



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119978734 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510089250.5

C08K 5/134 (2006.01)

(22) 申请日 2020.01.14

C08K 5/526 (2006.01)

(30) 优先权数据

62/793,946 2019.01.18 US

(62) 分案原申请数据

202080009831.9 2020.01.14

(71) 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 罗伯特·埃里克·杨

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

11111

专利代理师 郭丹 吴晓辉

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

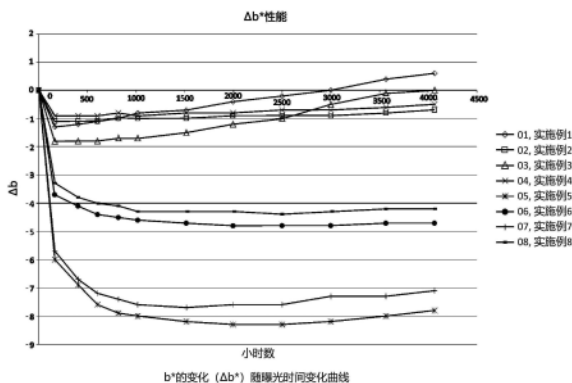
权利要求书3页 说明书41页 附图6页

(54) 发明名称

具有改进的耐候性的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物组合物,其包含:(A)至少一种聚酯,和(B)一种稳定剂组合物,其包含:(1)至少一种主抗氧化剂,其包含至少一种受阻酚类抗氧化剂;(2)至少一种次抗氧化剂,其包含至少一种亚磷酸酯;(3)至少一种扩链剂;(4)至少一种紫外线吸收剂;以及(5)至少一种受阻胺光稳定剂。



1. 一种聚合物组合物,其包含:

(A) 至少一种聚酯,其包含:

二酸残基,其包含70mol% -100mol%对苯二甲酸残基和0mol% -30mol%间苯二甲酸残基,以及

二醇残基,其包含20mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基;

其中二醇残基的总摩尔百分比等于100mol%且二酸残基的总摩尔百分比等于100mol%,以及

通过ASTM 3418方法测量的所述至少一种聚酯的玻璃转变温度(Tg)在100至130°C的范围内;以及

(B) 稳定剂组合物,其包含:

(1) 至少一种主抗氧化剂,其包含至少一种受阻酚类抗氧化剂;

(2) 至少一种次抗氧化剂,其包含至少一种亚磷酸酯;

(3) 至少一种扩链剂;

(4) 至少一种三嗪类紫外线吸收剂;以及

(5) 至少一种受阻胺光稳定剂。

其中,所述至少一种三嗪类紫外线吸收剂以1.5wt%至3.0wt%的量存在,基于聚合物组合物的总重量。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种酚类抗氧化剂以0.10wt% -2.0wt%的量存在,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

3. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种亚磷酸酯抗氧化剂以0.10wt% -2.0wt%的量存在,基于聚合物组合物的总重量。

4. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中至少一种酚类抗氧化剂(1)与至少一种亚磷酸酯抗氧化剂(2)的重量比为0.25-2.0。

5. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种扩链剂以0.10wt% -2.0wt%的量存在,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

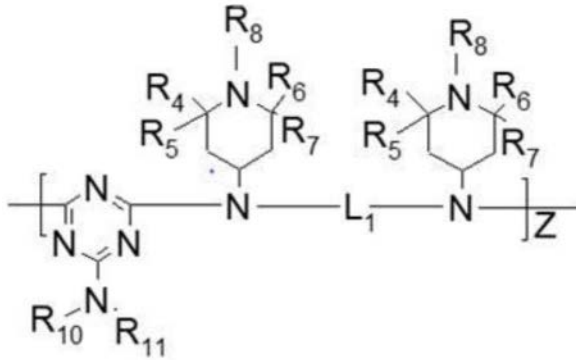
6. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种扩链剂包括甲基丙烯酸缩水甘油酯与烯烃和丙烯酸酯的共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯与烯烃和乙酸乙烯酯的共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的共聚物中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种扩链剂与所述至少一种主抗氧化剂的重量比为2:1。

8. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种扩链剂与主抗氧化剂和次抗氧化剂总量的重量比为0.50-2.0。

9. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种紫外线吸收剂与主抗氧化剂和次抗氧化剂总量的总重量比为10:0.25;和其中所述至少一种紫外线吸收剂与所述至少一种扩链剂的总重量比为10:0.25。

10. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述至少一种受阻胺光稳定剂具有以下结构:



其中 $R_4=R_5=R_6=R_7=R_8$ =甲基, (R_{10}) (R_{11}) N-共同表示吗啉基, L_1 为六亚甲基, Z 为1-6。

11. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中所述至少一种受阻胺光稳定剂以0.10wt%-2.0wt%的量存在, 基于聚合物组合物的总重量。

12. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中所述至少一种紫外线吸收剂与所述至少一种受阻胺光稳定剂的重量比为10:0.25。

13. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中: (1) 所述至少一种酚类抗氧化剂是季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]; (2) 所述至少一种亚磷酸酯是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯; (3) 所述至少一种扩链剂是甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物; (4) 所述至少一种紫外线吸收剂选自以下中的至少一种: 2,4-顺式(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-异辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪(CAS#2725-22-62); 2,4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(CAS#147315-50-2); 6-[4,6-双(4-苯基)-1H-1,3,5-三嗪-2-亚基]-3-(2-乙基己氧基)环己-2,4-二烯-1-酮(CAS#204583-39-1)或它们的混合物; 以及(5) 所述至少一种受阻胺光稳定剂选自1,6-己二胺N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(CAS#565450-39-7)或含有吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物(CAS#193098-40-7)或它们的混合物。

14. 根据权利要求13所述的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物包含: (1) 0.10wt%-2.0wt%量的至少一种酚类抗氧化剂; (2) 0.10wt%-2.0wt%量的至少一种亚磷酸酯; (3) 0.10wt%-2.0wt%量的至少一种扩链剂; (4) 1.5wt%-3.0wt%量的至少一种紫外线吸收剂; 以及(5) 0.10wt%-2.0wt%量的至少一种受阻胺光稳定剂, 基于聚合物组合物的总重量; 基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

15. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中所述聚酯包含: 二酸残基, 其包含70mol%-100mol%对苯二甲酸残基和0mol%-30mol%间苯二甲酸残基, 其中二醇残基的总摩尔百分比等于100wt%且二酸残基的总摩尔百分比等于100mol%; 以及

其中二醇残基包含20mol%-30mol%2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基、70mol%-80mol%1,4-环己烷二甲醇残基。

16. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中所述聚酯具有0.35dL/g-1.5dL/g的比浓对数粘度, 根据在25℃下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定。

17. 根据权利要求15所述的聚合物组合物, 其中所述聚酯组合物包含, 二酸残基, 其包含99mol%-100mol%对苯二甲酸残基; 和二醇残基, 其包含20mol%-30mol%2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基、70mol%-80mol%1,4-环己烷二甲醇残基; 以及

其中二醇残基的总摩尔百分比等于100wt%且二酸残基的总摩尔百分比等于

100mol%。

18. 根据权利要求14所述的聚合物组合物,其中至少一种紫外线吸收剂为6-[4,6-双(4-苯基)-1H-1,3,5-三嗪-2-亚基]-3-(2-乙基己氧基)环己-2,4-二烯-1-酮)(CAS# 204583-39-1)。

19. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中根据ASTM G155测试方法,在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中,使用在340nm下 $0.35\text{W}/\text{m}^2$ 的辐照,内、外硼硅酸盐滤光片,55%的相对湿度,63°C的黑板温度、52°C的腔室温度,以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时,根据CIE(国际照明委员会)的 L^* 、 a^* 和 b^* 颜色系统,所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于10;或

其中,在暴露至少600小时后,根据CIE(国际照明委员会)的 L^* 、 a^* 和 b^* 颜色系统,所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10;或

其中,当暴露0-1600小时时,根据ASTM D6395方法,所述平面冲击强度为60-80kJ/m²。

具有改进的耐候性的聚合物组合物

[0001] 本申请为优先权日为2019年1月18日,申请日为2020年1月14日,申请号为202080009831.9,发明名称为“具有改进的耐候性的聚合物组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有改进的耐候性、冲击强度性能、颜色性能或其组合的聚合物组合物。

背景技术

[0003] 聚酯和其它聚合物材料在加工和使用过程中,由于暴露于如热、加工时间、储存时间、紫外线或其它潜在条件时,会发生降解。

[0004] 因此需要具有改进的耐候性和耐紫外辐射性的聚酯和其它聚合物材料。通常采用两种方法提高耐候性。一种方法是在聚合物中添加紫外线吸收层或大量添加剂。紫外线吸收层在片材产品或平面制品中最为有效,它可以将浓缩的紫外线吸收剂共挤到风化面上。另一种方法是在聚合物中添加大量紫外吸收剂,但其缺点是紫外线吸收剂的负载量过高,会导致成本过高,并且由于紫外线吸收剂的颜色而导致颜色/黄度增加。提高保色性的方法也会导致聚合物的快速脆化和冲击强度的损失。

发明内容

[0005] 鉴于本领域的上述商业缺陷,本发明解决了对新型聚合物组合物、聚酯或共聚酯的需要,其具有至少一种以下所需性能,所述所需性能包括但不限于改进的耐候性、改进的颜色、改进的冲击强度和/或这些性能中两种或更多种的组合。本发明的聚合物组合物可为各种应用提供所需的性能。

[0006] 本发明在本技术领域、发明内容、说明书、实施例、所附权利要求和摘要中进行阐述。

[0007] 为了便于参考但不以任何方式进行限制,本发明的某些方面连续编号,如下:

[0008] 在方面1中,提供了一种聚合物组合物,其包含:

[0009] (A) 至少一种热塑性聚合物,和

[0010] (B) 稳定剂组合物,其包含:

[0011] (1) 至少一种主抗氧化剂;

[0012] (2) 至少一种次抗氧化剂;

[0013] (3) 至少一种扩链剂;

[0014] (4) 至少一种紫外线吸收剂;以及

[0015] (5) 至少一种受阻胺光稳定剂(HALS)。

[0016] 在方面2中,提供了一种方面1的聚合物组合物,其中至少热塑性聚合物包含至少一种缩聚物。

[0017] 在方面3中,提供了一种方面1的聚合物组合物,其包含选自液晶聚酯/酰胺/酰亚胺、聚酯酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚氨酯、聚脲、聚苯并咪唑、聚苯并恶唑、聚亚胺、聚碳酸酯、聚酯、共聚酯和聚酰胺中的至少一种聚合物。

[0018] 在方面4中,提供了一种方面3的聚合物组合物,其包含选自热塑性聚合物、缩聚物、聚酯、无定形聚酯、半结晶聚酯、聚酰胺或任何前述聚合物的至少一种聚合物,其包含环己烷二甲醇残基(例如1,4-环己烷二甲醇)。

[0019] 在方面5中,提供了一种方面4的聚合物组合物,其包含选自聚酯(包括但不限于聚酯醚)、聚酰胺的至少一种聚合物,并且包含环己烷二甲醇残基(例如,1,4-环己烷二甲醇)和/或乙二醇残基的残基。

[0020] 在方面6中,提供了一种方面1的聚合物组合物,其包含至少一种聚酯或共聚酯。

[0021] 在方面7中,提供了一种方面6的聚合物组合物,其包含至少一种聚酯,所述聚酯包含环己烷二甲醇,例如1,4-环己烷二甲醇和/或乙二醇残基。

[0022] 在方面8中,提供了一种方面7的聚酯,其包含70mol% - 100mol%量的对苯二甲酸或对苯二甲酸酐残基,基于总二酸残基的量为100mol%。

[0023] 在方面9中,提供了一种方面7或8的聚酯,其包含0mol% - 30mol%量的苯二甲酸或间苯二甲酸酐残基,基于总二酸残基的量为100mol%。

[0024] 在方面10中,提供了一种方面9的聚酯,其包含约0.01mol% - 30mol%量的间苯二甲酸或间苯二甲酸酐的残基,基于总二酸残基的量为100mol%。

[0025] 在方面11中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约20mol% - 约45mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,约55mol% - 约80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,和约0mol% - 约100mol%的乙二醇残基,基于总二醇残基的量为100mol%。在该方面,还提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约20mol% - 约30mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,约70mol% - 约80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,和约0mol% - 约100mol%的乙二醇残基,基于总二醇残基的量为100mol%。

[0026] 在方面12中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约20mol% - 80mol%的乙二醇残基和约20mol% - 约80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0027] 在方面13中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约0mol% - 20mol%的乙二醇残基和约80mol% - 约100mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0028] 在方面14中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约20mol% - 约60mol%的乙二醇残基和约40mol% - 约80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0029] 在方面15中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约60mol% - 约80mol%的乙二醇残基和约20mol% - 约40mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0030] 在方面16中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其中二醇残基包含约80mol% - 约99.99mol%的乙二醇残基和约0.01mol% - 约20mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0031] 在方面17中,提供了一种方面6-10中任一项的聚合物组合物,其包含2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

[0032] 在方面18中,提供了一种方面17的聚合物组合物,其中二醇残基包含约10mol% -

45mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,55mol%-约90mol%的乙二醇残基,和0mol%-100mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0033] 在方面19中,提供了一种方面18的聚合物组合物,其中二醇残基包含约15mol%-30mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,55mol%-约90mol%的乙二醇残基,和0mol%-100mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0034] 在方面20中,提供了一种方面1-19中任一项的聚合物组合物,其包含至少一种支化剂残基。

[0035] 在方面21中,提供了一种方面1-20中任一项的聚合物组合物,其包含0.01wt%至5wt%的支化剂残基,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。

[0036] 在方面22中,提供了一种方面1-21中任一项的聚合物组合物,其包含选自偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、四马来酸酐和三聚酸中的至少一种支化剂。

[0037] 在方面23中,提供了一种方面1-22中任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物具有0.35dL/g-1.5dL/g范围内的比浓对数粘度,如在25°C下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的。

[0038] 在方面24中,提供了一种方面1-7中任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物是至少一种共聚酯醚。

[0039] 在方面25中,提供了一种方面24的聚合物组合物,其中二羧酸或其酯组分包含1,4-环己烷二羧酸或其酯的残基,并且其中二醇组分包含1,4-环己烷二甲醇和聚四亚甲基醚二醇的残基,其中总二醇残基量等于100mol%并且总酸残基量等于100mol%。

[0040] 在方面26中,提供了一种方面25的聚合物组合物,其中比浓对数粘度为约0.7dL/g-约1.5dL/g,如在25°C下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的。

[0041] 在方面27中,提供了一种方面25或26中的聚合物组合物,其包含基于所述聚酯醚的重量,约15wt%-约50wt%,或20wt%-35wt%的,重均分子量为约500至约2000的聚四亚甲基醚二醇。

[0042] 在方面28中,提供了一种方面1-27中任一项的聚合物组合物,其中所述酚类抗氧化剂的量为0.10wt%-5.0wt%、或0.10wt%-4.0wt%、或0.10wt%-3.0wt%、或0.10wt%-2.0wt%,基于聚合物组合物的总重量百分比等于100wt%。

[0043] 在方面29中,提供了一种方面1-28中任一项的聚合物组合物,其中所述酚类抗氧化剂可以选自对苯二酚、芳基胺抗氧化剂如4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯胺、受阻酚抗氧化剂如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、丁基化对苯基苯酚和2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚;双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-丁烯双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);三酚,例如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰)-六氢-s-三嗪、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)亚磷酸酯;以及季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯],其中的最后一种是市售的Irganox™ 1010抗氧化剂;或其组合。

[0044] 在方面30中,提供了一种方面1-29中任一项的聚合物组合物,其中至少一种受阻

酚类抗氧化剂是季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](Irganox 1010)。

[0045] 在方面31中,提供了一种方面1-30中任一项的聚合物组合物,其中所述亚磷酸酯抗氧化剂的量为0.10wt%-2.0wt%、或0.10wt%-1.5wt%、或0.10wt%-1.0wt%、或0.10wt%-0.50wt%,基于聚合物组合物的总重量百分比等于100wt%。

[0046] 在方面32中,提供了一种方面1-31中任一项的聚合物组合物,其中亚磷酸酯抗氧化剂选自亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯等;或其组合。

[0047] 在方面33中,提供了一种方面1-32中任一项的聚合物组合物,其中所述亚磷酸酯抗氧化剂为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0048] 在方面34中,提供了一种方面1-33中任一项的聚合物组合物,其中酚类抗氧化剂(1)与亚磷酸酯抗氧化剂(2)的重量比为0.25-2.0,或0.25-1.75,或0.25-1.50,或0.50-2.0,或0.50-1.50,或0.75-1.25,或0.80-1.2,或0.80-1.5,或0.90-1.10,或1:1。

[0049] 在方面35中,提供了一种方面1-34中任一项的聚合物组合物,其中至少一种扩链剂的量为0.10wt%-2.0wt%,或0.10wt%-1.50wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.25wt%-0.75wt%,基于聚合物组合物的总重量百分比等于100wt%。

[0050] 在方面36中,提供了一种方面1-35中任一项的聚合物组合物,其中至少一种扩链剂平均每分子大于或等于4个环氧侧基。

[0051] 在方面37中,提供了一种方面1-36中任一项的聚合物组合物,其中至少一种扩链剂包含甲基丙烯酸缩水甘油酯与烯烃和丙烯酸酯的共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油酯与烯烃和乙酸乙烯酯的共聚物和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的共聚物。

[0052] 在方面38中,提供了一种方面1-37中任一项的聚合物组合物,其中至少一种扩链剂包含甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物。

[0053] 在方面39中,提供了一种方面1-38中任一项的聚合物组合物,其中扩链剂与主抗氧化剂的重量比为3:1至1:1或2:1。

[0054] 在方面40中,提供了一种方面1-39中任一项的聚合物组合物,其中扩链剂与总抗氧化剂(主抗氧化剂和次抗氧化剂)的重量比为0.25-2.0,或0.25-1.75,或0.25-1.50,或0.50-2.0,或0.50-1.50,或0.75-1.25,或0.80-1.2,或0.80-1.5,或0.90-1.10,或1:1。

[0055] 在方面41中,提供了一种方面1-40中任一项的聚合物组合物,其中至少一种酚类抗氧化剂是季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯],至少一种亚磷酸酯是亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,并且至少一种扩链剂是甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物。

[0056] 在方面42中,提供了一种方面1-41中任一项的聚合物组合物,其中至少一种紫外线吸收剂选自三嗪、氰基丙烯酸酯、苯并三唑、蔡、二苯甲酮和苯并恶嗪-4-酮或它们的组合。

