



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103755930 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310616094. 0

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2006. 03. 30

代理人 赵苏林 杨思捷

(30) 优先权数据

(51) Int. Cl.

- 60/691567 2005. 06. 17 US
- 60/731454 2005. 10. 28 US
- 60/731389 2005. 10. 28 US
- 60/738869 2005. 11. 22 US
- 60/739058 2005. 11. 22 US
- 60/750547 2005. 12. 15 US
- 60/750682 2005. 12. 15 US
- 60/750692 2005. 12. 15 US
- 60/750693 2005. 12. 15 US

- C08G 63/183(2006. 01)
- C08G 63/199(2006. 01)
- C08L 67/02(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200680020745. 8 2006. 03. 30

(71) 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 E. D. 克劳福德 D. S. 麦克威廉斯

D. S. 波特 G. W. 康奈尔

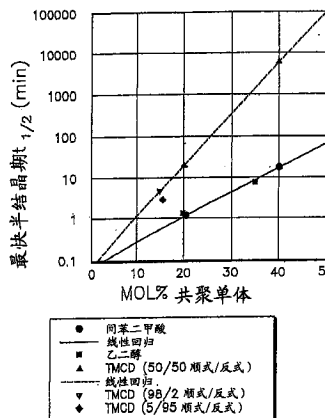
权利要求书4页 说明书45页 附图3页

(54) 发明名称

含有少量环丁二醇的聚酯组合物制成的膜和 / 或片材

(57) 摘要

本发明涉及含有少量环丁二醇的聚酯组合物制成的膜和 / 或片材。其中, 本发明的一个方面是一种含下述组分的聚酯: (a) 二羧酸组分, 其含有 70-100 摩尔 % 的对苯二甲酸残基、最多 30 摩尔 % 的芳族二羧酸残基或脂族二羧酸残基; 和 (b) 二醇组分, 其含有 11-25 摩尔 % 的 2, 2, 4, 4- 四甲基-1, 3- 环丁二醇残基和 75-89 摩尔 % 的 1, 4- 环己烷二甲醇残基, 其中二羧酸组分的总摩尔 % 是 100 摩尔 %, 二醇组分的总摩尔 % 是 100 摩尔 %。所述聚酯可以制成制品。



1. 包含至少一种聚酯组合物的膜或片,该聚酯组合物包含至少一种聚酯,其含有:
 - (a) 二羧酸组分,包括:
 - i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
 - ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及
 - iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及
 - (b) 二醇组分,包括:
 - i) 15-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基;以及
 - ii) 75-85 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,其中,二羧酸组分的总摩尔%是 100 摩尔%,且二醇组分的总摩尔%是 100 摩尔%,且其中,在 60/40 wt/wt 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5 g/100 ml 浓度下,在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度为 0.60 - 0.75 dL/g ;其中所述聚酯的 Tg 为 85 - 120°C ;其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m ;其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊 ;并且其中所述聚酯组合物不含聚碳酸酯。
2. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯的比浓对数粘度为 0.60-0.72 dL/g。
3. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯的二醇组分包含 17-23 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基,和 77-83 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,或包含大于 20 摩尔%至 25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基,和 75 摩尔%至小于 80 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基。
4. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯的二羧酸组分包含 90-100 摩尔%的对苯二甲酸残基。
5. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯包含 0.1-10 摩尔%的乙二醇残基。
6. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基是含有 70-30 摩尔%的反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基,和 30-70 摩尔%的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基的混合物。
7. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基的顺式 / 反式比率中的顺式部分大于 50 摩尔%。
8. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯是无定形的。
9. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯在 170°C 具有的半结晶期大于 5 分钟。
10. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯在 23°C 具有的密度为 1.1 至小于 1.2g/ml。
11. 权利要求 1 的膜或片,其中,在 1/4 英寸厚棒中在 23°C 测得的所述聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 10 英尺 - 磅 / 英寸。
12. 权利要求 1 的膜或片,进一步包含至少一种选自以下的聚合物:聚酰胺、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、丙烯酸系聚合物和共聚物、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚苯醚 / 聚苯乙烯共混物、聚苯硫醚、聚苯硫醚 / 砜、聚(酯-碳酸酯)、聚砜、聚砜醚、或聚(醚-酮)或它们的混合

物。

13. 权利要求 12 的膜或片,其中苯乙烯共聚物为苯乙烯 / 丙烯腈共聚物或丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物,丙烯酸系聚合物和共聚物是聚甲基丙烯酸甲酯。

14. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯的玻璃化转变温度为 95-115°C。

15. 权利要求 2 的膜或片,其中,所述聚酯的玻璃化转变温度为 95-115°C。

16. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯包含至少一种支化剂的残基,其含量基于所述酸或二醇残基的总摩尔百分数为 0.01-10 重量 %。

17. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 6,000 泊。

18. 权利要求 1 的膜或片,进一步包含至少一种选自以下的添加剂:着色剂、脱模剂、阻燃剂、增塑剂、成核剂、UV 稳定剂、玻璃纤维、碳纤维、填料、抗冲改性剂,以及它们的混合物。

19. 权利要求 18 的膜或片,其中所述着色剂是染料。

20. 权利要求 1 的膜或片,其中,所述聚酯包含至少一种含锡化合物或其反应产物的催化剂的残基。

21. 含有权利要求 1 的膜或片的生产制品。

22. 权利要求 21 的生产制品,其中,所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/4 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 10 ft-lbs/in。

23. 液晶显示器膜,其含有权利要求 1 的聚酯组合物。

24. 权利要求 23 的液晶显示器膜,其中,液晶显示器膜是扩散片、或是补偿膜、或是保护膜。

25. 权利要求 1 的膜或片,其含有:

(b) 二醇组分,包括:

i) 17-23 摩尔 % 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 77-83 摩尔 % 的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,在 60/40wt/wt 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5 g/100 ml 浓度下,在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度是 0.60 至小于 0.72 dL/g;

其中,所述聚酯的玻璃化转变温度是 95-115°C;

其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m;

其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊。

26. 权利要求 1 的膜或片,其含有:

(b) 二醇组分,包括:

i) 15-25 摩尔 % 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;

ii) 75-85 摩尔 % 的 1,4-环己烷二甲醇残基,以及

iii) 0.1 摩尔 % 至小于 10 摩尔 % 的乙二醇残基,

其中,在 60/40wt/wt 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5 g/100 ml 浓度下,在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度为 0.60-0.72 dL/g;以及

其中,聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C;

其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m；

其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊。

27. 权利要求 1 的膜或片, 其含有:

(b) 二醇组分, 包括:

i) 17-23 摩尔 % 的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基;

ii) 77-83 摩尔 % 的 1, 4- 环己烷二甲醇残基, 以及

iii) 0.1 摩尔 % 至小于 10 摩尔 % 的乙二醇残基;

其中, 在 60/40wt/wt 的苯酚 / 四氯乙烷中, 0.5 g/100 ml 浓度下, 在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度是 0.60-0.72 dL/g;

其中所述聚酯的 T_g 为 85-120°C;

其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m;

其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊。

28. 含有至少一种聚酯组合物的膜或片, 该聚酯组合物包含至少一种聚酯, 其含有:

(a) 二羧酸组分, 包括:

i) 70-100 摩尔 % 的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔 % 的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基; 以及

iii) 0-10 摩尔 % 的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;

(b) 二醇组分, 包括:

i) 15-25 摩尔 % 的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基; 以及

ii) 75-85 摩尔 % 的 1, 4- 环己烷二甲醇残基; 以及

(c) 来自至少一种支化剂的残基;

其中, 二羧酸组分的总摩尔 % 为 100 摩尔 %, 二醇组分的总摩尔 % 为 100 摩尔 %;

其中, 在 60/40wt/wt 的苯酚 / 四氯乙烷中, 0.5 g/100 ml 浓度下, 在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度为 0.60-0.75 dL/g;

其中所述聚酯的 T_g 为 85-120°C;

其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m;

其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度 / 秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊; 并且

其中所述聚酯组合物不含聚碳酸酯。

29. 权利要求 28 的含有至少一种聚酯组合物的膜或片, 其中, 所述聚酯包含的支化剂残基的量为基于二酸残基或二醇残基的总摩尔百分比为 0.01-10 重量 %。

30. 权利要求 28 的含有至少一种聚酯组合物的膜或片, 其中, 所述聚酯具有的比浓对数粘度为 0.6-0.72 dL/g。

31. 含有至少一种聚酯组合物的膜或片, 该聚酯组合物包含:

(I) 至少一种聚酯,其包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 15-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-85 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基;以及

(II) 至少一种热稳定剂或其反应产物;

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60/40wt/wt 的苯酚/四氯化碳中,0.5 g/100 ml 浓度下,在 25°C 测定的所述聚酯的比浓对数粘度为 0.5-1.2 dL/g;

其中所述聚酯的 T_g 为 85-120°C;

其中所述聚酯根据 ASTM D256 在 1/8 英寸厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度至少为 647J/m;

其中所述聚酯在 290°C 在旋转熔体流变仪上以 1 弧度/秒测得的熔体粘度小于 10,000 泊;并且

其中所述聚酯组合物不含聚碳酸酯。

32. 权利要求 31 的含有至少一种聚酯组合物的膜或片,其中,所述聚酯具有的比浓对数粘度为 0.6-0.72 dL/g。

33. 权利要求 31 的含有至少一种聚酯组合物的膜或片,其中,所述聚酯具有的 T_g 为 95-115°C。

含有少量环丁二醇的聚酯组合物制成的膜和 / 或片材

本申请是一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为 2006 年 3 月 30 日、申请号为 200680020745.8 (PCT / US2006 / 011968)、发明名称为“含有少量环丁二醇的聚酯组合物制成的膜和 / 或片材”。

技术领域

[0001] 本发明总的涉及由聚酯组合物制成的膜和 / 或片材,该聚酯组合物由对苯二甲酸,其酯;2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇或混合物;以及 1,4-环己烷二甲醇制得。用于本发明的膜和 / 或片材中的这些组合物具有下列性能中的两种或两种以上的独特结合,使得它们能够容易地形成膜和 / 或片材。这些性能包括:高冲击强度,中等到高的玻璃化转变温度 (T_g),韧性,特定的比浓对数粘度,低的韧-脆转变温度,良好的色彩和清晰度,低密度,耐化学性、水解稳定性,以及长的半结晶期(半结晶期)。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸 1,4-亚环己基二亚甲基酯 (PCT) 是一种仅仅基于对苯二甲酸或其酯和 1,4-环己烷二甲醇的酯,它们是本领域公知的,并可从商业获得。这种聚酯能在冷却时快速地从熔体结晶,从而难以通过本领域公知的方法例如挤出、注塑等形成无定形制品。为了减慢 PCT 的结晶速率,可以制备含有额外二羧酸或二醇(例如间苯二甲酸或乙二醇)的共聚酯。这些被乙二醇或间苯二甲酸改性的 PCT 也是本领域公知的,并可从商业获得。

[0003] 一种通常用于生产膜、片材和模塑制品的共聚酯是从对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇和乙二醇制备的。虽然这些共聚酯可用于许多最终用途中,但是当在配料中包含足够的改性乙二醇以提供长的半结晶期时,它们显示在性能例如玻璃化转变温度和冲击强度方面的缺陷。例如,由对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇和乙二醇制备并且具有足够长的半结晶期的共聚酯可以提供无定形产品,与本文公开的组合物相比,其显示出不利的较高韧脆转变温度和较低的玻璃化转变温度。

[0004] 4,4'-亚异丙基二苯酚的聚碳酸酯(双酚 A 聚碳酸酯)已经用作本领域已知的聚酯的替代品,也是公知的工程模塑塑料。双酚 A 聚碳酸酯是透明的高性能塑料,其具有良好的物理性能,例如尺寸稳定性、高耐热性和良好的冲击强度。尽管双酚 A 聚碳酸酯具有许多良好的物理性能,但是它的较高熔体粘度导致熔体加工性差,并且聚碳酸酯的耐化学品性差。它们也难以热成型。

[0005] 含有 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的聚合物也在本领域中有描述。但是,一般而言,这些聚合物显示出高的比浓对数粘度、高熔体粘度和 / 或高 T_g (玻璃化转变温度),使得在工业中使用的设备不足以生产或后聚合加工这些材料。

[0006] 因此,本领域所需要的膜和 / 或片包含的聚酯应具有两种或两种以上的至少一种选自以下的性能:韧性、中等的玻璃化转变温度 (T_g)、高冲击强度、低的韧-脆转变温度、耐化学性、水解稳定性、良好的色彩和清晰度、低密度,长的结晶半生期和 / 或热成型性,这将使得它们易于形成膜和 / 或片。在一些实施方案中,聚酯在熔融加工和 / 或加热成形前如

对干燥无要求或仅有最低要求,则更容易被热成形。

发明内容

[0007] 一般认为,某些含有由具有一定单体组成、比浓对数粘度和 / 或玻璃化转变温度的对苯二甲酸、其酯,或它们的混合物;1,4-环己烷二甲醇;以及2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇形成的组合物的膜和 / 或片材,在高冲击强度、水解稳定性、韧性、耐化学性、良好的色彩和清晰度、长的半结晶期、低的韧-脆转变温度、低的比重、和 / 或热成形性中的一项或多项性能上优于由现有技术中已知的聚酯制成的膜和 / 或片材,并且优于聚碳酸酯。这些膜和 / 或片材被认为可在标准的工业设备上加工。

[0008] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 10-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-90 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且

其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度是大于 0.60-1.2dL / g。

[0009] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 10-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-90 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且

[0010] 其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度是大于 0.60-0.9dL / g。

[0011] 在一方面,本发明涉及包含了至少一种聚酯的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 10-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基 ; 以及

ii) 75-90 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中, 二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ; 并且

其中, 在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中, 0. 5g / 100ml 浓度下, 在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度是 0. 65-1. 2dL / g。

[0012] 在一方面, 本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片, 该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分, 包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基 ; 以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基 ; 以及

(b) 二醇组分, 包括:

i) 11-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基 ; 以及

ii) 75-89 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中, 二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ; 并且

其中, 在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中, 0. 5g / 100ml 浓度下, 在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度 0. 80dL / g 或更小。

[0013] 在一方面, 本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片, 该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分, 包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基 ; 以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基 ; 以及

(b) 二醇组分, 包括:

i) 12-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基 ; 以及

ii) 75-88 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中, 二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ; 并且

其中, 在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中, 0. 5g / 100ml 浓度下, 在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度为 0. 80dL / g 或更小。

[0014] 在一方面, 本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片, 该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分, 包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基 ; 以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基 ; 以及

(b) 二醇组分, 包括:

i) 13-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基 ; 以及

ii) 75-87 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中, 二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%, 二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔% ; 并且

其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.80dL / g 或更小。

[0015] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 14-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-86 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.80dL / g 或更小。

