 至 0.55 摩尔% ;0.30 至 0.55 摩尔% ;0.35 至 0.55 摩尔% ;0.40 至 0.55 摩尔% ;0.45 至 0.55 摩尔% ;0.50 至 0.55 摩尔% ;0.05 至 0.50 摩尔% ;0.10 至 0.50 摩尔% ;0.15 至 0.50 摩尔% ;0.20 至 0.50 摩尔% ;0.25 至 0.50 摩尔% ;0.30 至 0.50 摩尔% ;0.35 至 0.50 摩尔% ;0.40 至 0.50 摩尔% ;0.45 至 0.50 摩尔% ;0.05 至 0.45 摩尔% ;0.10 至 0.45 摩尔% ;0.15 至 0.45 摩尔% ;0.20 至 0.45 摩尔% ;0.25 至 0.45 摩尔% ;0.30 至 0.45 摩尔% ;0.35 至 0.45 摩尔% ;0.40 至 0.45 摩尔% ;0.05 至 0.40 摩尔% ;0.10 至 0.40 摩尔% ;0.15 至 0.40 摩尔% ;0.20 至 0.40 摩尔% ;0.25 至 0.40 摩尔% ;0.30 至 0.40 摩尔% ;0.35 至 0.40 摩尔% ;0.05 至 0.35 摩尔% ;0.10 至 0.35 摩尔% ;0.15 至 0.35 摩尔% ;0.20 至 0.35 摩尔% ;0.25 至 0.35 摩尔% ;0.30 至 0.35 摩尔% ;0.05 至 0.30 摩尔% ;0.10 至 0.30 摩尔% ;0.15 至 0.30 摩尔% ;0.20 至 0.30 摩尔% ;0.25 至 0.30 摩尔% ;0.05 至 0.25 摩尔% ;0.10 至 0.25 摩尔% ;0.15 至 0.25 摩尔% ;0.20 至 0.25 摩尔% ;0.05 至 0.20 摩尔% ;0.10 至 0.20 摩尔% ;0.15 至 0.20 摩尔% ;0.05 至 0.15 摩尔% ;0.10 至 0.15 摩尔% ;和 0.05 至 0.10 摩尔%。

[0374] 在本发明的另一些实施方案中,本发明中可用的共聚酯可包含至少一个下列范围的支化单体残基:1.0 至 5.0 摩尔% ;1.0 至 4.0 摩尔% ;1.0 至 3.0 摩尔% ;1.0 至 2.0 摩尔% ;2.0 至 5.0 摩尔% ;2.0 至 4.0 摩尔% ;2.0 至 3.0 摩尔% ;3.0 至 5.0 摩尔% ;3.0 至 4.0 摩尔% ;和 4.0 至 5.0 摩尔%。

[0375] 在本发明的一个实施方案中,该支化单体可具有 3 个或更多羧基取代基、羟基取

代基或其组合。

[0376] 本发明中可用的某些支化剂的实例是多官能酸、多官能二醇和酸 / 二醇混合物。多官能酸和多官能醇的实例包括三或四羧酸, 如苯均三酸、苯偏三酸、柠檬酸、酒石酸、3- 羟基戊二酸和苯均四酸和它们的低碳烷基酯等, 和四醇, 如季戊四醇。三醇, 如三羟甲基丙烷或二羟基羧酸和羟基二羧酸和衍生物, 如羟基对苯二甲酸二甲酯等也可用于本发明。在本发明的一个实施方案中, 苯偏三酸酐是支化剂。该支化单体可以如美国专利 Nos. 5, 654, 347 和 5, 696, 176 (它们关于支化单体的公开内容经此引用并入本文) 中所述以浓缩物形式添加到该聚酯反应混合物中或与该聚酯共混。该支化剂可用于支化该共聚酯本身或用于支化本发明的共聚酯 /PET 共混物。

[0377] 在一个实施方案中, 该支化单体残基选自下列至少一种 : 苯偏三酸酐、苯均四酸二酐、甘油、山梨糖醇、1,2,6- 己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷或苯均三酸。

[0378] 在一个实施方案中, 该支化单体残基包含大约 0.10 至大约 0.25 摩尔 % 的一种或多种下列残基 : 苯偏三酸酐、苯均四酸二酐、甘油、山梨糖醇、1,2,6- 己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷或苯均三酸。

[0379] 在一个实施方案中, 可以在聚酯聚合过程中的任何时刻加入该支化单体或支化剂。

[0380] 在某些实施方案中, 本发明的聚酯可包含至少一种增链剂。合适的增链剂包括, 但不限于, 多官能 (包括, 但不限于双官能) 异氰酸酯、多官能环氧化物, 包括例如, 环氧化酚醛清漆树脂和苯氧基树脂。在某些实施方案中, 可以在聚合过程结束时或在聚合过程后加入增链剂。如果在聚合过程后加入, 可以在转化法, 如注射成形或挤出过程中通过配混或通过添加来掺入增链剂。所用增链剂的量可以随所用的具体单体组合物和所需物理性质而变, 但通常为该聚酯总重量的大约 0.1 至大约 10 重量 %, 或大约 0.1 至大约 5 重量 %。

