

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580016990.7

[51] Int. Cl.

C08G 63/685 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1957015A

[22] 申请日 2005.5.18

[21] 申请号 200580016990.7

[30] 优先权

[32] 2004.5.27 [33] US [31] 10/855,919

[86] 国际申请 PCT/US2005/017427 2005.5.18

[87] 国际公布 WO2005/118674 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.27

[71] 申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·A·韦弗 J·C·皮尔森

D·M·布拉克利

F·L·科尔霍恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬 赵苏林

权利要求书 26 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

将含氮次甲基吸光剂结合至 PET 中的方法及其组合物

[57] 摘要

本发明是有效地将含氮次甲基吸光剂结合至聚酯树脂中的方法。该方法包括形成反应混合物，其包括将以下组分混合：二醇组分；选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分；含锑化合物；含磷化合物；含金属化合物和含氮次甲基吸光剂。该反应混合物在缩聚反应系统中聚合。在另一个实施方案中，当一个反应器中的反应产物被转移到缩聚反应系统中下一个反应器时，加入吸光剂。本发明也涉及由该聚酯树脂制备的物品。

1. 一种将吸光剂结合至聚酯树脂中的方法，所述方法包括：

a) 形成基本上无含钛酯交换催化剂化合物的反应混合物，并且包

5 括将以下组分混合：

二醇，

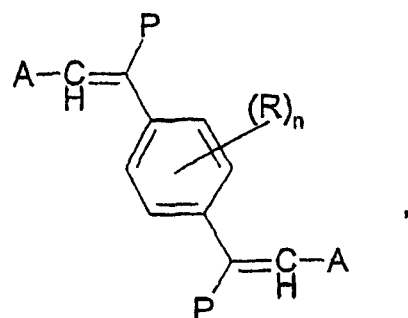
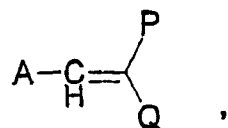
选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分，

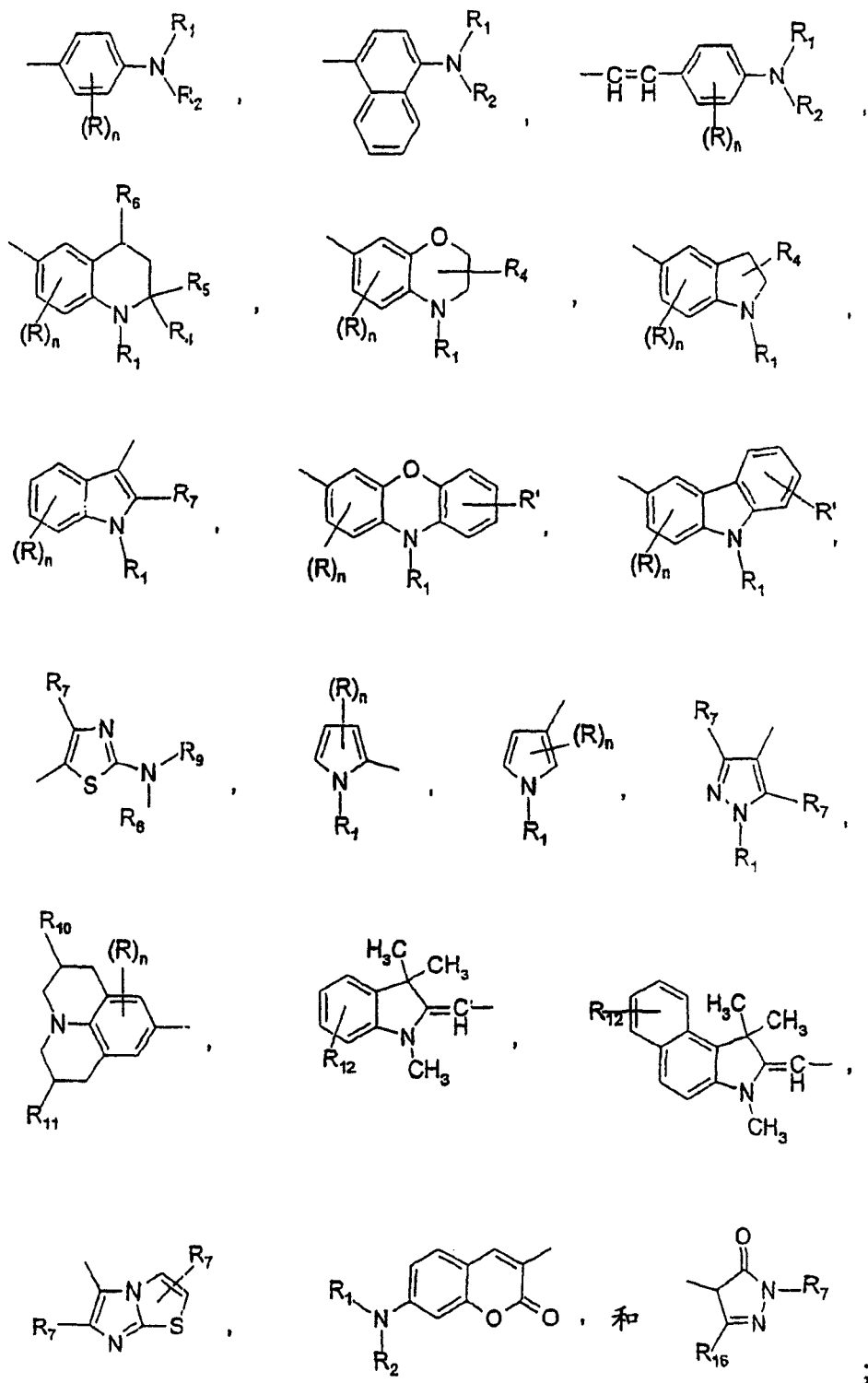
含量占所述反应混合物总重量小于 0.1% 的含锑化合物，

含量占所述反应混合物总重量小于约 0.1% 的含磷化合物，

10 选自含锌化合物、含锰化合物的含金属化合物，存在的量为约 10 ppm 至约 300 ppm，和

吸光化合物，所述吸光化合物选自具有下式的化合物：





R 和 R' 独立选自氢、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基和卤素；

n 为 1 或 2；

R₁ 选自 C₃-C₈-环烷基、C₃-C₈-烯基、芳基、C₁-C₁₂-烷基、取代的
 5 C₁-C₁₂-烷基和-(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅，其中 m 为 1 至约 500 的整数；和

R_2 选自以下基团: C_3 - C_8 -环烷基; C_3 - C_8 -烯基; 芳基; C_1 - C_{12} -烷基; 取代的 C_1 - C_{12} -烷基; $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$, 其中 m 为 1 至约 500 的整数; 和选自 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CONHR_{16}$ 和 $-SO_2R_{16}$ 的酰基, 条件是当 R_2 为酰基时, R_1 可为氢; 或

- 5 R_1 和 R_2 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构: 吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基;

R_3 选自 C_1 - C_6 -亚烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-CHR_{13}CHR_{14}-$, 其中 m 为 1 至约 500 的整数;

- 10 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

R_7 选自氢、 C_1 - C_6 -烷基和芳基;

R_8 和 R_9 独立选自 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基、芳基、 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基; 或

- 15 R_8 和 R_9 可与它们连接的氮原子结合形成选自吡咯烷-1-基、哌啶子基和吗啉代的环状结构;

R_{10} 和 R_{11} 独立选自氢、卤素、 C_1 - C_6 -烷基、羟基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{12} 选自羧基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基和 $(R)_n$;

R_{13} 和 R_{14} 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

- 20 R_{15} 选自氢、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{16} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基和 C_3 - C_8 -环烷基;

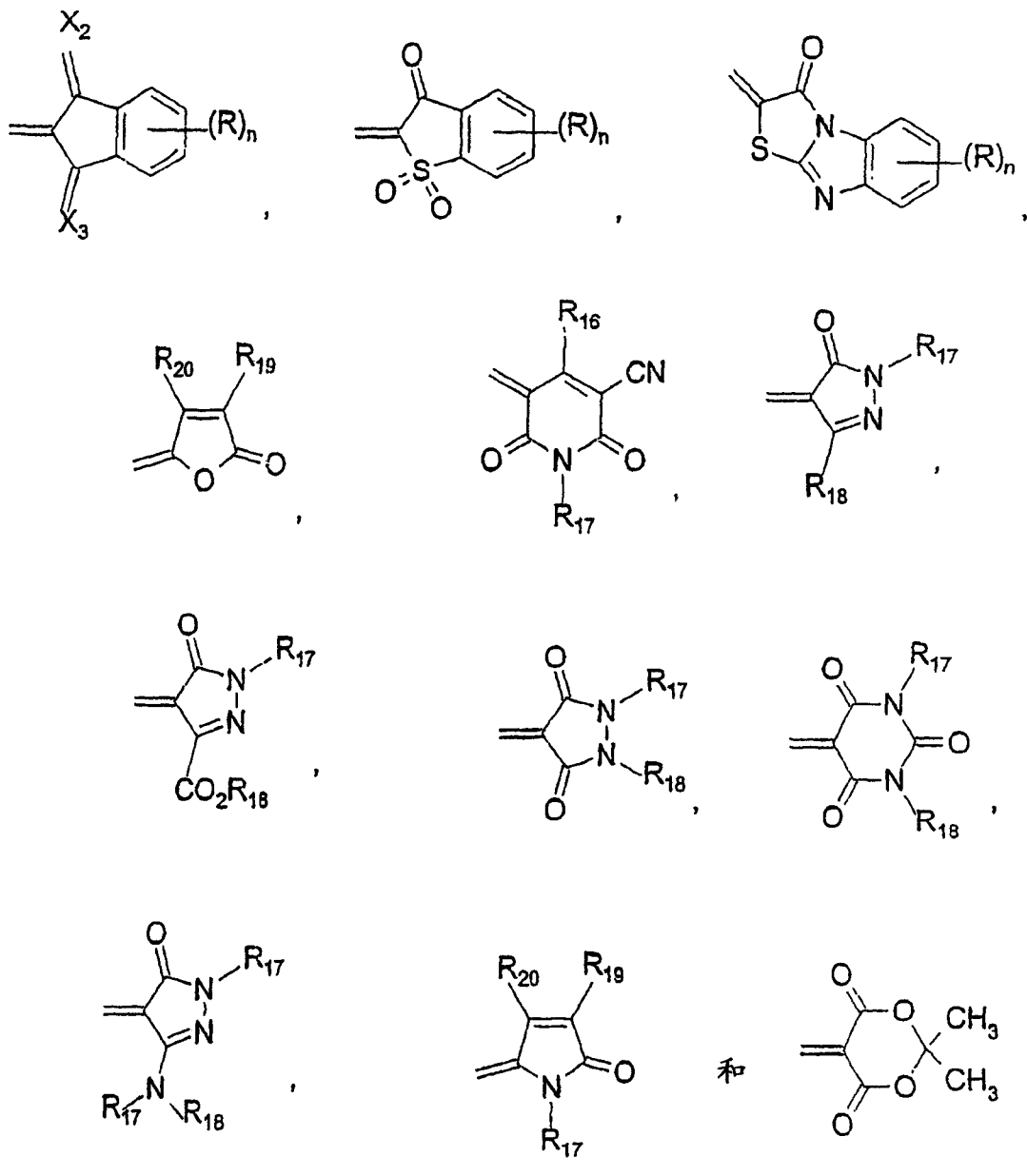
X 选自 $-O-$ 、 $-NH$ 和 $-N(R_{16})-$;

L 为二价、三价或四价连接基团;

L_1 选自直接单键或二价连接基团;

- 25 P 和 Q 独立选自氰基、 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CON(R_{17})R_{18}$ 、芳基、杂芳基和 $-SO_2R_{16}$; 或

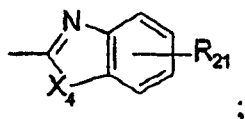
P 和 Q 可与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的二价基团:



其中:

R_{17} 和 R_{18} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、芳基 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基;

5 R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

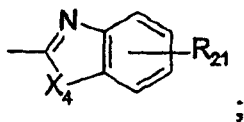


R_{20} 选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R₂₁ 选自氢和最多达两个选自 C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和 -CO₂R₁₆ 的基团, 条件是当 P 选自以下基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