[0016] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 14-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-86 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.75dL / g 或更小。

[0017] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 14-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-86 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25℃测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.35-0.75dL / g。

[0018] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯

包括：

(a) 二羧酸组分，包括：

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基；以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基；以及

(b) 二醇组分，包括：

i) 14-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基；以及

ii) 75-86 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基，

其中，二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；并且

其中，在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中，0.5g / 100ml 浓度下，在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.50-0.75dL / g。

[0019] 在一方面，本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片，该聚酯包括：

(a) 二羧酸组分，包括：

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基；以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基；以及

(b) 二醇组分，包括：

i) 14-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基；以及

ii) 75-86 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基，以及

(c) 来自至少一种支化剂残基中的残基；

其中，二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；并且

其中，在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中，0.5g / 100ml 浓度下，在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.5-1.2dL / g。

[0020] 在一方面，本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片，该聚酯包括：

(a) 二羧酸组分，包括：

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基；

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基；以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基；以及

(b) 二醇组分，包括：

i) 17-23 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基；以及

ii) 77-83 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基，

其中，二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%，二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%；并且

其中，在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中，0.5g / 100ml 浓度下，在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度是从 0.60 到小于 0.72dL / g。

其中，聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C。

[0021] 在一方面，本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片，该聚酯包括：

(a) 二羧酸组分,包括:

- i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及
- iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

- i) 14-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基;
- ii) 75-86 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基, 以及
- iii) 0.1 到小于 10 摩尔%的乙二醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.60-0.72dL / g; 以及

其中,聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C。

[0022] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

至少一种聚酯,其包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

- i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及
- iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

- i) 17-23 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基;
- ii) 77-83 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基, 以及
- iii) 0.01 到小于 15 摩尔%的乙二醇残基;

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度是从 0.35 到 0.75dL / g。

[0023] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

- i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;
- ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及
- iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

- i) 14-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基; 以及
- ii) 75-86 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60 / 40(wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.75dL / g 或更小。

其中,聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C。

[0024] 在一方面,本发明涉及包含了聚酯组合物的膜或片,该聚酯组合物包括:

(I) 至少一种聚酯,其包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 10-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-90 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基;以及

(II) 至少一种热稳定剂和/或其反应产品;

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且

其中,在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.5-1.2dL / g。

[0025] 在一方面,本发明涉及包含了聚酯组合物的膜或片,该聚酯组合物包括:

(I) 至少一种聚酯,其包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 14-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-86 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基;以及

(II) 至少一种热稳定剂和/或其反应产品;

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;并且

其中,在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.5-1.2dL / g。

[0026] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 10-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基;以及

ii) 75-90 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.5-1.2dL / g。

其中,聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C。

[0027] 在一方面,本发明涉及包含了含有至少一种聚酯的聚酯组合物的膜或片,该聚酯包括:

(a) 二羧酸组分,包括:

i) 70-100 摩尔%的对苯二甲酸残基;

ii) 0-30 摩尔%的具有至多 20 个碳原子的芳族二羧酸残基;以及

iii) 0-10 摩尔%的具有至多 16 个碳原子的脂族二羧酸残基;以及

(b) 二醇组分,包括:

i) 14-25 摩尔%的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基;以及

ii) 75-86 摩尔%的 1, 4- 环己烷二甲醇残基,

其中,二羧酸组分的总摩尔%为 100 摩尔%,二醇组分的总摩尔%为 100 摩尔%;

其中,在 60 / 40 (wt / wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中,0.5g / 100ml 浓度下,在 25°C 测定的聚酯的比浓对数粘度为 0.35-0.75dL / g。

其中,聚酯的玻璃化转变温度是从 95 到 115°C。

在一方面,含有用于本发明中的聚酯组合物的膜和 / 或片材包含至少一种聚碳酸酯。

[0028] 在一个方面,所述用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物不含聚碳酸酯。

[0029] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯含有小于 15 摩尔%的乙二醇残基,例如 0.01 摩尔%至小于 15 摩尔%的乙二醇残基。

[0030] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯不含乙二醇残基。

[0031] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物含有至少一种热稳定剂和 / 或其反应产物。

[0032] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯不含支化剂,或在聚酯的聚合之前或期间加入至少一种支化剂。

[0033] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯含有至少一种支化剂,且与支化剂的添加方法或顺序无关。

[0034] 在一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯不是由 1, 3- 丙二醇或 1, 4- 丙二醇单独或其组合制备的。在另一个方面,1, 3- 丙二醇或 1, 4- 丙二醇单独或其组合可以用于制备本发明的聚酯。

[0035] 在本发明的一个方面,在本发明特定聚酯中使用的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的摩尔%是大于 50 摩尔%或大于 55 摩尔%的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇,或是大于 70 摩尔%的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇;其中顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇和反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的总摩尔百分比等于 100 摩尔%。

[0036] 在本发明的一个方面,在本发明特定聚酯中使用的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇异构体的摩尔%是 30-70 摩尔%的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇和 30-70 摩尔%的反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇,或者 40-60 摩尔%的顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇和 40-60 摩尔%的反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇,其中顺式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇和反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的总摩尔百分比等于 100 摩尔%。

[0037] 在一方面,使用了聚酯组合物的本发明的膜和 / 或片材包括但不限于挤出的和 /

或模塑的物品,包括但不限于挤出的膜和 / 或片材,压延的膜和 / 或片材,压缩模塑的膜和 / 或片材,溶液铸塑的膜和 / 或片材。制造膜和 / 或片材的方法包括但不限于挤出、压延、压缩模塑、和溶液铸塑。

[0038] 在一方面,使用聚酯组合物也最大地降低了和 / 或消除了在进行熔融过程和 / 或热成形前对干燥步骤的需要。

[0039] 在一方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的一些聚酯可为无定形的或半结晶的。在一方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的一些聚酯具有相对较低的结晶性。用于本发明的一些聚酯因此具有相当的无定形的形态,这就意味着聚酯基本上含有无序的聚合物区域。

附图说明

[0040] 图 1 是显示共聚单体对改性 PCT 共聚酯的最快半结晶期的影响的图。

[0041] 图 2 是显示共聚单体对缺口悬臂梁式冲击强度试验 (ASTM D256, 1 / 8 英寸厚, 10 密耳缺口) 中的脆韧转变温度 (T_{bd}) 的影响的图。

[0042] 图 3 是显示 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的组成对共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 的影响的图。

具体实施方式

[0043] 可以参考以下对本发明具体实施方案和工作实施例的详细描述更好地理解本发明。

[0044] 本文使用的术语“聚酯”包括共聚酯。根据本发明的目的,本发明的某些实施方案公开在“发明概述”中,并在以下进一步描述。本发明的其它实施方案也在下面描述。

[0045] 据信具有本文所描述的组成的用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯具有以下两种或多种物理性能的独特组合:高冲击强度,中等玻璃化转变温度,耐化学品性,水解稳定性,低的脆韧转变温度,良好的颜色和透明性,低密度,长的半结晶期,以及良好的加工性,这使得它们易于成型为膜和 / 或片材。此外,描述于本发明的一些实施方案中的膜或片状制品无需对膜或片材进行预干燥就可加热成形。以前一直不相信,在本发明的一些实施方案中的含有这里描述的组合物的聚酯中可呈现出良好的冲击强度、耐热性、耐化学性、密度、可加工性这些性能的有利结合,和 / 或呈现出所描述的四种性能中的至少两种的结合。

[0046] 在本文使用的术语“聚酯”包括“共聚酯”,并理解为表示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反应制得的合成聚合物。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,例如甘醇 (glycol) 和二醇 (diol)。在本申请中使用的术语“二醇”包括但不限于二醇、甘醇和 / 或多官能羟基化合物,例如支化剂。或者,双官能羧酸可以是羟基羧酸,例如对 - 羟基苯甲酸;双官能羟基化合物可以是带有两个羟基取代基的芳核,例如氢醌。在本文使用的术语“残基”表示任何通过与相应单体进行缩聚和 / 或酯化反应而被引入聚合物中的有机结构。在本文使用的术语“重复单元”表示具有经由羰基氧基键接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应的酰卤、酯、盐、酸酐或其混合物。所以,在本文使用的术语“二羧酸”表示包括二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括

其相应的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物,用于与二醇反应制备聚酯的过程中。此外,在本申请中使用的术语“二酸”包括但不限于多官能酸,例如支化剂。在本文使用的术语“对苯二甲酸”表示包括对苯二甲酸本身和其残基,以及对苯二甲酸的任何衍生物,包括其相应的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐或其混合物,用于与二醇反应制备聚酯的过程中。

[0047] 在一个实施方案中,对苯二甲酸可以用作原料。在另一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯用作原料。在另一个实施方案中,对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的混合物可以用作原料和 / 或用作中间材料。

[0048] 用于本发明的聚酯通常可以从二羧酸和二醇按照基本相等的比例反应制备,所述二羧酸和二醇作为它们的相应残基被引入聚酯聚合物中。所以,本发明的聚酯可以含有基本等摩尔比例的酸残基(100 摩尔%) 和二醇(和 / 或多官能羟基化合物) 残基(100 摩尔%),使得重复单元的总摩尔%等于 100 摩尔%。所以,在本说明书中提供的摩尔百分比可以是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,基于酸残基总量计含有 30 摩尔%间苯二甲酸的聚酯表示聚酯含有 30 摩尔%间苯二甲酸残基,基于 100 摩尔%的酸残基计。因此,在每 100 摩尔的酸残基中有 30 摩尔的间苯二甲酸残基。在另一个例子中,基于二醇残基总量计含有 25 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇的聚酯表示聚酯含有 25 摩尔%的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇残基,基于 100 摩尔%的二醇残基计。因此,在每 100 摩尔的二醇残基中有 25 摩尔的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇残基。

[0049] 在本发明的一个方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的 Tg 可以是至少一个以下范围:80-125°C ;80-120°C ;80-115°C ;80-110 °C ;80-105°C ;80-100°C ;80-95°C ;80-90°C ;80-85°C ;85-125°C ;85-120°C ;85-115°C ;85-110°C ;85-105°C ;85-100°C ;85-95°C ;85-90°C ;90-125°C ;90-120°C ;90-115°C ;90-110°C ;90-105°C ;90-100°C ;90-95°C ;95-125°C ;95-120°C ;95-115°C ;95-110°C ;95-105°C ;95 至小于 105°C ;95-100°C ;100-125°C ;100-120°C ;100-115°C ;100-110°C ;105-125°C ;105-120°C ;105-115°C ;105-110°C ;大于 105 至 125°C ;大于 105 至 120°C ;大于 105 至 115°C ;大于 105 至 110°C ;110-125°C ;110-120°C ;110-115°C ;大于 110 至 125°C ;大于 110 至 120°C ;大于 110 至 115°C ;115-125°C ;和 115-120°C。

[0050] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:10-25 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 75-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;10-24 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 76-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;10-20 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 80-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;10 至小于 20 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和大于 80 至 90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;10-19 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 81-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;10-18 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 82-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;和 10-15 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 85-90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇。

[0051] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:大于 10 至 25 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 75 至小于 90 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇;大于 10 至 24 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二

醇和 76 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;大于 10 至 20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;大于 10 至小于 20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和大于 80 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;大于 10 至 19 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 81 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;大于 10 至 18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;大于 10 至 15 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 85 至小于 90 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;

[0052] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:11-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;11-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;11-20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;11-19 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 81-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;11-18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;11-15 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 85-89 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇。

[0053] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:12-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-19 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 81-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;12-15 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 85-88 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇。

[0054] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:13-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;13-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;13-20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;13-19 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 81-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;和 13-18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;和 13-15 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 85-87 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇。

[0055] 在本发明的其它方面,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的二醇组分包括但不限于至少一个以下范围组合:14-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-86 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;14-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-86 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;14-20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80-86 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;14-19 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 81-86 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;14-18 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 82-86 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;15-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-85 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;15-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-85 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;15-20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 80-85 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;16-24 摩尔% 2,2,4,

4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-84 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;16-23 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 77-84 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;17-24 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 76-83 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;17-23 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 77-83 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇;20-25 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 75-80 摩尔% 1,4-环己烷二甲醇。

[0056] 除了上述二醇之外,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯组合物的聚酯也可以由 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或其混合物制备。认为由 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或其混合物制备的本发明组合物可以具有至少一个本文所述的 Tg 范围、至少一个本文所述的比浓粘度范围和/或至少一个本文所述的二醇或二酸范围。除此之外或作为另一种选择,由 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或其混合物制备的聚酯也可以由至少一个以下用量的 1,4-环己烷二甲醇制备:0.1-80 摩尔%;0.1-99 摩尔%;0.1-90 摩尔%;0.1-80 摩尔%;0.1-70 摩尔%;0.1-60 摩尔%;0.1-50 摩尔%;0.1-40 摩尔%;0.1-35 摩尔%;0.1-30 摩尔%;0.1-25 摩尔%;0.1-20 摩尔%;0.1-15 摩尔%;0.1-10 摩尔%;0.1-5 摩尔%;1-99 摩尔%;1-90 摩尔%;1-80 摩尔%;1-70 摩尔%;1-60 摩尔%;1-50 摩尔%;1-40 摩尔%;1-35 摩尔%;1-30 摩尔%;1-25 摩尔%;1-20 摩尔%;1-15 摩尔%;1-10 摩尔%;1-5 摩尔%;5-99 摩尔%;5-90 摩尔%;5-80 摩尔%;5-70 摩尔%;5-60 摩尔%;5-50 摩尔%;5-40 摩尔%;5-35 摩尔%;5-30 摩尔%;5-25 摩尔%;5-20 摩尔%;5-15 摩尔%;5-10 摩尔%;10-99 摩尔%;10-90 摩尔%;10-80 摩尔%;10-70 摩尔%;10-60 摩尔%;10-50 摩尔%;10-40 摩尔%;10-35 摩尔%;10-30 摩尔%;10-25 摩尔%;10-20 摩尔%;10-15 摩尔%;20-99 摩尔%;20-90 摩尔%;20-80 摩尔%;20-70 摩尔%;20-60 摩尔%;20-50 摩尔%;20-40 摩尔%;20-35 摩尔%;20-30 摩尔%;和 20-25 摩尔%。