[0381] 对于本发明的某些实施方案, 本发明中可用的共聚酯的 Tg 可以为至少一个下列范围 : 75 至 95℃ ; 75 至 94℃ ; 75 至 93℃ ; 75 至 92℃ ; 75 至 91℃ ; 75 至 90℃ ; 75 至 89℃ ; 75 至 88℃ ; 75 至 87℃ ; 75 至 86℃ ; 75 至 85℃ ; 75 至 84℃ ; 75 至 83℃ ; 75 至 82℃ ; 75 至 81℃ ; 75 至 80℃ ; 75 至 79℃ ; 75 至 78℃ ; 75 至 77℃ ; 75 至 76℃ ; 76 至 95℃ ; 76 至 94℃ ; 76 至 93℃ ; 76 至 92℃ ; 76 至 91℃ ; 76 至 90℃ ; 76 至 89℃ ; 76 至 88℃ ; 76 至 87℃ ; 76 至 86℃ ; 76 至 85℃ ; 76 至 84℃ ; 76 至 83℃ ; 76 至 82℃ ; 76 至 81℃ ; 76 至 80℃ ; 76 至 79℃ ; 76 至 78℃ ; 76 至 77℃ ; 77 至 95℃ ; 77 至 94℃ ; 77 至 93℃ ; 77 至 92℃ ; 77 至 91℃ ; 77 至 90℃ ; 77 至 89℃ ; 77 至 88℃ ; 77 至 87℃ ; 77 至 86℃ ; 77 至 85℃ ; 77 至 84℃ ; 77 至 83℃ ; 77 至 82℃ ; 77 至 81℃ ; 77 至 80℃ ; 77 至 79℃ ; 77 至 78℃ ; 78 至 95℃ ; 78 至 94℃ ; 78 至 93℃ ; 78 至 92℃ ; 78 至 91℃ ; 78 至 90℃ ; 78 至 89℃ ; 78 至 88℃ ; 78 至 87℃ ; 78 至 86℃ ; 78 至 85℃ ; 78 至 84℃ ; 78 至 83℃ ; 78 至 82℃ ; 78 至 81℃ ; 78 至 80℃ ; 78 至 79℃ ; 79 至 95℃ ; 79 至 94℃ ; 79 至 93℃ ; 79 至 92℃ ; 79 至 91℃ ; 79 至 90℃ ; 79 至 89℃ ; 79 至 88℃ ; 79 至 87℃ ; 79 至 86℃ ; 79 至 85℃ ; 79 至 84℃ ; 79 至 83℃ ; 79 至 82℃ ; 79 至 81℃ ; 79 至 80℃ ; 80 至 95℃ ; 80 至 94℃ ; 80 至 93℃ ; 80 至 92℃ ; 80 至 91℃ ; 80 至 90℃ ; 80 至 89℃ ; 80 至 88℃ ; 80 至 87℃ ; 80 至 86℃ ; 80 至 85℃ ; 80 至 84℃ ; 80 至 83℃ ; 80 至 82℃ ; 80 至 81℃ ; 81 至 95℃ ; 81 至 94℃ ; 81 至 93℃ ; 81 至 92℃ ; 81 至 91℃ ; 81 至 90℃ ; 81 至 89℃ ; 81 至 88℃ ; 81 至 87℃ ; 81 至 86℃ ; 81 至 85℃ ; 81 至 84℃ ; 81 至 83℃ ; 81 至 82℃ ; 82 至