[0057] 在方面43中,提供了一种方面1-42中任一项的聚合物组合物,其中至少一种紫外线吸收剂选自三嗪。

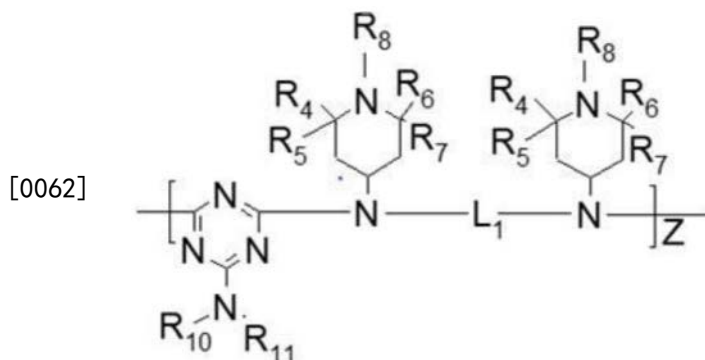
[0058] 在方面44中,提供了一种方面1-43中任一项的聚合物组合物,其选自以下:2,4-顺式(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-异辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪(CAS#2725-22-62),也称Cyasorb 1164,可从索尔维(Solvay)商购获得;2,4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[已

基) 氧基]-苯酚](CAS#147315-50-2), 也称Tinuvin™ 1577, 可从巴斯夫(BASF) 商购获得; 或6-[4,6-双(4-苯基)-1H-1,3,5-三嗪-2-亚基]-3-(2-乙基己氧基) 环己-2,4-二烯-1-酮](CAS#204583-39-1), 也称Tinuvin™ 1600, 可从巴斯夫商购获得; 或其混合物。

[0059] 在方面45中, 提供了一种方面1-44中任一项的聚合物组合物, 其中紫外线吸收剂与主抗氧化剂和次抗氧化剂的总重量的比为10:0.25、或8.0:0.25、或6.0:0.25、或3.0:0.25、或10:0.50、或8.0:0.50、或6.0:0.50、或3.0:0.50。

[0060] 在方面46中, 提供了一种方面1-45中任一项的聚合物组合物, 其中紫外线吸收剂与扩链剂的总重量的比为10:0.25, 或8.0:0.25, 或6.0:0.25, 或3.0:0.25, 或10:0.50, 或8.0:0.50, 或6.0:0.50, 或3.0:0.50。

[0061] 在方面47中, 提供了一种方面1-46中任一项的聚合物组合物, 其中受阻胺光稳定剂包含以下结构:



[0063] 其中 $R_4=R_5=R_6=R_7=R_8$ =甲基, (R_{10}) (R_{11}) N-共同表示吗啉基, L_1 为六亚甲基, Z 为1-6。

[0064] 在方面48中, 提供了一种方面1-47中任一项的聚合物组合物, 其中受阻胺光稳定剂选自1,6-己二胺N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) (CAS#565450-39-7, 又称Tinuvin™ 371-FF, 可从巴斯夫商购获得); 或含有吗啉-2,4,6-三氯1,3,5-三嗪的聚合物 (CAS#193098-40-7), 又称Cyasorb™ 3529, 可从索尔维商购获得。

[0065] 在方面49中, 提供了一种方面1-48中任一项的聚合物组合物, 其中受阻胺光稳定剂的量为0.10wt%-2.0wt%, 基于聚合物组合物的总重量。

[0066] 在方面50中, 提供了一种方面1-49中任一项的聚合物组合物, 其中紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂的重量比为10:0.25, 或8.0:0.25, 或6.0:0.25, 或3.0:0.25, 或10:0.50, 或8.0:0.50, 或6.0:0.50, 或3.0:0.50

[0067] 在方面51中, 提供了一种方面1至50中任一项的聚合物组合物, 其中: (1) 至少一种酚类抗氧化剂是季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯]; (2) 至少一种亚磷酸酯是亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基) 酯; (3) 至少一种扩链剂是甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物; (4) 至少一种紫外线吸收剂是三嗪; 以及 (5) 至少一种受阻胺光稳定剂是1,6-己二胺N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) (CAS#565450-39-7) 或含有吗啉-2,4,6-三氯1,3,5-三嗪的聚合物 (CAS#193098-40-7), 又称Cyasorb™ 3529, 可从索尔维商购获得, 或其混合物。

[0068] 在方面52中, 提供了一种方面1-51中任一项的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物包含: (1) 0.10wt%-2.0wt% 量的至少一种酚类抗氧化剂, (2) 0.10wt%-2.0wt% 量的

至少一种亚磷酸酯, (3) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种扩链剂, (4) 0.10wt% - 3.0wt% 量的至少一种紫外线吸收剂, 以及 (5) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种受阻胺光稳定剂, 基于所述聚合物组合物的总重量。

[0069] 在方面53中, 提供了一种方面1-52中任一项的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物包含: 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种酚类抗氧化剂, (2) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种亚磷酸酯, (3) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种扩链剂, (4) 0.10wt% - 3.0wt% 量的至少一种紫外线吸收剂, 以及 (5) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种受阻胺光稳定剂, 基于所述聚合物组合物的总重量。

[0070] 在方面54中, 提供了一种方面1-53中任一项的聚合物组合物, 当按照ASTM G155测试方法, 在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中, 使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63°C的黑板温度、52°C的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时, 暴露1000小时至4000小时后, 所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于10, 或小于5, 或小于3, 或小于2, 或小于1, 或10至-10, 或5至-10, 或3至-10, 或2至-10, 或1至-10, 根据CIE (国际照明委员会) 的L*、a*和b*颜色系统。

[0071] 在方面55中, 提供了一种方面1-54中任一项的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于2。

[0072] 在方面56中, 提供一种方面1-55中任一项的聚合物组合物, 其中, 当按照ASTM G155测试方法, 在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中, 使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63°C的黑板温度、52°C的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时, 暴露至少200小时, 或至少600小时后, 所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10, 或小于5, 或小于3, 或小于2, 或小于1, 或从0至10, 或0至9, 或0至8.5, 或0至5, 或0至2.5, 根据CIE (国际照明委员会) 的L*、a*和b*颜色系统。

[0073] 在方面57中, 提供了一种方面1-56中任一项的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10。

[0074] 在方面58中, 提供了一种方面1-57中任一项的聚合物组合物, 其中根据ASTM D6395方法暴露0至1600小时后, 平面冲击强度为60-80kJ/m²。

[0075] 在方面59中, 提供了一种方面1-58中任一项的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物涉及稳定可用于本发明的任何热塑性聚合物的方法, 所述方法包括向聚合物中引入有效稳定量的本发明的稳定剂组合物。

[0076] 对于本发明的某些方面, 聚合物组合物可以具有改进的性能, 例如颜色稳定性、耐候性和/或冲击强度, 例如仪器冲击强度或平面冲击强度。

[0077] 在某些方面, 观察到的改进是不可预测的, 并且大于由每种添加剂对聚合物的单独影响的总和中所预期的, 和/或大于从其他添加剂组合中所预期的, 例如, 主抗氧化剂、次抗氧化剂和不含紫外线吸收剂或稳定剂扩链剂的组合, 具有改进的耐候性、冲击强度性能、颜色性能或其组合的聚合物组合物。

附图说明

[0078] 图1: 图1展示了主抗氧化剂 (例如IrganoxTM 1010抗氧化剂)、次抗氧化剂 (例如IrgafosTM 168抗氧化剂)、扩链剂 (例如JoncrylTM 4468添加剂)、紫外线稳定剂 (例如

Cyasorb™ 1164或Tinuvin™ 1600)和受阻胺光稳定剂(Cyasorb™ 3529)在不同水平下对 Δb^* 颜色的影响,如表1所述。

[0079] 图2:图2展示了主抗氧化剂(例如Irganox™ 1010抗氧化剂)、次抗氧化剂(例如Irgafos™ 168抗氧化剂)、扩链剂(例如Joncryl™ 4468添加剂)、紫外线稳定剂(例如Cyasorb™ 1164或Tinuvin™ 1600)和受阻胺光稳定剂(Cyasorb™ 3529)在不同水平下对总颜色变化 ΔE 值的影响,如表1所述的聚酯1。

[0080] 图3:图3展示了主抗氧化剂(例如Irganox™ 1010抗氧化剂)、次抗氧化剂(例如Irgafos™ 168抗氧化剂)、扩链剂(例如Joncryl™ 4468添加剂)、紫外线稳定剂(例如Cyasorb™ 1164或Tinuvin™ 1600)和受阻胺光稳定剂(Cyasorb™ 3529)在不同水平下对平面冲击强度的影响,如表1所述的聚酯1。

[0081] 图4:图4展示了紫外线稳定剂(例如,表2所述的用于聚酯2的HALS/三嗪,不含主抗氧化剂、次抗氧化剂或扩链剂)在不同水平下对 Δb^* 颜色的影响。

[0082] 图5:图5展示了紫外线稳定剂(例如,表2所述的用于聚酯2的HALS/三嗪,不含主抗氧化剂、次抗氧化剂或扩链剂)在不同水平下对 ΔE^* 值的影响。

[0083] 图6:图6展示了紫外线稳定剂(例如,表2所述的用于聚酯2的HALS/三嗪,不含主抗氧化剂、次抗氧化剂或扩链剂)在不同水平下的平面冲击强度。

具体实施方式

[0084] 通过参考本发明某些实施例的以下详细说明和工作实例,可以更容易地理解本发明。根据本发明的目的,在发明内容中描述了本发明的某些实施例,并在下文进一步描述。另外,本文也描述了本发明的其他实施例。

[0085] 本发明涉及在聚合物中使用主抗氧化剂、次抗氧化剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂和扩链添加剂,其可以改进耐候性和耐紫外辐射性,并抑制聚合物的风化、紫外线辐射、热氧化和水解降解,可选地在升高的温度下保持较长时间。

[0086] 除非另有说明,否则说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、性质如分子量、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则在说明书和所附权利要求书中阐述的数值参数是近似值,其可以根据本发明寻求获得的期望特性而变化。至少,每个数值参数应当根据所报告的有效数字的数值并通过应用普通的舍入技术来解释。此外,本公开和权利要求中所述的范围旨在具体地包括整个范围,而不仅仅是端点。例如,所述的0-10范围旨在公开0-10之间的所有整数,例如1、2、3、4等,0-10之间的所有小数,例如1.5、2.3、4.57、6.1113等,以及端点0和10。此外,与化学取代基相关的范围,例如“C1-C5烃”旨在具体包括和公开C1和C5烃以及C2、C3和C4烃。

[0087] 尽管阐述本发明广泛范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实施例中阐述的数值是尽可能精确地报告的。但是,任何数值固有地包含了由它们各自的测试测量中存在的标准偏差所必然形成的某些误差。

[0088] 如本说明书和所附权利要求中所使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”包括其复数指代,除非上下文另外明确指出。提及含有或包括“一种”成分或“一个”步骤的组合物或方法时,除了所提及的之外,还分别包括其它成分或其它步骤。

[0089] 术语“含有”或“包括”与术语“包含”同义,并且旨在表示至少所命名的化合物、元

素、颗粒或方法步骤等存在于组合物或制品或方法中,但不排除存在其它化合物、催化剂、材料、颗粒、方法步骤等,即使其它这样的化合物、材料、颗粒、方法步骤等具有与所命名的相同的功能,除非在权利要求中明确地排除。

[0090] 还应当理解,提及一个或多个方法步骤并不排除在组合的所述步骤之前或之后存在额外的方法步骤,或者在明确指出的那些步骤之间存在插入的方法步骤。此外,除非另外指明,工艺步骤或成分的字母标记是用于识别离散活性或成分的方便的方法,并且所叙述的字母标记可以以任何顺序排列。

[0091] 在本发明的每个实施例中,可用于本发明的聚合物可以包含缩聚物。可用于本发明的缩聚物可以包括但不限于液晶聚酯/酰胺/酰亚胺、聚酯酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚氨酯、聚脲、聚苯并咪唑、聚苯并恶唑、聚亚胺、聚碳酸酯、聚酯、共聚酯、聚酰胺(例如尼龙6,6或尼龙6)中的至少一种,或其混合物。所有这些聚合物都可能易于热氧化和水解降解。聚己内酯、聚己内酰胺,虽然通常不使用缩聚来合成,但也易于水解降解,并且包括在本发明的范围内。聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚醚酮、聚醚酮酮,尽管不是传统意义上的缩聚物,但在熔融加工过程中极易发生交联和支化,并且它们在在油气工业中的加工过程和最终用途应用中受到热稳定性的限制,并且包括在本发明的范围内。可用于本发明的聚合物组合物的聚合物可以是热塑性的。

[0092] 在一个实施例中,可用于本发明的聚合物组合物包含至少一种聚酯。在实施例中,可用于本发明的聚酯可包含至少一种芳族二酸的残基和至少一种二醇的残基。本文所用的术语“共聚酯”旨在包括“聚酯”,并且应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的反应制备的合成聚合物。通常,双官能羧酸可以是二羧酸,双官能羟基化合物可以是二元醇,例如二醇。此外,如本申请中所用,可互换的术语“二酸”或“二羧酸”包括多官能酸,例如支化剂。本申请中使用的术语“二醇”包括但不限于二醇、乙二醇和/或多官能羟基化合物。或者,双官能羧酸可以是羟基羧酸,例如对羟基苯甲酸,并且双官能羟基化合物可以是带有2个羟基取代基的芳核,例如对苯二酚。如本文所用,术语“残基”是指通过缩聚和/或酯化反应由相应单体引入聚合物中的任何有机结构。如本文所用,术语“重复单元”是指具有通过酯基键合的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,例如,二羧酸残基可以衍生自二羧酸单体或其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物,其可用于与二醇的反应过程以制备聚酯。如本文所用,术语“对苯二甲酸”旨在包括对苯二甲酸本身及其残基以及对苯二甲酸的任何衍生物,包括其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐、或它们的混合物或它们的残基,其可用于与二醇的反应过程以制备聚酯。术语“改性芳族二酸”是指除对苯二甲酸以外的芳族二羧酸。术语“改性二醇”是指除1,4-环己烷二甲醇以外的二醇。在一个实施例中,对苯二甲酸可以用作起始材料。在另一个实施例中,对苯二甲酸二甲酯可以用作起始材料。在另一个实施例中,对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的混合物可以用作起始材料和/或中间材料。对于本发明的目的,聚酯醚包括在本发明范围内的聚酯定义内。

[0093] 本发明的聚酯和共聚酯易于通过本领域公知的方法制备,例如美国专利2012267中所述的方法,该专利通过引用整体结合到本文中。更具体地说,制备共聚酯的反应通常在缩聚催化剂如四氯化钛、二乙酸锰、氧化锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或其组合的存在下在约150°C至约300°C的温度下进行。催化剂的用量通常为10-1000ppm,基于反应物的总重量。

[0094] 在一个实施例中,可用于本发明的聚合物组合物可以含有至少一种包含环己烷二甲醇的聚合物,例如1,4-环己烷二甲醇。在一个实施例中,可用于本发明的聚合物组合物可以含有至少一种包含乙二醇残基的聚合物。

[0095] 如果不预先干燥或如果将它们潮湿空气中长时间保持高温,缩聚物也易于水解降解。缩聚物是指单体在缩聚过程中反应生成聚合物,并产生副产物(如水或甲醇)的任何聚合物。聚合反应是可逆的;因此,缩聚物通常在加工之前进行预干燥。

[0096] 用于本发明的聚酯通常可由二羧酸和二醇制备,所述二羧酸和二醇以基本相等的比例反应并作为它们相应的残基引入聚酯聚合物中。因此,本发明的聚酯可以含有基本等摩尔比例的酸残基(100mol%)和二醇(和/或多官能羟基化合物)残基(100mol%),使得重复单元的总摩尔数等于100mol%。因此,本发明中提供的摩尔百分比可以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,基于总酸残基含有70mol%对苯二甲酸的聚酯,是指聚酯在总共100mol%酸残基中含有70mol%对苯二甲酸残基。因此,在每100mol酸残基中有70mol对苯二甲酸残基。在另一个实例中,基于总二醇残基含有30mol%1,4-环己烷二甲醇残基的聚酯,是指聚酯在总共100mol%二醇残基中含有30mol%1,4-环己烷二甲醇残基。因此,在每100mol二醇残基中存在30mol的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0097] 在一个实施例中,聚酯或共聚酯包含具有单一二酸或二酸的组合,例如对苯二甲酸或邻苯二甲酸或其它具有8-20个碳原子的二酸,与改性二醇的组合,例如环己烷二甲醇或乙二醇或其它具有2-20个碳原子的二醇的组合物。

[0098] 在某些实施例中,所述缩聚物包含至少一种二醇残基。在某些实施例中,所述缩聚物是包含至少一种二羧酸或其酯和至少一种二醇的聚酯,其中存在的酸残基的总量为100mol%,并且其中二醇残基的总量为100mol%。在某些实施例中,所述缩聚物,例如聚酯,包含1,4-环己烷二甲醇残基和/或2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和/或乙二醇残基和/或二甘醇残基,或其混合物。

[0099] 在某些实施例中,对苯二甲酸或其酯,例如对苯二甲酸二甲酯,或对苯二甲酸及其酯的混合物,构成用于形成本发明所用聚酯的二羧酸组分的大部分或全部。在某些实施例中,对苯二甲酸残基可以构成用于形成本发明所用聚酯的二羧酸组分的一部分或全部,其浓度至少为70mol%,例如至少80mol%,至少90mol%,至少95mol%,至少99mol%或100mol%。在某些实施例中,可以使用具有高含量对苯二甲酸的聚酯以产生更高的冲击强度性能。为了本发明的目的,术语“对苯二甲酸”和“对苯二甲酸二甲酯”在本文中互换使用。在一个实施例中,对苯二甲酸二甲酯是用于制备本发明所用的聚酯的二羧酸组分的一部分或全部;在所有实施例中,可以使用70mol%-100mol%;或80mol%-100mol%;或90mol%-100mol%;或99mol%-100mol%;或100mol%的对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯和/或其混合物。

[0100] 除了对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯残基之外,本发明所用聚酯的二羧酸组分可包含至多50mol%、至多40mol%、至多30mol%、至多20mol%、至多10mol%、至多5mol%或至多1mol%的一种或多种改性芳族二羧酸。另一个实施例含有0mol%改性芳族二羧酸。因此,如果存在,预期一种或多种改性芳族二羧酸的量可以在这些前述端点值的任何一个的范围内,包括例如0.01mol%-30mol%、0.01mol%-20mol%、0.01mol%-10mol%、