5

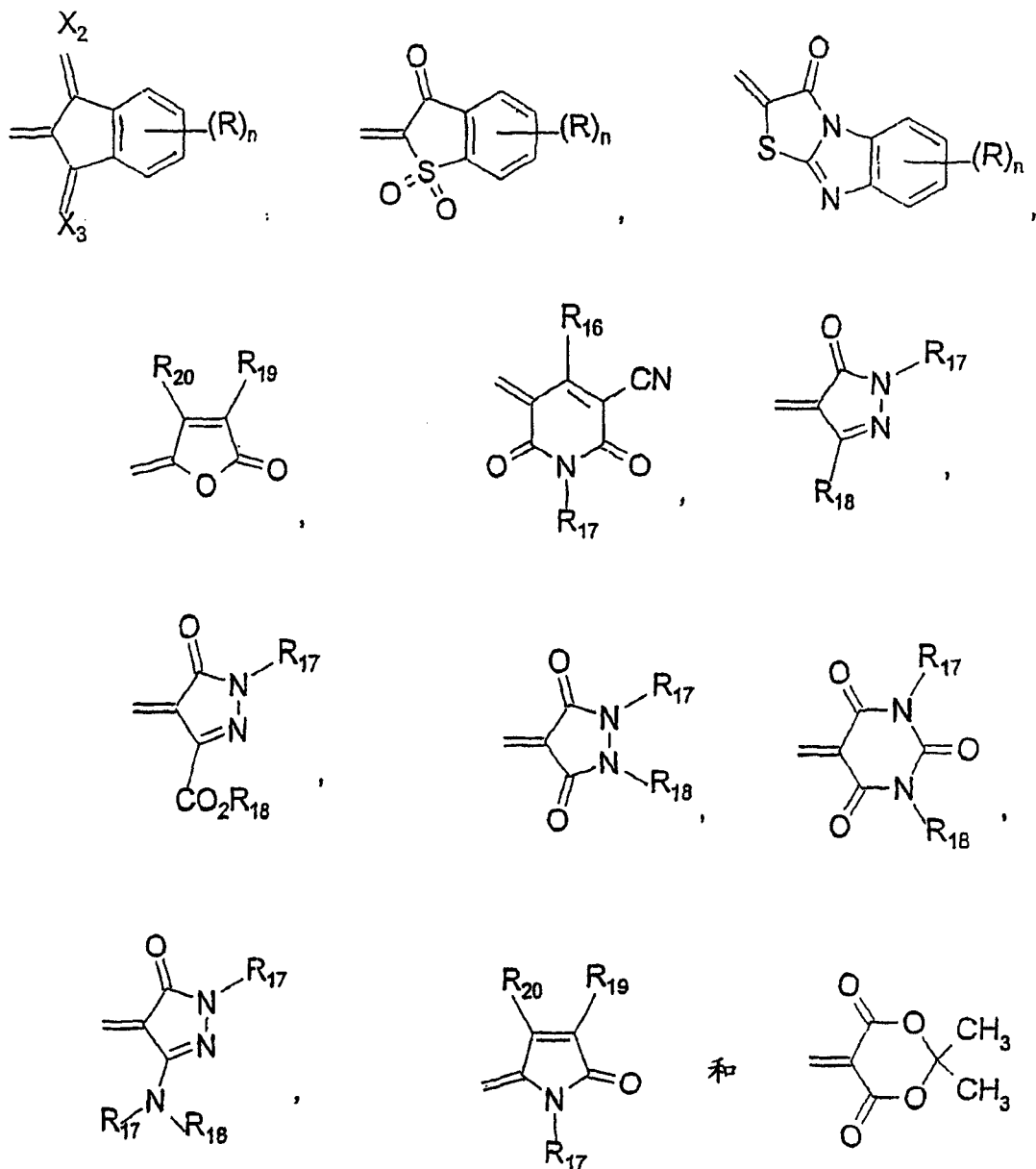
且其中所述吸光化合物包括聚酯活性基团; 和

b) 使所述反应混合物在缩聚反应系统中聚合, 所述缩聚反应系统具有第一反应室、最后反应室和在所述第一反应室和所述最后反应室之间的一个或多个中间体反应室, 其中所述反应系统串联操作, 以使
10 所述反应混合物在所述第一反应室、所述一个或多个中间体反应室和所述最后反应室中逐步聚合。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R₁ 和 R₂ 结合形成选自以下的环状结构: 吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基。

15 3. 权利要求 1 的方法, 其中 R₈ 和 R₉ 结合形成选自以下的环状结构: 吡咯烷-1-基、哌啶子基和吗啉代。

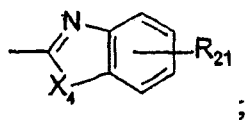
4. 权利要求 1 的方法, 其中 P 和 Q 与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的环状二价基团:



其中:

R_{17} 和 R_{18} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、芳基 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基;

5 R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

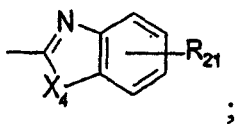


R_{20} 选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R_{21} 选自氢和最多达两个选自 C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和 -CO₂R₁₆ 的基团, 条件是当 P 选自以下基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



5

及其中所述吸光化合物包括聚酯活性基团。

5. 权利要求 1 的方法, 其中向所述反应混合物中加入 0.0 - 2 ppm 的钛金属。

6. 权利要求 1 的方法, 其中用具有反应压力的各反应室进行聚合; 以使所述第一反应室中的反应压力为约 20-50 psi, 所述最后反应室中的反应压力为约 0.1 mm Hg 至约 2 mm Hg, 和所述一个或多个中间反应器中各自的反应压力在 50 psi 至 0.1 mm Hg 之间。

7. 权利要求 1 的方法, 其中向所述反应混合物中加入 0.0 ppm 的钛金属。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述二醇组分选自以下组分: 乙二醇; 1,4-环己烷二甲醇; 1,2-丙二醇; 1,3-丙二醇; 1,4-丁二醇; 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 1,6-己二醇; 1,2-环己二醇; 1,4-环己二醇; 1,2-环己烷二甲醇; 1,3-环己烷二甲醇; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; X,8-双(羟甲基)三环-[5.2.1.0]-癸烷, 其中 X 代表 3、4 或 5; 在链中含有一个或多个氧原子的二醇及其混合物。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述二元酸组分包含选自以下的组分: 对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸和所述酸的酯及其混合物。

10. 权利要求 7 的方法, 其中所述二元酸组分包含对苯二甲酸二甲酯。

11. 权利要求 1 的方法, 其中所述二醇组分与所述二元酸组分的

摩尔比为约 0.5 至约 4。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述反应混合物还包含含金属组分，所述金属选自：锌、锰及其混合物；含锑组分和含磷组分。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述含金属组分为乙酸锌或乙酸
5 锰，所述含锑组分为三氧化锑，和所述含磷组分为磷酸。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述含金属组分为乙酸锌，其存在的量为约 10 至约 200 ppm。

15. 权利要求 13 的方法，其中所述三氧化锑存在的量为约 20 至约 500 ppm。

10 16. 权利要求 13 的方法，其中所述磷酸存在的量为约 5 至约 200 ppm。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述反应混合物还包括一种或多种选自以下的组分：含铁化合物、调色剂、含钴化合物及其混合物。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述由式-(CHR'CHR"O-)_m代表的烷
15 氧基化部分选自环氧乙烷残基、环氧丙烷残基或这两种残基，且 m 小于约 50。

19. 权利要求 18 的方法，其中 m 小于 8。

20. 权利要求 18 的方法，其中 m 为 1-3。

21. 一种将吸光剂结合至聚酯树脂中的方法，所述方法包括：

20 a) 形成反应混合物，其包括在包含称为反应室 RCⁱ 的系列反应室的缩聚反应系统中将以下组分混合：

二醇，

选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分，

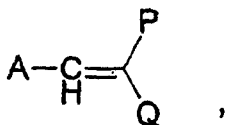
25 所述反应室具有称为反应室 RC¹ 的第一反应室、称为反应室 RC^k 的最后反应室和一个或多个中间体反应室；

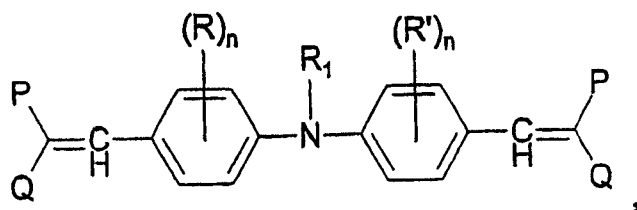
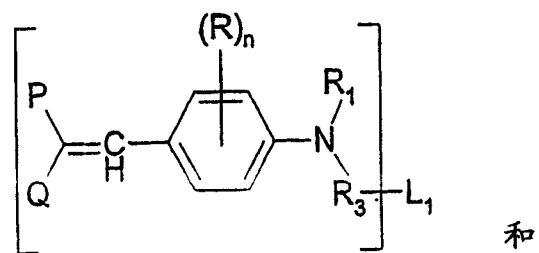
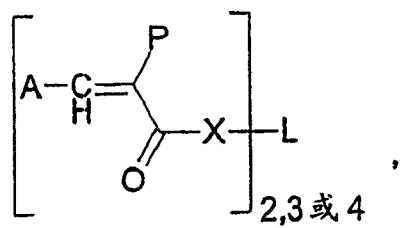
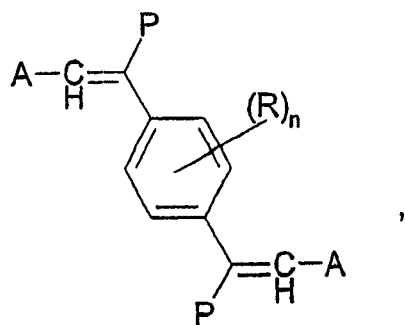
b) 在多室聚合反应系统中使该反应混合物连续聚合，其中该反应系统串联操作，以使反应室 RCⁱ 中称为产物 Pⁱ 的反应产物，可通过称

为导管 C^i 的导管转移到反应室 RC^{i+1} , 导管 C^i 连接反应室 RC^i 与反应室 RC^{i+1} ; 和

- c) 当反应产物 P^i 从反应室 RC^i 转移到反应室 RC^{i+1} 中时, 将所述吸光剂加入到反应产物 P^i 中, 其中 i 和 k 为整数, 且 k 为反应室的总数,

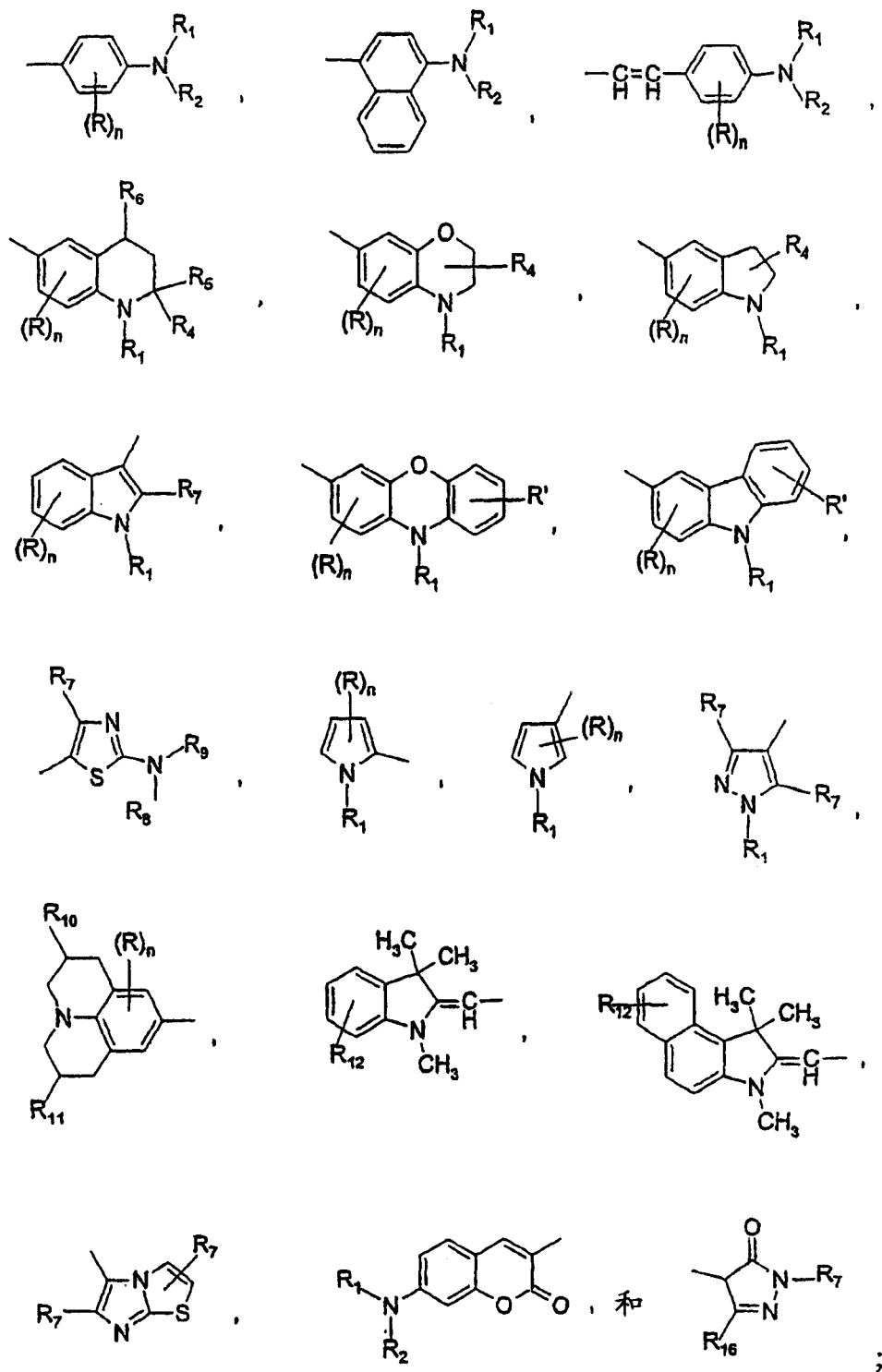
其中所述吸光化合物选自具有下式的化合物:





其中:

A 与所连接的双键共轭, 并选自具有下式的含氮部分:



R 和 R' 独立选自氢、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基和卤素；

n 为 1 或 2；

R₁ 选自 C₃-C₈-环烷基、C₃-C₈-烯基、芳基、C₁-C₁₂-烷基、取代的
5 C₁-C₁₂-烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$ ，其中 m 为 1 至约 100 的整数；和

R_2 选自以下基团: C_3 - C_8 -环烷基; C_3 - C_8 -烯基; 芳基; C_1 - C_{12} -烷基; 取代的 C_1 - C_{12} -烷基; $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$, 其中 m 为 1 至约 100 的整数; 和选自 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CONHR_{16}$ 和 $-SO_2R_{16}$ 的酰基, 条件是当 R_2 为酰基时, R_1 可为氢; 或

- 5 R_1 和 R_2 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构:
吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基;

R_3 选自 C_1 - C_6 -亚烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-CHR_{13}CHR_{14}-$, 其中 m 为 1 至约 100 的整数;

- 10 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

R_7 选自氢、 C_1 - C_6 -烷基和芳基;

R_8 和 R_9 独立选自 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基、芳基、 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基; 或

R_8 和 R_9 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构:

- 15 吡咯烷-1-基、哌啶子基和吗啉代;

R_{10} 和 R_{11} 独立选自氢、卤素、 C_1 - C_6 -烷基、羟基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{12} 选自羧基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基和 $(R)_n$;

R_{13} 和 R_{14} 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

- 20 R_{15} 选自氢、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{16} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基和 C_3 - C_8 -环烷基;

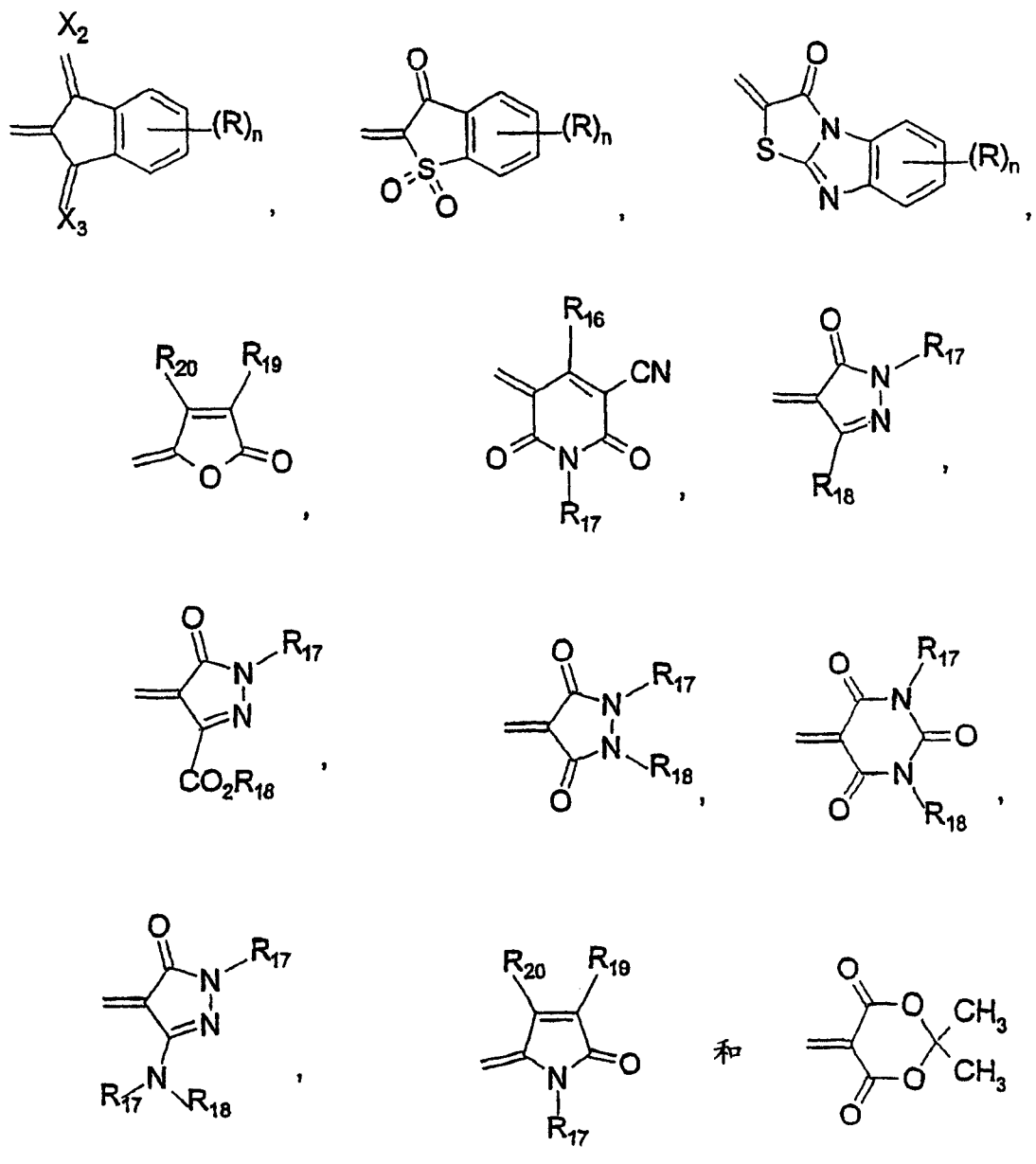
X 选自 $-O-$ 、 $-NH$ 和 $-N(R_{16})-$;

L 为二价、三价或四价连接基团;

L_1 选自直接单键或二价连接基团;

- 25 P 和 Q 独立选自氰基、 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CON(R_{17})R_{18}$ 、芳基、杂芳基和 $-SO_2R_{16}$; 或

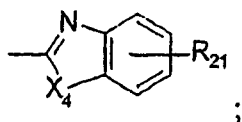
P 和 Q 可与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的二价基团:



其中:

R_{17} 和 R_{18} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、芳基 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基;

5 R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

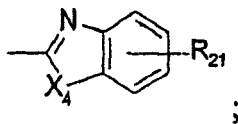


R_{20} 选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R_{21} 选自氢和最多达两个选自以下的基团: C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和 -CO₂R₁₆, 条件是当 P 选自以下的基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



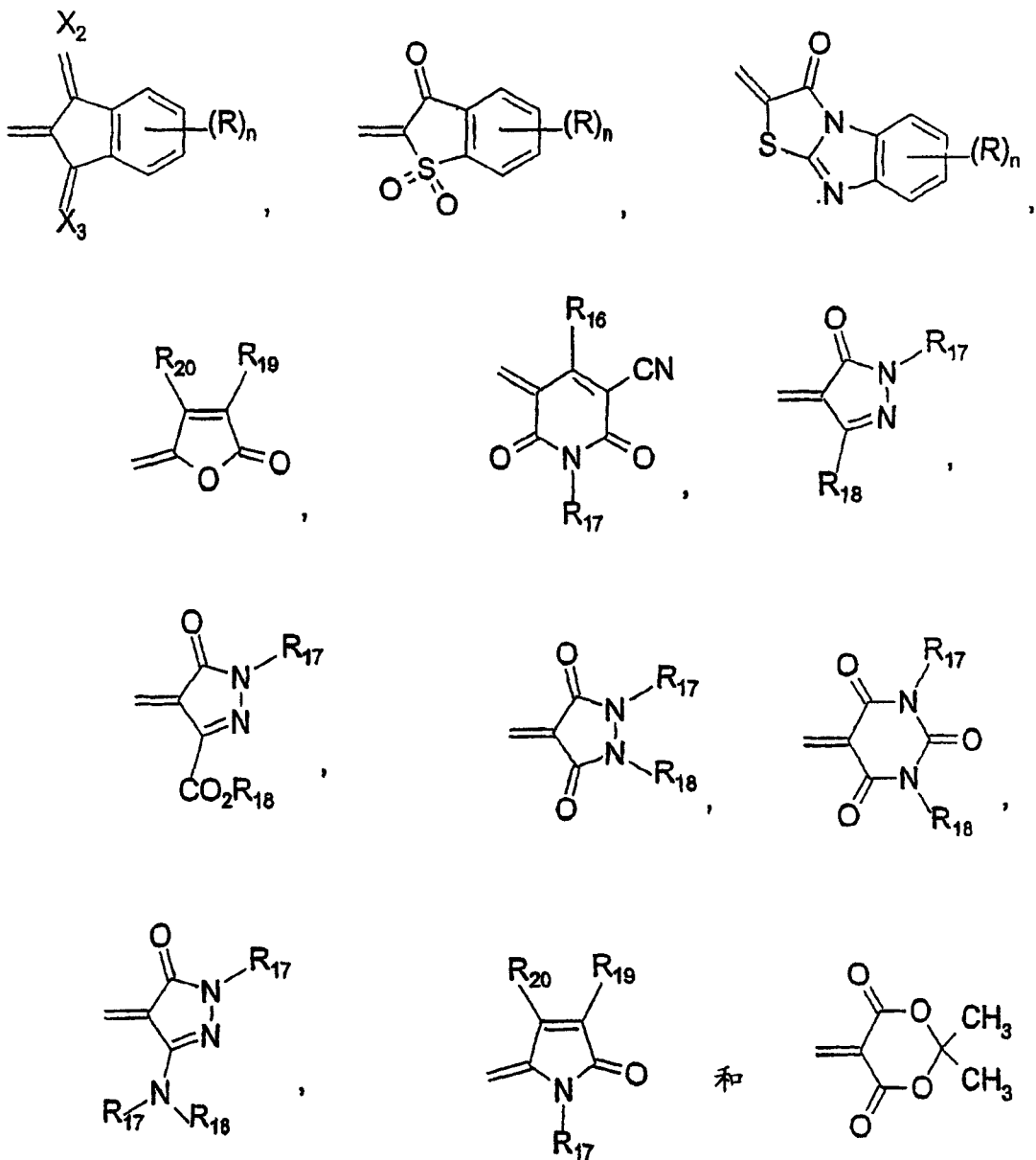
5

且其中所述吸光化合物包括聚酯活性基团。

22. 权利要求 21 的方法, 其中 R_1 和 R_2 结合形成选自以下的环状结构: 吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基。

10

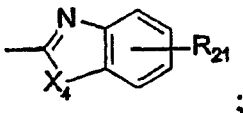
23. 权利要求 21 的方法, 其中 P 和 Q 与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的环状二价基团:



其中：

R₁₇ 和 R₁₈ 独立选自氢、C₁-C₆-烷基、芳基 C₃-C₈-环烷基和 C₃-C₈-烯基;

5 R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

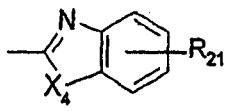


R₂₀选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=C(CN)CN$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R_{21} 选自氢和最多达两个选自以下的基团: C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和 -CO₂R₁₆, 条件是当 P 选自以下基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



5

24. 权利要求 21 的方法, 其中当反应产物 P^{k-2} 被转移到反应室 RC^{k-2} 和反应室 RC^{k-1} 之间时, 将所述吸光剂加入到反应产物 P^{k-2} 中。

25. 权利要求 21 的方法, 其中将 0.0-2 ppm 的钛金属加入到所述反应混合物中。

10 26. 权利要求 21 的方法, 其中所述二醇组分选自: 乙二醇; 1,4-环己烷二甲醇; 1,2-丙二醇; 1,3-丙二醇; 1,4-丁二醇; 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 1,6-己二醇; 1,2-环己二醇; 1,4-环己二醇; 1,2-环己烷二甲醇; 1,3-环己烷二甲醇; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; X,8-双(羟甲基)三环-[5.2.1.0]-癸烷, 其中 X 代表 3、4 或 5; 在链中含有一个或多个氧原子的
15 的二醇及其混合物。