95℃ ;82 至 94℃ ;82 至 93℃ ;82 至 92℃ ;82 至 91℃ ;82 至 90℃ ;82 至 89℃ ;82 至 88℃ ;82 至 87℃ ;82 至 86℃ ;82 至 85℃ ;82 至 84℃ ;82 至 83℃ ;83 至 95℃ ;83 至 94℃ ;83 至 93℃ ;83 至 92℃ ;83 至 91℃ ;83 至 90℃ ;83 至 89℃ ;83 至 88℃ ;83 至 87℃ ;83 至 86℃ ;83 至 85℃ ;83 至 84℃ ;84 至 95℃ ;84 至 94℃ ;84 至 93℃ ;84 至 92℃ ;84 至 91℃ ;84 至 90℃ ;84 至 89℃ ;84 至 88℃ ;84 至 87℃ ;84 至 86℃ ;84 至 85℃ ;85 至 95℃ ;85 至 94℃ ;85 至 93℃ ;85 至 92℃ ;85 至 91℃ ;85 至 90℃ ;85 至 89℃ ;85 至 88℃ ;85 至 87℃ ;85 至 86℃ ;86 至 95℃ ;86 至 94℃ ;86 至 93℃ ;86 至 92℃ ;86 至 91℃ ;86 至 90℃ ;86 至 89℃ ;86 至 88℃ ;86 至 87℃ ;87 至 95℃ ;87 至 94℃ ;87 至 93℃ ;87 至 92℃ ;87 至 91℃ ;87 至 90℃ ;87 至 89℃ ;87 至 88℃ ;88 至 95℃ ;88 至 94℃ ;88 至 93℃ ;88 至 92℃ ;88 至 91℃ ;88 至 90℃ ;88 至 89℃ ;89 至 95℃ ;89 至 94℃ ;89 至 93℃ ;89 至 92℃ ;89 至 91℃ ;89 至 90℃ ;90 至 95℃ ;90 至 94℃ ;90 至 93℃ ;90 至 92℃ ;90 至 91℃ ;91 至 95℃ ;91 至 94℃ ;91 至 93℃ ;91 至 92℃ ;92 至 95℃ ;92 至 94℃ ;92 至 93℃ ;93 至 95℃ ;93 至 94℃ ;和 94 至 95℃。使用来自 Thermal Analyst Instrument 的 TA DSC 2920 以 20℃ / 分钟的扫描速率测定本发明中可用的聚酯的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0382] 对于本发明的某些实施方案,本发明中可用的共聚酯可表现出在 25℃ 下在 60/40(wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.5 克 /100 毫升的浓度测得的至少一个下列特性粘度:0.50 至 1.0dl/g;0.50 至 小于 1dl/g;0.50 至 0.95dl/g;0.50 至 0.90dl/g;0.50 至 0.85dl/g;0.50 至 0.80dl/g;0.50 至 小于 0.80dl/g;0.50 至 0.75dl/g;0.50 至 0.70dl/g;0.50 至 小于 0.70dl/g;0.50 至 0.65dl/g;0.50 至 0.60dl/g;0.50 至 0.55dl/g;0.55 至 1dl/g;0.55 至 小于 1dl/g;0.55 至 0.95dl/g;0.55 至 0.90dl/g;0.55 至 0.85dl/g;0.55 至 0.80dl/g;0.55 至 小于 0.80dl/g;0.55 至 0.75dl/g;0.55 至 0.70dl/g;0.55 至 小于 0.70dl/g;0.55 至 0.65dl/g;0.55 至 0.60dl/g;0.60 至 1dl/g;0.60 至 小于 1dl/g;0.60 至 0.95dl/g;0.60 至 0.90dl/g;0.60 至 0.85dl/g;0.60 至 0.80dl/g;0.60 至 小于 0.80dl/g;0.60 至 0.75dl/g;0.60 至 0.70dl/g;0.60 至 小于 0.70dl/g;0.60 至 0.65dl/g;0.65 至 1dl/g;0.65 至 小于 1dl/g;0.65 至 0.95dl/g;0.65 至 0.90dl/g;0.65 至 0.85dl/g;0.65 至 小于 0.80dl/g;0.65 至 0.80dl/g;0.65 至 0.75dl/g;0.65 至 0.70dl/g;0.70 至 1dl/g;0.70 至 小于 1dl/g;0.70 至 0.95dl/g;0.70 至 0.90dl/g;0.70 至 0.85dl/g;0.70 至 0.80dl/g;0.70 至 小于 0.80dl/g;大于 0.50 至 1.0dl/g;大于 0.50 至 小于 1dl/g;大于 0.50 至 0.95dl/g;大于 0.50 至 0.90dl/g;大于 0.50 至 0.85dl/g;大于 0.50 至 0.80dl/g;大于 0.50 至 小于 0.80dl/g;大于 0.50 至 0.75dl/g;大于 0.50 至 小于 0.70dl/g;大于 0.50 至 0.70dl/g;大于 0.50 至 0.65dl/g;大于 0.50 至 0.60dl/g,和大于 0.50 至 小于 0.60dl/g。

[0383] 除非另行指明,本发明中可用的组合物预计可具有至少一个本文所述的特性粘度范围和至少一个本文所述的组合物的单体范围。除非另行指明,本发明中可用的组合物也预计可具有至少一个本文所述的 T_g 范围和至少一个本文所述的组合物的单体范围。除非另行指明,本发明中可用的组合物也预计可具有至少一个本文所述的特性粘度范围、至少一个本文所述的 T_g 范围和至少一个本文所述的组合物的单体范围。

[0384] 本发明的共聚酯和共混物也预计可具有至少一个本文所述的二醇、二酸和支化剂组成范围、PET 组成范围、至少一个本文所述的 T_g 范围、至少一个本文所述的特性粘度范

围、至少一个本文所述的半结晶期和 / 或至少一个本文所述的浊度值的任何组合。

[0385] 在一个实施方案中,本发明中可用的某些聚酯可以是直观清澈的。术语“直观清澈”在本文中是指在目测时明显不存在混浊、朦胧和 / 或污浊。在另一实施方案中,当该聚酯与聚对苯二甲酸乙二酯共混时,该共混物直观清澈。