[0057] 对于本发明的具体实施方案,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的比浓对数粘度在 60 / 40(重量/重量)的苯酚/四氯乙烷中在 0.5g / 100 ml 的浓度下于 25℃ 测定,可以在至少一个以下范围内:0.1-0.80dL / g;0.1-小于 0.80dL / g;0.10-0.75dL / g;0.10-小于 0.75dL / g;0.10-0.72dL / g;0.10-0.70dL / g;0.10 至小于 0.70dL / g;0.10-0.68dL / g;0.10 至小于 0.68dL / g;0.10-0.65dL / g;0.20-0.80dL / g;0.2 至小于 0.80dL / g;0.20-0.75dL / g;0.20 至小于 0.75dL / g;0.20-0.72dL / g;0.20-0.70dL / g;0.20 至小于 0.70dL / g;0.20-0.68dL / g;0.20 至小于 0.68dL / g;0.20-0.65dL / g;0.35-0.80dL / g;0.35-小于 0.80dL / g;0.35-0.80dL / g;0.35-0.75dL / g;0.35 至小于 0.75dL / g;0.35-0.72dL / g;0.35-0.70dL / g;0.35 至小于 0.70dL / g;0.35-0.68dL / g;0.35 至小于 0.68dL / g;0.35-0.65dL / g;0.40-0.80dL / g;0.40 至小于 0.80dL / g;0.40-0.75dL / g;0.40 至小于 0.75dL / g;0.40-0.72dL / g;0.40-0.70dL / g;0.40 至小于 0.70dL / g;0.40-0.68dL / g;0.40 至小于 0.68dL / g;0.40-0.65dL / g;0.42-0.80dL / g;0.42 至小于 0.80dL / g;大于 0.42 至 0.80dL / g;大于 0.42 至小于 0.80dL / g;大于 0.42 至 0.75dL / g;大于 0.42 至小于 0.75dL / g;大于 0.42 至 0.72dL / g;大于 0.42 至小于 0.70dL / g;大于 0.42 至 0.68dL / g;大于 0.42 至小于 0.68dL / g;和大于 0.42 至 0.65dL / g。

[0058] 对于本发明的具体实施方案,用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的比浓对数粘度在 60 / 40(重量/重量)的苯酚/四氯乙烷中在 0.5g / 100ml 的浓度下于 25℃ 测定,

可以在至少一个以下范围内:0.45-0.80dL / g;0.45- 小于 0.80dL / g;0.45-0.75dL / g;0.45- 小于 0.75dL / g;0.45-0.72dL / g;0.45-0.70dL / g;0.45 至小于 0.70dL / g;0.45-0.68dL / g;0.45 至 小于 0.68dL / g;0.45-0.65dL / g;0.50-0.80dL / g;0.50- 小于 0.80dL / g;0.50-0.75dL / g;0.50 至小于 0.75dL / g;0.50-0.72dL / g;0.50-0.70dL / g;0.50 至 小于 0.70dL / g;0.50-0.68dL / g;0.50 至 小于 0.68dL / g;0.50-0.65dL / g;0.55-0.80dL / g;0.55 至 小于 0.80dL / g;0.55-0.75dL / g;0.55 至 小于 0.75dL / g;0.55-0.72dL / g;0.55-0.70dL / g;0.55 至 小于 0.70dL / g;0.55-0.68dL / g;0.55 至 小于 0.68dL / g;0.55-0.65dL / g;0.58-0.80dL / g;0.58 至 小于 0.80dL / g;0.58-0.75dL / g;0.58 至 小于 0.75dL / g;0.58-0.72dL / g;0.58-0.70dL / g;0.58 至 小于 0.70dL / g;0.58-0.68dL / g;0.58 至 小于 0.68dL / g;0.58-0.65dL / g;0.60-0.80dL / g;0.60 至 小于 0.80dL / g;0.60-0.75dL / g;0.60 至 小于 0.75dL / g;0.60-0.72dL / g;0.60-0.70dL / g;0.60 至 小于 0.70dL / g;0.60-0.68dL / g;0.60 至 小于 0.68dL / g;0.60-0.65dL / g;大于 0.60 至 小于 0.80dL / g;大于 0.60 至 0.75dL / g;大于 0.60 至 小于 0.75dL / g;大于 0.60 至 0.72dL / g;0.65-0.80dL / g;0.65 至 小于 0.80dL / g;0.65-0.75dL / g;0.65 至 小于 0.75dL / g;0.65 至 0.72dL / g;0.65-0.70dL / g;0.65 至 小于 0.70dL / g;0.68-0.80dL / g;0.68-0.75dL / g;0.68 至 小于 0.75dL / g;0.68-0.72dL / g;0.70-0.80dL / g;0.70 至 小于 0.80dL / g;0.70-0.75dL / g;和 0.70 至 小于 0.75dL / g。

[0059] 对于本发明的具体实施方案,用于本发明膜和 / 或片材中的聚酯的比浓对数粘度在 60 / 40(重量 / 重量)的苯酚 / 四氯乙烷中在 0.5g / 100ml 的浓度下于 25℃测定,可以在至少一个以下范围内:0.40-1.2dL / g;0.40-1.1dL / g;0.40-1dL / g;0.40 至 小于 1dL / g;0.40-0.98dL / g;0.40-0.95dL / g;0.40-0.90dL / g;0.40-0.85dL / g;0.45-1.2dL / g;0.45-1.1dL / g;0.45-1dL / g;0.45 至 小于 1dL / g;0.45-0.98dL / g;0.45-0.95dL / g;0.45-0.90dL / g;0.45-0.85dL / g;0.50-1.2dL / g;0.50-1.1dL / g;0.50-1dL / g;0.50 至 小于 1dL / g;0.50-0.98dL / g;0.50-0.95dL / g;0.50-0.90dL / g;0.50-0.85dL / g;0.55-1.2dL / g;0.55-1.1dL / g;0.55-1dL / g;0.55 至 小于 1dL / g;0.55-0.98dL / g;0.55-0.95dL / g;0.55-0.90dL / g;0.55-0.85dL / g;0.58-1.2dL / g;0.58-1.1dL / g;0.58-1dL / g;0.58- 小于 1dL / g;0.58-0.98dL / g;0.58-0.95dL / g;0.58-0.90dL / g;0.58-0.85dL / g;0.60-1.2dL / g;0.60-1.1dL / g;0.60-1dL / g;0.60 至 小于 1dL / g;0.60-0.98dL / g;0.60-0.95dL / g;0.60-0.90dL / g;0.60-0.85dL / g;0.65-1.2dL / g;0.65-1.1dL / g;0.65-1dL / g;0.65 至 小于 1dL / g;0.65-0.98dL / g;0.65-0.95dL / g;0.65-0.90dL / g;0.65-0.85dL / g;0.68-1.2dL / g;0.68-1.1dL / g;0.68-1dL / g;0.68 至 小于 1dL / g;0.68-0.98dL / g;0.68-0.95dL / g;0.68-0.90dL / g;0.68-0.85dL / g;0.70-1.2dL / g;0.70-1.1dL / g;0.70-1dL / g;0.70 至 小于 1dL / g;0.70-0.98dL / g;0.70-0.95dL / g;0.70-0.90dL / g;0.70-0.85dL / g;0.75-1.2dL / g;0.75-1.1dL / g;0.75-1dL / g;0.75 至 小于 1dL / g;0.75-0.98dL / g;0.75-0.95dL / g;0.75-0.90dL / g;0.75-0.85dL / g;大于 0.76dL / g-1.2dL / g;大于 0.76dL / g 至 1.1dL / g;大于 0.76dL / g 至 1dL / g;大于 0.76dL / g 至 小于 1dL / g;大于 0.76dL / g 至 0.98dL / g;大于 0.76dL / g 至 0.95dL / g

g ; 大于 0.76dL / g 至 0.90dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 1.2dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 1.1dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 1dL / g ; 大于 0.80dL / g 至小于 1dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 1.2dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 0.98dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 0.95dL / g ; 大于 0.80dL / g 至 0.90dL / g 。

[0060] 除特别指出外, 预计用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物可具有本文描述的至少一个比浓对数粘度范围, 以及本文描述的组合物的至少一个单体范围。除特别指出外, 预计用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物可具有本文描述的至少一个 T_g 范围, 以及本文描述的组合物的至少一个单体范围。除特别指出外, 还预计用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物可具有本文描述的至少一个 T_g 范围, 本文描述的至少一个比浓对数粘度范围, 以及本文描述的组合物的至少一个单体范围。

[0061] 对用于本发明的膜和 / 或片材中的期望的聚酯而言, 顺式 / 反式 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的摩尔比可以从各自的纯形式或其混合物变化。在某些实施方案中, 顺式和 / 或反式 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的摩尔百分比是大于 50 摩尔% 顺式和小于 50 摩尔% 反式 ; 或大于 55 摩尔% 顺式和小于 45 摩尔% 反式 ; 或 30-70 摩尔% 顺式和 70-30% 反式 ; 或 40-60 摩尔% 顺式和 60-40 摩尔% 反式 ; 或 50-70 摩尔% 反式和 50-30% 顺式 ; 或 50-70 摩尔% 顺式和 50-30% 反式 ; 或 60-70 摩尔% 顺式和 30-40 摩尔% 反式 ; 或大于 70 摩尔% 顺式和小于 30 摩尔% 反式 ; 其中顺式 - 和反式 -2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的总摩尔百分比等于 100 摩尔%。顺式 / 反式 1, 4- 环己烷二甲醇的摩尔比可以在 50 / 50-0 / 100、例如 40 / 60-20 / 80 的范围内变化。

[0062] 在某些实施方案中, 对苯二甲酸、它的酯 (例如对苯二甲酸二甲酯) 或对苯二甲酸和其酯的混合物占用于形成本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的二羧酸组分的大部分或全部。在某些实施方案中, 对苯二甲酸残基可以以至少 70 摩尔%、例如至少 80 摩尔%、至少 90 摩尔%、至少 95 摩尔%、至少 99 摩尔% 或 100 摩尔% 的浓度占用于形成本发明聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。在某些实施方案中, 可以使用较高量的对苯二甲酸以制备具有较高冲击强度的聚酯。为了公开的目的, 术语“对苯二甲酸”和“对苯二甲酸二甲酯”在本文可以互换使用。在一个实施方案中, 对苯二甲酸二甲酯是用于制备本发明聚酯的二羧酸组分的部分或全部。在所有实施方案中, 可以使用 70-100 摩尔% 或 80-100 摩尔% 或 90-100 摩尔% 或 99-100 摩尔% 或 100 摩尔% 的对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸二甲酯和 / 或其混合物。

[0063] 除了对苯二甲酸残基之外, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚 酯的二羧酸组分可以含有至多 30 摩尔%、至多 20 摩尔%、至多 10 摩尔%、至多 5 摩尔% 或至多 1 摩尔% 的改性芳族二羧酸。另一个实施方案含有 0 摩尔% 的改性芳族二羧酸。因此, 如果存在的话, 认为一种或多种改性芳族二羧酸的量可以是任何上述端点值之间的范围, 包括例如 0.01-30 摩尔%、0.01-20 摩尔%、0.01-10 摩尔%、0.01-5 摩尔% 和 0.01-1 摩尔%。在一个实施方案中, 可以用于本发明的改性芳族二羧酸包括但不限于具有至多 20 个碳原子的那些, 其可以是线性、对 - 取向或对称的。可以用于本发明的改性芳族二羧酸的例子包括但不限于间苯二甲酸、4, 4' - 二苯基二羧酸、1, 4-、1, 5-、2, 6-、2, 7- 萘二甲酸和反 -4, 4' - 芪二甲酸, 以及它们的酯。在一个实施方案中, 改性芳族二羧酸是间苯二甲酸。

[0064] 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的羧酸组分可以进一步用至多 10 摩尔%、

至多 5 摩尔%或至多 1 摩尔%的一种或多种含有 2-16 个碳原子的脂族二羧酸改性,例如丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和十二烷二甲酸。某些实施方案也可以含有 0.01 摩尔%或更多、0.1 摩尔%或更多、1 摩尔%或更多、5 摩尔%或更多或者 10 摩尔%或更多的一种或多种改性脂族二羧酸。另一个实施方案含有 0 摩尔%的改性脂族二羧酸。因此,如果存在的话,认为一种或多种改性脂族二羧酸的量可以是任何上述端点值之间的范围,包括例如 0.01-10 摩尔%和 0.1-10 摩尔%。二羧酸组分的总摩尔%是 100 摩尔%。

[0065] 可以使用对苯二甲酸的酯和其它改性二羧酸或其相应酯和 / 或盐代替二羧酸。二羧酸酯的合适例子包括但不限于二甲基酯、二乙基酯、二丙基酯、二异丙基酯、二丁基酯和二苯基酯。在一个实施方案中,这些酯选自以下的至少一种:甲基酯、乙基酯、丙基酯、异丙基酯和苯基酯。

[0066] 1,4-环己烷二甲醇可以是顺式、反式或其混合物,例如顺 / 反比例为 60 :40 至 40 :60。在另一个实施方案中,反-1,4-环己烷二甲醇可以以 60-80 摩尔%的量存在。

[0067] 在用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物中,聚酯部分的二醇组分可以含有 25 摩尔%或更少的一种或多种与 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇或 1,4-环己烷二甲醇不同的改性二醇;在一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以含有小于 15 摩尔%的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的聚酯可以含有 10 摩尔%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以含有 5 摩尔%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以含有 3 摩尔%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以含有 0 摩尔%的改性二醇。因此,如果存在的话,认为一种或多种改性二醇的量可以是任何上述端点值之间的范围,包括例如 0.01-15 摩尔%和 0.1-10 摩尔%。

[0068] 用于形成本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的改性二醇指与 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇或 1,4-环己烷二甲醇不同并且含有 2-16 个碳原子的二醇。合适的改性二醇的例子包括但不限于乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、对二甲苯二醇或它们的混合物。在一个实施方案中,改性二醇是乙二醇。在另一个实施方案中,改性二醇包括但不限于 1,3-丙二醇和 / 或 1,4-丁二醇。在另一个实施方案中,改性二醇不包括乙二醇。在另一个实施方案中,改性二醇不包括 1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇。在另一个实施方案中,改性二醇不包括 2,2-二甲基-1,3-丙二醇。

[0069] 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物中的聚酯和 / 或聚碳酸酯可以含有分别基于二醇或二酸残基总摩尔百分比计的 0-10 摩尔%、例如 0.01-5 摩尔%、0.01-1 摩尔%、0.05-5 摩尔%、0.05-1 摩尔%或 0.1-0.7 摩尔%或 0.1-0.5 摩尔%的一种或多种具有 3 个或更多羧基取代基、羟基取代基或其组合的支化单体的残基(在本文也称为支化剂)或其组合。在某些实施方案中,支化单体或支化剂可以在聚酯的聚合之前和 / 或期间和 / 或之后添加。用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯因此可以是线性或支化的。聚碳酸酯也可以是线性或支化的。在某些实施方案中,支化单体或支化剂可以在聚碳酸酯的聚合之前和 / 或期间和 / 或之后添加。

[0070] 支化单体的例子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、

苯均四酸二酐、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸等。在一个实施方案中,支化单体残基可以含有 0.1-0.7 摩尔%的一种或多种选自至少一种以下的残基:偏苯三酸酐、苯均四酸二酐、甘油、山梨醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷和 / 或 1,3,5-苯三酸。可以将支化单体加入聚酯反应混合物中或与浓缩物形式的聚酯共混,例如描述在美国专利 5,654,347 和 5,696,176 中,将其中关于支化单体的公开内容引入本文供参考。