27. 权利要求 21 的方法, 其中所述二元酸组分包含选自以下的组分: 对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸和所述酸的酯及其混合物。

20 28. 权利要求 27 的方法, 其中所述二元酸组分包含对苯二甲酸二甲酯。

29. 权利要求 28 的方法, 其中所述二醇组分与所述二元酸组分的摩尔比为约 0.5 至约 4。

25 30. 权利要求 21 的方法, 其中所述反应混合物还包含含金属组分, 所述金属选自锌、锰及其混合物; 含锑组分和含磷组分。

31. 权利要求 30 的方法, 其中所述含金属组分为乙酸锌或乙酸锰, 所述含锑组分为三氧化锑, 和所述含磷组分为磷酸。

32. 权利要求 31 的方法, 其中所述含金属组分为乙酸锌, 其存在的量为约 10 至约 200 ppm。

33. 权利要求 31 的方法, 其中所述三氧化铋存在的量为约 20 至约 500 ppm。

5 34. 权利要求 31 的方法, 其中所述磷酸存在的量为约 5 至约 200 ppm。

35. 权利要求 21 的方法, 其中所述反应混合物还包括一种或多种选自以下的组分: 含铁化合物、调色剂、含钴化合物及其混合物。

10 36. 权利要求 21 的方法, 其中将 0.0 ppm 的钛金属加入到所述反应混合物中。

37. 权利要求 22 的方法, 其中所述由式-(CHR'CHR"O-)_m 代表的烷氧基化部分选自环氧乙烷残基、环氧丙烷残基或这两种残基, 且 m 小于约 50。

38. 权利要求 37 的方法, 其中 m 小于 8。

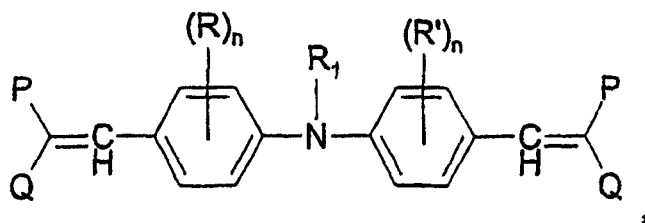
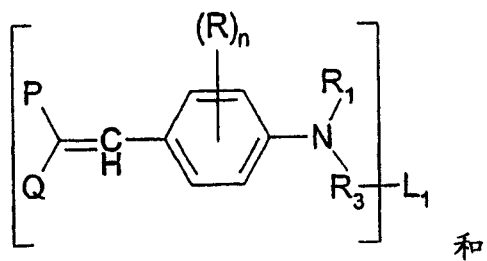
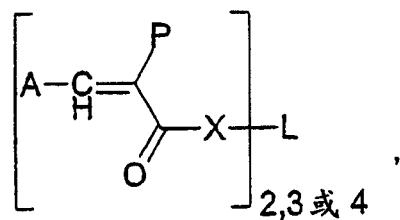
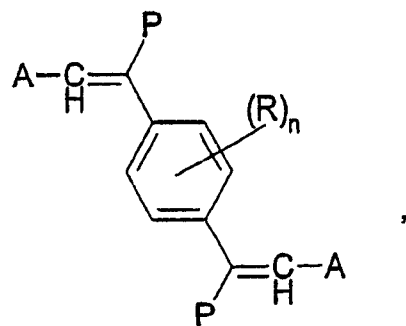
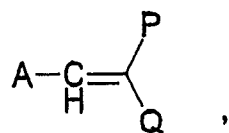
15 39. 权利要求 37 的方法, 其中 m 为 1-3。

40. 一种聚酯组合物, 所述组合物包含:

二元酸残基;

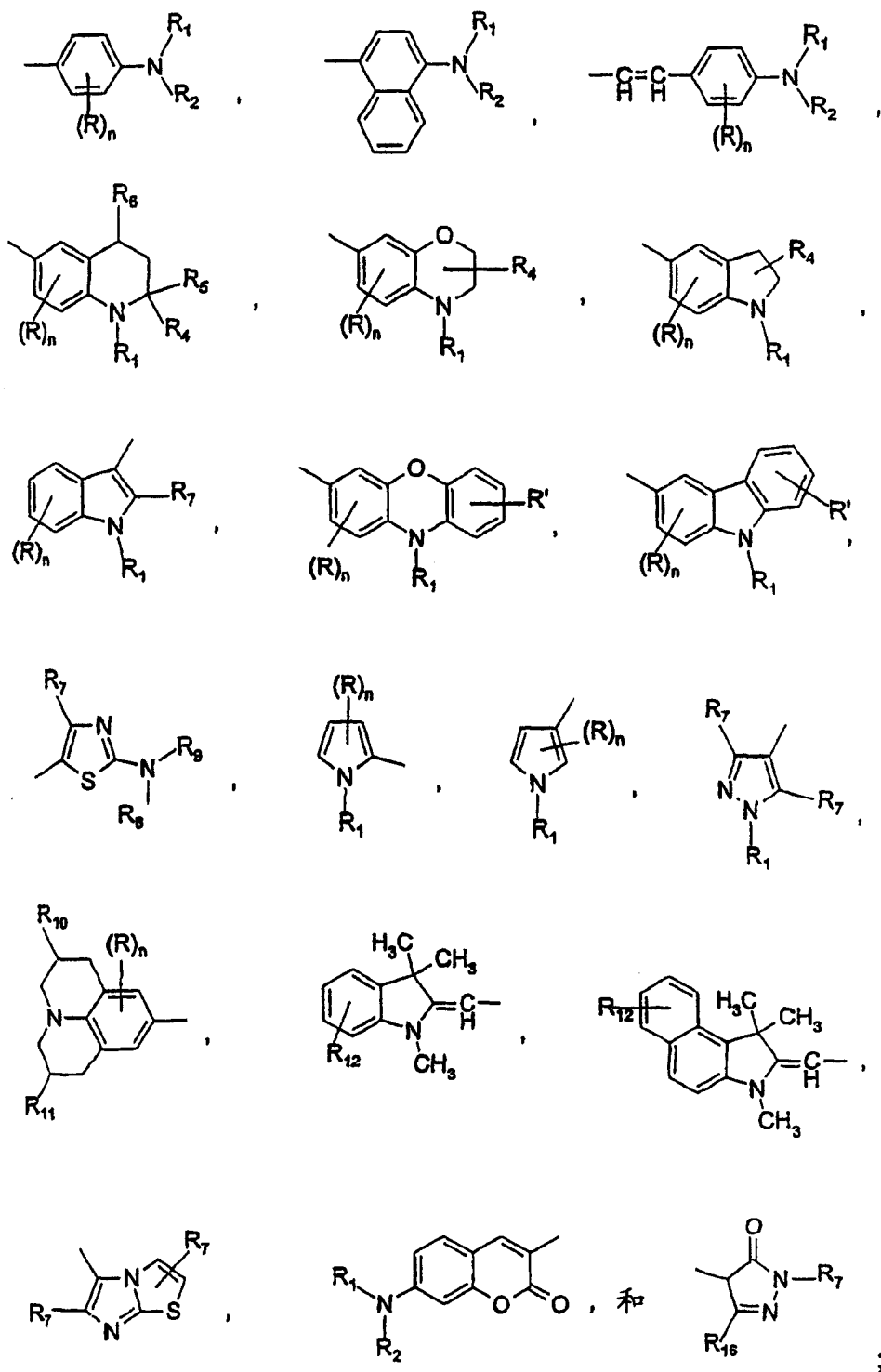
二醇残基;

选自下式化合物的吸光化合物或其残基:



其中:

A 与所连接的双键共轭, 并选自具有下式的含氮部分:



R 和 R' 独立选自氢、C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基和卤素;

n 为 1 或 2;

R₁ 选自 C₃-C₈-环烷基、C₃-C₈-烯基、芳基、C₁-C₁₂-烷基、取代的
5 C₁-C₁₂-烷基和-(CHR₁₃CHR₁₄O)_m-R₁₅, 其中 m 为 1 至约 500 的整数; 和

R_2 选自 C_3 - C_8 -环烷基; C_3 - C_8 -烯基; 芳基; C_1 - C_{12} -烷基; 取代的 C_1 - C_{12} -烷基; $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$, 其中 m 为 1 至约 500 的整数; 和选自 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CONHR_{16}$ -和 $-SO_2R_{16}$ 的酰基, 条件是当 R_2 为酰基时 R_1 可为氢; 或

- 5 R_1 和 R_2 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构:
吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基;

R_3 选自 C_1 - C_6 -亚烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-CHR_{13}CHR_{14}-$, 其中 m 为 1 至约 500 的整数;

- 10 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

R_7 选自氢、 C_1 - C_6 -烷基和芳基;

R_8 和 R_9 独立选自 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基、芳基、 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基; 或

R_8 和 R_9 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构:

- 15 吡咯烷-1-基、哌啶子基和吗啉代;

R_{10} 和 R_{11} 独立选自氢、卤素、 C_1 - C_6 -烷基、羟基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{12} 选自羧基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基和 $(R)_n$;

R_{13} 和 R_{14} 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基;

- 20 R_{15} 选自氢、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

R_{16} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基和 C_3 - C_8 -环烷基;

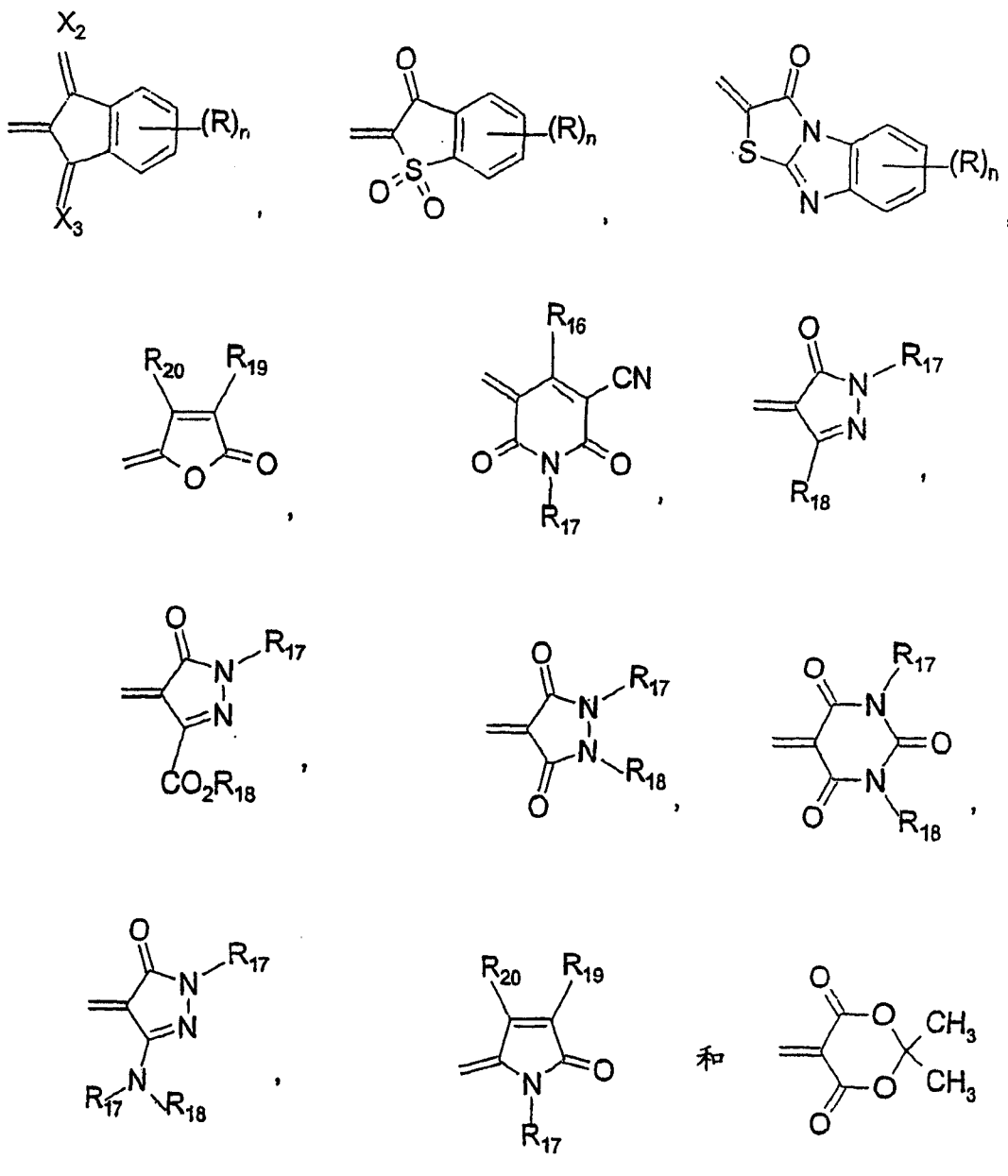
X 选自 $-O-$ 、 $-NH$ 和 $-N(R_{16})-$;