[0386] 在一个实施方案中,本发明的制品具有通过 ASTM D1003,方法 A 测得的小于 3% 的浊度值。

[0387] 在一个实施方案中,本发明的制品具有 5 分钟至 500 分钟的半结晶期。由于本发明中可用的某些共聚酯在 160℃ 下表现出的该半结晶期 (例如大于 5 分钟但小于 500 分钟),本发明的共混物在 160℃ 下在干燥器中不粘着。

[0388] 由于本发明中可用的某些共聚酯在 160℃ 下表现出的该短半结晶期 (例如大于 5 分钟但小于 500 分钟),可以制造挤出吹塑成形制品。可以用本发明的组合物制成的挤出吹塑成形制品的实例包括相对大体积的带把手 (handleware) 容器,例如体积为 1.5、1.7、3、5 和 7 升的带把手容器。也可以由本发明的组合物制造其它制品,包括薄膜、纤维和皮带。本发明的共聚酯可以是非晶或半结晶的。一方面,本发明中可用的某些共聚酯可具有相对较低的结晶度。本发明中可用的某些共聚酯因此可具有基本非晶形态,意味着该共聚酯包含基本无序的聚合物区。

[0389] 在一个实施方案中,“非晶”共聚酯可具有在 160℃ 下大于 5 分钟或在 160℃ 下大于 10 分钟或在 160℃ 下大于 50 分钟或在 160℃ 下大于 100 分钟的半结晶期。在本发明的一个实施方案中,本发明的共聚酯可表现出至少一个下列半结晶期:在 160℃ 下小于 500 分钟,在 160℃ 下小于 400 分钟,在 160℃ 下小于 300 分钟,在 160℃ 下小于 240 分钟,在 160℃ 下小于 200 分钟和在 160℃ 下小于 100 分钟。在一个实施方案中,本发明的模制物具有在 160℃ 下测得的大于 5 分钟和小于 500 分钟的从玻璃相起的半结晶期。可以使用本领域技术人员公知的方法测量本文所用的共聚酯的半结晶期。例如,可以通过经由激光和光检测器在温控热阶段上随时间测量样品的光透射来测定半结晶期 $t_{1/2}$ 。可以通过熔融该样品以除去任何现有结晶度,随后将该样品骤冷至室温来进行这种测量。随后将该样品置于预热至相关温度的夹具上,并在随时间进行透射测量的同时将样品保持在此温度下。接着,对照时间绘制记录透射光强度。作为光透射率在初始透射率和最大透射率之间的半程时的时间记录半结晶期。

[0390] 本发明的共聚酯和共混物还表现出如使用 BYK-Gardner HazeGuard Plus Spectrophotometer 根据 ASTM D1003,方法 A 在 16 密耳厚的膜上测得的适用于瓶子用途的浊度值。合适的浊度值的实例包括 3% 或更低,2% 或更低,和 1% 或更低。

[0391] 本发明中可用的聚酯可以通过从文献中获知的方法,例如通过在均匀溶液中的方法,通过在熔体中的酯交换法,和通过两相界面法制造。合适的方法包括,但不限于,使一种或多种二羧酸与一种或多种二醇在 100℃ 至 315℃ 的温度和 0.1 至 760mm Hg 的压力下反应足以形成聚酯的时间的步骤。关于制造聚酯的方法,参见美国专利 No. 3,772,405,其关于此类方法的公开内容经此引用并入本文。

[0392] 在一个实施方案中,本发明中可用的某些聚酯可表现出使用旋转粘度计,如 Rheometrics 动态分析器 (RDA II) 在 240℃ 和 1rad/sec 下测得的大于 20,000 泊,优选大于 30,000 泊的熔体粘度。

[0393] 另一方面,本发明涉及制备本发明的挤出吹塑制品的方法。

[0394] 本发明意在包括本领域中已知的任何挤出吹塑制造法。尽管不限于此,但挤出吹塑制造法的典型描述包括:1) 在挤出机中熔融树脂;2) 经由模头挤出熔融树脂以形成熔融聚合物管(即型坯);3) 将具有所需最终形状的模具夹在该型坯周围;4) 将空气吹入该型坯,以使该挤出件拉伸和膨胀以填充模具;5) 冷却该模制品;6) 将制品排出该模具;和7) 从该制品上除去过量塑料(常称作边角料)。

[0395] 在此方法中挤出的热型坯通常在将模具夹在其周围之前必须在其自重下悬挂数秒。在此过程中,该挤出件必须具有良好的熔融尺寸稳定性,也称作熔体强度。熔体强度与该材料的粘度直接相关。具有良好熔体强度(即高粘度)的材料可防止拉伸和流动(又称作流挂),它们会造成型坯中的不均匀材料分布和型坯壁变薄。挤出型坯的流挂与型坯的重量直接相关,由此较大和较重的型坯具有较高的流挂趋势。随着瓶尺寸提高,需要更重的型坯,由此较大瓶子的制造需要较高的熔体强度。具有高熔体强度的材料也在将该型坯吹成瓶子的同时抗撕裂。因此,需要良好熔体强度以形成优质容器,特别是具有较大尺寸的那些,其具有均匀的侧壁厚度并在膨胀(即吹制)过程中不撕裂。