[0071] 玻璃化转变温度 (T_g) 是使用来自 Thermal Analyst Instrument 的 TA DSC2920 以 20°C / 分钟的扫描速率测定的。

[0072] 由于用于本发明的膜和 / 或片材中的一些聚酯在 170°C 下显示出的长的半结晶期 (例如,大于 5 分钟),因此可生产的物品包括但不限于:注模件,注坯吹塑物,注坯拉伸吹塑物,挤出膜,挤出片,挤坯吹塑物,挤坯拉伸吹塑物,和纤维。可加热成形的片是由本发明提供的制造物品中的一个例子。用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以是无定形的或半结晶的。在一方面,用于本发明的膜和 / 或片材中的一些聚酯具有相对较低的结晶性。因此,用于本发明的膜和 / 或片材中的一些聚酯具有基本无定形形态,这就意味着聚酯包含基本上无序的聚合物区域。

[0073] 在一个实施方案中,“无定形”聚合物的半结晶期可以在 170°C 大于 5 分钟或在 170°C 大于 10 分钟或在 170°C 大于 50 分钟或在 170°C 大于 100 分钟。在本发明的一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的半结晶期是在 170°C 大于 1000 分钟。在另一个实施方案中,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的半结晶期是在 170°C 大于 10000 分钟。在本文使用的半结晶期可以使用本领域技术人员公知的方法检测。例如,聚酯的半结晶期 $t_{1/2}$ 可以通过经由激光和光探测器检测样品的透光率随着在温控加热台上的时间变化来测定。这种检测可以通过使聚合物暴露于温度 T_{max} 、然后冷却到所需的温度来进行。然后将样品通过加热台保持在所需的温度,同时检测透射率随时间的变化。开始时,样品目测是透明的,具有高透光率,并且随着样品结晶而变浑浊。半结晶期是透光率处于初始透光率和最终透光率之间的一半时的时间。 T_{max} 定义为熔融样品的结晶相畴所需要的温度 (如果结晶相畴存在的话)。可以将样品加热到 T_{max} 以在检测半结晶期之前调节样品。绝对 T_{max} 对于各组合物是不同的。例如,可以将 PCT 加热到比 290°C 高的温度以熔融结晶相畴。

[0074] 如实施例的表 1 和图 1 所示,2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇比其它共聚单体例如乙二醇和间苯二甲酸在增加半结晶期方面更有效,即聚合物达到其最大结晶度的一半所需的时间。通过降低 PCT 的结晶速率,即增加半结晶期,基于改性的 PCT 的无定形制品可以通过本领域公知的方法生产,例如挤出、注塑等。如表 1 所示,这些材料显示比其它改性的 PCT 共聚酯更高的玻璃化转变温度和更低的密度。

[0075] 对于一些本发明的实施方案,聚酯显示韧性和加工性组合的改进。例如,略微降低用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的比浓对数粘度会获得加工性更好的熔体粘度,同时保持聚酯的良好物理性能例如韧性和耐热性。

[0076] 提高 1,4-环己烷二甲醇在基于对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯中的含量可以改进韧性,这可以通过按照 ASTM D256 在缺口悬臂梁式冲击强度试验中检测脆转变温度测定。认为这种通过用 1,4-环己烷二甲醇降低脆转变温度所实现的韧性改进是由于在共聚酯中的 1,4-环己烷二甲醇的柔性和构象行为引起的。据信向 PCT 中

引入 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇能通过降低脆韧转变温度而改进韧性, 如实施例的表 2 和图 2 所示。

[0077] 在一个实施方案中, 在 1 弧度 / 秒下在旋转熔体流变仪中在 290°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的熔体粘度是小于 30000 泊。在另一个实施方案中, 在 1 弧度 / 秒下在旋转熔体流变仪中在 290°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的熔体粘度是小于 20000 泊。

[0078] 在一个实施方案中, 在 1 弧度 / 秒下在旋转熔体流变仪中在 290°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的熔体粘度是小于 15000 泊。在一个实施方案中, 在 1 弧度 / 秒下在旋转熔体流变仪中在 290°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的熔体粘度是小于 10000 泊。在另一个实施方案中, 在 1 弧度 / 秒下在旋转熔体流变仪中在 290°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的熔体粘度是小于 6000 泊。在弧度 / 秒下的粘度与加工性相关。典型的聚合物在其加工温度下检测时在 1 弧度 / 秒下的粘度是小于 10000 泊。聚酯通常不在高于 290°C 的温度加工。聚碳酸酯通常在 290°C 的温度加工。在 1 弧度 / 秒的典型 12 熔体流速下的聚碳酸酯粘度在 290°C 是 7000 泊。

[0079] 在本发明的一个实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯在厚度截面上显示优异的缺口悬臂梁式 (Izod) 冲击强度。如 ASTM D256 所述, 缺口悬臂梁式冲击强度是常用的韧性检测方法。当通过悬臂梁式方法检测时, 聚合物可以显示完全断裂破坏模式, 其中试样断裂成两个独立的部件; 或显示部分断裂破坏或无断裂破坏模式, 其中试样作为一个部件保留。完全断裂破坏模式与低能量破坏相关。部分断裂破坏或无断裂破坏模式与高能量破坏相关。用于检测悬臂梁式韧性的典型厚度是 1 / 8”。在此厚度下, 认为非常少的聚合物显示部分断裂破坏或无断裂破坏模式, 其中聚碳酸酯是一个典型的例子。但是当试样的厚度增加到 1 / 4”时, 没有工业无定形材料会显示部分断裂破坏或无断裂破坏模式。在一个实施方案中, 本发明实施例的组合物在使用 1 / 4”厚度的试样进行悬臂梁式检测时显示出无断裂破坏模式。

[0080] 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以具有一个或多个以下性能。在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 3.2mm (1 / 8 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 150J / m (3ft-lb / in); 在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 3.2mm (1 / 8 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 400J / m (7.5ft-lb / in); 在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 3.2mm (1 / 8 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 1000J / m (18ft-lb / in)。在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 6.4mm (1 / 4 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 150J / m (3ft-lb / in); 在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 6.4mm (1 / 4 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 400J / m (7.5ft-lb / in); 在一个实施方案中, 根据 ASTM D256 在 6.4mm (1 / 4 英寸) 厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 测得用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的缺口悬臂梁式冲击强度是至少 1000J / m (18ft-lb / in)。

[0081] 在另一个实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的某些聚酯显示出根据 ASTM

D256 在 1 / 8 英寸的厚棒中用 10 密耳的缺口在 0°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度比在 -5°C 测得的缺口悬臂梁式冲击强度增加至少 3% 或至少 5% 或至少 10% 或至少 15%。另外, 某些其它聚酯也可以显示出根据 ASTM D256 在 1 / 8 英寸的厚棒中用 10 密耳的缺口在 0-30°C 检测时保持为 $\pm 5\%$ 的缺口悬臂梁式冲击强度。

[0082] 在另一个实施方案中, 与根据 ASTM D256 在 1 / 8 英寸的厚棒 中用 10 密耳的缺口在 23°C 检测的缺口悬臂梁式冲击强度相比, 用于本发明的膜和 / 或片材中的某些聚酯显示出根据 ASTM D256 在 1 / 4 英寸的厚棒中用 10 密耳的缺口在 23°C 检测时损失不超过 70% 的缺口悬臂梁式冲击强度。

[0083] 在一个实施方案中, 基于根据 ASTM D256 在 1 / 8 英寸的厚棒中 10 密耳的缺口, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯显示小于 0°C 的韧脆转变温度。

[0084] 在一个实施方案中, 使用梯度密度柱在 23°C 检测, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯显示至少一个下述密度: 在 23°C 的密度小于 1.2g / ml ; 在 23°C 的密度小于 1.18g / ml ; 在 23°C 的密度为 0.8-1.3g / ml ; 在 23°C 的密度为 0.80-1.2g / ml ; 在 23°C 的密度为 0.8 至小于 1.2g/ml ; 在 23°C 的密度为 1.0-1.3g / ml ; 在 23°C 的密度为 1.0-1.2g / ml ; 在 23°C 的密度为 1.0-1.1g / ml ; 在 23°C 的密度为 1.13-1.3g / ml ; 在 23°C 的密度为 1.13-1.2g / ml 。

[0085] 在一个实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯可以一般是目测透明的。术语“目测透明”在本文定义为当目测观察时不存在可看到的混浊、雾度和 / 或污浊。在另一个实施方案中, 当聚酯与聚碳酸酯 (包括但不限于双酚 A 聚碳酸酯) 共混时, 共混物可以是目测透明的。

[0086] 在本发明的另一个实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的黄变指数 (ASTM D-1925) 可以小于 50 或小于 20。

[0087] 在一个实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯和 / 或本发明的聚酯组合物 (含或不含调色剂) 可以具有色值 L^* 、 a^* 和 b^* , 使用 Hunter Lab Inc. Reston, Va. 生产的 Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeter 测定。颜色检测值是对聚酯的粒料或由其注塑或挤出的板材或其它制品检测的值的平均值。它们通过 CIE 的 $L^*a^*b^*$ 颜色体系测定 (International Commission on Illumination), 其中 L^* 表示亮度坐标, a^* 表示红 / 绿坐标, b^* 表示黄 / 蓝坐标。在某些实施方案中, 用于本发明的聚酯的 b^* 值可以是 -10 至小于 10, L^* 值可以是 50-90。在其它实施方案中, 用于本发明的聚酯的 b^* 值可以处于以下范围之一中: -10 至 9; -10 至 8; -10 至 7; -10 至 6; -10 至 5; -10 至 4; -10 至 3; -10 至 2; -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。在其它实施方案中, 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯的 L^* 值可以处于以下范围之一中: 50-60; 50-70; 50-80; 50-90; 60-70; 60-80; 60-90; 70-80; 79-90。

[0088] 在一些实施方案中, 使用用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物能使在熔体加工和 / 或热成型之前的干燥步骤最小化和 / 或不需要干燥步骤。

[0089] 在用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物中的聚酯部分可以通过文献已知的方法制备, 例如通过在均匀溶液中的方法, 通过在熔体中的酯交换方法, 和通过两相界面方法。合适的方法包括但不限于使一种或多种二羧酸与一种或多种二醇在 100-315°C 的温

度和 0.1-760mmHg 的压力下反应足以形成聚酯的时间。关于生产聚酯的方法可以参见美国专利 3,772,405,将关于这些方法的公开内容引入本文供参考。

[0090] 在另一方面,本发明涉及一种生产用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物的聚酯的方法。该方法包括:

(I) 将含有在任何用于本发明的聚酯中使用的单体的混合物在催化剂的存在下在 150-240°C 加热足以制备初始聚酯的时间;

(II) 将来自步骤 (I) 的初始聚酯在 240-320°C 的温度加热 1-4 小时;和

(III) 除去任何未反应的二醇。

[0091] 适用于该方法的催化剂包括但不限于有机锌化合物或有机锡化合物。这种催化剂的使用是本领域公知的。用于本发明的催化剂例如包括但不限于乙酸锌、三-2-乙基己酸丁基锡、二乙酸二丁锡和 / 或氧化二丁锡。其它催化剂可以包括但不限于基于钛、锌、锰、锂、锆和钴的那些。催化剂的量可以是 10-20000ppm 或 10-10000ppm, 或 10-5000ppm 或 10-1000ppm 或 10-500ppm, 或 10-300ppm 或 10-250ppm, 基于催化剂金属和基于最终聚合物的重量计。该方法可以按照间歇或连续工艺进行。

[0092] 一般,步骤 (I) 可以进行直到 50 重量%或更多的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇已经反应。步骤 (I) 可以在大气压至 100psig 的压力下进行。在本文与本发明中所用催化剂相关使用的术语“反应产物”表示任何与催化剂和在制备聚酯中所用单体的缩聚或酯化反应的产物,以及在催化剂和任何其它类型添加剂之间的缩聚或酯化反应的产物。

[0093] 一般,步骤 (II) 和步骤 (III) 可以同时进行。这些步骤可以通过本领域公知的方法进行,例如通过将反应混合物置于 0.002psig 至低于大气压范围的压力下,或通过将热氮气吹过该混合物。

[0094] 本发明进一步涉及一种通过上述方法生产的聚酯产品。

[0095] 本发明进一步涉及一种聚合物共混物。该共混物包含:

(a) 5-95 重量%的至少一种上述聚酯;和

(b) 5-95 重量%的至少一种聚合物组分。

[0096] 聚合物组分的合适例子包括但不限于聚酰胺如尼龙、与上述不同的聚酯、DuPont 的 ZYTEL®;聚苯乙烯;聚苯乙烯共聚物;苯乙烯 / 丙烯腈共聚物;丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物;聚甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸类共聚物;聚醚酰亚胺,例如 ULTEM® (一种来自 General Electric 的聚醚酰亚胺);聚苯醚,例如聚 2,6-二甲基亚苯基醚或聚苯醚 / 聚苯乙烯共混物,例如 NORYL 1000® (一种来自 General Electric 的聚 2,6-二甲基亚苯基醚和聚苯乙烯树脂的共混物);聚苯硫醚;聚苯硫醚 / 砜;聚酯 / 碳酸酯;聚碳酸酯,例如 LEXAN® (一种来自 General Electric 的聚碳酸酯);聚砜;聚砜醚;芳族二羟基化合物的聚醚酮;或任何上述聚合物的混合物。所述共混物可以通过本领域公知的常规加工技术制备,例如熔融共混或溶液共混。在一个实施方案中,在聚酯组合中不存在聚碳酸酯。如果在用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合中的共混物中使用聚碳酸酯,则该共混物可以是目测透明的。但是,用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物也可以排除聚碳酸酯或包含聚碳酸酯。

[0097] 用于本发明的膜和 / 或片材中的聚碳酸酯可以根据公知的程序制备,例如通过使二羟基芳族化合物与碳酸酯前体(例如光气、卤代甲酸酯或碳酸酯)、分子量调节剂、酸受

体和催化剂反应。制备聚碳酸酯的方法是本领域公知的,例如描述在美国专利 4,452,933 中,将其中关于聚碳酸酯制备的内容引入本文供参考。

[0098] 合适的碳酸酯前体的例子包括但不限于羰基溴、羰基氯或其混合物;碳酸二苯基酯;碳酸二(卤代苯基)酯,例如碳酸二(三氯苯基)酯、碳酸二(三溴苯基)酯等;碳酸二(烷基苯基)酯,例如碳酸二甲苯基酯;碳酸二(萘基)酯;碳酸二(氯萘基)酯,或其混合物;和二元酚的卤代甲酸酯。