0.01mol% - 5mol% 或 0.01mol% - 1mol% 的一种或多种改性芳族二羧酸。在一个实施例中, 可用于本发明的改性芳族二羧酸包括但不限于具有至多20个碳原子的芳族二羧酸。可用于本发明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-萘二甲酸和反式-4,4'-二苯乙烯二羧酸及其酯。在一个实施例中, 间苯二甲酸是改性芳族二羧酸。在一个实施例中, 使用间苯二甲酸二甲酯。在一个实施例中, 使用萘二甲酸二甲酯。

[0101] 可用于本发明的聚酯的羧酸组分可以用至多10mol%, 例如至多5mol% 或至多1mol% 的一种或多种含有2-16个碳原子的脂族二羧酸, 例如丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和十二烷二羧酸或它们相应的酯, 包括但不限于己二酸二甲酯、戊二酸二甲酯和琥珀酸二甲酯进一步改性。某些实施例还可以包含0.01mol% 或更多, 例如0.1mol% 或更多, 1mol% 或更多, 5mol% 或更多, 或10mol% 或更多的一种或多种改性脂族二羧酸。又一个实施例含有0mol% 的改性脂族二羧酸。因此, 如果存在, 预期一种或多种改性脂族二羧酸的量可以在这些前述端点值中的任何一个的范围内, 包括例如0.01mol% - 10mol% 和 0.1mol% - 10mol%。二羧酸组分的总摩尔百分比为100mol%。

[0102] 在一个实施例中, 可以仅使用对苯二甲酸的酯和其它改性二羧酸的酯代替二羧酸。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。在一个实施例中, 所述酯选自以下中的至少一种: 甲酯、乙酯、丙酯和苯酯。

[0103] 在本发明的一个实施例中, 可用于本发明的聚酯可以含有小于30mol% 的一种或多种改性二醇。在另一个实施例中, 可用于本发明的聚酯可包含20mol% 或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施例中, 可用于本发明的聚酯可包含10mol% 或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施例中, 可用于本发明的聚酯可以包含5mol% 或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施例中, 可用于本发明的聚酯可以含有0mol% 的改性二醇。某些实施例也可以包含0.01mol% 或更多, 例如0.1mol% 或更多, 1mol% 或更多的一种或多种改性二醇。因此, 如果存在, 预期一种或多种改性二醇的量可以在这些前述端点值的任一个的范围内, 包括例如0.01mol% - 15mol% 和 0.1mol% - 10mol%。

[0104] 可用于本发明的聚酯中的改性二醇可以含有2-16个碳原子。对于TMCD-CHDM共聚酯(包含2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,4-环己烷二甲醇和对苯二甲酸残基的聚合物), 改性二醇可以是乙二醇的残基。对于TMCD-EG共聚酯(包含2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、乙二醇和对苯二甲酸残基的聚合物), 改性二醇可以是1,4-环己烷二甲醇的残基。可用于本文所述聚酯的其它合适的改性二醇的实例包括但不限于选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、异山梨醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇(新戊二醇)、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷及其混合物。

[0105] 在一个TMCD共聚酯实施例中, 可以排除乙二醇残基作为改性二醇。对于改性PETG和改性PCTG聚合物, 改性二醇可以是例如除乙二醇残基和1,4-环己烷二甲醇残基之外的二醇。在一个TMCD共聚酯实施例中, 可以存在2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)残基和/

或乙二醇(EG)残基和/或1,4-环己烷二甲醇残基(CHDM),其中其它二醇是改性二醇。例如,对于TMCD-EG聚酯,一种改性二醇可以是1,4-环己烷二甲醇(CHDM)。例如,对于TMCD-CHDM聚酯,一种改性二醇可以是乙二醇。

[0106] 其它改性二醇可包括聚合二醇(也称为多元醇),例如:聚乙二醇、聚丙二醇、PTMG(也称为PTMEG或聚THF)、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇。多元醇是含有多个羟基的有机化合物。一个分子中具有两个以上羟基的为多元醇,具有三个为三元醇,具有四个为四元醇,以此类推。按照惯例,多元醇不指含有其它官能团的化合物。多元醇通常具有约500-5000的重均分子量(Mw),优选约1000-2000的Mw。在实施例中,羟基官能度,即作为聚合物端基的羟基的数目,对于热塑性材料可在约1.9至约2.1的范围内,对于交联材料可在约2.1和更高的范围内。

[0107] 用于本发明的聚酯组合物和/或聚酯醚的聚酯可包含0mol%-10mol%的至少一种支化剂,例如0.01mol%-5mol%,或0.01mol%-4mol%,或0.01mol%-3mol%,或0.01mol%-2mol%,或0.01mol%-约1.5mol%,或0.01mol%-1mol%,或0.1mol%-5mol%,或0.1mol%-4mol%,或0.1mol%-3mol%,或0.1mol%-2mol%,或0.1mol%-约1.5mol%,或0.1mol%-1mol%,或0.5mol%-5mol%,或0.5mol%-4mol%,或0.5mol%-3mol%,或0.5mol%-2mol%,或0.5mol%-1mol%,或1mol%-5mol%,或1mol%-4mol%,或1mol%-3mol%,或1mol%-2mol%,或0.1mol%-0.7mol%或0.1mol%-0.5mol%,基于二醇或二酸残基的总摩尔百分比,基于100mol%二醇和100mol%二酸的总和;分别为一个或多个支化单体残基(在此也称为支化剂),具有3个或多个羧基取代基、羟基取代基或其组合。在某些实施例中,支化单体或试剂可以在聚酯聚合之前和/或期间和/或之后加入。因此,可用于本发明的聚酯可以是线性的或支化的。

[0108] 支化单体的实例包括但不限于多官能酸或多官能醇,例如偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、季戊四醇、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸、季戊四醇、山梨糖醇、1,2,6-己三醇、甘油、四马来酸酐和苯均三酸等或其混合物。

[0109] 在一个实施例中,偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯三酸、季戊四醇、甘油、四马来酸酐和三聚酸中的至少一种可以用作支化剂。支化单体可以以浓缩物的形式加入到聚酯反应混合物中或与聚酯共混,例如在美国专利5654347和5696176中所述。

[0110] 可用于本发明的聚合物和/或聚酯可以包含任何量的1,4-环己烷二甲醇的残基,包括但不限于以下量中的至少一种:0.01mol%-100mol%;0.01mol%-100mol%;0.01mol%-99.99mol%;0.10mol%-99mol%;0.10mol%-99mol%;0.10mol%-95mol%;0.10mol%-90mol%;0.10mol%-85mol%;0.10mol%-80mol%;0.10mol%-70mol%;0.10mol%-60mol%;0.10mol%-50mol%;0.10mol%-40mol%;0.10mol%-35mol%;0.10mol%-30mol%;0.10mol%-25mol%;0.10mol%-20mol%;0.10mol%-15mol%;0.10mol%-10mol%;0.10mol%-5mol%;1mol%-100mol%;1mol%-99mol%;1mol%-95mol%;1mol%-90mol%;1mol%-85mol%;1mol%-80mol%;1mol%-70mol%;1mol%-60mol%;1mol%-50mol%;1mol%-40mol%;1mol%-35mol%;1mol%-30mol%;1mol%-25mol%;1mol%-20mol%;1mol%-15mol%;1mol%-10mol%;1mol%-5mol%;5mol%-100mol%;5mol%-99mol%;5mol%-95mol%;5mol%-90mol%;5mol%-85mol%;5mol%-80mol%;5mol%-70mol%;5mol%-60mol%;5mol%-50mol%;5mol%-40mol%;5mol%-

35mol% ; 5mol% - 30mol% ; 5mol% - 25mol% ; 5mol% - 20mol% ; 和 5mol% - 15mol% ; 5mol% - 10mol% ; 10mol% - 100mol% ; 10mol% - 99mol% ; 10mol% - 95mol% ; 10mol% - 90mol% ; 10mol% - 85mol% ; 10mol% - 80mol% ; 10mol% - 70mol% ; 10mol% - 60mol% ; 10mol% - 50mol% ; 10mol% - 40mol% ; 10mol% - 35mol% ; 10mol% - 30mol% ; 10mol% - 25mol% ; 10mol% - 20mol% ; 10mol% - 15mol% ; 20mol% - 100mol% ; 20mol% - 99mol% ; 20mol% - 95mol% ; 20mol% - 90mol% ; 20mol% - 85mol% ; 20mol% - 80mol% ; 20mol% - 70mol% ; 20mol% - 60mol% ; 20mol% - 50mol% ; 20mol% - 40mol% ; 20mol% - 35mol% ; 20mol% - 30mol% ; 和 20mol% - 25mol% ; 30mol% - 100mol% ; 30mol% - 99mol% ; 30mol% - 95mol% ; 30mol% - 90mol% ; 30mol% - 85mol% ; 30mol% - 80mol% ; 30mol% - 70mol% ; 30mol% - 60mol% ; 30mol% - 50mol% ; 30mol% - 40mol% ; 30mol% - 35mol% ; 40mol% - 100mol% ; 40mol% - 99mol% ; 40mol% - 95mol% ; 40mol% - 90mol% ; 40mol% - 85mol% ; 40mol% - 80mol% ; 40mol% - 70mol% ; 40mol% - 60mol% ; 40mol% - 50mol% ; 50mol% - 100mol% ; 50mol% - 99mol% ; 50mol% - 95mol% ; 50mol% - 90mol% ; 50mol% - 85mol% ; 50mol% - 80mol% ; 50mol% - 70mol% ; 50mol% - 60mol% ; 60mol% - 100mol% ; 60mol% - 99mol% ; 60mol% - 95mol% ; 60mol% - 90mol% ; 60mol% - 85mol% ; 60mol% - 80mol% ; 60mol% - 70mol% ; 70mol% - 100mol% ; 70mol% - 99mol% ; 70mol% - 95mol% ; 70mol% - 90mol% ; 70mol% - 85mol% ; 70mol% - 80mol% ; 60mol% - 70mol% ; 80mol% - 100mol% ; 80mol% - 99mol% ; 80mol% - 95mol% ; 80mol% - 90mol% ; 90mol% - 100mol% ; 90mol% - 99mol% ; 90mol% - 95mol% ; 95mol% - 100mol% ; 或 95mol% - 99mol% 。

[0111] 聚酯可以通过本领域普通技术人员已知的任何方法制备。

[0112] 可用于本发明的聚合物组合物可以是任何传统组合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、酸改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETA)、二醇改性的PET(PETG)、二醇改性的聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)(PCTG)、聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)(PCT)、酸改性的聚(对苯二甲酸环己烷二甲醇酯)(PCTA)和任何用2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇改性的前述聚酯(TMCD聚酯),例如TMCD-CHDM聚酯、TMCD-EG聚酯和/或TMCD-CHDM-EG聚酯。

[0113] 一方面,用于本发明的聚合物组合物的聚酯包含异山梨醇的残基。在一个实施例中,异山梨醇聚合物也可包含乙二醇和/或环己烷二甲醇的残基。在实施例中,聚酯包含异山梨醇和1,4-环己烷二甲醇以及任选的乙二醇的残基。在实施例中,聚酯包含异山梨醇和乙二醇以及任选的1,4-环己烷二甲醇的残基。

[0114] 对于基于对苯二甲酸酯的聚酯,对苯二甲酸的量可以为70mol% - 100mol%。改性二羧酸的量可以为至多30mol%。在一个实施例中,改性二羧酸可以是间苯二甲酸。脂族二酸也可存在于本发明的对苯二甲酸基聚酯中。

[0115] 在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包括共聚酯,所述共聚酯包含70mol% - 100mol%对苯二甲酸残基以及任选的0.01mol% - 30mol%,或0.01mol% - 20mol%,或0.01mol% - 10mol%,或0.01mol% - 5mol%间苯二甲酸的残基,或其酯和/或其混合物。

[0116] 在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包括含有1,4-环己烷二甲醇和任选的乙二醇的共聚酯。在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包括共聚酯,所述共聚酯包含50mol% - 100mol%,或60mol% - 100mol%,或65mol% - 100mol%,或70mol% -

100mol%,或75mol%-100mol%,或80mol%-100mol%,或90mol%-100mol%,或95mol%-100mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,以及任选的0mol%-50mol%,或0mol%-40mol%,或0mol%-35mol%,或0mol%-30mol%,或0mol%-25mol%,或0mol%-20mol%,或0mol%-10mol%,或0mol%-5mol%的乙二醇的残基。

[0117] 在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包括共聚酯,其包含99mol%-100mol%对苯二甲酸残基和99mol%-100mol%1,4-环己烷二甲醇残基。在某些实施例中,聚酯包含二甘醇的残基。在实施例中,聚酯包含对苯二甲酸、间苯二甲酸和1,4-环己烷二甲醇的残基。在实施例中,聚酯包含50mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,0.01mol%-50mol%的乙二醇的残基,和70mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含80mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基和0.01mol%-20mol%的乙二醇的残基。在实施例中,聚酯包含90mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基和0.01mol%-10mol%的乙二醇的残基。在实施例中,聚酯包含95mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基和0.01mol%-5mol%的乙二醇的残基。在实施例中,聚酯包含95mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,0.01mol%-10mol%的乙二醇的残基,90mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基,和0.01mol%-10mol%的间苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含95mol%-100mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,0.01mol%-5mol%的乙二醇的残基,95mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基,和0.01mol%-5mol%的间苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯基本上由对苯二甲酸或其酯的残基和1,4-环己烷二甲醇的残基组成。在实施例中,聚酯基本上由对苯二甲酸或其酯的残基、1,4-环己烷二甲醇的残基和乙二醇的残基组成。在实施例中,聚酯包含0mol%-30mol%或0mol%-20mol%或0mol%-10mol%或0mol%-5mol%或0.01mol%-30mol%或0.01mol%-20mol%或0.01mol%-10mol%或0.01mol%-5mol%的间苯二甲酸残基,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。在实施例中,聚酯包含20mol%-小于50mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,大于50mol%-80mol%的乙二醇的残基,和70mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含20mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,60mol%-80mol%的乙二醇的残基,和70mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含25mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,60mol%-75mol%的乙二醇的残基,和70mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含25mol%-35mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,65mol%-75mol%的乙二醇的残基,和70mol%-100mol%的对苯二甲酸的残基。在实施例中,聚酯包含0mol%-20mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和80mol%-100mol%的乙二醇残基。

[0118] 在某些实施例中,聚酯包含新戊二醇的残基。在实施例中,聚酯包含2,2,4,4-环丁二醇-1,3-环丁二醇残基。

[0119] 在实施例中,聚酯包含0.01mol%-99mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和0.01mol%-99mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和70mol%-100mol%的对苯二甲酸残基。在实施例中,聚酯包含20mol%-40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基、20mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇残基、20mol%-60mol%的乙二醇残基。在实施例中,聚酯包含0.01mol%-15mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。在实施例中,聚酯包含15mol%-40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol%-85mol%的1,4-环己烷

二甲醇残基。在实施例中,聚酯包含20mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。在实施例中,聚酯包含20mol% -30mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和70mol% -80mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和70mol% -100mol%的对苯二甲酸残基。在实施例中,聚酯包含30mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -70mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和70mol% -100mol%的对苯二甲酸残基。

[0120] 在实施例中,聚酯组分包含1,4-环己烷二羧酸或其酯的残基。在实施例中,聚酯组分包含1,4-环己烷二甲酸二甲酯的残基。在实施例中,聚酯组分包含残基1,4-环己烷二羧酸或其酯,其量为70mol% -100mol%或80mol% -100mol%或90mol% -100mol%或95mol% -100mol%或98mol% -100mol%,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。

[0121] 在本发明的一些方面,可用于本发明的共聚酯可以包含二酸组分,其包含至少70mol%的对苯二甲酸残基、间苯二甲酸残基或其混合物的残基;以及二醇组分,其包含(a) 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的残基和1,4-环己烷二甲醇的残基和/或乙二醇的残基(TMCD共聚酯)。

[0122] 在一个实施例中,聚酯可以包含0.01mol% -99.99mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和99.99mol% -0.01mol%的乙二醇残基,或20mol% -45mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和55mol% -80mol%的乙二醇残基,或20mol% -小于50mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和大于50mol% -80mol%的乙二醇残基,或15mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -85mol%的乙二醇,或20mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -80mol%的乙二醇残基,或20mol% -30mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和70mol% -80mol%的乙二醇残基,或30mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60-70mol%的乙二醇残基,或0.01mol% -15mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和85mol% -99.99mol%的乙二醇残基,或20mol% -40mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基、20mol% -40mol%的环己烷二甲醇残基和20mol% -60mol%的乙二醇残基,以及对于所有这些范围任选的70mol% -100mol%的对苯二甲酸或间苯二甲酸残基或其混合物,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。

[0123] 在一个实施例中,聚酯可以包含约10mol% -45mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,约55mol% -90mol%的乙二醇残基,和约0mol% -100mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0124] 在一个实施例中,聚酯可以包含约15mol% -30mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,约55mol% -90mol%的乙二醇残基,和约0mol% -100mol%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0125] 在一个实施例中,聚酯可以包含20mol% -40mol% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和60mol% -80mol% 1,4-环己烷二甲醇残基和70mol% -100mol%对苯二甲酸残基,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。

[0126] 在一个实施例中,聚酯可以包含20mol% -30mol% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和70mol% -80mol% 1,4-环己烷二甲醇残基和70mol% -100mol%对苯二甲酸残基,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。

[0127] 在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包括共聚酯,其任选地包含0.01mol%-30mol%,或0.01mol%-20mol%,或0.01mol%-10mol%,或0.01mol%-5mol%的对苯二甲酸和/或间苯二甲酸,或其酯和/或其混合物;以及二醇组分,其包含:(a) 20mol%-小于50mol%的1,4-环己烷二甲醇和大于50mol%-80mol%的乙二醇残基;或20mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和60mol%-80mol%的乙二醇残基,或20mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和60mol%-80mol%的乙二醇残基,或25mol%-40mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和60mol%-75mol%的乙二醇残基,或25mol%-35mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和65mol%-75mol%的乙二醇残基(PETG);或(b) 50mol%-99.99mol%,或55mol%-99.99mol%,或60mol%-99.99mol%,或65mol%-99.99mol%,或70mol%-99.99mol%,或75mol%-99.99mol%,或80mol%-99.99mol%,或85mol%-99.99mol%,或90mol%-99.99mol%,或95mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和0.01mol%-50mol%,或0.01mol%-45mol%,或0.01mol%-40mol%,或0.01mol%-35mol%,或0.01mol%-30mol%,或0.01mol%-25mol%,或0.01mol%-20mol%,或0.01mol%-15mol%,或0.01mol%-10mol%,或0.01-5%的乙二醇残基(PCTG);或(c) 95mol%-99.99mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和0.01mol%-10mol%或0.01mol%-5mol%的间苯二甲酸残基,和0.01mol%-10mol%或0.01mol%-5mol%的乙二醇残基(PCTA),或(d) 0mol%-20mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和80mol%-100mol%的乙二醇残基(PET或二醇改性的PET),或(e) 包含1,4-环己烷二甲醇和任选的乙二醇的异山梨醇聚合物,或(f) 包含乙二醇的异山梨醇聚合物,或(g) (如本文定义的PCT),或(h) 如本文所述的TMCD聚合物。在某些实施例中,二醇组分可包含10mol%-40mol%,或15mol%-35mol%,或20mol%-35mol%,或20mol%-30mol%,或20mol%-40mol%,或20mol%-35mol%的异山梨醇残基;30mol%-70mol%,或40mol%-70mol%,或45mol%-65mol%,或45mol%-60mol%,或45mol%-55mol%,或47mol%-65mol%,或48mol%-65mol%,或49mol%-65mol%,或50mol%-65mol%,或47mol%-60mol%,或48mol%-60mol%,或49mol%-60mol%,或50mol%-60mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基,以及任选的0mol%-40mol%,或0mol%-35mol%,或0mol%-30mol%,或0mol%-25mol%,或0mol%-20mol%,或0mol%-15mol%,或0mol%-10mol%,或0mol%-5mol%的乙二醇的残基。在一个实施例中,二醇组分可包含18mol%-35mol%,或20mol%-35mol%的异山梨醇残基;40mol%-58mol%,或45mol%-55mol%的1,4-环己烷二甲醇的残基;和15mol%-25mol%,或20mol%-25mol%的乙二醇残基。