[0396] 涉及悬挂型坯的两种类型的挤出吹塑被称作“shuttle”和“intermittent”法。在 shuttle 法中,模具位于活动平台上,该平台将模具上移至挤出机模头,在切断一段的同时围绕型坯关闭,随后从模头上移开以充气,冷却和排出瓶子。由于这种方法的机械学,该聚合物以相对较慢的速率经模头连续挤出。相反,intermittent 法中的模具固定在模头开口下方,必须在排出前一瓶子之后但在充气当前瓶子之前经模头快速推出完整注塑量(瓶子重量+边角料)的聚合物。Intermittent 法可利用往复螺杆动作推动型坯,或可以将挤出件连续挤出到模腔中,其利用活塞推动该型坯。

[0397] 在非常不同类型的挤出吹塑法中,以每分钟 1-10 转活动的 4-20 英尺直径的轮在型坯从模头中挤出时抓取该型坯,并将其贮存在与该轮的外周相连的模具中。模具关闭,并在该轮转动时相继发生型坯充气、瓶子冷却和排出。在这种“轮法”中,该型坯实际上被该轮从模头中拉出,由此需要良好熔体强度以防止型坯在拉出以及随后吹塑过程中变薄。轮法中的型坯可以以向上或向下方向离开模头,由于重力作用,熔体强度在向上挤出过程中更至关重要。由于这种“轮”法的连续性质,可以以极高速度从模头挤出聚合物。

[0398] 在本发明的另一些方面中,本发明中可用的组合物可以以至少一个下列范围(wt%是指重量%)与 ISBM 聚对苯二甲酸乙二酯组合物共混:该共混物总重量的 0.1 至 8 重量%;0.5 至 8 重量%;1.0 至 8 重量%;1.5 至 8 重量%;2.0 至 8 重量%;2.5 至 8 重量%;3.0 至 8 重量%;3.5 至 8 重量%;4.0 至 8 重量%;4.5 至 8 重量%;5.0 至 8 重量%;5.5 至 8 重量%;6.0 至 8 重量%;6.5 至 8 重量%;7.0 至 8 重量%;7.5 至 8 重量%;0.1 至 7.5 重量%;0.5 至 7.5 重量%;1.0 至 7.5 重量%;1.5 至 7.5 重量%;2.0 至 7.5 重量%;2.5 至 7.5 重量%;3.0 至 7.5 重量%;3.5 至 7.5 重量%;4.0 至 7.5 重量%;4.5 至 7.5 重量%;5.0 至 7.5 重量%;5.5 至 7.5 重量%;6.0 至 7.5 重量%;6.5 至 7.5 重量%;7.0 至 7.5 重量%;0.1 至 7.0 重量%;0.5 至 7.0 重量%;1.0 至 7.0 重量%;1.5 至 7.0 重量%;2.0 至 7.0 重量%;2.5 至 7.0 重量%;3.0 至 7.0 重量%;3.5 至 7.0 重量%;4.0 至 7.0 重量%;4.5 至 7.0 重量%;5.0 至 7.0 重量%;5.5 至 7.0 重量%;6.0 至 7.0 重量%;6.5 至 7.0 重量%;0.1 至 6.5 重量%;0.5 至 6.5 重量%;1.0 至 6.5 重量%;1.5 至 6.5 重量%;