[0099] 合适的分子量调节剂的例子包括但不限于苯酚、环己醇、甲醇、烷基化苯酚,例如辛基酚、对叔丁基苯酚等。在一个实施方案中,分子量调节剂是苯酚或烷基化苯酚。

[0100] 酸受体可以是有机酸或无机酸受体。合适的有机酸受体可以是叔胺,包括但不限于吡啶、三乙胺、二甲基苯胺、三丁胺等。无机酸受体可以是碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或磷酸盐。

[0101] 可以使用的催化剂包括但不限于能通常协助单体与光气的聚合反应的那些。合适的催化剂包括但不限于叔胺,例如三乙胺、三丙胺、N,N-二甲基苯胺;季铵化合物,例如四乙基溴化铵、十六烷基三乙基溴化铵、四正庚基碘化铵、四正丙基溴化铵、四甲基氯化铵、四甲基氢氧化铵、四正丁基碘化铵、苄基三甲基氯化铵;和季磷~~磷~~化合物,例如正丁基三苯基溴化磷~~磷~~和甲基三苯基溴化磷~~磷~~。

[0102] 用于用于本发明的膜和/或片材中的聚酯组合物中的聚碳酸酯也可以是共聚酯碳酸酯,例如公开在美国专利 3,169,121、3,207,814、4,194,038、4,156,069、4,430,484、4,465,820 和 4,981,898 中的那些,将这些美国专利中关于共聚酯碳酸酯的内容引入本文供参考。

[0103] 用于本发明的膜和/或片材中的共聚酯碳酸酯可以从商业获得和/或可以通过本领域公知的方法制备。例如,它们可以通常通过至少一种二羟基芳族化合物与光气和至少一种二酰氯(特别是间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或这两者)的混合物反应获得。

[0104] 另外,含有用于本发明的膜和/或片材中的聚酯的聚酯组合物和聚合物共混物组合物也可以含有基于聚酯组合物总重量计的 0.01-25 重量%或 0.01-20 重量%或 0.01-15 重量%或 0.01-10 重量%或 0.01-5 重量%的常规添加剂,例如着色剂、染料、脱模剂、阻燃剂、增塑剂、成核剂、稳定剂(包括但不限于 UV 稳定剂、热稳定剂和/或其反应产物)、填料和冲击改性剂。用于本发明并且本领域公知的典型可商购的冲击改性剂例如包括但不限于乙烯/丙烯三元聚合物;官能化聚烯烃,例如含有丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯的那些;基于苯乙烯的嵌段共聚物冲击改性剂;和各种丙烯酸类核/壳型冲击改性剂。例如,可以通过添加到本体中、通过涂覆硬涂层或通过共挤出罩面层而将 UV 添加剂引入本发明生产的制品中。这些添加剂的残基也是本发明聚酯组合物的部分。

[0105] 用于本发明的膜和/或片材中的聚酯可以含有至少一种扩链剂。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,包括例如环氧基化线型酚醛树脂,和苯氧基树脂。在某些实施方案中,扩链剂可以在聚合工艺结束时或在聚合工艺之后加入。如果在聚合工艺之后加入,则扩链剂可以在转化工艺例如注塑或挤出期间通过混合或通过添加来引入。扩链剂的用量可以根据所用的具体单体组成和所需的物理性能而变化,但是通常是约 0.1-约 10 重量%,优选约 0.1-约 5 重量%,基于聚酯的总重量计。

[0106] 热稳定剂是能在聚酯生产期间和 / 或后聚合期间稳定聚酯的化合物,包括但不限于含磷化合物,包括但不限于磷酸、亚磷酸、麟酸、次麟酸、亚麟酸和它们的各种酯和盐。它们可以存在于用于本发明的膜和 / 或片材中的聚酯组合物中。这些酯可以是烷基酯、支化烷基酯、取代的烷基酯、双官能烷基酯、烷基醚、芳基酯和取代的芳基酯。在一个实施方案中,在具体含磷化合物中存在的酯基数目可以从 0 直至基于在所用稳定剂中存在的羟基数目计可允许的最大数目。术语“热稳定剂”表示包括其反应产物。在本文与本发明热稳定剂一起使用的术语“反应产物”表示在热稳定剂和任何在生产聚酯中所用单体之间的缩聚或酯化反应的任何产物,以及在催化剂和任何其它类型添加剂之间的缩聚或酯化反应的任何产物。

[0107] 增强材料可以用于本发明的组合物中。增强材料可以包括但不限于碳单丝、硅酸盐、云母、粘土、滑石、二氧化钛、硅灰石、玻璃片、玻璃珠和纤维、聚合物纤维以及它们的混合物。在一个实施方案中,增强材料是玻璃,例如纤维状玻璃丝,玻璃和滑石的混合物,玻璃和云母的混合物,以及玻璃和聚合物纤维的混合物。

[0108] 在另一种实施方式中,本发明进一步涉及包含了含有本文描述的聚酯组合物的膜和 / 或片材的制造物品。

[0109] 用于本发明的膜和 / 或片材可以是对本领域技术人员而言显而易见的任意厚度。在一种实施方式中,本发明的膜的厚度不超过 40 密耳。在一种实施方式中,本发明的膜的厚度不超过 35 密耳。在一种实施方式中,本发明的膜的厚度不超过 30 密耳。在一种实施方式中,本发明的膜的厚度不超过 25 密耳。在一种实施方式中,本发明的膜的厚度不超过 20 密耳。

[0110] 在一种实施方式中,本发明的片的厚度不小于 20 密耳。在另一种实施方式中,本发明的片的厚度不小于 25 密耳。在另一种实施方式中,本发明的片的厚度不小于 30 密耳。在另一种实施方式中,本发明的片的厚度不小于 35 密耳。在另一种实施方式中,本发明的片的厚度不小于 40 密耳。

[0111] 本发明进一步涉及包含本发明聚酯组合物的膜和 / 或片材。使聚酯形成膜和 / 或片材的方法为本领域熟知。本发明的膜和 / 或片材的例子包括但不限于:挤出的膜和 / 或片材,压延的膜和 / 或片材,压缩模塑的膜和 / 或片材,溶液铸塑锻膜和 / 或片材。制造膜和 / 或片材的方法包括但不限于挤出、压延、压缩模塑、和溶液铸塑。

[0112] 由所述膜和 / 或片材生产的潜在制品的例子包括但不限于单轴拉伸的膜、双轴拉伸的膜、收缩膜(无论是否是单轴或双轴拉伸的),液晶显示膜(包括但不限于扩散片、补偿膜和保护膜)、热成型片、指示牌膜、户外标记、天窗、涂料、涂覆的制品、上漆的制品、层压材料、层压制品和 / 或多壁膜或片材。

[0113] 指示牌膜的例子包括但不限于名片、膜转换叠层;买点显示器;在洗衣机上的平面或模内装饰板;冰箱上的平面接触面板;在烘箱上的平板;用于汽车的内装饰;汽车的仪表盘;手机盖;加热和通风控制显示器;汽车减震盘;汽车轮胎位移盘;用于汽车仪表盘的控制显示器或警示标志;家居用品上的面板、按键或显示屏;洗衣机上的面板、按键或显示屏;洗碟机上的面板、按键或显示屏;电子设备的键盘;移动电话、PDA(手提式电脑)或遥控器的键盘;电子设备的显示屏;手提式电子设备例如电话和PDA的显示器;用于汽车或标准电话的面板和外壳;电子设备上的标志;和用于手提电话的标志。

[0114] 多壁膜或片材表示作为型材挤出的片材,其由彼此经由垂直条连接的多层组成。多壁膜或片材的例子包括但不限于温室和商业遮篷。

[0115] 在此本文的揭露中,术语“wt”是指“重量”。

[0116] 下面的实施例进一步展示了用于膜和 / 或片材中的聚酯组合物以及制造聚酯组合物的方法和对其进行的评价,但这些实施例仅出于对本发明进行解释说明的作用,而不对本发明构成任何限制。除非另外指明外,份是指重量份,温度单位是 $^{\circ}\text{C}$,或者是在室温,压力是大气压或接近大气压。

实施例

检测方法

[0117] 聚酯的比浓对数粘度是在 60 / 40 (重量 / 重量) 的苯酚 / 四氯乙烷中在 0.5g / 100ml 的浓度下于 25°C 测定的。

[0118] 除非另有说明,玻璃化转变温度 (T_g) 是按照 ASTM D3418 使用来自 Thermal Analyst Instrument 的 TA DSC2920 以 20°C / 分钟的扫描速率测定的。

[0119] 组合物的二醇含量和顺式 / 反式比率是通过质子核磁共振谱 (NMR) 测定的。所有 NMR 数据记录在 JEOL Eclipse Plus600MHz 核磁共振光谱仪上,对于聚合物使用氯仿-三氟乙酸 (70 / 30 体积 / 体积),或对于低聚样品,使用 60 / 40 (wt / wt) 苯酚 / 四氯乙烷,其中加入氘化氯仿以锁定。对于 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇共振峰的归属是通过与作为模型 (model) 的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的单 - 和二 - 苯甲酸酯比较进行的。这些模型化合物非常接近在聚合物和低聚物中的共振位置。

[0120] 半结晶期 $t_{1/2}$ 是通过经由激光和光探测器检测样品的透光率随着在温控加热台上的时间变化测定的。这种检测可以通过使聚合物暴露于温度 T_{max} 、然后冷却到所需的温度来进行。然后将样品通过加热台保持在所需的温度,同时检测透射率随时间的变化。开始时,样品目测是透明的,具有高透光率,并且随着样品结晶而变浑浊。半结晶期是透光率处于初始透光率和最终透光率之间的一半时的时间。 T_{max} 定义为熔融样品的结晶相畴所需要的温度 (如果结晶相畴存在的话)。以下实施例中的 T_{max} 表示将样品加热以在检测半结晶期之前调节样品时的温度。 T_{max} 取决于组成,并且对于各种聚酯通常是不同的。例如,可以将 PCT 加热到比 290°C 高的温度以熔融结晶相畴。

[0121] 密度是使用梯度密度塔在 23°C 检测的。

[0122] 本文报告的熔体粘度是使用 Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) 检测的。熔体粘度作为剪切速率的函数在 1-400 弧度 / 秒的频率下在所报告的温度下检测。零剪切粘度 (η_0) 是在零剪切速率下的熔体粘度,通过根据本领域已知的模型外推数据来估计。此步骤通过 Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) 软件自动进行。

[0123] 将聚合物在 $80-100^{\circ}\text{C}$ 的温度下在真空烘箱中干燥 24 小时,并在 Boy22S 模塑机上注塑,得到 $1 / 8 \times 1 / 2 \times 5$ 英寸和 $1 / 4 \times 1 / 2 \times 5$ 英寸的挠曲棒。将这些棒切成 2.5 英寸的长度,并根据 ASTM D256 用 10 密耳缺口冲击掉 $1 / 2$ 英寸的宽度。在 23°C 的平均悬臂梁式冲击强度是从 5 个样品的检测值确定的。

[0124] 另外,以 5°C 的增量在各种温度下检测 5 个样品,从而测定脆韧转变温度。脆韧转变温度定义为 50% 的样品以 ASTM D256 说明的脆性方式破坏的温度。

[0125] 本文报告的色值是使用 Hunter Associates Lab Inc. Reston, Va. 生产的 Hunter

Lab Ultrascan Spectra Colorimeter 测定的。色值的确定是对聚酯的粒料或由其注塑或挤出的板材或其它制品检测的值的平均值。它们通过 CIE 的 L*a*b* 颜色体系测定 (International Commission on Illumination) (译出), 其中 L* 表示亮度坐标, a* 表示红 / 绿坐标, b* 表示黄 / 蓝坐标。

[0126] 另外, 10 密耳的膜使用 Carver 压机在 240°C 进行压塑。

[0127] 除非另有说明, 在以下实施例中所使用的 1,4- 环己烷二甲醇的顺 / 反比率是约 30 / 70, 可以在 35 / 65 至 25 / 75 的范围内。除非另有说明, 在以下实施例中所使用的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇的顺 / 反比率是约 50 / 50。

[0128] 在工作实施例和附图中使用以下缩写:

TPA	对苯二甲酸
DMT	对苯二甲酸二甲酯
TMCD	2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇
CHDM	1,4- 环己烷二甲醇
IV	比浓对数粘度
η_0	零剪切粘度
T _g	玻璃化转变温度
T _{bd}	脆韧转变温度
T _{max}	用于检测半结晶期的调节温度

实施例 1

[0129] 本实施例说明 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇在降低 PCT 的结晶速率方面比乙二醇或间苯二甲酸更有效。另外, 本实施例说明 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇对玻璃化转变温度和密度的益处。

[0130] 如下所述制备各种共聚酯。这些共聚酯都用 200ppm 氧化二丁基锡作为催化剂, 从而在结晶研究期间将催化剂类型和成核时的浓度的影响最小化。1,4- 环己烷二甲醇的顺 / 反比率是 31 / 69, 而 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇的顺 / 反比率列在表 1 中。

[0131] 为了本实施例的目的, 样品具有足够相似的比浓对数粘度, 从而有效地在结晶速率检测中不会成为变量。

[0132] 熔体的半结晶期检测是在 140-200°C 的温度以 10°C 的增量检测的, 列在表 1 中。将每个样品的最快半结晶期作为半结晶期随温度变化的最小值, 通常在约 170-180°C 出现。将样品的最快半结晶期作为用于改性 PCT 的共聚单体的摩尔%的函数绘制在图 1 中。

[0133] 数据显示 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇在降低结晶速率 (即, 增加半结晶期) 方面比乙二醇和间苯二甲酸更有效。另外, 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇能提高 T_g 和降低密度。

表 1

半结晶期 (分钟)

实施例	共聚单体 (摩尔%) ¹	IV (dl/g)	密度 (g/ml)	T _g (°C)	T _{max} (°C)	在 140 °C (分钟)	在 150 °C (分钟)	在 160 °C (分钟)	在 170 °C (分钟)	在 180 °C (分钟)	在 190 °C (分钟)	在 200 °C (分钟)
1A	20.2 % A ²	0.630	1.198	87.5	290	2.7	2.1	1.3	1.2	0.9	1.1	1.5
1B	19.8 % B	0.713	1.219	87.7	290	2.3	2.5	1.7	1.4	1.3	1.4	1.7
1C	20.0 % C	0.731	1.188	100.5	290	>180	>60	35.0	23.3	21.7	23.3	25.2
1D	40.2 % A ²	0.674	1.198	81.2	260	18.7	20.0	21.3	25.0	34.0	59.9	96.1
1E	34.5 % B	0.644	1.234	82.1	260	8.5	8.2	7.3	7.3	8.3	10.0	11.4
1F	40.1 % C	0.653	1.172	122.0	260	>10 天	>5 天	>5 天	19204	>5 天	>5 天	>5 天
1G	14.3 % D	0.646 ³	1.188	103.0	290	55.0	28.8	11.6	6.8	4.8	5.0	5.5
1H	15.0 % E	0.728 ⁴	1.189	99.0	290	25.4	17.1	8.1	5.9	4.3	2.7	5.1