L 为二价、三价或四价连接基团;

L_1 选自直接单键或二价连接基团;

- 25 P 和 Q 独立选自氰基、 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CON(R_{17})R_{18}$ 、芳基、杂芳基和 $-SO_2R_{16}$; 或

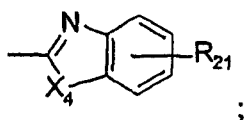
P 和 Q 可与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的二价基团:



其中：

R₁₇ 和 R₁₈ 独立选自氢、C₁-C₆-烷基、芳基 C₃-C₈-环烷基和 C₃-C₈-烯基;

5 R₁₉选自氰基、羧基、-CO₂R₁₆、-CON(R₁₇)R₁₈和

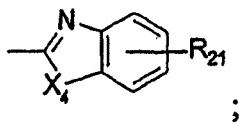


R₂₀选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=C(CN)CN$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R_{21} 选自氢和最多达两个选自以下的基团: C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和-CO₂R₁₆, 条件是当 P 选自以下基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



5

及其中所述吸光化合物包括聚酯活性基团;

锑原子存在的量小于 0.1%;

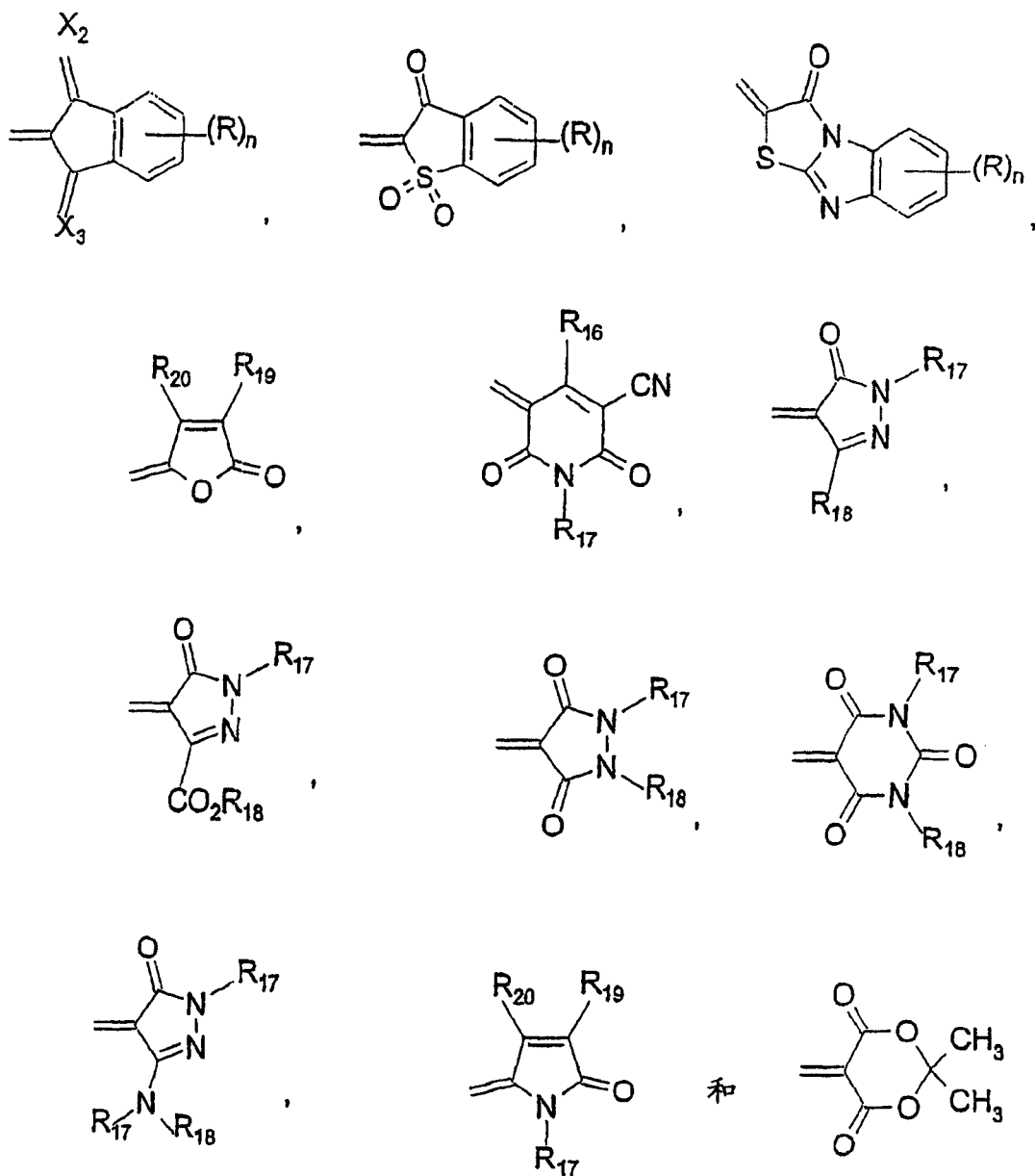
磷原子存在的量小于约 0.1%;

选自锌、锰及其混合物的金属原子的量为约 10 ppm 至约 300

10 ppm; 和

任选钛原子存在的量为 0.0 - 5 ppm。

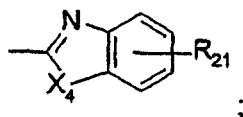
41. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中 P 和 Q 与它们连接的共轭双键碳原子结合形成选自下式的环状二价基团:



其中:

R_{17} 和 R_{18} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、芳基 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基;

5 R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

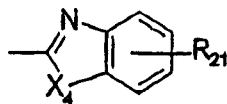


R_{20} 选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=\text{C}(\text{CN})\text{CN}$;

X_4 选自 -O-、-S-、-N(R₁₇)-;

R₂₁ 选自氢和最多达两个选自以下的基团: C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、氰基和 -CO₂R₁₆, 条件是当 P 选自以下的基团时 Q 可为氢: -羧基、-CO₂R₁₆、-C(R₂₀)=C(CN)CN 和



5

42. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中所述二元酸残基选自二羧酸残基、二羧酸衍生物残基及其混合物。

43. 权利要求 42 的聚酯组合物, 其中所述二元酸残基为二羧酸酯残基。

10 44. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中所述二元酸残基为对苯二甲酸二甲酯残基。

45. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中所述二醇残基为乙二醇残基。

15 46. 权利要求 45 的聚酯组合物, 其中所述二醇残基组分选自以下组分的残基: 乙二醇; 1,4-环己烷二甲醇; 1,2-丙二醇; 1,3-丙二醇; 1,4-丁二醇; 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 1,6-己二醇; 1,2-环己二醇; 1,4-环己二醇; 1,2-环己烷二甲醇; 1,3-环己烷二甲醇; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; X,8-双(羟甲基)三环-[5.2.1.0]-癸烷, 其中 X 代表 3、4 或 5; 在链中含有一个或多个氧原子的二醇及其混合物。

20 47. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中所述二元酸残基组分包含选自以下组分的残基: 对苯二甲酸、萘二羧酸、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、所述酸的酯及其混合物。

25 48. 权利要求 40 的聚酯组合物, 所述组合物具有小于约 20 meq/g 的羧基端。

49. 权利要求 40 的聚酯组合物, 其中所述锑原子存在的量为约 20 至约 500 ppm。

50. 权利要求 40 的聚酯组合物,其中所述磷原子存在的量为约 10 至约 200 ppm。

51. 权利要求 40 的聚酯组合物,其中向所述聚酯中加入钛金属的量为 0.0 ppm。

5 52. 权利要求 40 的聚酯组合物,所述组合物还包含氧化铁黑。

53. 权利要求 52 的聚酯组合物,其中所述氧化铁黑的量在 1 ppm - 10 ppm 范围内。

54. 一种热塑性物品,所述热塑性物品由权利要求 40 的聚酯制备。

10 55. 权利要求 54 的热塑性物品,所述物品选自瓶、存储容器、片、膜、板、胶管、管和注射器。

56. 权利要求 54 的热塑性物品,其中所述由式 $-(CHR'CHR''O-)_m$ 代表的烷氧基化部分选自环氧乙烷残基、环氧丙烷残基或这两种残基,且 m 小于约 50。

15 57. 权利要求 56 的热塑性物品,其中 m 小于 8。

58. 权利要求 56 的热塑性物品,其中 m 为 1-3。

将含氮次甲基吸光剂结合至 PET 中的方法及其组合物

5

发明背景

发明领域:

本发明涉及将吸光化合物有效地结合至聚酯组合物中的方法。更特别是, 本发明方法涉及将含氮次甲基吸光化合物结合至聚酯组合物中。

10

背景技术:

聚酯是广泛用于许多包装和以纤维为基础应用的聚合树脂。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)("PET")或改性 PET 是制备饮料和食品容器, 例如用于碳酸饮料、水、果汁、食品、洗涤剂、化妆品及其他产品的塑料瓶和罐所选择的聚合物。

15

在典型的形成聚酯的缩聚反应中, 将二醇例如乙二醇与二羧酸或二羧酸酯反应。该反应通过加入合适的反应催化剂而加速。因为该聚酯缩合反应的产物有可逆的趋向, 并且为了增加聚酯的分子量, 该反应通常在具有几个串联操作反应室的多室缩聚反应系统中进行。通常, 将二醇和二羧酸组分在相对高压下导入到第一反应器中。在高温下聚合后, 然后将所得聚合物转移至比第一室的操作压力低的第二反应室中。聚合物继续在该第二室中生长, 同时除去挥发性化合物。各反应器连续重复该过程, 各自在越来越低的压力下操作。该步骤正确缩合的结果形成了具有更高分子量和更高特性粘度的聚酯。

20

在缩聚反应期间, 可加入各种添加剂例如着色剂和吸光剂。对赋予聚酯稳定性和防止用 PET 容器包装的产品因暴露于可见和 UV 光而导致降解而言, 吸光剂均是重要的添加剂。美国专利号

25

4,617,374(下文中的‘374 专利)中公开了在缩聚反应期间,某些 UV-吸收性次甲基化合物可结合至聚酯或聚碳酸酯中的用途。这些化合物提高了最大吸光度在约 320 nm 至约 380 nm 范围内的紫外或可见光吸收。在功能上,这些化合物含有作为终止剂缩合到聚合物链上的
5 的酸基或酯基。此外,发现‘374 专利中的紫外线吸收剂可用于制备聚酯,例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(对苯二甲酸乙二醇酯)与聚对苯二甲酸-1,4-二亚甲环己撑酯的共聚物。然而,观察到某些吸光化合物多少具有一些挥发性,导致这些吸光剂在所形成聚酯中的收率多少小于 100% (典型值在 80%-85%)。此外,这些化合物在加工管道
10 中缩合可使设备堵塞。由于清洁加工管道所需的停机时间和由于这些化合物相对高的成本,吸光剂的损失导致聚酯形成的成本增加。

因此,对将吸光化合物结合至通过熔融缩聚方法制备的聚酯组合物中的改进方法,和/或含吸光剂的改进聚酯组合物存在需要。

15

发明概述

本发明通过提供将吸光剂结合至聚酯树脂中的方法克服了先有技术中的难题。

20

在一个实施方案中,一种方法包括形成基本上无含钛酯交换催化剂化合物的反应混合物,和包括将以下组分混合: 二醇; 选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分; 其量占该反应混合物总重量小于 0.1% 的含铈化合物; 其量占该反应混合物总重量小于约 0.1% 的含磷化合物; 选自含锌化合物和/或含锰化合物的含金属化合物,以约 10 ppm 至约 300 ppm 的量存在; 和具有聚酯活性部分的吸光剂。含铈化合物、含磷化合物和含金属化合物构成催化剂系统,
25 该催化剂系统用于促进在本发明方法中发生的缩聚反应。然后,使反应混合物在缩聚反应系统中,在无钛酯交换催化剂化合物存在下聚合。该缩聚反应系统的特征在于具有第一反应室、最后反应室和任选在该第一反应室和该最后反应室之间的一个或多个中间体反应

室。该反应系统串联操作，以使该反应混合物在第一反应室、一个或多个中间体反应室和最后反应室中逐步聚合。因此，当该反应混合物经过这一系列的反应室进行加工时，聚合反应发生并且通过二醇和二元酸组分的缩合反应形成了聚酯。此外，在各反应室中除去挥发性化合物，通过降低各连续反应室的反应压力，聚酯的平均分子量从反应器到反应器增加。