2.0 至 6.5 重量% ; 2.5 至 6.5 重量% ; 3.0 至 6.5 重量% ; 3.5 至 6.5 重量% ; 4.0 至 6.5 重量% ; 4.5 至 6.5 重量% ; 5.0 至 6.5 重量% ; 5.5 至 6.5 重量% ; 6.0 至 6.5 重量% ; 0.1 至 6.0 重量% ; 0.5 至 6.0 重量% ; 1.0 至 6.0 重量% ; 1.5 至 6.0 重量% ; 2.0 至 6.0 重量% ; 2.5 至 6.0 重量% ; 3.0 至 6.0 重量% ; 3.5 至 6.0 重量% ; 4.0 至 6.0 重量% ; 4.5 至 6.0 重量% ; 5.0 至 6.0 重量% ; 5.5 至 6.0 重量% ; 0.1 至 5.5 重量% ; 0.5 至 5.5 重量% ; 1.0 至 5.5 重量% ; 1.5 至 5.5 重量% ; 2.0 至 5.5 重量% ; 2.5 至 5.5 重量% ; 3.0 至 5.5 重量% ; 3.5 至 5.5 重量% ; 4.0 至 5.5 重量% ; 4.5 至 5.5 重量% ; 5.0 至 5.5 重量% ; 0.1 至 5.0 重量% ; 0.5 至 5.0 重量% ; 1.0 至 5.0 重量% ; 1.5 至 5.0 重量% ; 2.0 至 5.0 重量% ; 2.5 至 5.0 重量% ; 3.0 至 5.0 重量% ; 3.5 至 5.0 重量% ; 4.0 至 5.0 重量% ; 4.5 至 5.0 重量% ; 0.1 至 4.5 重量% ; 0.5 至 4.5 重量% ; 1.0 至 4.5 重量% ; 1.5 至 4.5 重量% ; 2.0 至 4.5 重量% ; 2.5 至 4.5 重量% ; 3.0 至 4.5 重量% ; 3.5 至 4.5 重量% ; 4.0 至 4.5 重量% ; 0.1 至 4.0 重量% ; 0.5 至 4.0 重量% ; 1.0 至 4.0 重量% ; 1.5 至 4.0 重量% ; 2.0 至 4.0 重量% ; 2.5 至 4.0 重量% ; 3.0 至 4.0 重量% ; 3.5 至 4.0 重量% ; 0.1 至 3.5 重量% ; 0.5 至 3.5 重量% ; 1.0 至 3.5 重量% ; 1.5 至 3.5 重量% ; 2.0 至 3.5 重量% ; 2.5 至 3.5 重量% ; 3.0 至 3.5 重量% ; 0.1 至 3.0 重量% ; 0.5 至 3.0 重量% ; 1.0 至 3.0 重量% ; 1.5 至 3.0 重量% ; 2.0 至 3.0 重量% ; 2.5 至 3.0 重量% ; 0.1 至 2.5 重量% ; 0.5 至 2.5 重量% ; 1.0 至 2.5 重量% ; 1.5 至 2.5 重量% ; 2.0 至 2.5 重量% ; 0.1 至 2.0 重量% ; 0.5 至 2.0 重量% ; 1.0 至 2.0 重量% ; 1.5 至 2.0 重量% ; 0.1 至 1.5 重量% ; 0.5 至 1.5 重量% ; 1.0 至 1.5 重量% ; 0.1 至 1.0 重量% ; 0.5 至 1.0 重量% ; 和 0.1 至 0.5 重量%。

[0399] 此外,本发明中可用的聚酯组合物和共混聚合物组合物还可含有任何量的至少一种添加剂,例如总组合物的 0.01 至 25 重量%的常见添加剂,如着色剂、调色剂、染料、脱模剂、阻燃剂、增塑剂、成核剂、稳定剂,包括但不限于,紫外线稳定剂、热稳定剂和 / 或它们的反应产物,填料和抗冲改性剂。本领域中公知和本发明中可用的典型市售抗冲改性剂的实例包括,但不限于,乙烯 / 丙烯三元共聚物、官能化聚烯烃,如含有丙烯酸甲酯和 / 或甲基丙烯酸缩水甘油酯的那些、苯乙烯基嵌段共聚抗冲改性剂,和各种丙烯酸核 / 壳型抗冲改性剂。此类添加剂的残基也被视为该聚酯组合物的一部分。

[0400] 此外,可以在该熔体中加入将该聚合物着色的某些试剂。在一个实施方案中,在该熔体中加入上蓝调色剂以降低所得聚酯聚合物熔体相产物的 b^* 。此类上蓝剂包括蓝色无机和有机调色剂。此外,也可以使用红色调色剂调节 a^* 色。可以使用有机调色剂,例如蓝色和红色有机调色剂,如全文经此引用并入本文的美国专利 Nos. 5,372,864 和 5,384,377 中所述的那些调色剂。有机调色剂可作为预混组合物送入。该预混组合物可以是红色和蓝色化合物的纯共混物,或该组合物可以在聚酯原材料之一,例如乙二醇中预溶解或制浆。

[0401] 添加的调色剂组分的总量当然取决于基础聚酯中固有的黄色着色剂的量和该调色剂的效力。通常,使用最多大约 15ppm 浓度的总有机调色剂组分,和大约 0.5ppm 的最低浓度。上蓝添加剂的总量通常为 0.5 至 10ppm。

[0402] 可以将调色剂添加到酯化区或缩聚区中。优选将调色剂添加到酯化区或缩聚区的早期阶段,如预聚反应器中。

[0403] 下列实施例进一步例证可以如何制造和评测本发明的聚酯,并且仅举例说明本发明,而不是要限制其范围。除非另行指明,份数按重量计,温度按℃计或为室温,压力等于或

接近大气压,且“wt”是指重量。

实施例

[0404] 在所有下列实施例中使用时使用下列缩写：

[0405]

CHDM	1,4- 环己烷二甲醇
DMT	对苯二甲酸二甲酯
DEG	二乙二醇
EG	乙二醇
IV	特性粘度
T _g	玻璃化转变温度
TPA	对苯二甲酸
PCR	消费后再循环