1 表 1 中聚酯的二醇组分的余量是 1,4- 环己烷二甲醇 ; 表 1 中聚酯的二羧酸组分的余量是对苯二甲酸二甲酯 ; 如果没有描述二羧酸, 则是 100 摩尔%的对苯二甲酸二甲酯。

2100 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇。

3 从实施例 1G 的研磨聚酯在 240°C 压制膜。所得的膜具有 0.575dL/g 的比浓对数粘度。

4 从实施例 1H 的研磨聚酯在 240°C 压制膜。所得的膜具有 0.652dL/g 的比浓对数粘度。

其中 :A 是间苯二甲酸

B 是乙二醇

C 是 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇 (顺 / 反 = 约 50 / 50)

D 是 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇 (顺 / 反 = 98 / 2)

E 是 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇 (顺 / 反 = 5 / 95)

[0134] 如表 1 和图 1 所示, 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇在增加半结晶期 (即聚合物达到其最大结晶度的一半所需的时间) 方面比其它共聚单体例如乙二醇和间苯二甲酸更有效。通过降低 PCT 的结晶速率 (增加半结晶期), 本文所述的基于 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇改性 PCT 的无定形制品可以通过本领域公知的方法制备。如表 1 所示, 这些材料显示出比其它改性 PCT 共聚酯更高的玻璃化转变温度和更低的密度。

[0135] 下面描述表 1 中所示的聚酯的制备。

实施例 1A

[0136] 本实施例描述了目标组成为 80 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、20 摩尔%间苯二甲酸二甲酯残基和 100 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基 (顺 / 反 = 28 / 72) 的共聚酯的制备。

[0137] 将 56.63g 对苯二甲酸二甲酯、55.2g 1,4- 环己烷二甲醇、14.16g 间苯二甲酸二甲

酯和 0.0419g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 210℃ 的 Wood 金属浴中。在实验过程中, 搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 210℃ 加热 5 分钟, 然后在 30 分钟内使温度逐渐升高到 290℃。反应混合物在 290℃ 保持 60 分钟, 然后在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg。在随后的 5 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg。0.3mmHg 的压力总共保持 90 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物, 其玻璃化转变温度是 87.5℃, 比浓对数粘度是 0.63dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 100 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基和 20.2 摩尔%间苯二甲酸二甲酯残基。

实施例 1B

[0138] 本实施例描述了目标组成为 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、20 摩尔%乙二醇残基和 80 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基 (顺 / 反 = 32 / 68) 的共聚酯的制备。

[0139] 将 77.68g 对苯二甲酸二甲酯、50.77g1,4- 环己烷二甲醇、27.81g 乙二醇和 0.0433g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 200℃ 的 Wood 金属浴中。在实验过程中, 搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 200℃ 加热 60 分钟, 然后在 5 分钟内使温度逐渐升高到 210℃。反应混合物在 210℃ 保持 120 分钟, 然后在 30 分钟内加热到直至 280℃。一旦达到 280℃, 在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg。在随后的 10 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg。0.3mmHg 的压力总共保持 90 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物, 其玻璃化转变温度是 87.7℃, 比浓对数粘度是 0.71dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 19.8 摩尔%乙二醇残基。

实施例 1C

[0140] 本实施例描述了目标组成为 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、20 摩尔% 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇残基和 80 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基 (顺 / 反 = 31 / 69) 的共聚酯的制备。

[0141] 将 77.68g 对苯二甲酸二甲酯、48.46g1,4- 环己烷二甲醇、17.86g2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇和 0.046g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。按照与实施例 1A 相似的方式制备聚酯。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物, 其玻璃化转变温度是 100.5℃, 比浓对数粘度是 0.73dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 80.5 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基和 19.5 摩尔%的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇残基。

实施例 1D

[0142] 本实施例描述了目标组成为 80 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、40 摩尔%间苯二甲酸二甲酯残基和 100 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基 (顺 / 反 = 28 / 72) 的共聚酯的制备。

[0143] 将 42.83g 对苯二甲酸二甲酯、55.26g1,4- 环己烷二甲醇、28.45g 间苯二甲酸二甲酯和 0.0419g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 210℃ 的 Wood 金属浴中。在实验过程中, 搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 210℃ 加热 5 分钟, 然后在 30 分钟内使温度逐渐升高到 290℃。反应混合物在 290℃ 保持 60 分钟, 然后在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达

到 100mmHg。在随后的 5 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg。0.3mmHg 的压力总共保持 90 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物,其玻璃化转变温度是 81.2°C,比浓对数粘度是 0.67dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 100 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 40.2 摩尔%间苯二甲酸二甲酯残基。

实施例 1E

[0144] 本实施例描述了目标组成为 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、40 摩尔%乙二醇残基和 60 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基(顺/反=31/69)的共聚酯的制备。

[0145] 将 81.3g 对苯二甲酸二甲酯、42.85g 1,4-环己烷二甲醇、34.44g 乙二醇和 0.0419g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 200°C 的 Wood 金属浴中。在实验过程中,搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 200°C 加热 60 分钟,然后在 5 分钟内使温度逐渐升高到 210°C。反应混合物在 210°C 保持 120 分钟,然后在 30 分钟内加热到直至 280°C。一旦达到 280°C,在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg。在随后的 10 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg。0.3mmHg 的压力总共保持 90 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物,其玻璃化转变温度是 82.1°C,比浓对数粘度是 0.64dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 34.5 摩尔%乙二醇残基。

实施例 1F

[0146] 本实施例描述了目标组成为 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、40 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基和 60 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基(顺/反=31/69)的共聚酯的制备。

[0147] 将 77.4g 对苯二甲酸二甲酯、36.9g 1,4-环己烷二甲醇、32.5g 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 0.046g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 210°C 的 Wood 金属浴中。在实验过程中,搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 210°C 加热 3 分钟,然后在 30 分钟内使温度逐渐升高到 260°C。反应混合物在 260°C 保持 120 分钟,然后在 30 分钟内加热到直至 290°C。一旦达到 290°C,在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg。在随后的 5 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg。0.3mmHg 的压力总共保持 90 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物,其玻璃化转变温度是 122°C,比浓对数粘度是 0.65dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 59.9 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 40.1 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

实施例 1G

[0148] 本实施例描述了目标组成为 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基(顺/反=98/2)和 80 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基(顺/反=31/69)的共聚酯的制备。

[0149] 将 77.68g 对苯二甲酸二甲酯、48.46g 1,4-环己烷二甲醇、20.77g 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 0.046g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 210°C 的 Wood 金属浴中。在实验过程中,搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 210°C 加热 3 分钟,然后在 30 分钟内使温度逐渐升高到 260°C。反应混合物在 260°C 保持 120 分钟,然后在 30 分钟内加热到直至 290°C。一旦达

到 290°C, 在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg, 并将搅拌速度也降低到 100RPM。在随后的 5 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg, 并将搅拌速度也降低到 50RPM。0.3mmHg 的压力总共保持 60 分钟以除去过量的未反应的二醇。获得了具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物, 其玻璃化转变温度是 103°C, 比浓对数粘度是 0.65dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 85.7 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 14.3 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

实施例 1H

[0150] 本实施例描述了 100 摩尔%对苯二甲酸二甲酯残基、20 摩尔% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基 (顺 / 反 = 5 / 95) 和 80 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基 (顺 / 反 = 31 / 69) 的共聚酯的制备。

[0151] 将 77.68g 对苯二甲酸二甲酯、48.46g 1,4-环己烷二甲醇、20.77g 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 0.046g 氧化二丁锡的混合物放入配备有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500ml 烧瓶中。将烧瓶放入已加热到 210°C 的 Wood 金属浴中。在实验开始时, 搅拌速度设定为 200RPM。将烧瓶内容物在 210°C 加热 3 分钟, 然后在 30 分钟内使温度逐渐升高到 260°C。反应混合物在 260°C 保持 120 分钟, 然后在 30 分钟内加热到直至 290°C。一旦达到 290°C, 在随后的 5 分钟内逐渐施加真空直到烧瓶内的压力达到 100mmHg, 并将搅拌速度也降低到 100RPM。在随后的 5 分钟内进一步将烧瓶内的压力降低到 0.3mmHg 的设定值, 并将搅拌速度也降低到 50RPM。此压力总共保持 60 分钟以除去过量的未反应的二醇。需要注意的是真空系统未能达到上述设定值, 但是产生足够的真空以获得具有高熔体粘度、目测透明且无色的聚合物, 其玻璃化转变温度是 99°C, 比浓对数粘度是 0.73dL / g。NMR 分析表明该聚合物包含 85 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 15 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

实施例 2

[0152] 本实施例说明 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇能改进 PCT 型共聚酯 (含有对苯二甲酸和 1,4-环己烷二甲醇的聚酯) 的韧性。

[0153] 如下所述制备基于 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的共聚酯。对于所有样品, 1,4-环己烷二甲醇的顺 / 反比率是约 31 / 69。基于乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯是商购的聚酯。实施例 2A 的共聚酯 (Eastar PCTG5445) 从 Eastman Chemical Co. 获得。实施例 2B 的共聚酯从 Eastman Chemical Co. 以商品名 Spectar 获得。实施例 2C 和 2D 是以中试规模 (各自是 15-1b 批次) 按照实施例 1A 所述的工序制备的, 并具有表 2 所示的比浓对数粘度和玻璃化转变温度。实施例 2C 是用 300ppm 的目标锡含量 (氧化二丁锡) 制备的。最终产物含有 295ppm 的锡。实施例 2C 的聚酯的色值是 $L^*=77.11$, $a^*=-1.50$, $b^*=5.79$ 。实施例 2D 是用 300ppm 的目标锡含量 (氧化二丁锡) 制备的。最终产物含有 307ppm 的锡。实施例 2D 的聚酯的色值是 $L^*=66.72$, $a^*=-1.22$, $b^*=16.28$ 。

[0154] 将材料注塑成棒, 随后打缺口用于悬臂梁 (Izod) 检测。缺口悬臂梁式冲击强度作为温度的函数获得, 也列在表 2 中。

[0155] 对于给定的样品, 悬臂梁式冲击强度在短温度范围内经历主要转变。例如, 基于 38 摩尔%乙二醇的共聚酯的悬臂梁式冲击强度在 15-20°C 经历这种转变。这种转变温度与破坏模式的变化有关: 在较低温度下的脆性 / 低能量破坏和在较高温度下的韧性 / 高能量破

坏。转变温度表示为脆韧转变温度 T_{bd} ，是衡量韧性的手段。 T_{bd} 列在表 2 中，并在图 2 中对共聚单体的摩尔%作图。

[0156] 数据表明与导致 PCT 的 T_{bd} 提高的乙二醇相比，向 PCT 中加入 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇能降低 T_{bd} 和改进韧性。

表 2

缺口悬臂梁式冲击能 (ft-lb / in)

实施例	共聚单体 (摩尔%) ¹	IV (dl/g)	T_g (°C)	T_{bd} (°C)	在 - 20 °C	在 - 15 °C	在 - 10 °C	在 - 5 °C	在 0 °C	在 5 °C	在 10 °C	在 15 °C	在 20 °C	在 25 °C	在 30 °C
2A	38.0 % B	0.68	86	18	NA	NA	NA	1.5	NA	NA	1.5	1.5	32	32	NA
2B	69.0 % B	0.69	82	26	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2.1	NA	2.4	13.7	28.7
2C	22.0 % C	0.66	106	-5	1.5	NA	12	23	23	NA	23	NA	NA	NA	NA
2D	42.8 % C	0.60	133	-12	2.5	2.5	11	NA	14	NA	NA	NA	NA	NA	NA

1 在表中的聚酯的二醇组分的余量是 1,4-环己烷二甲醇。所有聚合物从 100 摩尔%的对苯二甲酸二甲酯制备。

NA= 未获得

其中 B 是乙二醇

C 是 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇 (顺 / 反 =50 / 50)

实施例 3

[0157] 本实施例说明 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇能改进 PCT 型共聚酯 (含有对苯二甲酸和 1,4-环己烷二甲醇的聚酯) 的韧性。在本实施例中制备的聚酯含有 15-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

[0158] 如下所述制备基于对苯二甲酸二甲酯、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯，其具有下表 3 所示的组成和性能。在下表 3 中的聚酯的二醇组分的余量直至 100 摩尔%是 1,4-环己烷二甲醇 (顺 / 反 =31 / 69)。

[0159] 将材料注塑成 3.2mm 和 6.4mm 厚的棒，随后打缺口用于悬臂梁检测。缺口悬臂梁式冲击强度在 23°C 获得，列在下表 3 中。检测模塑棒的密度、 T_g 和半结晶期。在 290°C 检测粒料的熔体粘度。

表 3

用于本发明的特定聚酯的各种性能汇总

实施例	TMCD 摩尔%	顺式 TMCD 摩尔%	粒料的 IV (dl/g)	模塑棒 的 IV (dl/g)	3.2mm厚的 棒在23℃ 的缺口 悬臂梁式 冲击强度 (J/m)	5.4mm厚的 棒在23℃ 的缺口 悬臂梁式 冲击强度 (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (°C)	在170℃的 熔体半结晶期 (分钟)	在290℃在 1弧度/秒 下的 熔体粘度 (泊)
A	15	48.8	0.736	0.707	1069	878	1.184	104	15	5649
B	18	NA	0.728	0.715	980	1039	1.183	108	22	6621
C	20	NA	0.706	0.696	1006	1130	1.182	106	52	6321
D	22	NA	0.732	0.703	959	988	1.178	108	63	7161
E	21	NA	0.715	0.692	932	482	1.179	110	56	6162
F	24	NA	0.708	0.677	976	812	1.180	109	58	6282
G	23	NA	0.650	0.610	647	270	1.182	107	46	3172
H	23	47.9	0.590	0.549	769	274	1.181	106	47	1736
I	23	48.1	0.531	0.516	696	352	1.182	105	19	1292
J	23	47.8	0.364	NA	NA	NA	NA	98	NA	167