[0128] 在一个实施例中,可用于本发明聚合物组合物的聚酯还可包含共聚酯醚(COPE),例如可从伊士曼(Eastman)化学公司商购获得的(PCCE)。本文所用的术语“聚酯”包括共聚酯醚。

[0129] COPE聚合物具有高熔体强度,因此允许由熔融聚合物吹塑制品。使COPE聚合物特别适用于制造诸如医疗用品的产品的其它期望性能包括其高透明度和低气味。此外,COPE聚合物具有快速结晶速率,使得例如袋、瓶或流延膜等的模塑制品的生产速率相当快。

[0130] 根据本发明的共聚酯醚衍生自二羧酸组分,该二羧酸组分包含和/或基本上由1,4-环己烷二羧酸或其成酯衍生物如1,4-环己烷二甲酸二甲酯组成。该酸和酯在本文中有时都称为DMCD。二醇组分基本上由1,4-环己烷二甲醇(CHDM)和聚四亚甲基醚二醇(PTMG)组成。共聚酯醚还可以包含支化剂,例如,基于酸或二醇组分,约0.1mol%-约1.5mol%的具有

至少3个羧基或羟基的多官能支化剂。

[0131] 在实施例中,共聚酯醚的二元酸组分包含反式异构体含量为至少70%或至少80%或至少85%的1,4-环己烷二羧酸或1,4-环己烷二甲酸二甲酯的残基。在一个实施例中,本发明的共聚酯醚的二元酸组分基本上由DMCD组成,并且反式异构体含量可以为至少70%,或至少80%,或至少85%。

[0132] 可用于本发明聚合物组合物的聚酯醚,其中聚酯组分包含残基1,4-环己烷二羧酸或其酯,其量为70wt%-100wt%,或80wt%-100wt%,或90mol%-100mol%,或9mol%-100mol%,或98mol%-100mol%,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。所述聚酯醚可包含1,4-环己烷二甲醇和聚四亚甲基醚二醇的残基。

[0133] 聚酯醚可包含15mol%-50mol%或20wt%-50wt%或25wt%-50wt%或30wt%-50wt%或35wt%-50wt%或40wt%-50wt%或45wt%-50wt%或15wt%-45wt%或20wt%-45wt%或25wt%-45wt%或30wt%-45wt%或35wt%-45wt%或40wt%-45wt%或15wt%-40wt%或20wt%-40wt%或25wt%-40wt%或30wt%-40wt%或35wt%-40wt%或15wt%-35wt%或20wt%-35wt%或25wt%-35wt%或15wt%-30wt%或20wt%-30wt%或25wt%-30wt%或15wt%-25wt%的聚四亚甲基醚二醇残基的残基。

[0134] 在一个实施例中,聚酯醚可包含20wt%-50wt%,或25wt%-45wt%,或30wt%-40wt%的聚四亚甲基醚二醇残基的残基。

[0135] 在一个实施例中,聚酯醚的聚酯部分包含至少一种如可用于本发明的聚酯所述的二醇的残基。在某些实施例中,聚酯醚的聚酯部分包含至少一种二醇的残基,所述二醇选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、异山梨醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇(新戊二醇)、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷及其混合物。

[0136] 聚酯醚可包含15wt%-50wt%,或15wt%-45wt%,或15wt%-40wt%,或15wt%-35wt%,或15wt%-30wt%,或20wt%-50wt%,或20wt%-45wt%的1,4-环己烷二甲醇残基的残基。

[0137] 在一个实施例中,25°C下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中,测得有用的共聚酯醚可以具有约0.70-约1.5dL/g的比浓对数粘度,包括

[0138] A. 二羧酸组分,其包含和/或基本上由1,4-环己烷二羧酸组成,和

[0139] B. 二醇组分,主要由以下物质组成:

[0140] (1) 1,4-环己烷二甲醇,

[0141] (2) 基于所述聚酯醚的重量,约15wt%-约50wt%,或20wt%-35wt%的重均分子量为约500至约2000的聚四亚甲基醚二醇。

[0142] 在一个实施例中,25°C下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中,测得有用的共聚酯醚可以具有约0.70-约1.5dL/g的比浓对数粘度,包括

[0143] A. 二羧酸组分,其包含和/或基本上由1,4-环己烷二羧酸组成,

[0144] B. 二醇组分,主要由以下物质组成:

[0145] (1) 1,4-环己烷二甲醇,

[0146] (2) 基于所述聚酯醚的重量,约15wt% - 约50wt%,或20wt% - 35wt%的重均分子量为约500至约2000的聚四亚甲基醚二醇。

[0147] (3) 基于酸或二醇组分的总摩尔百分比约0.1mol% - 约1.5mol%,或0.1mol% - 1.0mol%的具有至少三个COOH或OH官能团和3-60个碳原子的支化剂。

[0148] DMCD和CHDM是本领域公知的,并且可商购获得。《人造纤维:科学与技术》卷III第85页描述了DMCD和CHDM的制备(由Mark、Atlas和Cernia编辑,Interscience出版社出版)。

[0149] 可用于本发明的共聚酯醚的PTMG组分是可商购的,并且可以通过公知的技术制备。用于本发明共聚酯醚的PTMG具有约500-约1100,或约1000的分子量。其用量为共聚酯醚总重量的约15% - 约50%,或约20-35%。

[0150] 本发明的共聚酯醚还可以包含与用于本发明的其它聚酯所述相同摩尔数的至少一种支化剂的残基。在一个实施例中,支化剂可以以酸或二醇组分计约0.1mol% - 约1.5mol%的量存在,该支化剂为具有至少三个COOH或OH官能团以及3至60个碳原子的多元酸或多元醇支化剂。也可以使用许多此类酸或多元醇的酯。

[0151] 应当理解,用于本发明的聚酯醚的总酸反应物应为100mol%,并且总二醇反应物应为100mol%。如果所用支化剂是多元酸或酸酐,则它将作为100mol%酸残基的一部分计算。同样,如果支化剂是多元醇,则它将作为100mol%二醇的一部分计算。在一些实施例中,COPE的组分在本文中以重量百分比表示,基于聚酯醚的总重量等于100wt%。

[0152] 在其它实施例中,聚酯醚可含有约0.1mol% - 约1.5mol%,或0.1mol% - 1.0mol%的支化剂,基于酸或二醇组分的总摩尔百分比,该支化剂具有至少三个COOH或OH官能团以及3-60个碳原子。

[0153] 在一个实施例中,25°C下在0.5g/100ml浓度的60/40 (wt/wt) 苯酚/四氯乙烷中测得共聚酯醚的比浓对数粘度为约0.7dL/g - 约1.5dL/g。

[0154] 共聚酯醚的聚四亚甲基醚二醇组分可商购获得,并且可通过本领域已知的任何技术制备。在一个实施例中,聚四亚甲基醚二醇可具有约500-约2000,或约800-2000,或约500-约1200,或约500-约1100,或约800-约1200的分子量。

[0155] 所述共聚酯醚还可任选地包含基于酸或二醇组分最多约1.5mol%的具有至少三个COOH或OH官能团和3-60个碳原子的多元或多元醇支化剂。也可以使用许多此类酸或多元醇的酯。在本发明的一个实施例中,本发明的共聚酯醚不包括聚(亚芳基醚)。在本发明的另一个实施例中,聚(亚芳基醚)与其它聚合物的共混物不包括在本发明的范围内。

[0156] 在一个实施例中,可用于COPE或本发明的其它聚合物中的至少一种支化剂可以是偏苯三酸或偏苯三酸酐或其组合。尽管所述酸反应物被称为“基本上由”1,4-环己烷二羧酸组成,但如果支化剂是多元酸或酸酐,则它将作为100mol%酸残基的一部分计算。同样地,二醇组分被称为“基本上由以1,4-环己烷二甲醇和聚四亚甲基醚二醇组成,如果支化剂是多元醇,则它将作为100mol%二醇的一部分来计算。

[0157] 在本发明的实施例中,聚酯醚的缩聚物、聚酯或聚酯部分包含支化剂的残基。在实施例中,所述聚酯醚的聚酯或聚酯组分包含0.01mol% - 5mol%或0.01mol% - 4mol%或0.01mol% - 3mol%或0.01mol% - 2mol%或0.01mol% - 约1.5mol%或0.01mol% - 1mol%或0.1mol% - 5mol%或0.1mol% - 4mol%或0.1mol% - 3mol%或0.1mol% - 2mol%或0.1mol% -

约1.5mol%或0.1mol%-约1mol%或0.5mol%-5mol%或0.5mol%-4mol%或0.5mol%-3mol%或0.5mol%-2mol%或0.5mol%-约1.5mol%或0.5mol%-1mol%或1mol%-5mol%或1mol%-4mol%或1mol%-3mol%或1mol%-2mol%的至少一种支化剂或至少一种多官能支化剂,基于总共100mol%的酸残基和总共100mol%的二醇残基。在实施例中,多官能支化剂具有至少3个羧基或羟基。在实施例中,多官能支化剂包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯三酸、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、四马来酸酐和三聚酸的残基。在实施例中,多官能支化剂包括偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、四马来酸酐的残基。

[0158] 在本发明的其它方面,可用于本发明的聚酯或共聚酯的Tg可以是但不限于以下范围中的至少一个:-10℃至130℃;-10℃至125℃;-10℃至120℃;-10℃至115℃;-10℃至110℃;-10℃至105℃;-10℃至70℃;-10℃至65℃;-10℃至60℃;-10℃至55℃;-10℃至50℃;-10℃至45℃;-10℃至40℃;-10℃至35℃;-10℃至30℃;-10℃至25℃;-10℃至20℃;-10℃至15℃;-5℃至130℃;-5℃至125℃;-5℃至120℃;-5℃至115℃;-5℃至110℃;-5℃至105℃;-5℃至70℃;-5℃至65℃;-5℃至60℃;-5℃至55℃;-5℃至50℃;-5℃至45℃;-5℃至40℃;-5℃至35℃;-5℃至30℃;-5℃至25℃;-5℃至20℃;-5℃至15℃;60℃至130℃;60℃至125℃;60℃至120℃;60℃至115℃;60℃至110℃;60℃至105℃;60℃至100℃;60℃至95℃;65℃至130℃;65℃至125℃;65℃至120℃;65℃至115℃;65℃至110℃;65℃至105℃;65℃至100℃;65℃至95℃;70℃至130℃;70℃至125℃;70-120℃;70℃至115℃;70℃至110℃;70℃至105℃;75℃至130℃;75℃至125℃;75℃至120℃;75℃至115℃;75℃至110℃;75℃至105℃;85℃至130℃;85℃至125℃;85℃至120℃;85℃至115℃;85℃至110℃;85℃至105℃;85℃至100℃;85℃至95℃;80℃至130℃;80℃至125℃;80℃至120℃;80℃至115℃;80℃至110℃;80℃至105℃;80℃至100℃;85℃至130℃;85℃至125℃;85℃至120℃;85℃至115℃;85℃至110℃;85℃至105℃;85℃至100℃;85℃至95℃;90℃至130℃;90℃至125℃;90℃至120℃;90℃至115℃;90℃至110℃;90℃至105℃;90℃至100℃;95℃至130℃;95℃至125℃;95℃至120℃;95℃至115℃;95℃至110℃;95℃至105℃;100℃至130℃;100℃至125℃;100℃至120℃;100℃至115℃;100℃至110℃;105℃至130℃;105℃至125℃;105℃至120℃;105℃至115℃;110℃至130℃;110℃至125℃;110℃至120℃;115℃至130℃;115℃至125℃;115℃至120℃;115℃至130℃;115℃至125℃;115℃至120℃;和120℃至130℃,通过ASTM3418方法测量。

[0159] 对于本发明的某些实施例,可用于本发明的缩聚物,例如聚酯,可以表现出至少一种以下比浓对数粘度,如在25℃下在0.5g/100ml浓度的60/40 (wt/wt) 苯酚/四氯乙烷中测定的以下范围之一:0.35dL/g-1.5dL/g;0.35dL/g-1.2dL/g;0.35dL/g-1dL/g;0.50dL/g-1.5dL/g;0.50dL/g-1.2dL/g;0.50dL/g-1dL/g;0.50dL/g-0.85dL/g;0.50dL/g-80dL/g;0.50dL/g-0.75dL/g;0.50dL/g-小于0.75dL/g;0.50dL/g-0.72dL/g;0.50dL/g-0.70dL/g;0.50dL/g-小于0.70dL/g;0.50dL/g-0.68dL/g;0.50dL/g-小于0.68dL/g;0.50dL/g-0.65dL/g;0.55dL/g-1.5dL/g;0.55dL/g-1.2dL/g;0.55dL/g-1dL/g;0.55dL/g-0.85dL/g;0.55dL/g-0.80dL/g;0.55dL/g-0.78dL/g;0.55dL/g-0.75dL/g;0.55dL/g-小于0.75dL/g;0.55dL/g-0.72dL/g;0.55dL/g-0.70dL/g;0.55dL/g-小于0.70dL/g;0.55dL/g-0.68dL/g;0.55dL/g-小于0.68dL/g;0.55dL/g-0.65dL/g;0.60dL/g-1.5dL/g;0.60dL/g-1.2dL/g;0.60dL/g-0.80dL/g;0.60dL/g-0.75dL/g;0.60dL/g-0.68dL/g;0.70dL/g-1.5dL/g

0.70dL/g-1.2dL/g;0.80dL/g-1.5dL/g;0.80dL/g-1.2dL/g。

[0160] 对于本发明的某些实施例,可用于本发明的聚酯可表现出至少一种如下比浓对数粘度,如在25℃下在0.5g/100ml浓度的60/40 (wt/wt) 苯酚/四氯化碳中测定:0.70dL/g-1.2dL/g;0.70dL/g-1.1dL/g;0.70dL/g-1dL/g;0.70dL/g-小于1dL/g;0.70dL/g-0.98dL/g;0.70dL/g-0.90dL/g;0.70dL/g-0.85dL/g;0.70dL/g-0.80dL/g;0.70dL/g-1.2dL/g;0.70dL/g-1.1dL/g;0.70dL/g-1dL/g;0.70dL/g-小于1dL/g;0.70dL/g-0.98dL/g;0.70dL/g-0.90dL/g;0.70dL/g-0.85dL/g;0.70dL/g-0.80dL/g;0.75dL/g-1.2dL/g;0.75dL/g-1.1dL/g;0.75dL/g-1dL/g;0.75dL/g-0.98dL/g;0.75dL/g-0.90dL/g;0.75dL/g-0.85dL/g;0.80dL/g-1.2dL/g;0.80dL/g-1.1dL/g;0.80dL/g-1dL/g;0.80dL/g-小于1dL/g;0.80dL/g-0.98dL/g;0.80dL/g-0.90dL/g;0.70dL/g-0.80dL/g;0.90dL/g-1.2dL/g;0.90dL/g-1.1dL/g;0.90dL/g-1dL/g。

[0161] 除非另有说明,预期本发明的聚酯组合物可以具有至少一种本文所述的比浓对数粘度范围和至少一种本文所述组合物的单体范围。除非另有说明,还预期本发明的聚酯组合物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组合物的单体范围。除非另有说明,还预期本发明的聚酯组合物可以具有至少一个本文所述的T_g范围、至少一个本文所述的比浓对数粘度范围和至少一个本文所述组合物的单体范围。

[0162] 在一个实施例中,本发明可以使用受阻酚类主抗氧化剂、亚磷酸酯类的次抗氧化剂和具有环氧化物官能度的扩链剂。

[0163] 在选择受阻酚抗氧化剂时可以考虑几个特征,包括影响其反应性的相对酚含量,和足够高的分子量,以确保抗氧化剂不容易从聚合物中迁移出去。

[0164] 在进一步的实施例中,抗氧化剂是主抗氧化剂、次抗氧化剂或其组合。在更进一步的方面,主抗氧化剂选自至少一种受阻酚、至少一种芳基仲胺或其组合。

[0165] 在一个实施例中,酚类抗氧化剂可以是空间位阻的和/或相对非挥发性的。合适的酚类抗氧化剂的实例包括对苯二酚、芳基胺抗氧化剂如4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺、受阻酚抗氧化剂如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、丁基化对苯基苯酚和2-(α-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚;双酚,例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-丁烯-双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)和2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);三酚,例如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)-六氢-s-三嗪、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯和三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)亚磷酸酯;和季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯],其中的最后一种是市售的Irganox™ 1010抗氧化剂。

[0166] 另一方面,用于本发明聚合物组合物的至少一种受阻酚包括一种或多种化合物,化合物选自三甘醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,4-双(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苄胺基)-1,3,5-三嗪、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、十八烷基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯、苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-2,2-双[[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苄基]-1-氧代丙氧基]甲基]-1,3-丙二基酯,N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-

氢化肉桂酰胺),四(亚甲基3,5-二叔丁基-羟基肉桂酸酯)甲烷,4-[[4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚(Irganox™565),和十八烷基3,5-二叔丁基羟基氢化肉桂酸酯。

[0167] 在一个实施例中,可用于本发明的聚合物组合物中的酚类抗氧化剂可以是十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯(CAS#2082-79-3);季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](CAS#6683-198,也称为Irganox™1010);N,N'-己烷-1,6-二基-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺](CAS#23128-747,Irganox™1098)。苯丙酸3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基十八烷基酯(Irganox™1076)。Irganox酚醛品牌添加剂可以从巴斯夫商购获得。在进一步的方面,受阻酚包括十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯。在更进一步的方面,至少一种受阻酚是3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-2,2-双[[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙氧基]甲基]-1,3-丙二基酯。