[0406] 我们的方法的共聚酯可以使用本领域公知用于制备高分子量聚酯的程序制备。例如,可以通过使用二羧酸的直接缩合或通过使用二羧酸二烷基酯的酯交换制备共聚酯。因此,对苯二甲酸二烷基酯,如对苯二甲酸二甲酯与二醇在升高的温度下在催化剂存在下酯交换。在升高的温度和在减压下进行缩聚,直至获得具有所需特性粘度的共聚酯。所有丸粒在它们从反应器中排出时都是非晶的。

[0407] 通过质子核磁共振 (NMR) 谱法测量实施例中所用的聚合物的组成。在 JEOL Eclipse Plus 600 MHz 核磁共振谱仪上使用氯仿 - 三氟乙酸 (70-30 体积 / 体积) 记录所有 NMR 谱。

[0408] 在 25℃ 下在 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷中以 0.5 克 / 100 毫升的浓度测定该聚酯的特性粘度。

[0409] 除非另行指明,根据 ASTM D3418 使用来自 Thermal Analyst Instruments 的 TA DSC 2920 仪器以 20℃ / 分钟的扫描速率测定玻璃化转变温度 (T_g)。

[0410] 根据 ASTM D1003,方法 A 使用 BYK-Gardner HazeGuard Plus Spectrophotometer 在 16 密耳厚的膜上测量浊度。

[0411] 通过质子核磁共振 (NMR) 谱法测定该组合物的二醇含量。在 JEOL Eclipse Plus 600 MHz 核磁共振谱仪上对聚合物使用氯仿 - 三氟乙酸 (70-30 体积 / 体积) 或对低聚样品使用含为锁定而添加的氘化氯仿的 60/40 (wt/wt) 酚 / 四氯乙烷记录所有 NMR 谱。通过与公认模型化合物进行比较,进行 1,4- 环己烷二甲醇和乙二醇的峰赋值。这些模型化合物非常接近聚合物和低聚物中存在的共振位置。

[0412] 通过经由激光和光检测器在温控热阶段上随时间测量样品的光透射来测定半结晶期 t_{1/2}。通过熔融该样品以除去任何现有结晶度,随后将该样品骤冷至室温来进行这种

测量。随后将该样品置于预热至相关温度的夹具上,并在随时间进行透射测量的同时将样品保持在此温度下。接着,对照时间绘制记录透射光强度。作为光透射率在初始透射率和最大透射率之间的半程时的时间记录半结晶期。

[0413] 这些实施例显示 CHDM 含量在本发明范围外的共聚酯组合物如何在干燥器中造成过度粘着和 / 或在混入 ISBM PET 容器碎片中时形成团块。

[0414] 使用 100% 对苯二甲酸二甲酯作为二羧酸二烷基酯部分以及 50 摩尔%乙二醇和 50 摩尔%环己烷二甲醇的混合物制备实施例组合物 A。该材料还含有 0.175 重量%苯偏三酸部分。在 240℃ 下在 1rad/sec 下的熔体粘度为 47,000 泊。

[0415] 使用 100% 对苯二甲酸二甲酯作为二羧酸二烷基酯部分以及 69 摩尔%乙二醇和 31 摩尔%环己烷二甲醇的混合物制备对比组合物 B。该材料还含有 0.175 重量%苯偏三酸部分。

[0416] 使用 100% 对苯二甲酸二甲酯作为二羧酸二烷基酯部分以及 38 摩尔%乙二醇和 62 摩尔%环己烷二甲醇的混合物制备对比组合物 C。该材料还含有 0.175 重量%苯偏三酸部分。

[0417] 在实施例 1 和 2 和对比例 3 和 4 中,将 0.5 磅 (1 重量%) 或 2.5 磅 (5 重量%) 实施例组合物 A 或对比组合物 B 与附加的市售 PET PCR 干混以构成 50 磅批料。将各批料添加到设定在 170℃ 的 5 立方英尺旋转真空干燥器中。将碎片翻滚 4 小时。碎片在 1 小时后达到 160℃ 的温度并停留在此温度下。在 4 小时后,将该干燥器冷却并倾卸材料。检查室内部。在使用含有实施例组合物 A 的碎片的运行中,没有碎片粘着到壁上。相反,在使用含对比组合物 B 的碎片的运行中,壁被碎片大量涂覆。将剩余材料经 0.36" 孔径筛筛分以除去团块并将结块材料称重。从原始进料重量 (50 磅) 中减去粘着和结块的材料总重量以计算总粘结%。下列数据表明,对比组合物 B 造成足以在 PET 再循环流中构成问题的显著粘着。但是,含有 1 和 5% 实施例组合物 A 的碎片都可以在没有粘着问题的情况下添加到 PET 中。

[0418] 表 1

[0419]