NA= 未获得

实施例 3A

[0160] 将 21.241b (49.71g-mol) 的对苯二甲酸二甲酯、14.341b (45.21g-mol) 的 1,4-环己烷二甲醇和 4.581b (14.44g-mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起在 200ppm 的催化剂三(2-乙基己酸)丁基锡的存在下反应。该反应在氮气吹扫下在 18 加仑的配备有冷凝柱、真空系统和 HELICONE 型搅拌器的不锈钢压力容器中进行。在 25RPM 的搅拌下,反应混合物的温度升高到 250°C,压力升高到 20psig。反应混合物在 250°C 和 20psig 压力下保持 2 小时。然后以 3psig / 分钟的速率将压力降低到 0psig。反应混合物的温度然后升高到 270°C,压力降低到 90mmHg。在 270°C 和 90mmHg 保持 1 小时后,搅拌器速度降低到 15RPM,反应混合物的温度升高到 290°C,压力降低到小于 1mmHg。反应混合物在 290°C 和小于 1mmHg 压力下保持直到对搅拌器的能量拉伸不再增加 (70 分钟)。然后使用氮气将压力容器的压力升高到 1 大气压。熔融的聚合物然后从压力容器挤出。将冷却的挤出聚合物研磨至能通过 6mm 筛子。聚合物的比浓对数粘度是 0.736dL / g, Tg 是 104°C。NMR 分析表明该聚合物包含 85.4 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 14.6 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。聚合物的色值是 :L*=78.20, a*=-1.62, b*=6.23。

实施例 3B 至 3D

[0161] 实施例 3B 至 3D 的聚酯按照与实施例 3A 所述相似的工序制备。这些聚酯的组成和性能列在表 3 中。

实施例 3E

[0162] 将 21.241b (49.71g-mol) 的对苯二甲酸二甲酯、12.611b (39.77g-mol) 的 1,4-环己烷二甲醇和 6.301b (19.88g-mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起在 200ppm 的

催化剂三(2-乙基己酸)丁基锡的存在下反应。该反应在氮气吹扫下在 18 加仑的配备有冷凝柱、真空系统和 HELICONE 型搅拌器的不锈钢压力容器中进行。在 25RPM 的搅拌下,反应混合物的温度升高到 250℃,压力升高到 20psig。反应混合物在 250℃和 20psig 压力下保持 2 小时。然后以 3psig / 分钟的速率将压力降低到 0psig。反应混合物的温度然后升高到 270℃,压力降低到 90mmHg。在 270℃和 90mmHg 保持 1 小时后,搅拌器速度降低到 15RPM,反应混合物的温度升高到 290℃,压力降低到小于 1mmHg。反应混合物在 290℃和小于 1mmHg 压力下保持 60 分钟。然后使用氮气将压力容器的压力升高到 1 大气压。熔融的聚合物然后从压力容器挤出。将冷却的挤出聚合物研磨至能通过 6mm 筛子。聚合物的比浓对数粘度是 0.715dL / g, Tg 是 110℃。X-射线分析显示聚酯含有 223ppm 的锡。NMR 分析表明该聚合物包含 78.6 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 21.4 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。聚合物的色值是 :L*=76.45, a*=-1.65, b*=6.47。

实施例 3F

[0163] 实施例 3F 的聚酯按照与实施例 3A 所述相似的工序制备。这些聚酯的组成和性能列在表 3 中。

实施例 3H

[0164] 将 21.241b(49.71g-mol) 的对苯二甲酸二甲酯、12.611b(39.77g-mol) 的 1,4-环己烷二甲醇和 6.301b(19.88g-mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起在 200ppm 的催化剂三(2-乙基己酸)丁基锡的存在下反应。该反应在氮气吹扫下在 18 加仑的配备有冷凝柱、真空系统和 HELICONE 型搅拌器的不锈钢压力容器中进行。在 25RPM 的搅拌下,反应混合物的温度升高到 250℃,压力升高到 20psig。反应混合物在 250℃和 20psig 压力下保持 2 小时。然后以 3psig / 分钟的速率将压力降低到 0psig。反应混合物的温度然后升高到 270℃,压力降低到 90mmHg。在 270℃和 90mmHg 保持 1 小时后,搅拌器速度降低到 15RPM,反应混合物的温度升高到 290℃,压力降低到小于 1mmHg。反应混合物在 290℃和小于 1mmHg 压力下保持 12 分钟。然后使用氮气将压力容器的压力升高到 1 大气压。熔融的聚合物然后从压力容器挤出。将冷却的挤出聚合物研磨至能通过 6mm 筛子。聚合物的比浓对数粘度是 0.590dL / g, Tg 是 106℃。NMR 分析表明该聚合物包含 77.1 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 22.9 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。聚合物的色值是 :L* = 83.27, a*=-1.34, b*=5.08。

实施例 3I

[0165] 将 21.241b(49.71g-mol) 的对苯二甲酸二甲酯、12.611b(39.77g-mol) 的 1,4-环己烷二甲醇和 6.301b(19.88g-mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起在 200ppm 的催化剂三(2-乙基己酸)丁基锡的存在下反应。该反应在氮气吹扫下在 18 加仑的配备有冷凝柱、真空系统和 HELICONE 型搅拌器的不锈钢压力容器中进行。在 25RPM 的搅拌下,反应混合物的温度升高到 250℃,压力升高到 20psig。反应混合物在 250℃和 20psig 压力下保持 2 小时。然后以 3psig / 分钟的速率将压力降低到 0psig。反应混合物的温度然后升高到 270℃,压力降低到 90mmHg。在 270℃和 90mmHg 保持 1 小时后,搅拌器速度降低到 15RPM,反应混合物的温度升高到 290℃,压力降低到 4mmHg。反应混合物在 290℃和 4mmHg 压力下保持 30 分钟。然后使用氮气将压力容器的压力升高到 1 大气压。熔融的聚合物然后从压力容器挤出。将冷却的挤出聚合物研磨至能通过 6mm 筛子。聚合物的比浓对数粘度是

0.531dL / g, Tg 是 105°C。NMR 分析表明该聚合物包含 76.9 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 23.1 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。聚合物的色值是 :L*=80.42, a*=-1.28, b*=5.13。

实施例 3J

[0166] 将 21.241b(49.71g-mol) 的对苯二甲酸二甲酯、12.611b(39.77g-mol) 的 1,4-环己烷二甲醇和 6.301b(19.88g-mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起在 200ppm 的催化剂三(2-乙基己酸)丁基锡的存在下反应。该反应在氮气吹扫下在 18 加仑的配备有冷凝柱、真空系统和 HELICONE 型搅拌器的不锈钢压力容器中进行。在 25RPM 的搅拌下,反应混合物的温度升高到 250°C,压力升高到 20psig。反应混合物在 250°C 和 20psig 压力下保持 2 小时。然后以 3psig / 分钟的速率将压力降低到 0psig。反应混合物的温度然后升高到 270°C,压力降低到 90mmHg。在 270°C 和 90mmHg 保持 1 小时后,搅拌器速度降低到 15RPM,反应混合物的温度升高到 290°C,压力降低到 4mmHg。当反应混合物达到 290°C 和 4mmHg 压力时,立即使用氮气将压力容器的压力升高到 1 大气压。熔融的聚合物然后从压力容器挤出。将冷却的挤出聚合物研磨至能通过 6mm 筛子。聚合物的比浓对数粘度是 0.364dL / g, Tg 是 98°C。NMR 分析表明该聚合物包含 77.5 摩尔%的 1,4-环己烷二甲醇残基和 22.5 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。聚合物的色值是 :L*=77.20, a*=-1.47, b*=4.62。

实施例 4- 对比例

[0167] 本实施例的对比材料的数据列在表 4 中。PC 是来自 Bayer 的 Makrolon2608,其标称组成是 100 摩尔%双酚 A 残基和 100 摩尔%的碳酸二苯酯残基。Makrolon2608 的标称熔体流速是 20g / 10 分钟,在 300°C 下使用 1.2kg 砝码测量。PET 是来自 Eastman Chemical Company 的 Eastar9921,其标称组成是 100 摩尔%对苯二甲酸、3.5 摩尔%的环己烷二甲醇(CHDM) 和 96.5 摩尔%的乙二醇。PETG 是来自 Eastman Chemical Company 的 Eastar6763,其标称组成是 100 摩尔%对苯二甲酸、31 摩尔%的环己烷二甲醇(CHDM) 和 69 摩尔%的乙二醇。PCTG 是来自 Eastman Chemical Company 的 Eastar DN001,其标称组成是 100 摩尔%对苯二甲酸、62 摩尔%的环己烷二甲醇(CHDM) 和 38 摩尔%的乙二醇。PCTA 是来自 Eastman Chemical Company 的 Eastar AN001,其标称组成是 65 摩尔%对苯二甲酸、35 摩尔%的间苯二甲酸和 100 摩尔%的环己烷二甲醇(CHDM)。聚砜是来自 Solvay 的 Ude11700,其标称组成是 100 摩尔%的双酚 A 残基和 100 摩尔%的 4,4-二氯磺酰基砜残基。Ude11700 的标称熔体流速是 6.5g / 10 分钟,在 343°C 下使用 2.16kg 砝码测量。SAN 是来自 Lanxess 的 Lustran31,其标称组成是 76 摩尔%的苯乙烯和 24 摩尔%的丙烯腈。Lustran31 的标称熔体流速是 7.5g / 10 分钟,在 230°C 下使用 3.8kg 砝码测量。与所有其它树脂相比,本发明的实施例显示改进了 6.4mm 厚的棒的韧性。

表 4

特定商业聚合物的各种性能汇总

实施例	聚合物名称	粒料的 IV (dl/g)	模塑棒的 IV (dl/g)	3.2mm厚的棒在23℃的缺口悬臂梁式冲击强度 (J/m)	6.4mm厚的棒在23℃的缺口悬臂梁式冲击强度 (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (°C)	熔体半结晶期 (分钟)
A	PC	12 MFR	NA	929	108	1.20	146	NA
B	PCTG	0.73	0.696	NB	70	1.23	87	30 于 170°C
C	PCTA	0.72	0.702	98	59	1.20	87	15 于 150°C
D	PETG	0.75	0.692	83	59	1.27	80	2500 于 130°C
E	PET	0.76	0.726	45	48	1.33	78	1.5 于 170°C
F	SAN	7.5 MFR	NA	21	NA	1.07	~110	NA
G	PSU	6.5 MFR	NA	69	NA	1.24	~190	NA

NA= 未获得

实施例 5

[0168] 本实施例说明用于制备本发明聚酯的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的用量对聚酯的玻璃化转变温度的影响。在本实施例中制备的聚酯含有 15-25 摩尔%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残基。

实施例 5A-5G

[0169] 将对苯二甲酸二甲酯、1,4-环己烷二甲醇和 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇加入 500ml 的单颈圆底烧瓶中。对 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇原料的 NMR 分析显示顺 / 反比率是 53 / 47。本实施例的聚酯用 1.2 / 1 的二醇 / 酸比率制备,其中全部过量来自 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇。加入足量的氧化二丁锡催化剂以在最终聚合物中得到 300ppm 的锡。烧瓶处于具有真空降低能力的 0.2SCFC 氮气吹扫下。将烧瓶在 200°C 浸入 Belmont 金属浴中,并在反应物熔融后于 200RPM 搅拌。在约 2.5 小时后,温度升高到 210°C,并将这些条件再保持 2 小时。将温度升高到 285°C (在约 25 分钟内),并在 5 分钟内将压力降低到 0.3mmHg。随着粘度增加而降低搅拌速度,使用 15RPM 的最小搅拌。改变总聚合时间以达到目标比浓对数粘度。在完成聚合之后,放低 Belmont 金属浴,并使聚合物冷却到低于其玻璃化转变温度。在约 30 分钟后,将烧瓶再次浸入 Belmont 金属浴 (在此 30 分钟等待期间,温度已经升高到 295°C),并加热聚合物物质直到从玻璃烧瓶中取出。在中等水平下搅拌聚合物物质直到聚合物冷却。从烧瓶取出聚合物,并研磨到能通过 3mm 筛子。改变该工序以制备如下所述具有 20 摩尔%目标组成的共聚酯。

[0170] 比浓对数粘度如上述“检测方法”所述检测。聚酯的组成通过在上述检测方法部分中所解释的 ¹H NMR 测定。玻璃化转变温度通过 DSC 使用在骤冷之后 20°C / 分钟的速率第二次加热来检测。

实施例 5H-5Q

[0171] 这些聚酯通过在分开的阶段中进行酯交换和缩聚反应来制备。酯交换实验在连续

升温型 (CTR) 反应器中进行。CTR 是 3000ml 的玻璃反应器, 配备有单轴驱动浆式搅拌器, 被电加热外套覆盖, 并装配有加热的填充回流冷凝柱。向反应器中装入 777g (4 摩尔) 的对苯二甲酸二甲酯、230g (1.6 摩尔) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、460.8g (3.2 摩尔) 的环己烷二甲醇和 1.12g 的三-2-乙基己酸丁基锡 (使得在最终聚合物中有 200ppm 的锡金属)。将加热套手动调节到 100% 输出功率。设定点和数据的收集是通过 Camile 工艺控制系统促进的。一旦反应物熔融, 就开始搅拌并缓慢增加到 250rpm。反应器的温度随着运行时间而逐步升高。收集的甲醇的重量通过天平记录。当甲醇的逸出停止或在 260°C 的预定低温时停止反应。在氮气吹扫下取出低聚物, 并冷却到室温。用液氮冷冻低聚物, 并破裂成足够小到称量加入 500ml 圆底烧瓶的小块。

[0172] 在缩聚反应中, 将如上制备的约 150g 低聚物加入 500ml 圆底烧瓶中。该烧瓶配备有不锈钢搅拌器和聚合物头。将玻璃器皿设定到一半摩尔数的聚合物装置上, 并开始 Camile 顺序。一旦低聚物熔融就将搅拌器放置在圆底烧瓶中的全满位置。这些实施例的由 Camile 软件控制的温度 / 压力 / 搅拌速率顺序列在下表中, 除非另有说明。

[0173] 实施例 5H 和 5I 的 Camile 顺序

阶段	时间 (分钟)	温度 (°C)	真空 (托)	搅拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	290	6	25

[0174] 实施例 5N 至 5Q 的 Camile 顺序

阶段	时间 (分钟)	温度 (°C)	真空 (托)	搅拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	3	25
7	110	290	3	25

[0175] 实施例 5K 和 5L 的 Camile 顺序

阶段	时间 (分钟)	温度 (°C)	真空 (托)	搅拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	2	25
7	110	290	2	25

[0176] 实施例 5J 和 5M 的 Camile 顺序

阶段	时间 (分钟)	温度 (°C)	真空 (托)	搅拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	1	25
7	110	290	1	25

[0177] 所得的聚合物从烧瓶中取出,使用水力切割器切割,并研磨成 6mm 的筛子尺寸。每种研磨过的聚合物样品的比浓对数粘度在 60 / 40(重量 / 重量)的苯酚 / 四氯乙烷中在 0.5g / 100ml 的浓度下于 25°C 测定,催化剂水平 (Sn) 通过 x- 射线荧光光谱检测,色值 (L*, a*, b*) 通过透射光谱检测。聚合物的组成通过 ¹H NMR 获得。使用 Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-800) 检测样品的热稳定性和熔体粘度。

[0178] 下表显示本实施例聚酯的实验数据。这些数据表明对于恒定的比浓对数粘度,提高 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的用量能以几乎线性的方式提高玻璃化转变温度。图 3 也显示 T_g 对组成和比浓对数粘度的依赖性。