在本发明的另一个实施方案中，提供了将吸光剂结合至聚酯组合物中的方法。该实施方案的方法包括：

a) 形成反应混合物，其包括在包含称为反应室 RC^i 的系列反应室的缩聚反应系统中将以下组分混合：

二醇，

选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分，

所述反应室具有称为反应室 RC^i 的第一反应室、称为反应室 RC^k 的最后反应室和一个或多个中间体反应室；

b) 在多室聚合反应系统中使该反应混合物连续聚合，其中该反应系统串联操作，以使反应室 RC^i 中称为产物 P^i 的反应产物，可通过称为导管 C^i 的导管转移到反应室 RC^{i+1} ，导管 C^i 连接反应室 RC^i 与反应室 RC^{i+1} ；和

c) 当反应产物 P^i 从反应室 RC^i 转移到反应室 RC^{i+1} 中时，将所述吸光剂加入到反应产物 P^i 中，

其中 i 和 k 为整数，且 k 为反应室的总数。

在本发明的另一个实施方案中，提供了无钛金属聚酯组合物。该实施方案中的无钛聚酯组合物包含作为二元酸残基的二醇残基、吸光剂残基、锑原子、磷原子和选自锌、锰及其混合物的金属原子。锑、磷和金属原子代表催化剂系统的残基，该催化剂系统用于促进形成聚酯组合物的缩聚反应。

在本发明的还另一个实施方案中，提供了由该聚酯制备的物品。

优选实施方案的详细描述

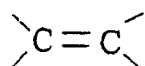
现在，将详细介绍本发明目前优选的组合物或实施方案和方法，这些构成发明人目前已知实施本发明的最佳方式。

5 本文中所使用的术语“残基”指结合至聚酯组合物中的化合物部分。

在本发明的实施方案中，提供了将吸光剂结合至聚酯树脂中的方法。该实施方案的方法包括形成基本上无含钛酯交换催化剂化合物的反应混合物，并且该反应混合物包含以下组分：二醇；选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分；其量占该反应混合物总重量小于 0.1% 的含锑化合物；其量占该反应混合物总重量小于约 0.1% 的含磷化合物；选自含锌化合物、含锰化合物的含金属化合物，以约 10 ppm 至约 300 ppm 的量存在；和吸光剂。我们发现聚酯组合物可由基本上无含钛酯交换催化剂的反应混合物制备。如本文所使用，词组“基本上无”或“不存在”不排除痕量含钛化合物的存在，在这点上，0 至约 5 ppm 钛金属的存在被认为是痕量的，该量可在聚酯组合物中发现，该聚酯组合物由认为是无含钛酯交换催化剂存在下进行的方法所制备。优选，该方法使用含 2 ppm 或更少钛金属的化合物进行，并且更优选在本发明的方法中使用 0.0 ppm 的含钛金属化合物。虽然理想地是使钛金属保持在 0 至约 5 ppm 钛金属的最小量，但是按照本发明，仍可能需要向聚酯组合物中加入小于 2 ppm。更理想地是，向聚酯组合物中加入 0.0 ppm 的钛金属。

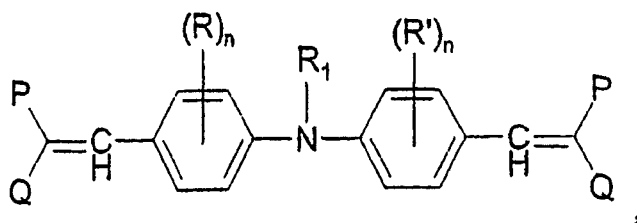
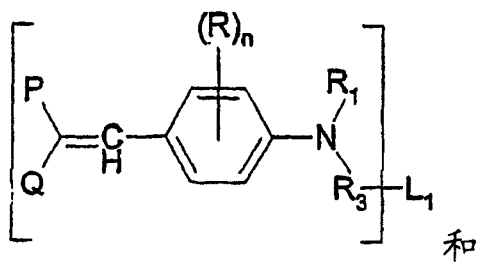
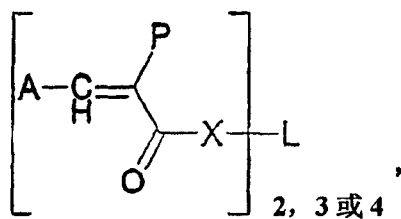
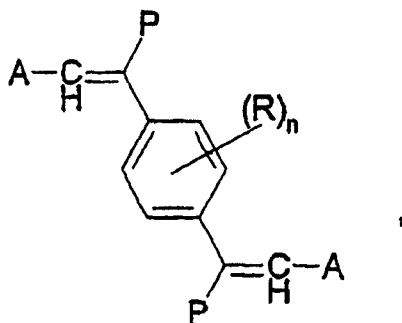
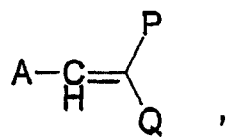
25 在该实施方案中，反应混合物然后在多室聚合反应系统中聚合。该缩聚反应系统的特征在于具有第一反应室、最后反应室和在该第一反应室和该最后反应室之间的一个或多个中间体反应室。该反应系统串联操作，以使该反应混合物在第一反应室、一个或多个中间体反应室和最后反应室中逐步聚合。吸光剂可在融化相中的任一点加入。从最后反应室中取出聚酯的特性粘度为约 0.2 至约 0.75 dL/g。最后，该反应混合物进一步的特征在于具有 0.0 至约 5 ppm 含钛原子。

对实施本发明有用的吸光剂在美国专利 4,981,516、5,030,708、5,401,438、4,661,566、4,617,373、5,106,942、5,274,072、5,456,725、6,207,740 和 6,559,216 中广泛地公开，其全部公开内容通过引用结合到本文中。更特别是，用于实施本发明的 UV-可见光吸收性化合物具有至少一个次甲基部分：



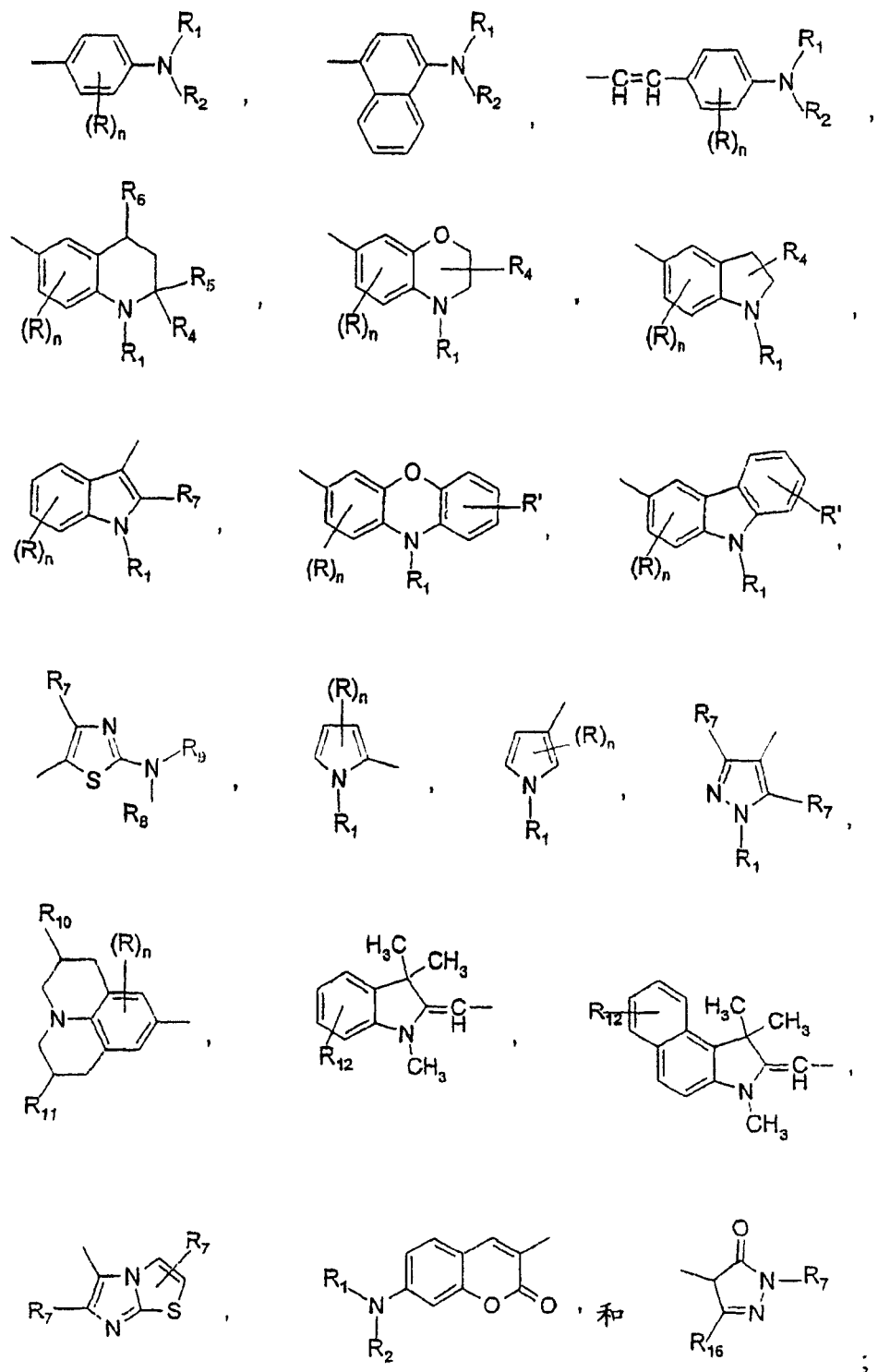
本文中定义为“与共轭芳族或杂芳族系统连接的基团”。该部分赋予紫外和/或可见光吸收的特性，通常在约 350-650 纳米(nm)的范围内。更优选，化合物吸收范围在约 350-550 nm 内的光。次甲基化合物的分子量通常为约 200 至约 600 道尔顿，虽然可使用更低和更高的分子量。吸光化合物进一步的特征在于具有至少一种聚酯活性基团，该聚酯活性基团将与至少一种官能团反应，在聚酯制备期间聚酯由所述官能团制备成聚合物链。此类聚酯活性基团选自羟基、羧基、氨基 C₁-C₆-烷氧基羰基、C₁-C₆-烷氧基羰基氧基和 C₁-C₆-烷酰氧基。这些吸光化合物在聚合物加工温度最高达约 300℃是热稳定的。

用于实施本发明的优选次甲基吸光化合物或单体具有以下通式:



其中:

A 与所连接的双键共轭, 并选自具有下式的含氮部分:



R 和 R' 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_1 - C_6 -烷氧基和卤素;

n 为 1 或 2;

R_1 选自 C_3 - C_8 -环烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$ ，其中： m 为 1 至约 500 的整数，优选 1 至约 100，更优选 1-8，最优选 1-3；和

5 R_2 选自 C_3 - C_8 -环烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基、 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-R_{15}$ 和选自以下的酰基： $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CONHR_{16}$ 和 $-SO_2R_{16}$ ，条件是当 R_2 为酰基时， R_1 可为氢；或

R_1 和 R_2 可与它们连接的氮原子结合形成选自以下的环状结构：
吡咯烷-1-基、哌啶子基、哌嗪-1-基、吗啉代、硫代吗啉代、硫代吗
10 啉代-S,S-二氧化物、琥珀酰亚胺基和邻苯二甲酰亚氨基；

R_3 选自 C_1 - C_6 -亚烷基和 $-(CHR_{13}CHR_{14}O)_m-CHR_{13}CHR_{14}-$ ；

R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基；

R_7 选自氢、 C_1 - C_6 -烷基和芳基；

15 R_8 和 R_9 独立选自 C_1 - C_{12} -烷基、取代的 C_1 - C_{12} -烷基、芳基、 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -烯基，或 R_8 和 R_9 可与它们连接的氮原子结合形成环状结构例如吡咯烷-1-基、哌啶子基和吗啉代；

R_{10} 和 R_{11} 独立选自氢、卤素、 C_1 - C_6 -烷基、羟基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基；

R_{12} 为羧基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基或 $(R)_n$ ；

20 R_{13} 和 R_{14} 独立选自氢和 C_1 - C_6 -烷基；

R_{15} 选自氢、芳基、 C_1 - C_{12} -烷基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基；

R_{16} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -烯基、芳基和 C_3 - C_8 -环烷基；