[0168] 在一个实施例中,主抗氧化剂的量为0.01wt%-5.0wt%,或0.01wt%-4.0wt%,或0.01wt%-3.0wt%,或0.01wt%-2.0wt%,或0.01wt%-1.0wt%,或0.01wt%-0.90wt%,或0.01wt%-0.80wt%,或0.01wt%-0.75wt%,或0.01wt%-0.70wt%,或0.01wt%-0.60wt%,或0.01wt%-0.50wt%,或0.10wt%-5.0wt%,或0.10wt%-4.0wt%,或0.10wt%-3.0wt%,或0.10wt%-2.0wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.10wt%-0.90wt%,或0.10wt%-0.80wt%,或0.10wt%-0.75wt%,或0.10wt%-0.70wt%,或0.10wt%-0.60wt%,或0.10wt%-0.50wt%,基于聚合物的总重量等于100wt%。

[0169] 在本发明的某些方面,主抗氧化剂可以以下含量(总负载量)存在于本发明的聚合物组合物中:0.01wt%-2.0wt%或0.01wt%-1.5wt%或0.01wt%-1wt%或0.01wt%-0.75wt%或0.01wt%-0.50wt%或0.10wt%-5.0wt%或0.10wt%-4.0wt%或0.10wt%-3.0wt%或0.10wt%-2.0wt%或0.10wt%-1.5wt%或0.10wt%-1.0wt%或0.10wt%-0.75wt%或0.10wt%-0.60wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0170] 在本发明的某些方面,主抗氧化剂可以以下含量(总负载量)存在于本发明的聚合物组合物中:0.01wt%-2.0wt%,或0.10wt%-2.0wt%,或0.01wt%-1.0wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.10wt%-1.5wt%,或0.50wt%-1.5wt%,或0.75wt%-1.25wt%,或0.10wt%-0.60wt%,或0.10wt%-0.50wt%,或0.10wt%-0.40wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0171] 次抗氧化剂可用于本发明。在选择次抗氧化剂时可以考虑分子量、反应性和水解稳定性。次抗氧化剂的一些实例是硫代二丙酸酯、亚磷酸酯和金属盐。硫代丙酸酯主要用于聚烯烃中。亚磷酸酯是可用于本发明的一个实施例中的次抗氧化剂。

[0172] 所述次抗氧化剂可选自有机磷酸酯或硫酯或其组合。在更进一步的方面,次级抗氧化剂包含一种或多种选自亚磷酸三(壬基苯基)酯[Weston™ 399,可从康涅狄格州的亚帝凡特(Addivant,Connecticut)购得)、4,4'-[1,1'-联苯基]亚基二磷酸-四[2,4-二叔丁基苯基]酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos™168,可从巴斯夫购得)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯的化合物。

[0173] 在一个实施例中,本发明的聚合物组合物含有至少一种亚磷酸酯,包括亚磷酸芳酯或单亚磷酸芳酯。本文所用的术语“单亚磷酸芳酯”是指亚磷酸酯稳定剂,其包含:(1)每

个分子一个磷原子；和(2)至少一个与磷键合的芳氧基(其也可以称为酚盐)基团。在一个实施例中,所述单亚磷酸芳酯在至少一个芳氧基团上含有C1至C20、或C1至C10、或C2至C6烷基取代基。C1至C20烷基取代基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、壬基和癸基。优选的芳基包括但不限于苯基和萘基。

[0174] 在一个实施例中,可用于本发明的亚磷酸酯包含叔丁基取代的亚磷酸芳酯。在另一个实施例中,单亚磷酸芳酯包含以下至少一种:亚磷酸三苯酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸烷基二苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(据信是IrgafosTM38,可从巴斯夫购得)、2,2,2-次氨基[三乙基三(3,3,5,5-四叔丁基-1,1-联苯-二基)]亚磷酸酯(据信是IrgafosTM12,可从巴斯夫购得)。

[0175] 在一个实施例中,合适的次抗氧化剂添加剂包括,例如有机亚磷酸酯,例如亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯等;或包含至少一种前述抗氧化剂的组合。

[0176] 在一个实施例中,次抗氧化剂的量可以为0.01wt%-5.0wt%,或0.01wt%-4.0wt%,或0.01wt%-3.0wt%,或0.01wt%-2.0wt%,或0.01wt%-1.0wt%,或0.01wt%-0.90wt%,或0.01wt%-0.80wt%,或0.01wt%-0.75wt%,或0.01wt%-0.70wt%,或0.01wt%-0.60wt%,或0.01wt%-0.50wt%,或0.10wt%-5.0wt%,或0.10wt%-4.0wt%,或0.10wt%-3.0wt%,或0.10wt%-2.0wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.10wt%-0.90wt%,或0.10wt%-0.80wt%,或0.10wt%-0.75wt%,或0.10wt%-0.70wt%,或0.10wt%-0.60wt%,或0.10wt%-0.50wt%,基于聚合物的总重量等于100wt%。

[0177] 在本发明的某些方面,次抗氧化剂可以以下含量(总负载量)存在于本发明的聚合物组合物中:0.01wt%-5.0wt%或0.01wt%-4.0wt%或0.01wt%-3.0wt%、0.01wt%-2.0wt%或0.01wt%-1.5wt%或0.01wt%-1.0wt%或0.01wt%-0.75wt%或0.10wt%-0.60wt%或0.01wt%-0.50wt%或0.01wt%-0.40wt%或0.10wt%-5.0wt%或0.10wt%-4.0wt%或0.10wt%-3.0wt%或0.10wt%-2.0wt%或0.10wt%-1.5wt%或0.10wt%-1.0wt%或0.10wt%-0.75wt%或0.10wt%-0.60wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0178] 在本发明的某些方面,次抗氧化剂可以以下含量(总负载量)存在于本发明的聚合物组合物中:0.01wt%-2.0wt%,或0.01wt%-1.5wt%,或0.01wt%-1.0wt%,或0.01wt%-0.60wt%,或0.01wt%-0.50wt%,或0.01wt%-0.40wt%,或0.10wt%-2.0wt%,或0.10wt%至1.5wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.10wt%-0.60wt%,或0.10wt%-0.50wt%,或0.10wt%-0.04wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0179] 在本发明的某些方面,可用于本发明的聚合物组合物中存在的主抗氧化剂与次抗氧化剂的重量比可以为0.25:2.0,或0.25:1.75,或0.25:1.50,或0.50:2.0,或0.50:1.50,或0.75:1.25,或0.80:1.2,或0.80:1.5,或0.90:1.10,或1:1。

[0180] 本发明的聚合物可以包含至少一种扩链剂。合适的扩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,包括例如苯氧基树脂。在一个实施例中,扩链剂具有环氧化物依赖性基团。在一个实施例中,扩链添加剂可以是一种或多种具有环氧化物官能团的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。在一个实施例中,扩链添加剂可以是甲基丙烯

酸缩水甘油酯与苯乙烯的一种或多种共聚物。

[0181] 在某些实施例中,扩链剂可以在聚合过程结束时或在聚合过程之后加入。如果在聚合过程之后加入,则扩链剂可通过复合或在转化过程如注塑或挤出过程中加入而引入。所用的扩链剂的量可以根据所用的具体单体组成和所需的物理性质而变化,但通常为约0.1wt%-约10wt%,或约0.1wt%-约5wt%,基于聚合物的总重量。

[0182] 扩链添加剂也可以在熔融加工期间添加,以通过“反应挤出”或“反应链偶联”或本领域已知的任何其它工艺来增加分子量。

[0183] 可用于本发明的扩链剂可包括但不限于甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与烯烃的共聚物、GMA与烯烃和丙烯酸酯的共聚物、GMA与烯烃和乙酸乙烯酯的共聚物、GMA和苯乙烯的共聚物。合适的烯烃包括乙烯、丙烯和上述两种或更多种的混合物。合适的丙烯酸酯包括丙烯酸烷基酯单体,包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和前述丙烯酸烷基酯单体的组合。当存在时,丙烯酸酯的用量可以为15wt%-35wt%,基于共聚物中所用单体的总量,或在本文所述的任何其他范围内。当存在时,乙酸乙烯酯的用量可以为4wt%-10wt%,基于共聚物中所用单体的总量。

[0184] 在某些实施例中,扩链剂包含丙烯酸酯,其包含选自丙烯酸烷基酯单体的单体,包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯及其组合。在实施例中,扩链剂是包含至少一种丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

[0185] 合适的扩链剂的说明性实例包括乙烯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸乙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸丁酯共聚物。

[0186] 有用的扩链剂的实例包括但不限于可从新泽西州巴斯夫公司商购的Joncryl 4368、JoncrylTM4468(甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物)、JoncrylTM4368、JoncrylTM4470、JoncrylTM4370、JoncrylTM4400、JoncrylTM4300、JoncrylTM4480、JoncrylTM4380、JoncrylTM4485、JoncrylTM4385及其混合物。

[0187] 在一个实施例中,扩链剂可以是具有缩水甘油基的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。在另一个实施例中,扩链剂可以是甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的共聚物。

[0188] 在一个实施例中,该聚合物扩链剂可以具有平均每分子大于或等于2个环氧侧基,每分子大于或等于3个环氧侧基;或平均每分子大于或等于4个环氧侧基;或每分子平均大于或等于5个环氧侧基;或每分子平均大于或等于6个环氧侧基;或每分子平均大于或等于7个环氧侧基;或更具体地,平均大于或等于8个环氧侧基/分子,或更具体地,平均每分子大于或等于11个环氧侧基,或更具体地,平均每分子大于或等于15个环氧侧基,或更具体地,平均每分子大于或等于17个环氧侧基。侧链环氧基数量的下限可由本领域普通技术人员确定以适用于特定的制造条件和/或特定的最终用途。在某些实施例中,扩链剂可以具有每分子2-20个环氧侧基,或每分子5-20个环氧侧基,或每分子2-15个环氧侧基,或每分子2-10个环氧侧基,或每分子2-8个环氧侧基,或每分子3-20个环氧侧基,或每分子3-15个环氧侧基,或每分子5-15个环氧侧基,或每分子3-10个环氧侧基,或每分子5-10个环氧侧基,或每分子3-8个环氧侧基,或每分子3-7个环氧侧基。

[0189] 在本发明的某些方面,扩链剂可以以下含量(总负载量)存在于本发明的聚合物组合中:0.01wt%-5wt%、或0.01wt%-4wt%、或0.01wt%-3wt%、或0.01wt%-2wt%、或0.01wt%-1wt%、或0.10wt%-5wt%、或0.10wt%-4wt%、或0.10wt%-3wt%、或0.10wt%-2wt%、或0.10wt%-1.5wt%、或0.10wt%-1wt%、或0.25wt%-5wt%、或0.25wt%-4wt%、或0.25wt%-3wt%、或0.25wt%-2wt%、或0.25wt%-1.5wt%、或0.25wt%-1wt%、或0.25wt%-0.75wt%、或0.5wt%-5wt%、或0.5wt%-4wt%、或0.5wt%-3wt%、或0.5wt%-2wt%、或0.5wt%-1.5wt%、或0.5wt%-1.2wt%、或0.5wt%-1wt%、基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。在某些实施例中,扩链剂可以以0.25wt%-0.75wt%,或0.30wt%-0.70wt%,或0.4wt%-0.6wt%的量存在(总负载量)于本发明的聚合物组合中。

[0190] 在本发明的某些方面,其中至少一种扩链剂存在的量为0.10wt%-2.0wt%,或0.10wt%-1.50wt%,或0.10wt%-1.0wt%,或0.25wt%-0.75wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0191] 所用扩链剂的初始量和加入顺序将取决于所选择的具体扩链剂和所用聚酯的具体含量。

[0192] 在一个实施例中,可用于本发明的聚合物组合中存在的扩链剂与主抗氧化剂的重量比可以是5:1-1:5。在本发明的某些方面,扩链剂与主抗氧化剂的重量比可以是3:1或2:1或1:1。在本发明的某些方面,扩链剂与主抗氧化剂的重量比为2:1。

[0193] 在本发明的某些方面,用于本发明的聚合物组合中存在的扩链剂与次抗氧化剂的重量比可以是5:1-1:5。在本发明的某些方面,扩链剂与主抗氧化剂的重量比可以是3:1或2:1或1:1。在本发明的某些方面,扩链剂与主抗氧化剂的重量比为2:1。

[0194] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中扩链剂与总抗氧化剂(主和次)的重量比为0.25-2.0,或0.25-1.75,或0.25-1.50,或0.50-2.0,或0.50-1.50,或0.75-1.25,或0.80-1.2,或0.80-1.5,或0.90-1.10,或1:1。

[0195] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中至少一种酚类抗氧化剂是季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,至少一种亚磷酸酯是三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,和至少一种扩链剂是甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物。

[0196] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中至少一种紫外线吸收剂选自三嗪、氰基丙烯酸酯、苯并三唑、萘、二苯甲酮和苯并恶嗪-4-酮或其组合。

[0197] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中至少一种紫外线吸收剂选自三嗪。

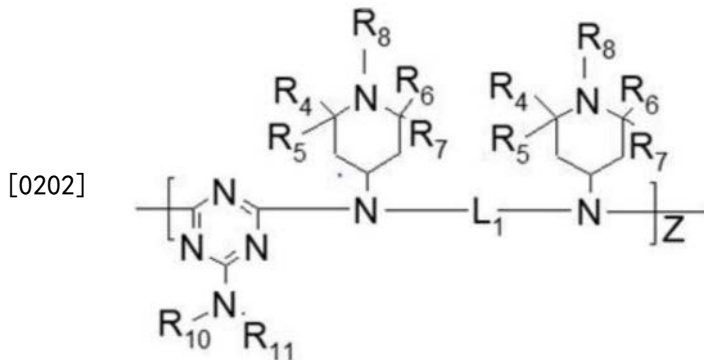
[0198] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中至少一种紫外线吸收剂选自以下:2,4-顺式(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-异辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪(CAS#2725-22-62),已知为Cyasorb 1164,可从索尔维商购获得;2,4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(CAS#147315-50-2),已知为Tinuvin™1577,可从巴斯夫商购获得;或6-[4,6-双(4-苯基)-1H-1,3,5-三嗪-2-亚基]-3-(2-乙基己氧基)环己-2,4-二烯-1-酮(CAS#204583-39-1),已知为Tinuvin™1600,可从巴斯夫商购获得,或其混合物。

[0199] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合,其中紫外线吸收剂与主要和次要抗氧化剂的总重量比为10:0.25,或8.0:0.25,或6.0:0.25,或3.0:0.25,或10:0.25,或8.0:0.25,或6.0:0.25,或3.0:0.25,或10:0.50,或8.0:0.50,或6.0:0.50,或3.0:0.50,或10:

0.50,或8.0:0.50,或6.0:0.50,或3.0:0.50。

[0200] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中紫外线吸收剂与扩链剂的总重量比为10:0.25,或8.0:0.25,或6.0:0.25,或3.0:0.25,或10:0.25,或8.0:0.25,或6.0:0.25,或3.0:0.25,或10:0.50,或8.0:0.50,或6.0:0.50,或3.0:0.50,或10:0.50,或8.0:0.50,或6.0:0.50,或3.0:0.50。

[0201] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中至少一种受阻胺光稳定剂包含以下结构:



[0203] 其中 $R_4=R_5=R_6=R_7=R_8$ =甲基, $(R_{10})(R_{11})N$ -共同表示吗啉基, L_1 为六亚甲基, Z 为1-6。

[0204] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中至少一种受阻胺光稳定剂选自1,6-己二胺N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(CAS#565450-39-7),已知为Tinuvin NorTM371-FF,可从巴斯夫商购获得;或含有吗啉-2,4,6-三氯1,3,5-三嗪的聚合物(CAS#193098-40-7);已知为CyasorbTM3529,可从索尔维商购获得。

[0205] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中受阻胺光稳定剂的量为0.10wt%-2.0wt%,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0206] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂的重量比为10:0.25、或8.0:0.25、或6.0:0.25、或3.0:0.25、或10:0.25、或8.0:0.25、或6.0:0.25、或3.0:0.25、或10:0.50、或8.0:0.50、或6.0:0.50、或3.0:0.50,或10:0.50、或8.0:0.50、或6.0:0.50、或3.0:0.50。

[0207] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中:(1)至少一种酚类抗氧化剂为季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯];(2)至少一种亚磷酸酯为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;(3)至少一种扩链剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的共聚物;(4)至少一种紫外线吸收剂为三嗪;和(5)至少一种受阻胺光稳定剂为1,6-己二胺N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(CAS#565450-39-7)或含有吗啉-2,4,6-三氯1,3,5-三嗪的聚合物(CAS#193098-40-7);已知为CyasorbTM3529,可从索尔维商购获得,或其混合物。

[0208] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其包含:(1)0.10wt%-2.0wt%量的至少一种酚类抗氧化剂,(2)0.10wt%-2.0wt%量的至少一种亚磷酸酯,(3)0.10wt%-2.0wt%量的至少一种扩链剂,(4)0.10wt%-3.0wt%量的至少一种紫外线吸收剂,和(5)0.10wt%-2.0wt%量的至少一种受阻胺光稳定剂,基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0209] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中所述聚合物组合物包含:(1)

0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种酚类抗氧化剂, (2) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种亚磷酸酯, (3) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种扩链剂, (4) 0.10wt% - 3.0wt% 量的至少一种紫外线吸收剂, 以及 (5) 0.10wt% - 2.0wt% 量的至少一种受阻胺光稳定剂, 基于聚合物组合物的总重量等于100wt%。

[0210] 在一个实施例中, 提供了一种聚合物组合物, 其中当按照ASTM G155测试方法, 在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中, 使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63°C的黑板温度、52°C的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时, 暴露1000小时至4000小时后, 所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于10, 或小于5, 或小于3, 或小于2, 或小于1, 或10至-10, 或5至-10, 或3至-10, 或2至-10, 或1至-10, 根据CIE (国际照明委员会) 的L*、a*和b*颜色系统。

[0211] 在一个实施例中, 提供了一种聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于2。

[0212] 在一个实施例中, 提供了一种聚合物组合物, 其中当按照ASTM G155测试方法, 在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中, 使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63°C的黑板温度、52°C的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时, 暴露至少200小时, 或至少600小时后, 所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10, 或小于5, 或小于3, 或小于2, 或小于1, 或从0至10, 或从0至10, 或0至9, 或0至8.5, 或0至5, 或0至2.5, 根据CIE (国际照明委员会) 的L*、a*和b*颜色系统。