实施例	材料在 PET PCR 中的重量%	总粘结%
1	1% A	0.0%
2	5% A	0.0%
C3	1% B	3.4%
C4	5% B	10.1%

[0420] 实施例 5-11

[0421] 下列实施例显示 CHDM 含量高于 58 摩尔%的共聚酯组合物在混入 PET 中时如何造成不合意的浊度。将典型 ISBM 瓶级 PET (来自 Eastman Chemical Company 的 CB12) 的丸粒与实施例组合物 A 或对比组合物 C 的丸粒以所示量干混。将这些共混物首先在 Sterling 1.25" 单螺杆挤出机上挤出成丸粒,随后再干燥和在 Killian 1" 挤出机上挤出成 16 密耳

厚的膜。实施例 C5 显示挤出 CB12 膜的基础浊度。实施例 6-9 表明,实施例组合物 A 可添加到 CB12 中而不产生视觉可察觉的浊度值变化。对比例 C10 表明,将 10%实施例组合物 A 添加到 CB12 中产生显著浊度。在这种厚度的薄膜中不能直观检出低于 3%的浊度值。这种测量的标准偏差为 0.2%。相反,对比例 C11 表明,仅将 5%对比组合物 C 添加到 CB12 中产生显著浊度。如果使用对比组合物 C 制造容器,这些容器在 PET 再循环流中与 PET 不相容。

[0422] 表 2

[0423]

实施例	重量% CB12	重量%其它	丸粒 IV	膜 IV	浊度 (%)
C5	100%	无	0.711	0.65	1.08
6	99.5	0.5% A	0.708	0.652	1.10
7	99	1% A	0.704	0.645	1.32
8	98	2% A	0.709	0.631	1.04
9	95	5% A	0.704	0.658	1.63
C10	90	10% A	0.717	0.653	4.61
C11	95	5% C	0.702	0.655	4.02

[0424] 实施例 12

[0425] 此实施例例证如何由本发明的共混物制造和制备成形制品。使用配有屏障螺杆的 80mm Bekum H-121 连续挤出吹塑机由实施例组合物 A 制备 1.74 升带把手容器。该材料在挤出之前在 65℃下干燥 12 小时。通过熔体探针测得挤出型坯的温度为 230℃。尽管在此实施例中制备 1.74 升带把手容器,但更大体积的容器也在本发明的范围内,如 3、5 和 7 升带把手容器。

[0426] 实施例 13

[0427] 此实施例显示如实施例 1-4 中制成的实施例组合物 A、对比组合物 B 和对比组合物 C 的半结晶期如何。表 3 显示在 160℃下测得的三种组合物从玻璃相起的半结晶期。尽管实施例组合物 A 和对比组合物 C 在 160℃下测量时具有可接受的半结晶期,但对比组合物 C 如实施例 C11 中所示产生显著浊度,且由对比组合物 C 制成的容器在 PET 再循环流中与 PET 不相容。

[0428] 表 3

[0429]

组合物	半结晶期
A	487 分钟
B	> 2000 分钟
C	51 分钟

[0430] 实施例 14 和 15

[0431] 在实施例 14 和 15 中, 通过将这些瓶子粒化并将碎片与获自 United Resources Recovery Corporation 的市售食品级 PET PCR (消费后再循环) 碎片混合, 进行干燥器试验以评估粘着对碎片流速的影响。干燥器试验装置由配有干燥剂单元和两个 Conair DB12 真空装料器的 1000 磅容量斗式干燥器构成。一个装料器装在料斗上方并使料斗在该试验持续过程中保持充满碎片。第二装料器经由 1.75 英寸直径的软管和如丸粒或碎片的商业气力输送法中所用的金属空气入口管连接到料斗出口。设定第二装料器的间歇抽吸时间以使碎片以 160 磅 / 小时的标称速率从该料斗气力输送, 这产生 3 至 4 小时的大致料斗停留时间。试验程序开始于在料斗中填充 PET PCR 碎片并在 160°C 下干燥 6 小时。在该试验持续过程中, 该干燥器在 160°C 下运行。随后启动第二真空装料器, 从而以指定速率从料斗中吸取碎片。也启动在料斗上方的第一装料器以便向料斗中补充由实施例瓶和 PET PCR 制成的碎片共混物。在试验过程中每小时, 捕集并称重从料斗中气力输送的若干装料以评估流速。从料斗中气力输送的碎片还通过 0.5 英寸 × 0.5 英寸筛网以捕集被来自实施例瓶的碎片粘着在一起的 PET PCR 的小团块 (如果有的话)。试验持续几小时直至受试共混物已通过料斗或直至由于料斗中的过度结块或搭接而严重阻碍或终止流。

[0432] 5% 组合物 A 的碎片在 PET 碎片中的混合物在干燥器中几乎没有表现出结块, 并且不阻碍流出该干燥器。相反, 3% 对比组合物 B 的碎片在 PET 碎片中的混合物在干燥器中造成严重结块, 并完全阻止流出该干燥器。1 重量 % 对比组合物 B 在 PET 碎片中的共混物不阻流, 但表现出中等结块。

[0433] 已参照本文公开的实施方案详细描述本发明, 但要理解的是, 可以在本发明的精神和范围内进行变动和修改。