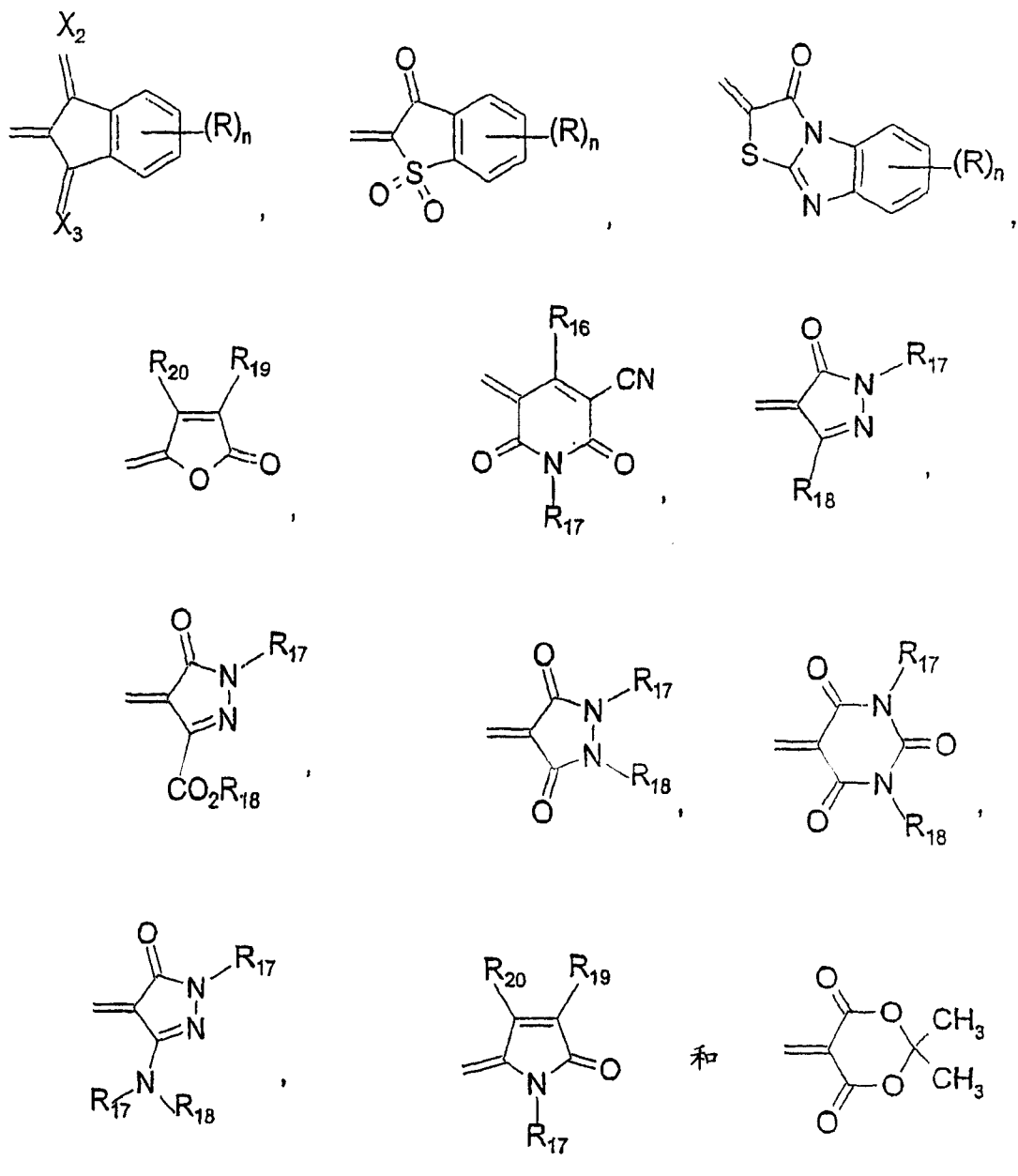
X 选自 $-O-$ 、 $-NH$ 和 $-N(R_{16})-$ ；

L 为二价、三价或四价连接基团；

25 L_1 选自直接单键(direct single bond)或二价连接基团；

P 和 Q 独立选自氰基、 $-COR_{16}$ 、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-CON(R_{17})R_{18}$ 、芳基、杂芳基和 $-SO_2R_{16}$ ；或

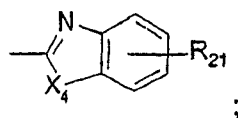
P 和 Q 可与它们连接的共轭双键碳原子结合形成以下环状二价基团:



R_{17} 和 R_{18} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、芳基 C_3 - C_8 -环烷基和 C_3 - C_8 -

5 烯基;

R_{19} 选自氰基、羧基、 $-\text{CO}_2R_{16}$ 、 $-\text{CON}(R_{17})R_{18}$ 和

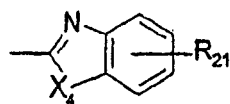


R_{20} 选自芳基和杂芳基;

X_2 和 X_3 独立选自氧和 $=C(CN)CN$;

X_4 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_{17})-$;

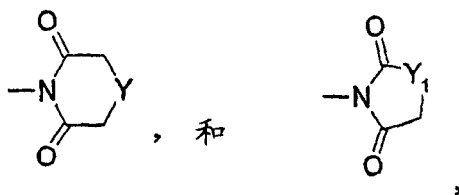
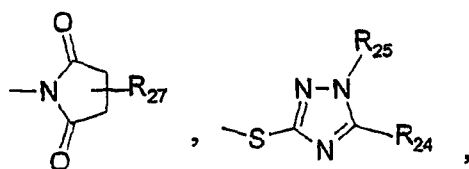
R_{21} 选自氢或最多达两个选自以下的基团: C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烷氧基、卤素、羧基、氰基和 $-CO_2R_{16}$; 条件是当 P 选自以下基团时 Q 可为氢: -羧基、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-C(R_{20})=C(CN)CN$ 和



某些本文中描述的无聚酯活性基团的次甲基化合物, 当在本发明描述的条件使用时可产生增加的给色量。然而, 优选用于本发明的次甲基化合物具有至少一个选自羧基、 $-CO_2R_{16}$ 、 $-OCOR_{16}$ 、 $-OCON(R_{17})R_{18}$ 、 $-OCO_2R_{16}$ 、羟基和氯代羰基的活性基团, 该活性基团在制备期间能够反应形成聚酯组合物。

在本文中术语“ C_1-C_{12} -烷基”用于表示含有一个至十二个碳原子并且为直链或支链的脂族烃基。

在本文中术语“取代的 C_1-C_{12} -烷基”用于表示被 1-3 个选自以下的基团取代的 C_1-C_{12} -烷基: 卤素、羟基、氰基、羧基、琥珀酰亚胺基、邻苯二甲酰亚氨基、2-吡咯烷基(pyrrolidino)、 C_3-C_8 -环烷基、芳基、杂芳基、乙烯基磺酰基、苯并[c]吡咯酮基、邻-磺酰苯酰亚胺基、 $-OR_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $-SO_2R_{24}$ 、 $-SO_2CH_2CO_2SR_{23}$ 、 $-CON(R_{25})R_{26}$ 、 $-SO_2N(R_{25})R_{26}$ 、 $-O_2CN(R_{25})R_{26}$ 、 $-OCOR_{24}$ 、 $-O_2CR_{24}$ 、 $-OCO_2R_{24}$ 、 $-OCR_{24}$ 、 $-N(R_{25})SO_2R_{24}$ 、 $-N(R_{25})COR_{24}$ 、



其中:

R_{22} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_3 - C_8 -烯基和芳基;

R_{23} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、芳基和杂芳基;

R_{24} 选自 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基和芳基;

5 R_{25} 和 R_{26} 独立选自氢、 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基和芳基;

R_{27} 选自羟基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基;

Y 选自 -O-、-S-和 -N(R_{24})-;

Y_1 选自 C_2 - C_4 -亚烷基、-O-、-S-和 -N(R_{25})-。

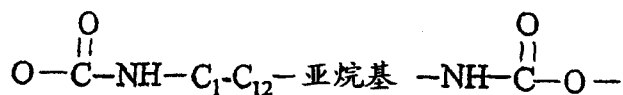
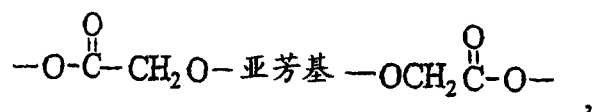
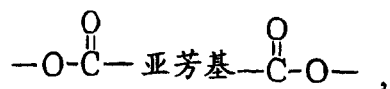
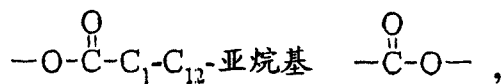
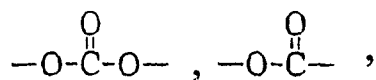
10 术语“ C_1 - C_6 -烷基”用于表示直链和支链烃基,该烃基可任选被最多达两个选自以下的基团取代:羟基、卤素、羧基、氰基、芳基、芳硫基、芳基磺酰基、 C_1 - C_6 -烷氧基、 C_1 - C_6 -烷硫基、 C_1 - C_6 -烷基磺酰基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基、 C_1 - C_6 -烷氧基羰基氧基和 C_1 - C_6 -烷酰氧基。

15 术语“ C_1 - C_6 -烷氧基”、“ C_1 - C_6 -烷硫基”、“ C_1 - C_6 -烷基磺酰基”、“ C_1 - C_6 -烷氧基羰基”、“ C_1 - C_6 -烷氧基羰基氧基”和“ C_1 - C_6 -烷酰氧基”分别表示以下结构: -OC $_1$ - C_6 -烷基、-S- C_1 - C_6 -烷基、-O $_2$ S- C_1 - C_6 -烷基、-CO $_2$ - C_1 - C_6 -烷基、-O $_2$ C-O- C_1 - C_6 -烷基和 -O $_2$ C- C_1 - C_6 -烷基,其中 C_1 - C_6 -烷基可任选被最多达两个选自以下的基团取代:羟基、氰基、卤素、芳基、-OC $_1$ - C_4 -烷基、-OCOC $_1$ - C_4 -烷基和 CO $_2$ C $_1$ - C_4 -烷基,其中基团的 C_1 - C_4 -烷基部分代表含有一至四个碳原子的饱和直链或支链烃基。

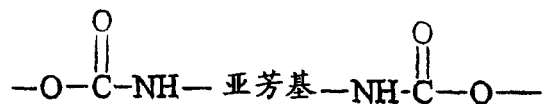
20 术语“ C_3 - C_8 -环烷基”和“ C_3 - C_8 -烯基”分别用于表示饱和环状脂族基团和含有至少一个碳-碳双键的直链或支链烃基,各基团含有 3-8 个碳原子。

25 L 的二价连接基团可选自 C_1 - C_{12} -亚烷基、-(CHR $_{13}$ CHR $_{14}$ O) $_m$ CHR $_{13}$ CHR $_{14}$ -、 C_3 - C_8 -亚环烷基、-CH $_2$ - C_3 - C_8 -亚环烷基-CH $_2$ -和 C_3 - C_8 -亚烯基, C_1 - C_{12} 亚烷基连接基团在其主链中可含有杂原子,例如氧、硫和氮以及取代的氮、(-N(R_{17})-),其中 R_{17} 如前所定

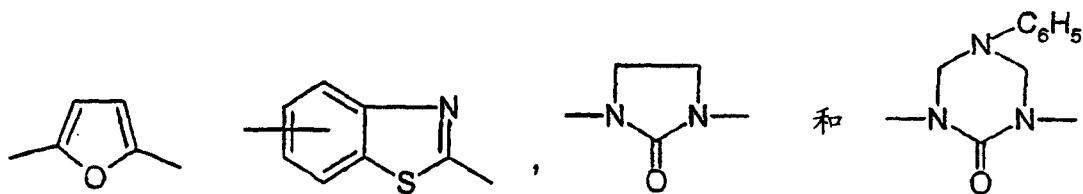
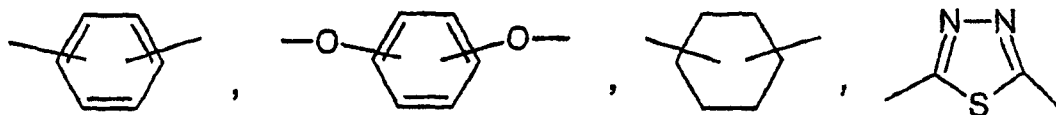
义；和/或环状基团例如 C_3 - C_8 -亚环烷基、亚芳基、二价杂芳基或酯基例如：



和



5 某些可引入到 C_1 - C_{12} -亚烷基原子链中的环状部分包括：



L 的三价和四价基团选自含有三个或四个共价键的 C_3 - C_8 -脂族烃部分。三价和四价基团的实例分别包括 $-HC(CH_2)_2$ 和 $C(CH_2)_4$ 。

10 L_1 的二价连接基团可选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=N-SO_2R_1$ 、 $-S-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO_2-$ 、亚芳基、 $-O$ -亚芳基- O -、 C_3 - C_8 -亚环烷基、 $-O_2C-C_1-C_{12}-$