[0213] 在一个实施例中, 提供了一种聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10。

[0214] 在一个实施例中, 提供了一种聚合物组合物, 其中根据ASTM D6395方法暴露0至1600小时后, 扁平冲击强度为60-80kJ/m²。

[0215] 在一个实施例中, 本发明涉及一种用于稳定本发明可用的任何热塑性聚合物的方法, 包括向聚合物中引入有效稳定量的本发明的稳定剂组合物。

[0216] 对于本发明的某些方面, 聚合物组合物可以具有改进的性能, 例如颜色稳定性、耐候性和/或冲击强度。

[0217] 本文指定的重量百分比也可与指定的添加剂彼此的比率组合。它们也可以与本文所述的特定类别的添加剂组合。一种添加剂与另一种添加剂的重量比或添加剂的重量百分比是基于在将添加剂加载到组合物中(总加载量)时添加剂的重量与聚合物组合物的总重量之比计算的, 其中所有组分等于100wt%。

[0218] 在一个实施例中, 在本文所述的条件下, 可用于本发明的稳定剂组合物可改善或保持颜色, 减少数均分子量和/或比浓对数粘度的损失, 和/或减少端羧基的总数。

[0219] 本文已经表明, 这些用于本发明的紫外线吸收剂、主抗氧化剂、次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂和扩链剂的组合在某些聚合物中是有效的, 例如缩聚聚合物, 例如聚酯和共聚酯类聚合物。改进的耐候性、耐紫外辐射性以及热氧化和水解稳定性可以通过本领域已知的任何方法测量, 例如通过使用凝胶渗透色谱法和通过目测颜色观察、比色计和/或分光光度法。粘度改进可通过本领域已知的任何方法测量, 例如使用平行板流变测定法或比浓对数粘度测量法。端羧基值可以通过滴定法测定。

[0220] 为了制备稳定的组合物, 这些紫外线吸收剂、抗氧化剂、受阻胺光稳定剂和扩链剂

以及聚酯和共聚酯的共混物可以在聚合过程中直接制备,或者使用典型的塑料配混和挤出技术配混以生产粒料。这些完全配混或制备的粒料可以使用常规的聚合物加工方法进行加工,或者可以制备上述添加剂的浓缩物并用纯聚酯和共聚酯稀释,以使用常规的热塑性塑料加工方法制备片材、膜、注塑制品和吹塑制品。为了制备稳定的组合物,这些UV吸收剂、抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、扩链剂以及聚酯和共聚酯的共混物可以在聚合过程中直接制备,或者使用典型的塑料配混和挤出技术配混以生产粒料。为了制备可用于3D打印应用或金属粉末涂层的粉末,可随后在低温下研磨配混的粒料并减小尺寸。

[0221] 在本发明的一些实施例中,本发明的聚合物组合物和/或本发明的聚合物共混物不包括:(1)聚碳酸酯;(2)双酚A聚碳酸酯;(3)聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的共混物;(4)聚(对苯二甲酸丁二醇酯)或含有丁二醇的聚酯;(5)含有丁二醇和双酚A聚碳酸酯的对苯二甲酸酯基聚酯;(6)聚(亚芳基)醚;(7)纤维素酯;(8)聚丙烯;(9)PET均聚物;(10)碳纳米管;和/或(11)多磷酸盐。

[0222] 在一个实施例中,除了本发明的聚合物组合物中描述以外的某些另外的聚合物,例如聚碳酸酯,可以以50wt%或更少,或40wt%或更少,或30wt%或更少,或20wt%或更少,或10wt%或更少,或5wt%或更少的量存在;在另一个实施例中,可以以0.01wt%-50wt%,或1wt%-50wt%,或5wt%-50wt%,或0.01wt%-40wt%,或0.01wt%-30wt%,或0.01wt%-20wt%,或0.01wt%-10wt%,或0.01wt%-5wt%的量存在,基于组合物的总重量等于100wt%。

[0223] 在某些实施例中,本发明的聚合物组合物可以包含至少一种本文所述的聚合物和至少一种其它聚合物的聚合物共混物。在实施例中,聚合物共混物包含至少一种缩聚物和稳定剂组合物(如本文所述)和至少一种其它聚合物,所述其它聚合物选自液晶聚酯/酰胺/酰亚胺、聚酯酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚氨酯、聚脲、聚苯并咪唑、聚苯并恶唑、聚亚胺、聚碳酸酯、其它聚酯、其它共聚酯和聚酰胺。在一个实施例中,聚合物共混物不包括聚碳酸酯。在一个实施例中,聚合物共混物不包括双酚聚碳酸酯。在一个实施方式中,聚合物共混物不包括聚对苯二甲酸丁二醇酯。在一种实施方式中,聚合物共混物不包括聚亚芳基醚。在一个实施例中,聚合物共混物不包括纤维素酯。

[0224] 在聚合物共混物的某些实施例中,至少一种其它聚合物以50wt%或更少,或40wt%或更少,或30wt%或更少,或20wt%或更少,或10wt%或更少,或5wt%或更少的量存在于共混物中,基于共混物的总重量等于100wt%。在实施例中,至少一种其它聚合物以0.01wt%-50wt%,或1wt%-50wt%,或5wt%-50wt%,或0.01wt%-40wt%,或0.01wt%-30wt%,或0.01wt%-20wt%,或0.01wt%-10wt%,或0.01wt%-5wt%的量存在于聚合物共混物中,基于共混物的总重量等于100wt%。

[0225] 在实施例中,本文所述的聚合物组合物不包含碳纳米管。

[0226] 稳定组合物的有效量可以通过理解各种应用和/或热塑性加工条件的使用要求、目标性质和/或目标标准的适合度和/或在加工期间保持所选性质的时间来确定。

[0227] 本发明所称“老化”是指本领域普通技术人员已知的任何标准,或者,定义为在200℃下加热至少3小时或在175℃下加热至少24小时。

[0228] 在一个实施例中,可用于本发明的聚合物或聚合物共混物和/或本发明的聚合物组合物,有或没有调色剂,可具有可在透射模式下使用Macbeth分光光度计测定的L*、a*和

b*色值。颜色测定是在聚合物或板材或由它们注塑或挤出的其它物品的粒料、或粉末或尺寸小于300微米的颗粒上测量的平均值。它们由CIE(国际照明委员会)(翻译)的L*a*b*颜色系统确定,其中,L*表示亮度坐标,a*表示红/绿坐标,b*表示黄/蓝坐标,由根据ASTM D 6290-98和ASTM E308-99测量的L*a*b*颜色系统确定。

[0229] 除非本文另有说明,否则本申请的色值是使用3mm注塑板测量的。使用Macbeth分光光度计以透射模式测量颜色,如通过根据ASTM D6290-98和ASTM E308-99测量的L*a*b*颜色系统所确定的。

[0230] 在实施例中,可以提供当暴露于紫外线1000小时或1500小时时颜色和/或黄度具有微小变化的聚合物组合物。在实施例中,聚合物组合物(如本文所述)在暴露于波长为100-400nm、或100-200nm、或200-300nm、或300-400nm的紫外线1000小时或1500小时之后,根据ASTM D2244测量的颜色变化(ΔE^*)可小于10或小于5。在实施例中,聚合物组合物(如本文所述)在暴露于波长为100-400nm、或100-200nm、或200-300nm、或300-400nm的紫外线1000小时或1500小时之后,根据ASTM D2244测量的黄度变化(Δb^*)可小于10或小于5。

[0231] 在某些实施例中,在存在或不存在染料/着色剂的情况下,用于本发明的聚合物的初始b*色值和/或 Δb^* 色值可以以下范围之一存在:-10至10;-10至9;-10至8;-10至7;-10至6;-10至5;-10至4;-10至3;-10至2;从-5至9;-5至8;-5至7;-5至6;-5至5;-5至4;-5至3;-5至2;0至9;0至8;0至7;0至6;0至5;0至4;0至3;0至2;1至10;1至9;1至8;1至7;1至6;1至5;1至4;1至3;和1至2。

[0232] 可用于本发明的聚合物的 Δb^* 色值可以以下范围之一存在:小于10、或小于9、或小于8、或小于7、或小于6、或小于5、或小于4、或小于3、或小于2、或小于1,根据CIE(国际照明委员会)的L*、a*和b*颜色系统,按照ASTM G155测试方法,在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中,使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63℃的黑板温度、52℃的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时,暴露1000小时至4000小时。

[0233] 在一个实施例中,在所述聚合物组合物中,用于本发明的聚合物的初始b*色值小于5,并且 Δb^* 色值小于5。

[0234] 在一个实施例中,用于本发明的聚合物的初始b*色值和所述聚合物组合物的 Δb^* 色值小于10,或小于9,或小于8,或小于7,或小于6,或小于5,或小于4,或小于3,或小于2,或小于1。

[0235] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中当按照ASTM G155测试方法,在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中,使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、55%的相对湿度、63℃的黑板温度、52℃的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时,暴露1000小时至4000小时后,所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于10,或小于5,或小于3,或小于2,或小于1,或10至-10,或5至-10,或3至-10,或2至-10,或1至-10,根据CIE(国际照明委员会)的L*、a*和b*颜色系统。

[0236] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中所述聚合物组合物的 Δb^* 值小于2。

[0237] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中当按照ASTM G155测试方法,在Atlas Ci4000氙弧老化试验机中,使用在340nm下0.35W/m²的辐照、内、外硼硅酸盐滤光片、

55%的相对湿度、63℃的黑板温度、52℃的腔室温度、以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环条件下暴露时,暴露至少200小时,或至少600小时后,所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10,或小于5,或小于3,或小于2,或小于1,或从0至10,或从0至10,或0至9,或0至8.5,或0至5,或0至2.5,,根据CIE(国际照明委员会)的L*、a*和b*颜色系统。

[0238] 在一种实施方式中,提供了一种聚合物组合物,其中通过ASTM D2244测量所述聚合物组合物的 ΔE^* 值小于10。

[0239] 在实施例中,可以提供当暴露于紫外线1000小时或1500小时(平面)冲击强度具有微小变化的聚合物组合物。在实施例中,聚合物组合物(如本文所述)在暴露于波长为100-400nm、或100-200nm、或200-300nm、或300-400nm-的紫外线1000小时或1500小时之后,可具有根据ASTM D6395测量的小于10%或小于5%的平面冲击强度变化(例如损失)。

[0240] 在一个实施例中,提供了一种聚合物组合物,其中当暴露0-1600小时时,根据ASTM D6395方法的平面冲击强度为60-80kJ/m²。

[0241] 将聚合物形成制品、纤维、薄膜、模制品、容器和片材的方法是本领域公知的。聚酯组合物可用于制造制品,包括但不限于纤维、长丝、薄膜、片材、容器、挤出、压延和/或模塑制品,包括但不限于注塑制品、挤出制品、流延挤出制品、型材挤出制品、熔纺制品、热成型制品、挤出模塑制品、注射吹塑制品、注射拉伸吹塑制品、挤出吹塑制品和挤出拉伸吹塑制品。可用于本发明的聚酯组合物可用于各种类型的薄膜和/或片材,包括但不限于挤塑薄膜和/或片材、压延薄膜和/或片材、压塑薄膜和/或片材、溶液流延薄膜和/或片材。制备膜和/或片的方法包括但不限于挤出、压延、压塑和溶液流延。所述聚合物组合物和/或聚合物共混物组合物可用于形成纤维、薄膜、光漫射制品、光漫射片、光反射制品、光反射片、发光二极管、3D粉末或其它材料、包含粉末或其它材料的3D制品。挤出片材可以使用典型的制造技术如热成型、冷弯、热弯、粘合剂粘合、切割、钻孔、激光切割等进一步改性,以形成可用于作为光反射器和/或光漫射器应用的形状。

[0242] 如本文所用,缩写“wt”是指“重量”。聚合物,例如聚酯的比浓对数粘度是在25℃下在0.5g/100ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯化碳中测定的。

[0243] 以下实施例进一步说明了如何制备和评价本发明的物质组合物,其目的仅是作为本发明的示例,而不是限制其范围。除非另有说明,否则份数是重量份数,温度是摄氏度或处于室温,负载水平是以重量百分比为单位测量的,基于初始聚合物组合物的总重量等于100wt%;压力为等于或接近大气压。

[0244] 从上述相关工作实施例中数据的比较可以清楚地看出,可用于本发明的紫外线吸收剂、主抗氧化剂、次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂和扩链剂的组合在一定的填负载量内可以改进某些聚合物的耐候性、耐紫外辐射性、氧化稳定性、颜色和流动性。

[0245] 实施例

[0246] 以下表格和图表总结了本发明的实验结果和反例:

[0247] 表1. 制剂*

实施例编号		1	2	3	4	5	6	7	8
原料	功能性								
聚酯 1	基础树脂	97	97	95.5	95.5	97	97	95.5	95.5
Cyasorb™ 1164	UVA-三嗪	1.5		3		1.5		3	
Tinuvin™ 1600	UVA-三嗪		1.5		3		1.5		3
Irganox™ 1010	主抗氧化剂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irgafo™s 168	次抗氧化剂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Cyasorb™ 3529	受阻胺光稳定剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
Nor 371-FF™	Nor-受阻胺光稳定剂					0.25	0.25	0.25	0.25
Joncryl 4468™	扩链剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0249] *除了表1中的实施例编号外,数值是制剂组分的重量百分比,其中最终制剂的总重量百分比等于100wt%。

[0250] 表2.对比制剂(活性成分为以下所示量的1/10)

实施例编号		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
原料	功能性											
聚酯 2	基础树脂	100	97.5	95	92.5	87.5	90	85	97.5	95	90	95
Cyasorb™ 1164	UVA-三嗪 10% 浓缩物	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Cyasorb 3638™	UVA-苯并三嗪酮 -10%浓缩物	0	2.5	5	2.5	2.5	5	5	0	0	0	0
Cyasorb 3529	受阻胺光稳定剂-10%浓缩物	0	0	0	5	10	5	10	2.5	5	10	0

[0252] *除了表2中的实施例编号外,数值是制剂组分的重量百分比,其中最终制剂的总重量百分比等于100wt%。

[0253] 表1中的样品是通过将添加剂和基础树脂聚酯1 (23mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,77mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,100mol%的对苯二甲酸残基,基于100mol%总二酸残基和100mol%总二醇残基,具有0.72dL/g的比浓对数粘度)混合在23mm双螺杆挤出机上挤出制成粒料。然后将这些粒料注塑成4英寸x 4英寸x 0.125英寸的板。

[0254] 表2中的样品是通过将典型的紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的浓缩物以每种添加剂10%的负载量与基础树脂聚酯2(与聚酯1相同,除了28mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基,72mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,和小于1.5mol%(0.25wt%)的支化剂(偏苯三酸酐)残基,其余的二酸残基为对苯二甲酸残基,且比浓对数粘度为0.64dL/g)结合

而制备的。然后将这些混合物在1.5英寸Killion单螺杆挤出机上挤出成0.040英寸厚的薄膜。

[0255] 氙弧加速老化法-使用Atlas Ci4000氙弧老化试验机,根据ASTM G155测试方法,使用内、外硼硅酸盐滤光片、在340nm下 $0.35\text{W}/\text{m}^2$ 的辐照、 63°C 的黑板温度、 52°C 的腔室温度、55%的相对湿度,以及每2小时全光照射伴随18分钟水喷雾组成的循环来测试老化。此外,Ci65机器在喷涂循环期间控制黑板温度。将该老化方法应用于所有实施例,暴露时间以小时为单位记录。

[0256] 物理性能测试-定期移除样品并测试色差(Δb^*)和总颜色变化(ΔE^*) (ASTM D2244),以及表1中实例的平面冲击强度(FWIS) (ASTM D6395),以及表2中样品的示波冲击强度(ASTM D3763)。

[0257] 实施例1-8-表1中制剂的性能测试

[0258] 性能测试1- b^* 的变化(Δb^*)-表3显示了根据ASTM D2244对表1(实例1-8)中的制剂测量的 Δb^* 的结果(黄度/蓝度),其中制剂包括紫外线吸收剂、主和次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、Nor-受阻胺光稳定剂和扩链剂。图1也说明了这一数据。表3和图1所示聚合物组合物的结果显示 Δb^* 的初始下降表明氙弧光源的漂白效应导致样品略微变蓝。表3和图1的实施例5-8所示聚合物组合物的结果显示, Δb^* 的大幅下降表明氙弧光源的漂白效果导致样品变得更蓝。这可归因于NOR-371FFTMNor-受阻胺光稳定剂最初非常黄,比Cyasorb3529TM受阻胺光稳定剂黄得多。一旦所有样品达到大约1000小时的暴露时间, b^* 的变化(Δb^*)是最小的,显示出很好的抗紫外线降解能力。

[0259] 性能测试2-总颜色变化- ΔE^* -表3显示了根据ASTM D2244对于表1(实施例1-8)中的制剂测量的总颜色变化 ΔE^* 的结果,其中制剂包括紫外线吸收剂、主和次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、Nor-受阻胺光稳定剂和扩链剂。图2也说明了这一数据。表3和图2的实施例1-4的结果表明,在大约200小时的暴露时,总颜色变化低于2个单位,并且已经稳定,表明颜色变化非常小。实施例5-8的结果示于表3和图2中,其显示直到大约600小时颜色变化才稳定。这是由于漂白效果使样品更蓝,如表3和图2所示。

[0260] 表3

	实施例编号	暴露(小时)	Δb^*值	ΔE^*值
	实施例 1	0	0	0
[0261]	实施例 1	166	-1.3	1.4
	实施例 1	405	-1.2	1.2
	实施例 1	605	-1.1	1.2

[0262]

实施例 1	818	-1	1
实施例 1	1018	-0.8	0.9
实施例 1	1518	-0.7	4.3
实施例 1	1998	-0.4	8.3
实施例 1	2500	-0.2	9.2
实施例 1	3002	0	9.2
实施例 1	3567	0.4	9.4
实施例 1	4067	0.6	10.6
实施例 2	0	0	0
实施例 2	166	-1.1	1.1
实施例 2	405	-1.1	1.1
实施例 2	605	-1.1	1.1
实施例 2	818	-1	1.1
实施例 2	1018	-1	1.1
实施例 2	1518	-1	2.4
实施例 2	1998	-0.9	5.2
实施例 2	2500	-0.9	6.5
实施例 2	3002	-0.9	6.6
实施例 2	3567	-0.8	6.5
实施例 2	4067	-0.7	7.7
实施例 3	0	0	0
实施例 3	166	-1.8	1.9
实施例 3	405	-1.8	2
实施例 3	605	-1.8	2
实施例 3	818	-1.7	1.8
实施例 3	1018	-1.7	1.7
实施例 3	1518	-1.5	1.5
实施例 3	1998	-1.2	3.5
实施例 3	2500	-1	5.2
实施例 3	3002	-0.5	4.1
实施例 3	3567	-0.1	3.7
实施例 3	4067	0	4.9
实施例 4	0	0	0
实施例 4	166	-0.9	0.9
实施例 4	405	-0.9	0.9
实施例 4	605	-0.9	0.9
实施例 4	818	-0.8	0.9
实施例 4	1018	-0.9	0.9
实施例 4	1518	-0.8	0.9