亚烷基-CO₂-、-O₂C-亚芳基-CO₂-、-O₂C-C₃C₈-亚环烷基-CO₂-、-O₂CNH-C₁-C₁₂-亚烷基-NHCO₂-和-O₂CNH-亚芳基-NHCO₂-。

5 术语“C₂-C₄-亚烷基”、“C₁-C₆-亚烷基”和“C₁-C₁₂-亚烷基”分别表示含有二至四个、一至六个和一至十二个碳原子的直链或支链二价烃基，它们可任选被最多达两个选自以下的基团取代：羟基、卤素、芳基和 C₁-C₆-烷酰氧基。

术语“C₃-C₈-亚环烷基”和“C₃-C₈-亚烷基”分别表示含有三至八个碳原子的二价饱和环状烃基，和含有至少一个碳-碳双键并含有三至八个碳原子的二价烃基。

10 在本文中术语“芳基”用于表示苯基和被一个或多个选自以下的基团取代的苯基：C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、羟基、C₁-C₆-烷氧基羰基、C₁-C₆-烷基磺酰基、C₁-C₆-烷硫基、硫代氰基、氰基、硝基和三氟甲基。

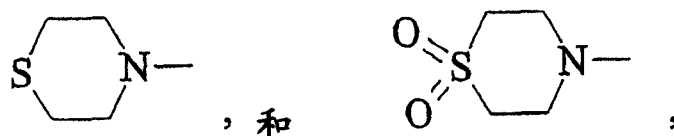
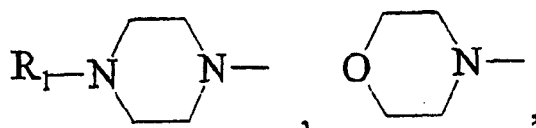
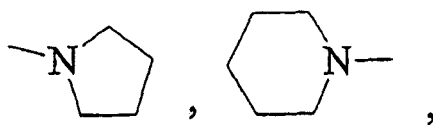
15 在术语“杂芳基”中，该基团的杂芳基或杂芳基部分为含有至少一个杂原子或者这些原子的组合与碳结合构成整个杂芳环的单环或双环杂芳基，所述杂原子选自氧、硫和氮。合适的杂芳基的实例包括但不限于：呋喃基、噻吩基、噻唑基、异噻唑基、苯并噻唑基、吡唑基、吡咯基、噻二唑基、嘧二唑基、苯并嘧唑基、苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基和三唑基，且此类基团任选被一个或多个选自以下的基团取代：C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、芳基、C₁-C₆-烷氧基、羰基、卤素、芳硫基、芳基磺酰基、C₁-C₆-烷硫基、C₁-C₆-烷基磺酰基、氰基、三氟甲基和硝基。

20 术语“亚芳基”用于表示 1,2-; 1,3-; 1,4-亚苯基、萘基，并且这些基团任选被一个或多个选自以下的基团取代：C₁-C₆-烷基、C₁-C₆-烷氧基、卤素、羧基、羟基、C₁-C₆-烷氧基羰基、C₁-C₆-烷基磺酰基、C₁-C₆-烷硫基、硫代氰基、氰基、硝基和三氟甲基。

25 术语卤素用于表示氟、氯、溴和碘。

由式: $-(\text{CHR}_{13}\text{CHR}_{14}\text{O})_m\text{-R}_{15}$ 和 $-(\text{CHR}_{13}\text{CHR}_{14}\text{O})_m\text{-CHR}_{13}\text{CHR}_{14}\text{-}$ 定义的烷氧基化部分具有 m 为 1-500 的链长; 优选 m 为 1 至约 100; 更优选 m 小于 8, 最优选 m 为 1-3。在优选的实施方案中, 烷氧基化部分为环氧乙烷残基、环氧丙烷残基或这两种残基。

- 5 在本文中术语“吡咯烷-1-基”、“哌啶子基”“哌嗪-1-基”、“吗啉代”、“硫代吗啉代”和“硫代吗啉代-S,S-二氧化物”分别用于表示以下环状基团:



其中 R_1 如上所定义。

- 10 熟练的技术人员可理解本文中提及具有指定碳原子范围的基团或部分例如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -亚烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -亚烷基时, 各自包括在所述范围内提及所有碳原子数目的部分。例如, 术语“ $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基”不仅包括 C_1 基团(甲基)和 C_6 基团(己基)端点, 而且包括相应的 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_5 基团中的每一个, 并包括其异构体。另外, 可理解在指定碳原子范围内各点中的每一个可进一步组合, 以描述固有地在所述全部范围内的亚范围。例如, 术语“ $\text{C}_3\text{-C}_8$ -环烷基”不仅包括 C_3 到 C_8 的各环状部分, 而且也包括亚范围例如 $\text{C}_4\text{-C}_6$ -环烷基。
- 15

作为任一这些实施方案的组分加入的吸光剂水平取决于聚酯产品的目的应用、所期望的光暴露水平、任何被聚酯包裹物品对光的敏感性、所选择具体吸光剂的摩尔消光系数、由聚酯制备物品的厚度、存在于聚酯中其他添加剂的性质；包括任何着色剂、遮光剂、
5 催化剂残基、再热剂、成核剂、除套叠剂(de-nesting)、滑爽剂等，在聚合反应前加入还是在聚合反应期间或聚合反应后加入，以及除了其他因素之外聚酯重复单元的组成。通常，对大多数包装应用而言，所需吸光剂的期望水平基于聚合物重量计在 0-5%(重量)之间；更优选基于聚合物重量计在 0.001-2%(重量)之间。所述的这些范围仅为举例说明目的给出，无意限制本发明的范围。

进行聚合反应，以使第一室的反应压力为约 20-50 psi，最后反应室的反应压力为约 0.1 mm Hg 至约 2 mm Hg。中间体反应器中的压力逐渐下降，在一个或多个中间体反应器中的反应压力各自在 50 psi -0.1 mm Hg 之间。各反应室中的反应温度为约 200℃至约 300℃。

15 用于本发明方法中的反应混合物包括二醇组分。优选，该二醇组分为乙二醇。合适的二醇包括，例如选自以下的二醇：乙二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、X,8-双(羟甲基)
20 三环-[5.2.1.0]-癸烷，其中 X 代表 3、4 或 5，和在链中含有一个或多个氧原子的二醇，例如在各脂族部分中含有约 2 至约 18 个，优选 2-12 个碳原子的二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇等。环状脂族二醇可以其顺式或反式构型或以两种形式的混合物应用。更优选，该二醇包含选自乙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇或其混
25 合物的组分。在许多情况中，二醇可包含主要量的乙二醇和变性量的环己烷二甲醇和/或二甘醇。

反应混合物也包括选自脂族、脂环族或芳族二羧酸和此类二羧酸的酯的二元酸组分。合适的二元酸组分选自：对苯二甲酸、萘二

羧酸、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸等；和这些二羧酸的酯。在聚合物的制备中，通常优选使用其官能化酸衍生物例如该二羧酸的二甲酯、二乙酯或二丙酯。也可采用这些酸的酸酐。优选，二元酸组分包含二羧酸酯。更优选，二元酸组分为对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯。最优选，二元酸组分包含对苯二甲酸二甲酯。二醇组分与二元酸组分的摩尔比为约 0.5 至约 4。更优选，二醇组分与二元酸组分的摩尔比为约 1 至约 3。最优选，二醇组分与二元酸组分的摩尔比为约 2。

10 反应混合物还包含含金属组分，该金属选自锌、锰及其混合物；含锑组分和含磷组分。通常，含金属组分为乙酸锌或乙酸锰，含锑组分为三氧化锑，含磷组分为磷酸或其烷基酯。优选，含金属组分为乙酸锌，并以约 10 至约 200 ppm 的量存在，三氧化锑以约 20 至约 500 ppm 的量存在，磷以约 5 至约 200 ppm 的量存在。

15 反应混合物任选包括一种或多种选自含铁化合物、调色剂、含钴化合物及其混合物的组分。例如，反应混合物和本发明的聚酯组合物可含有其量在 1 ppm-50 ppm 或 1 ppm-10 ppm 的氧化铁黑。

在本发明的另一个实施方案中，提供了将吸光剂与或无含钛酯交换催化剂结合至聚酯组合物中的方法。该实施方案的方法包括在缩聚反应系统中形成反应混合物，该反应混合物包含二醇；选自二羧酸、二羧酸衍生物及其混合物的二元酸组分。该缩聚反应系统包括系列反应室。为了区别各反应室的目的，各室可指定符号 RC^i 。相应地，各室可被称为反应室 RC^i 。缩聚反应系统具有称为反应室 RC^i 的第一反应室、称为反应室 RC^k 的最后反应室和一个或多个中间体反应室。如本文中使用的， i 和 k 为整数，且 k 为反应室总数。该缩聚反应系统串联操作，以使反应室 RC^i 中称为产物 P^i 的反应产物直接或间接通过称为导管 C^i 的导管转移到反应室 RC^{i+1} 中(即各反应室的聚合产物被转移到下一个串连反应室中)，所述导管连接反应室 RC^i

与反应室 RC^{i+1} 。如本文中使用的，“可间接转移”认为反应室 RC^i 的产物实际上可与反应室 RC^{i+1} 不相连，但仍向该反应室提供进料，例如通过槽车或机动轨道车。然而，为了简短起见，本文假设此类反应室和导管处于流体交流状态，但是本发明的范围包括直接和间接产物转移。因此，当反应混合物经过缩聚反应系统加工时被连续地聚合。优选，当反应产物 P^{k-2} 在反应室 RC^{k-2} 和反应室 RC^{k-1} 之间转移时，向反应产物 P^{k-2} 中加入吸光剂(即，将吸光剂加入到导管中，该导管连接最后反应室的第三个与最后反应室的第二个)。吸光剂、二醇和二元酸组分与上述提出的相同，并具有与上述所提出相同的量。吸光剂可以纯的形式加入，或用载体例如用于 RC^1 中的相同或不同二醇加入。通过将吸光剂进料到导管中，可能增加在聚酯组合物中吸光剂的收率。不受理论的束缚，认为通过将吸光剂进料到导管中，吸光剂有足够的停留时间以溶入熔体中，或被吸收到聚合物上，或保留在熔体中，这与向反应室中加入吸光剂形成了对照，因为吸光剂随着二醇的闪蒸(fashing)被带走，所以向反应室中加入吸光剂通常是在促进吸光剂损失的条件下操作。在该实施方案中，反应优选在 0.0-5 ppm 含钛酯交换催化剂的存在下进行，更优选使用 0.0 ppm 含钛化合物。

在本发明还另一个实施方案中，提供了无钛聚酯组合物。优选，该聚酯组合物由本发明的任一方法制备。该实施方案的无钛聚酯组合物包含作为二元酸残基的二醇残基、吸光剂残基、以小于 0.1% 的量存在的锶原子；以小于约 0.1% 的量存在的磷原子；选自锌、锰及其混合物的金属原子，其量为约 5 ppm 至约 300 ppm；和以 0.0-5 ppm 的量存在的钛原子。无钛聚酯组合物表示含有 0.0-5 ppm 钛金属的聚酯组合物。吸光剂残基属于上述吸光化合物。更优选，锶原子以约 20 至约 500 ppm 的量存在，磷原子以约 10 至约 200 ppm 的量存在，且该组合物含有 2 ppm，更优选 0.0 ppm 钛金属。

二元酸残基优选选自二羧酸残基、二羧酸衍生物残基及其混合物。更优选，二元酸残基为二羧酸酯残基。最优选，二元酸残基为对苯二甲酸二甲酯残基。二醇残基优选为乙二醇残基。二醇残基选自乙二醇残基、二甘醇残基、1,4-环己烷二甲醇残基及其混合物。二
5 醇残基与二元酸残基的比率为约 0.5 至约 4。此外，本发明的聚酯组合物具有小于约 20 meq/g 的羧基端。

本领域技术人员可理解：其中内容物的优良光保护作用将是重要的各种热塑性物品可由本发明的聚酯制备。此类物品的实例包括瓶、存储容器、片、膜、纤维、板、胶管、管、注射器等。基本上，
10 具有低-着色、低-渗移性吸光剂的聚酯的可能用途有很多，并且不容易完全包括。

已经详细描述了本发明，本领域技术人员可认识到：本发明的各方面可进行修改，而不背离本文中所公开和描述的本发明的范围和宗旨。因此，无意将本发明的范围限制于所列举和描述的具体实施方案，本发明的范围将由权利要求书及其等同权利要求确定。此
15 外，本文中引用的所有专利、专利申请、出版物和参考文献通过引用，其与实施本发明相关的任何公开内容整体结合到本文中。