[0263]

实施例 4	1998	-0.8	1.2
实施例 4	2500	-0.7	1.9
实施例 4	3002	-0.7	1.1
实施例 4	3567	-0.6	1.2
实施例 4	4067	-0.5	1.6
实施例 5	0	0	0
实施例 5	166	-6	6.2
实施例 5	405	-6.9	7.1
实施例 5	605	-7.6	7.8
实施例 5	818	-7.9	8.1
实施例 5	1018	-8	8.3
实施例 5	1518	-8.2	8.4
实施例 5	1998	-8.3	9.8
实施例 5	2500	-8.3	10.4
实施例 5	3002	-8.2	10.3
实施例 5	3567	-8	10.3
实施例 5	4067	-7.8	10.9
实施例 6	0	0	0
实施例 6	166	-3.7	3.8
实施例 6	405	-4.1	4.2
实施例 6	605	-4.4	4.5
实施例 6	818	-4.5	4.6
实施例 6	1018	-4.6	4.7
实施例 6	1518	-4.7	4.7
实施例 6	1998	-4.8	5.2
实施例 6	2500	-4.8	5.7
实施例 6	3002	-4.8	6.1
实施例 6	3567	-4.7	6.2
实施例 6	4067	-4.7	6.9
实施例 7	0	0	0
实施例 7	166	-5.7	6.1
实施例 7	405	-6.7	7
实施例 7	605	-7.2	7.6
实施例 7	818	-7.4	7.8
实施例 7	1018	-7.6	7.9
实施例 7	1518	-7.7	7.9
实施例 7	1998	-7.6	7.7
实施例 7	2500	-7.6	7.6
实施例 7	3002	-7.3	7.3

[0264]

实施例 7	3567	-7.3	7.4
实施例 7	4067	-7.1	7.5
实施例 8	0	0	0
实施例 8	166	-3.3	3.4
实施例 8	405	-3.8	3.9
实施例 8	605	-4	4.1
实施例 8	818	-4.1	4.2
实施例 8	1018	-4.3	4.3
实施例 8	1518	-4.3	4.4
实施例 8	1998	-4.3	4.3
实施例 8	2500	-4.4	4.4
实施例 8	3002	-4.3	4.3
实施例 8	3567	-4.2	4.3
实施例 8	4067	-4.2	4.2

[0265] 特性3-平面冲击强度(kJ/m²)-表4显示了根据ASTM D2244对于表1(实施例1-8)中的制剂测量的平面冲击强度值,其中制剂包括紫外线吸收剂、主和次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、Nor-受阻胺光稳定剂和扩链剂。图3也说明了这一数据。数据表明,对于所有制剂,在氙弧暴露500小时后仍可保持高冲击强度和韧性。

[0266] 表4

[0267]

实施例编号	暴露(小时)	能量值(kJ/m ²)
实施例 1	0	68.61
实施例 1	166	77.6
实施例 1	405	71.87
实施例 1	600	70.42
实施例 1	800	64.32
实施例 1	990	62.81
实施例 1	1500	66.26
实施例 2	0	67.37
实施例 2	166	76.63
实施例 2	405	74.83
实施例 2	600	70.59
实施例 2	800	62.71
实施例 2	990	65.88
实施例 2	1500	67.18
实施例 3	0	69.96
实施例 3	166	79.07

	实施例 3	405	77.57
	实施例 3	600	73.63
	实施例 3	800	63.43
	实施例 3	990	68.35
	实施例 3	1500	69.86
	实施例 4	0	69.24
	实施例 4	166	78.6
	实施例 4	405	76.22
	实施例 4	600	76.82
	实施例 4	800	67.61
	实施例 4	990	67.7
	实施例 4	1500	69.83
	实施例 5	0	72.13
	实施例 5	166	76.95
	实施例 5	405	77.32
	实施例 5	600	76
	实施例 5	800	67.97
	实施例 5	990	63.27
	实施例 5	1500	71.54
[0268]	实施例 6	0	72.5
	实施例 6	166	75.65
	实施例 6	405	76.9
	实施例 6	600	75.76
	实施例 6	800	68.18
	实施例 6	990	66.87
	实施例 6	1500	69.84
	实施例 7	0	75.42
	实施例 7	166	78.48
	实施例 7	405	79.19
	实施例 7	600	79.26
	实施例 7	800	72.85
	实施例 7	990	68.04
	实施例 7	1500	74.32
	实施例 8	0	73.31
	实施例 8	166	76.19
	实施例 8	405	77.36
	实施例 8	600	77.44
	实施例 8	800	70.9
	实施例 8	990	67.34
[0269]	实施例 8	1500	71.61

[0270] 实施例9-19-表2中制剂的性能测试

[0271] 性能测试1-b*的变化 (Δb^*)-图4显示了根据ASTM D2244对表2(实例9-19)中的制剂测量的 Δb^* 的结果(黄度/蓝度),其中含有紫外线吸收剂的制剂包括单独的紫外线吸收剂以及紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的组合。结果表明,随着紫外线吸收剂和紫外线吸收剂/受阻胺光稳定剂组合用量的增加,所有样品的黄度增加,其中有些比其他的更快。这表明表2的实施例9-19的所有样品由于紫外线辐射而发生降解,并且比含有紫外线吸收剂、主和次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、Nor-受阻胺光稳定剂和扩链剂的表1中实施例1-8的制剂快得多,如表3和表5以及图1和图4中的数据所示。

[0272] 性能测试2-总颜色变化- ΔE^* -表5显示了根据ASTM D2244对表2(实例9-19)中的制剂测量的总颜色变化 ΔE^* 的结果,其中制剂包括单独的紫外线吸收剂以及紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的组合。该数据也在图5中表示。结果表明,随着紫外线吸收剂和UV吸收剂/受阻胺光稳定剂组合用量的增加,表2的实施例9-19的所有样品的总颜色变化增加,其中有些比其他的更快。这表明表2的实施例9-19由于紫外线辐射而发生降解,并且比含有紫外线吸收剂、主和次抗氧化剂、受阻胺光稳定剂、Nor-受阻胺光稳定剂和扩链剂的表1中实施例1-8快得多,如表3和表5以及图2和图5中的数据所示。

[0273] 表5

[0274]

实施例编号	暴露(小时)	Δb^* 值	ΔE^* 值
实施例 9	0	0	0
实施例 9	168	1.31	1.43
实施例 9	336	2.05	2.22
实施例 9	504	2.58	2.79
实施例 9	672	3.1	3.34
实施例 10	0	0	0
实施例 10	168	0.4	0.45
实施例 10	336	0.83	0.91
实施例 10	504	1.2	1.3
实施例 10	672	1.57	1.69
实施例 11	0	0	0

[0275]

实施例 11	168	0.28	0.33
实施例 11	336	0.68	0.75
实施例 11	504	1	1.09
实施例 11	672	1.33	1.44
实施例 12	0	0	0
实施例 12	168	1.31	1.42
实施例 12	336	1.87	2.01
实施例 12	504	2.24	2.4
实施例 12	672	2.55	2.72
实施例 13	0	0	0
实施例 13	168	2.72	2.93
实施例 13	336	3.62	3.88
实施例 13	504	3.96	4.23
实施例 13	672	4.25	4.52
实施例 14	0	0	0
实施例 14	168	1.87	2
实施例 14	336	2.41	2.57
实施例 14	504	2.72	2.89
实施例 14	672	2.93	3.1
实施例 15	0	0	0
实施例 15	168	3.74	4.02
实施例 15	336	4.54	4.86
实施例 15	504	4.79	5.12
实施例 15	672	5	5.32
实施例 16	0	0	0
实施例 16	168	1.61	1.74
实施例 16	336	1.82	1.96
实施例 16	504	2.08	2.24
实施例 16	672	2.39	2.56
实施例 17	0	0	0
实施例 17	168	2.21	2.39
实施例 17	336	2.23	2.4
实施例 17	504	2.36	2.53
实施例 17	672	2.6	2.79
实施例 18	0	0	0
实施例 18	168	3.17	3.42
实施例 18	336	3.15	3.38
实施例 18	504	3.14	3.36
实施例 18	672	3.2	3.41

[0276]	实施例 19	0	0	0
	实施例 19	168	0.04	0.13
	实施例 19	336	0.28	0.34
	实施例 19	504	0.43	0.49
	实施例 19	672	0.64	0.69

[0277] 性能测试3-示波冲击(ft-lb)-表6显示了根据ASTM D3763对表2(实例9-19)中的制剂在23℃时以ft-lb为单位测量的示波冲击强度值,其中含有紫外线吸收剂的制剂包括单独的紫外线吸收剂以及紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的组合。图6也说明了这一数据。结果表明,表2中所有制剂的冲击强度迅速下降,直到大约672小时所有样品都变脆并失去抗冲击性。这表明聚合物由于暴露于氙弧中的紫外线辐射而迅速降解。相反地,图3和表4中的数据显示了表1实施例1-8制剂的平面冲击强度保持率,其中包含协同提高耐候性的添加剂组合。

[0278] 表6

	实施例编号	暴露(小时)	23°C 下 ft-lb
	实施例 9	0	8.393888
	实施例 9	0	7.862816
	实施例 9	0	7.730048
	实施例 9	168	0.154896
	实施例 9	168	0.118016
	实施例 9	504	6.660528
	实施例 9	672	0.678592
	实施例 9	672	0.1844
	实施例 9	672	0.007376
[0279]	实施例 9	336	0.25816
	实施例 9	336	0.324544
	实施例 10	0	7.958704
	实施例 10	0	7.7448
	实施例 10	0	7.884944
	实施例 10	168	0.088512
	实施例 10	168	0.059008
	实施例 10	168	4.410848
	实施例 10	504	0.051632
	实施例 10	504	0.059008
	实施例 10	504	0.066384
	实施例 10	672	0

[0280]

实施例 10	672	0
实施例 10	336	0.07376
实施例 10	336	0.280288
实施例 11	0	7.96608
实施例 11	0	8.069344
实施例 11	0	7.331744
实施例 11	168	4.617376
实施例 11	168	4.7944
实施例 11	168	0.07376
实施例 11	504	6.284352
实施例 11	504	2.006272
实施例 11	672	0.612208
实施例 11	672	0.081136
实施例 11	672	1.165408
实施例 11	336	4.182192
实施例 11	336	4.196944
实施例 12	0	7.427632
实施例 12	0	8.061968
实施例 12	0	6.225344
实施例 12	168	0.07376
实施例 12	168	0.07376
实施例 12	168	0.103264
实施例 12	504	3.481472
实施例 12	504	0.044256
实施例 12	672	0.1844
实施例 12	672	0.066384
实施例 12	336	4.211696
实施例 12	336	4.145312
实施例 13	0	6.962944
实施例 13	0	7.457136
实施例 13	0	7.907072
实施例 13	168	0.07376
实施例 13	168	0.081136
实施例 13	504	-0.007376
实施例 13	504	0.051632
实施例 13	504	0.044256
实施例 13	672	0.272912
实施例 13	336	0.567952
实施例 13	336	0.236032

[0281]

实施例 13	336	0.132768
实施例 14	0	7.383376
实施例 14	0	6.660528
实施例 14	0	8.025088
实施例 14	168	0.088512
实施例 14	168	4.75752
实施例 14	168	5.008304
实施例 14	504	4.491984
实施例 14	504	4.964048
实施例 14	504	4.587872
实施例 14	672	0.088512
实施例 14	672	3.717504
实施例 14	672	3.606864
实施例 14	336	3.98304
实施例 14	336	4.580496
实施例 15	0	7.33912
实施例 15	0	7.287488
实施例 15	0	7.294864
实施例 15	168	0.07376
实施例 15	168	0.081136
实施例 15	168	0.081136
实施例 15	504	4.042048
实施例 15	504	3.673248
实施例 15	504	5.118944
实施例 15	672	0.088512
实施例 15	672	0.07376
实施例 15	672	0.22128
实施例 15	336	4.300208
实施例 15	336	4.16744
实施例 15	336	4.078928
实施例 16	0	7.390752
实施例 16	0	7.257984
实施例 16	0	7.715296
实施例 16	168	0.649088
实施例 16	168	0.486816
实施例 16	168	0.523696
实施例 16	504	0.250784
实施例 16	504	0.051632
实施例 16	672	0.892496

[0282]

实施例 16	672	0
实施例 16	336	0.339296
实施例 16	336	0.059008
实施例 16	336	0.059008
实施例 17	0	7.663664
实施例 17	0	7.516144
实施例 17	0	8.298
实施例 17	504	0.007376
实施例 17	504	0.007376
实施例 17	672	0.472064
实施例 17	672	0.044256
实施例 17	336	-0.014752
实施例 17	336	0
实施例 17	336	0.007376
实施例 18	0	7.471888
实施例 18	0	7.206352
实施例 18	0	8.460272
实施例 18	168	0.088512
实施例 18	504	0.007376
实施例 18	504	-0.169648
实施例 18	504	0.059008
实施例 18	672	0.538448
实施例 18	672	0.486816
实施例 18	672	0.413056
实施例 18	336	0.154896
实施例 19	0	8.135728
实施例 19	0	7.89232
实施例 19	0	7.656288
实施例 19	168	0.103264
实施例 19	168	0.081136
实施例 19	168	0.081136
实施例 19	504	0.99576
实施例 19	504	0.826112
实施例 19	504	0.059008
实施例 19	672	0.066384
实施例 19	672	0.708096
实施例 19	336	4.292832
实施例 19	336	0.11064
实施例 19	336	0.730224

[0283] 通过上述相关工作实施例中的数据比较可以清楚地看出,本发明中使用的主抗氧化剂、次抗氧化剂、扩链剂和紫外光稳定剂的组合可以改善某些聚合物组合物的耐候性,冲击强

度性能和/或颜色。

[0284] 本发明已参照本文所述的实施例进行了详细描述,但是应当理解,可以在本发明的范围内进行变化和修改。

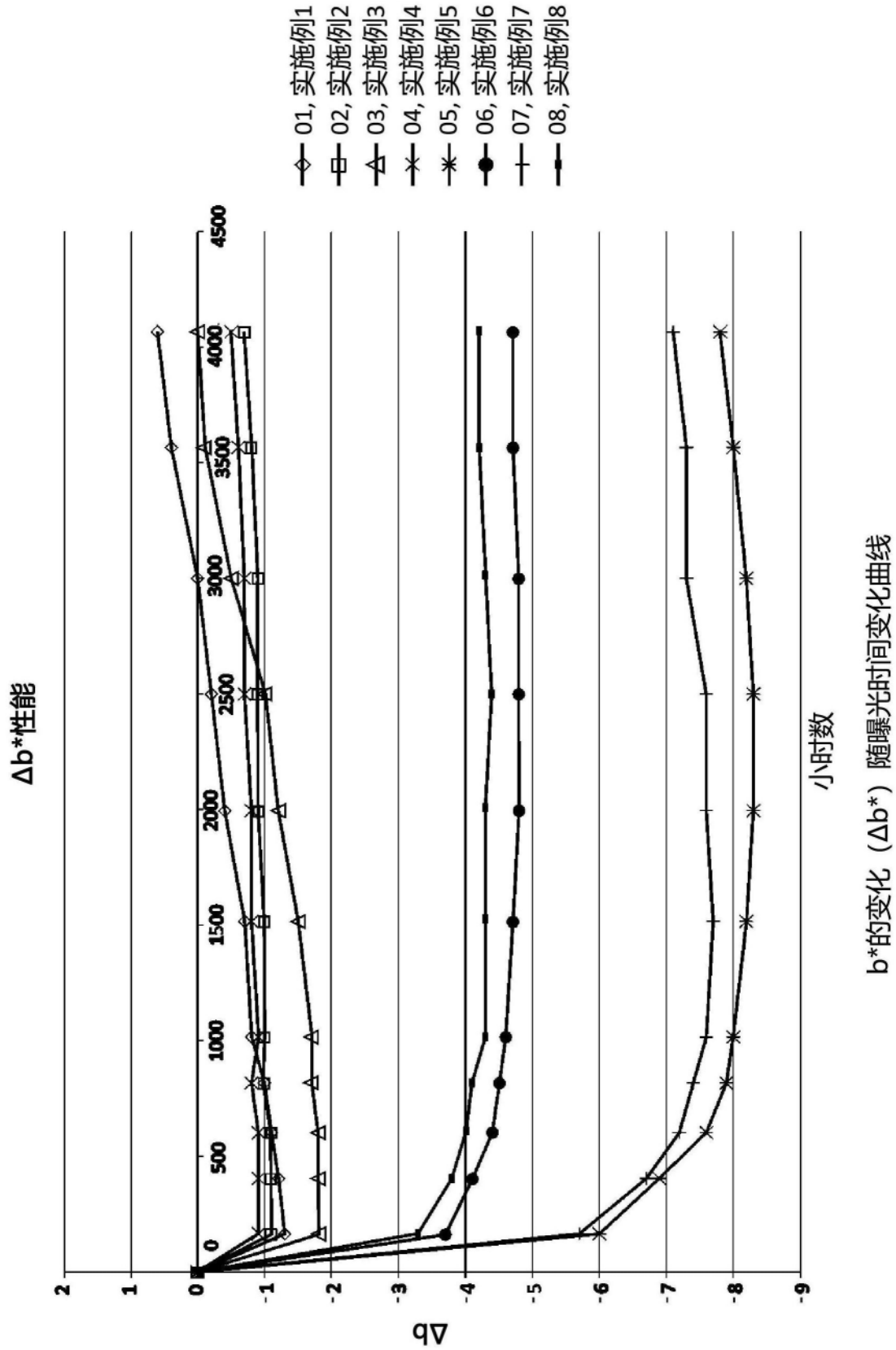


图1

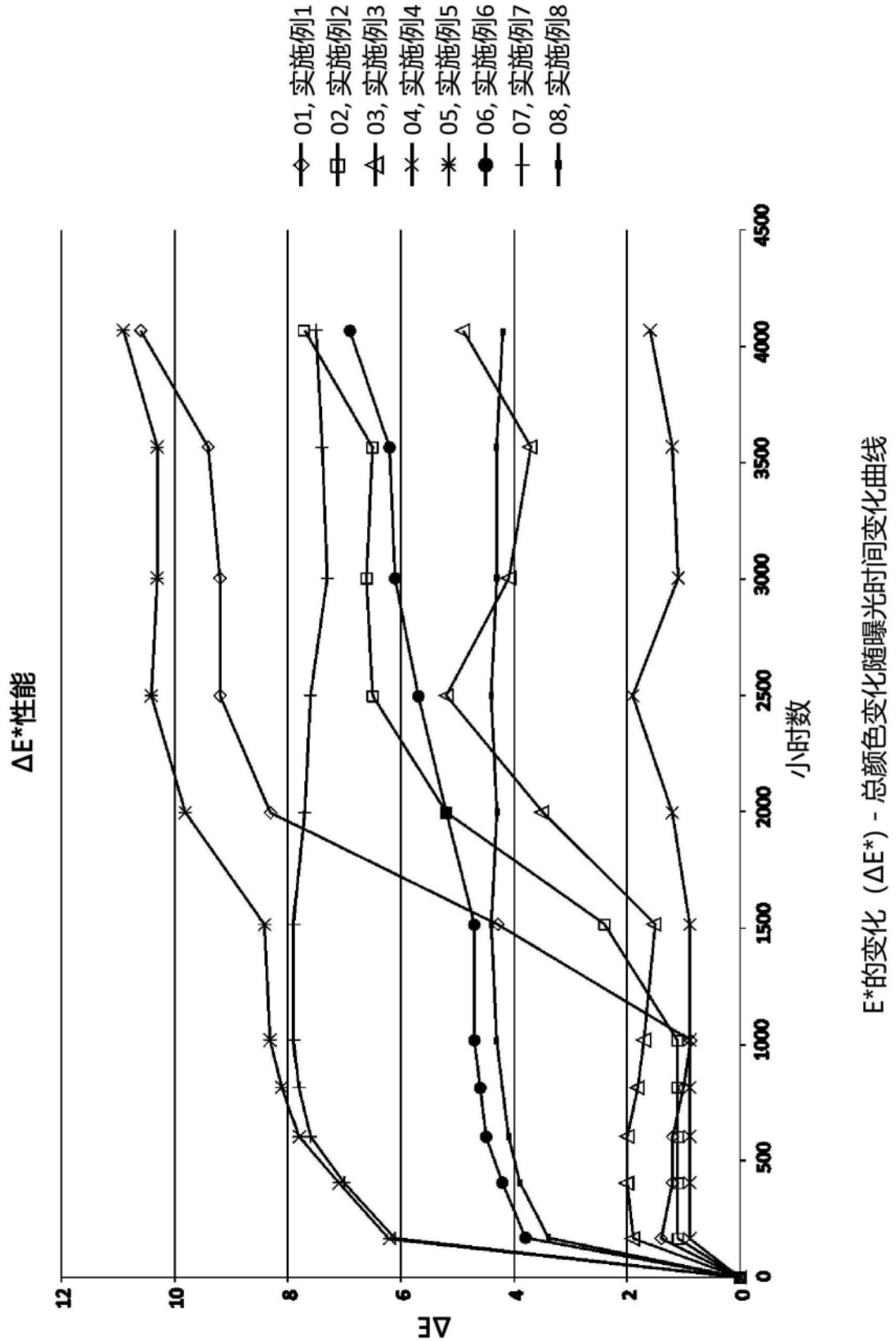


图2

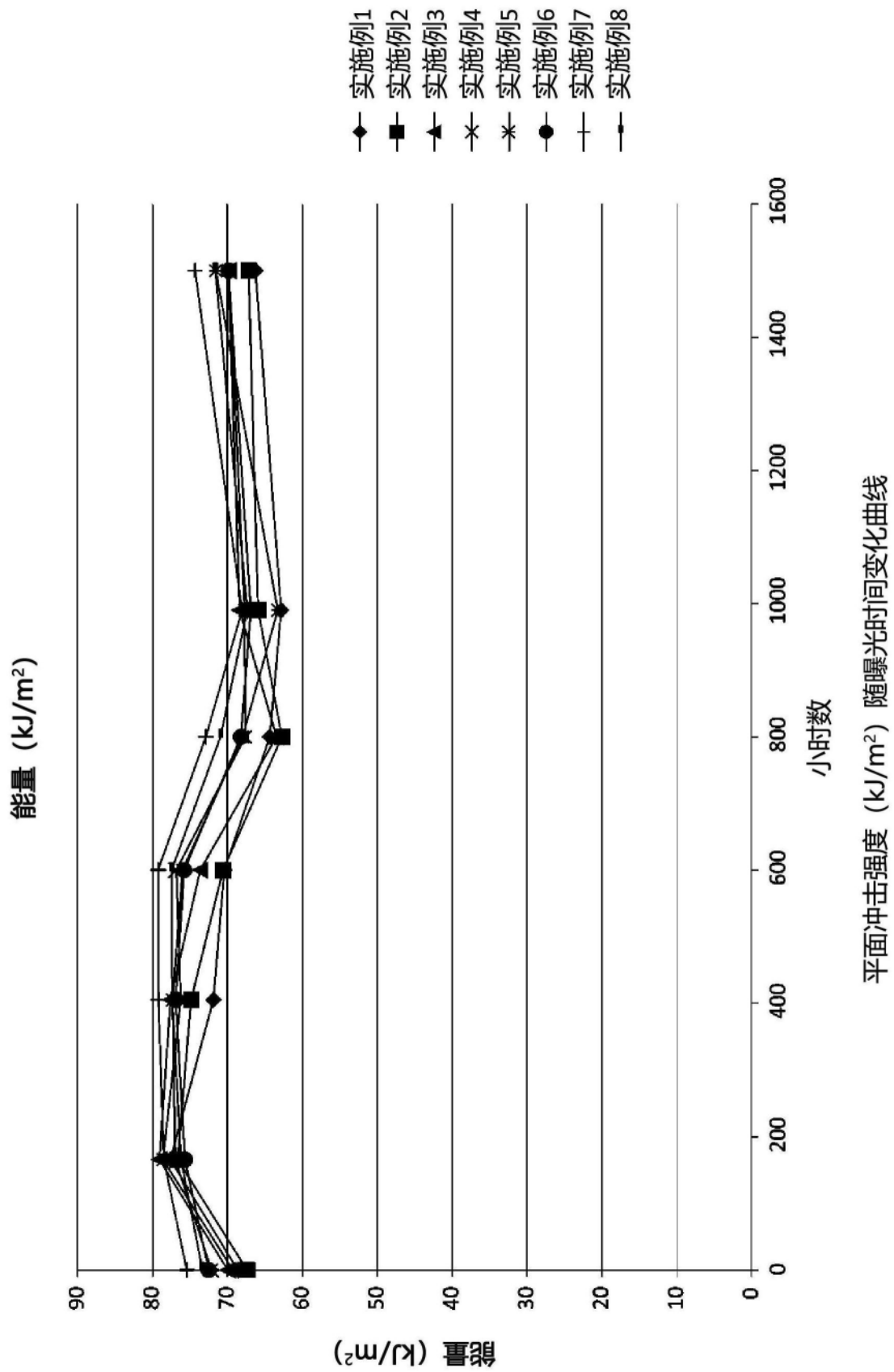


图3

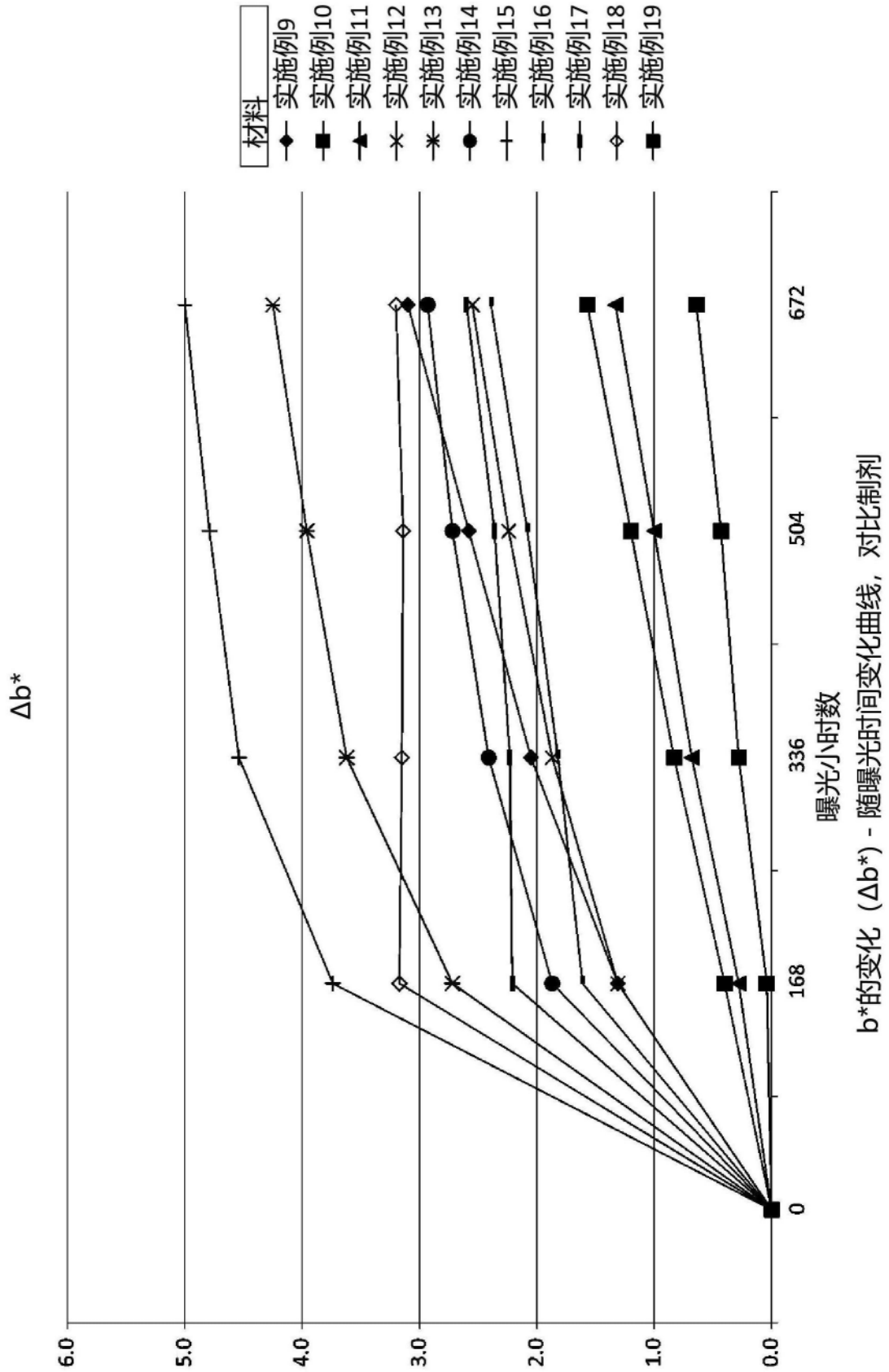


图4

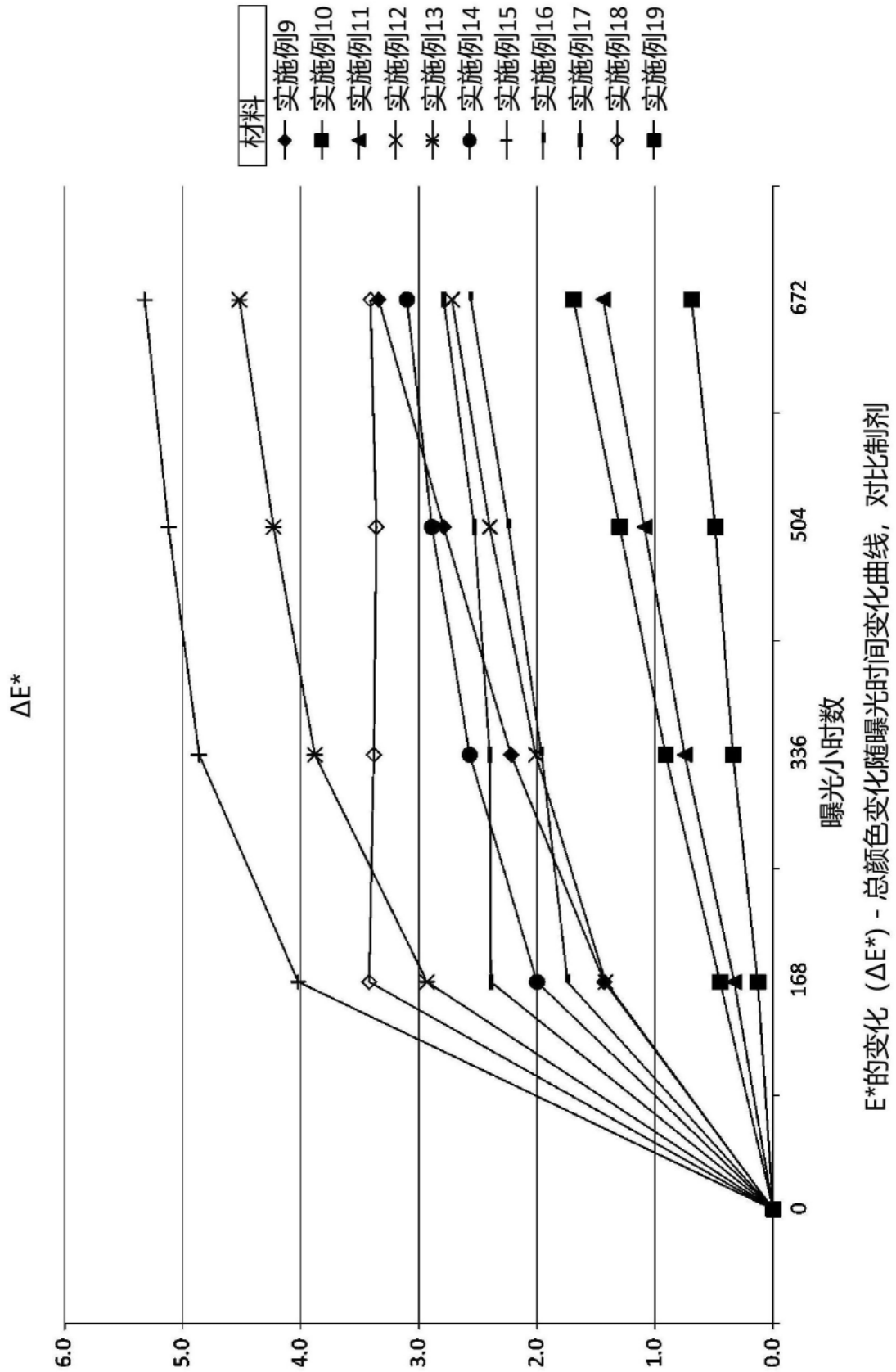


图5

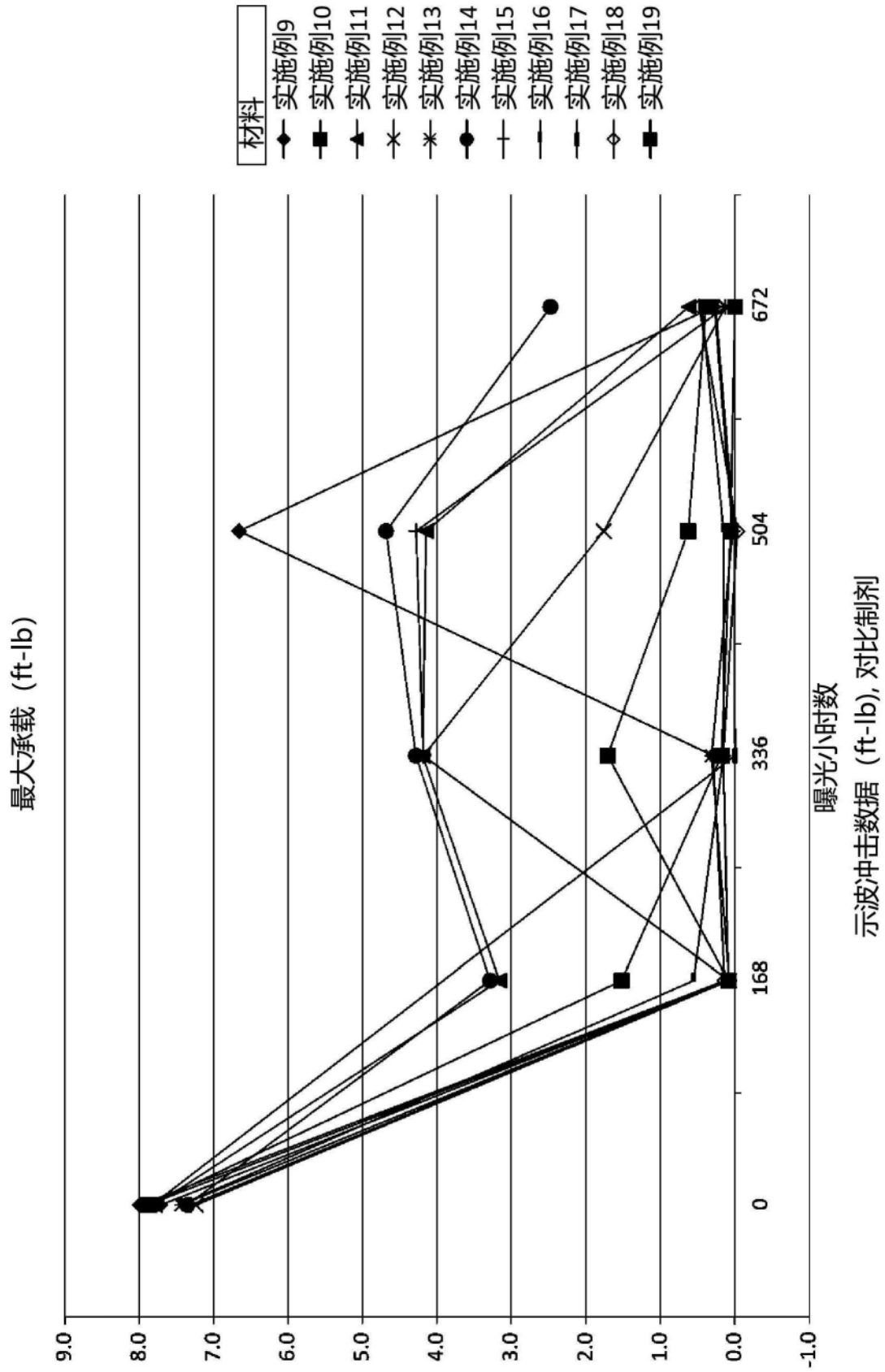


图6