表 5

玻璃化转变温度与比浓对数粘度和组成的关系

实施例	摩尔% TMCD	%顺式 TMCD	IV (dL/g)	T _g (°C)	在260°C 的η ₀ (泊)	在275°C 的η ₀ (泊)	在290°C 的η ₀ (泊)
A	20	51.4	0.72	109	11356	19503	5527
B	19.1	51.4	0.60	106	6891	3937	2051
C	19	53.2	0.64	107	8072	4745	2686
D	18.8	54.4	0.70	108	14937	8774	4610
E	17.8	52.4	0.50	103	3563	1225	883
F	17.5	51.9	0.75	107	21160	10877	5256
G	17.5	52	0.42	98	NA	NA	NA
H	22.8	53.5	0.69	109	NA	NA	NA
I	22.7	52.2	0.68	108	NA	NA	NA
J	23.4	52.4	0.73	111	NA	NA	NA
K	23.3	52.9	0.71	111	NA	NA	NA
L	23.3	52.4	0.74	112	NA	NA	NA
M	23.2	52.5	0.74	112	NA	NA	NA
N	23.1	52.5	0.71	111	NA	NA	NA
O	22.8	52.4	0.73	112	NA	NA	NA
P	22.7	53	0.69	112	NA	NA	NA
Q	22.7	52	0.70	111	NA	NA	NA

NA= 未获得

实施例 6- 对比例

[0179] 本实施例说明基于 100% 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的聚酯具有缓慢的半结晶期。

[0180] 仅仅基于对苯二甲酸和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的聚酯按照与上述实施例 1A 相似的方法制备, 且具有表 6 所示的性能。这种聚酯具有 300ppm 的氧化二丁锡。2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的反 / 顺比率是 65 / 35。

[0181] 在 320°C 从研磨的聚合物压制膜。从熔体检测半结晶期是在 220-250°C 的温度以 10°C 的增量进行的, 并报告在表 6 中。将样品的最快半结晶期作为与温度有关的半结晶期最小值。这种聚酯的最快半结晶期是约 1300 分钟。将该值与具有极短半结晶期 (小于 1 分钟) 的仅仅基于对苯二甲酸和 1, 4- 环己烷二甲醇 (没有用于改性的共聚单体) 的聚酯 (PCT) 进行比较, 如图 1 所示。

表 6

半结晶期 (分钟)

共聚单体 (摩尔%)	IV (dl/g)	T _g (°C)	T _{max} (°C)	在 220°C (分钟)	在 230°C (分钟)	在 240°C (分钟)	在 250°C (分钟)
100 (摩尔%) F	0.63	170.0	330	3291	3066	1303	1888

其中:F 是 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇 (反 / 顺 =65 / 35)

实施例 7

[0182] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产含有聚酯的片材, 所述聚酯已经制得具有 100 摩尔%对苯二甲酸残基、80 摩尔% 1, 4- 环己烷二甲醇和 20 摩尔% 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基的目标组成。将片材连续地挤出, 校正到 177 密耳的厚度, 然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测比浓对数粘度和玻璃化转变温度。测得片材的比浓对数粘度是 0.69dL / g。测得片材的玻璃化转变温度是 106°C。然后将片材在 50% 相对湿度和 60°C 下调节两星期。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 : 1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60% 输出, 仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响, 如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积 (实施例 G) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡, 起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 106°C 的热塑性片材可以在下述条件下热成型, 这表现为这些片材具有至少 95% 的拉伸, 没有起泡, 且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	86	145	501	64	N
B	100	150	500	63	N
C	118	156	672	85	N
D	135	163	736	94	N
E	143	166	760	97	N
F	150	168	740	94	L
G	159	172	787	100	L

实施例 8

[0183] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产含有聚酯的片材, 所述聚酯已经制得具有 100 摩尔%对苯二甲酸残基、80 摩尔% 1, 4- 环己烷二甲醇和 20 摩尔% 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇残基的目标组成。将片材连续地挤出, 校正到 177 密耳的厚度, 然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测比浓对数粘度和玻璃化转变温度。测得片材的比浓对数粘度是 0.69dL / g。测得片材的玻璃化转变温度是 106°C。然后将片材在 100% 相对湿度

和 25℃下调节两星期。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 :1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 60 / 40 / 40% 输出, 仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响, 如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积 (实施例 G) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡, 起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 106℃ 的热塑性片材可以在下述条件下热成型, 这表现为这些片材具有至少 95% 的拉伸, 没有起泡, 且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	141	154	394	53	N
B	163	157	606	82	N
C	185	160	702	95	N
D	195	161	698	95	N
E	215	163	699	95	L
F	230	168	705	96	L
G	274	174	737	100	H
H	275	181	726	99	H

实施例 9- 对比例

[0184] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由 Kelvx201 组成的片材。Kelvx 是一种由 69.85% PCTG (来自 Eastman Chemical Co. 的 Eastar, 具有 100 摩尔% 对苯二甲酸残基、62 摩尔% 1,4- 环己烷二甲醇和 38 摩尔% 乙二醇残基)、30% PC (双酚 A 聚碳酸酯) 和 0.15% Weston619 (Crompton Corporation 销售的稳定剂) 组成的共混物。将片材连续地挤出, 校正到 177 密耳的厚度, 然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度, 测得是 100℃。然后将片材在 50% 相对湿度和 60℃ 下调节两星期。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 :1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60% 输出, 仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响, 如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积 (实施例 E) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡, 起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 100℃ 的热塑性片材可以在下述条件下热成型, 这表现为这些片材具有至少 95% 的拉伸, 没有起泡, 且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	90	146	582	75	N
B	101	150	644	83	N
C	111	154	763	98	N
D	126	159	733	95	N
E	126	159	775	100	N
F	141	165	757	98	N
G	148	168	760	98	L

实施例 10- 对比例

[0185] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由 Kelvix201 组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 177 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 100°C。然后将片材在 100%相对湿度和 25°C 下调节两星期。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 :1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 60 / 40 / 40% 输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例 H)来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无(N)、低(L)或高(H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 100°C 的热塑性片材可以在下述条件下热成型,这表现为这些片材具有至少 95% 的拉伸,没有起泡,且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	110	143	185	25	N
B	145	149	529	70	N
C	170	154	721	95	N
D	175	156	725	96	N
E	185	157	728	96	N
F	206	160	743	98	L
G	253	NR	742	98	H
H	261	166	756	100	H

NA= 未记录

实施例 11- 对比例

[0186] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由 PCTG25976 (100 摩尔%对苯二甲酸残基、62 摩尔%的 1,4- 环己烷二甲醇残基和 38 摩尔%的乙二醇残基) 组成的片材。将片材连续地挤出, 校正到 118 密耳的厚度, 然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度, 测得是 87°C。然后将片材在 50% 相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.17 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 : 1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60% 输出, 仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响, 如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积 (实施例 A) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡, 起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 87°C 的热塑性片材可以在下述条件下热成型, 这表现为这些片材具有大于 95% 的拉伸, 没有起泡, 且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	102	183	816	100	N
B	92	171	811	99	N
C	77	160	805	99	N
D	68	149	804	99	N
E	55	143	790	97	N
F	57	138	697	85	N

实施例 12- 对比例

[0187] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 20 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯 (一种双酚 A 聚碳酸酯)、79.85 重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出, 校正到 118 密耳的厚度, 然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度, 测得是 94°C。然后将片材在 50% 相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.25 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 : 1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60% 输出, 仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响, 如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积 (实施例 (A)) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡, 起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 94°C 的热塑性片材可以在下述条件下热成型, 这表现为这些片材具有大于 95% 的拉伸, 没有起泡, 且在热成型之

前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	92	184	844	100	H
B	86	171	838	99	N
C	73	160	834	99	N
D	58	143	787	93	N
E	55	143	665	79	N

实施例 13- 对比例

[0188] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 30 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、69.85 重量%的 PCTG 25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 99°C。然后将片材在 50%相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.25 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 : 1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例(A)来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无(N)、低(L)或高(H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 99°C 的热塑性片材可以在下述条件下热成型,这表现为这些片材具有大于 95%的拉伸,没有起泡,且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	128	194	854	100	H
B	98	182	831	97	L
C	79	160	821	96	N
D	71	149	819	96	N
E	55	145	785	92	N
F	46	143	0	0	NA
G	36	132	0	0	NA

NA= 未获得。零值表示因为片材没有进入模具而没有形成片材(似乎是因为太冷)。

实施例 14- 对比例

[0189] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 40 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、59.85 重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 105℃。然后将片材在 50%相对湿度和 60℃下调节四星期。测得水含量是 0.265 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5:1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例 8A-8E)来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无(N)、低(L)或高(H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 105℃的热塑性片材可以在下述条件下热成型,这表现为这些片材具有大于 95%的拉伸,没有起泡,且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	111	191	828	100	H
B	104	182	828	100	H
C	99	179	827	100	N
D	97	177	827	100	N
E	78	160	826	100	N
F	68	149	759	92	N
G	65	143	606	73	N

实施例 15- 对比例

[0190] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 50 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、49.85 重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 111℃。然后将片材在 50%相对湿度和 60℃下调节四星期。测得水含量是 0.225 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5:1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例 A-D)来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无(N)、低(L)或高(H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 111℃的热塑性片材可以在下述条件下热成型,这表现为这些片材具有大于 95%的拉伸,没有起泡,且在热成型之前没有预先干燥片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	118	192	815	100	H
B	99	182	815	100	H
C	97	177	814	100	L
D	87	171	813	100	N
E	80	160	802	98	N
F	64	154	739	91	N
G	60	149	0	0	NA

NA= 未获得。零值表示因为片材没有进入模具而没有形成片材（似乎是因为太冷）。

实施例 16- 对比例

[0191] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 60 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、39.85 重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出，校正到 118 密耳的厚度，然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度，测得是 117°C。然后将片材在 50%相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.215 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5:1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60% 输出，仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响，如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积（实施例 (A) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡，起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 117°C 的热塑性片材可以在下述条件下不能热成型，这表现为在热成型之前没有预先干燥片材的情况下不能生产具有大于 95% 的拉伸且没有起泡的片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	114	196	813	100	H
B	100	182	804	99	H
C	99	177	801	98	L
D	92	171	784	96	L
E	82	168	727	89	L
F	87	166	597	73	N

实施例 17- 对比例

[0192] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 65 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、34.85 重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 120°C。然后将片材在 50%相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.23 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5 : 1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例(A)来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无(N)、低(L)或高(H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 120°C 的热塑性片材可以在下述条件下不能热成型,这表现为在热成型之前没有预先干燥片材的情况下不能生产具有大于 95%的拉伸且没有起泡的片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	120	197	825	100	H
B	101	177	820	99	H
C	95	174	781	95	L
D	85	171	727	88	L
E	83	166	558	68	L

实施例 18- 对比例

[0193] 使用 1.25 英寸单螺杆挤出机生产由 70 重量%的 Teijin L-1250 聚碳酸酯、29.85

重量%的 PCTG25976 和 0.15 重量% Weston619 组成的可混溶性共混物。然后使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由这种共混物组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 123°C。然后将片材在 50%相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.205 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5:1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例 A 和 (B) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 123°C 的热塑性片材可以在下述条件下不能热成型,这表现为在热成型之前没有预先干燥片材的情况下不能生产具有大于 95% 的拉伸且没有起泡的片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	126	198	826	100	H
B	111	188	822	100	H
C	97	177	787	95	L
D	74	166	161	19	L
E	58	154	0	0	NA
F	48	149	0	0	NA

NA= 未获得。零值表示因为片材没有进入模具而没有形成片材(似乎是因为太冷)。

实施例 19- 对比例

[0194] 使用 3.5 英寸单螺杆挤出机生产由 Teijin L-1250 聚碳酸酯组成的片材。将片材连续地挤出,校正到 118 密耳的厚度,然后将各种片材剪切达到尺寸要求。在一个片材上检测玻璃化转变温度,测得是 149°C。然后将片材在 50%相对湿度和 60°C 下调节四星期。测得水含量是 0.16 重量%。随后使用 Brown 热成型机将片材热成型到拉伸比为 2.5:1 的阴模中。热成型烘箱加热器设定为 70 / 60 / 60%输出,仅仅使用顶部加热。将片材在烘箱中保持各种时间以测定片材温度对部件质量的影响,如下表所示。部件质量通过检测热成型部件的体积、计算拉伸和目测观察热成型部件来确定。拉伸通过用部件体积除以在此组实验中达到的最大部件体积(实施例 (A) 来计算。目测观察热成型的部件中的任何起泡,起泡程度评价为无 (N)、低 (L) 或高 (H)。下述结果证明这些玻璃化转变温度为 149°C 的热塑性片材可以在下述条件下不能热成型,这表现为在热成型之前没有预先干燥片材的情况下不能生产具有大于 95% 的拉伸且没有起泡的片材。

实施例	热成型条件		部件质量		
	加热时间 (s)	片材温度 (°C)	部件体积 (mL)	拉伸 (%)	起泡 (N, L, H)
A	152	216	820	100	H
B	123	193	805	98	H
C	113	191	179	22	H
D	106	188	0	0	H
E	95	182	0	0	NA
F	90	171	0	0	NA

NA= 未获得。零值表示因为片材没有进入模具而没有形成片材（似乎是因为太冷）。

[0195] 从上述相关工作实施例的数据比较显然可见，与商业聚酯相比，本发明的聚酯提供了在玻璃化转变温度、密度、慢结晶速率、熔体粘度和韧性方面的显著优点。

[0196] 已经参考本文公开的实施方案详细描述了本发明，但是应该理解的是可以在本发明的主旨和范围内进行变化和改进。

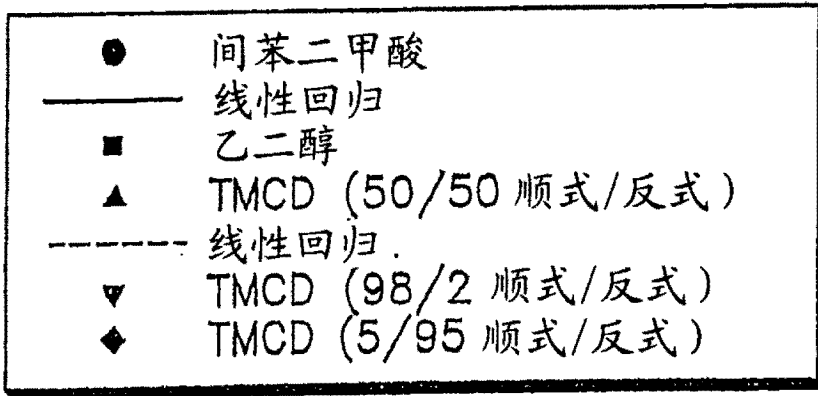
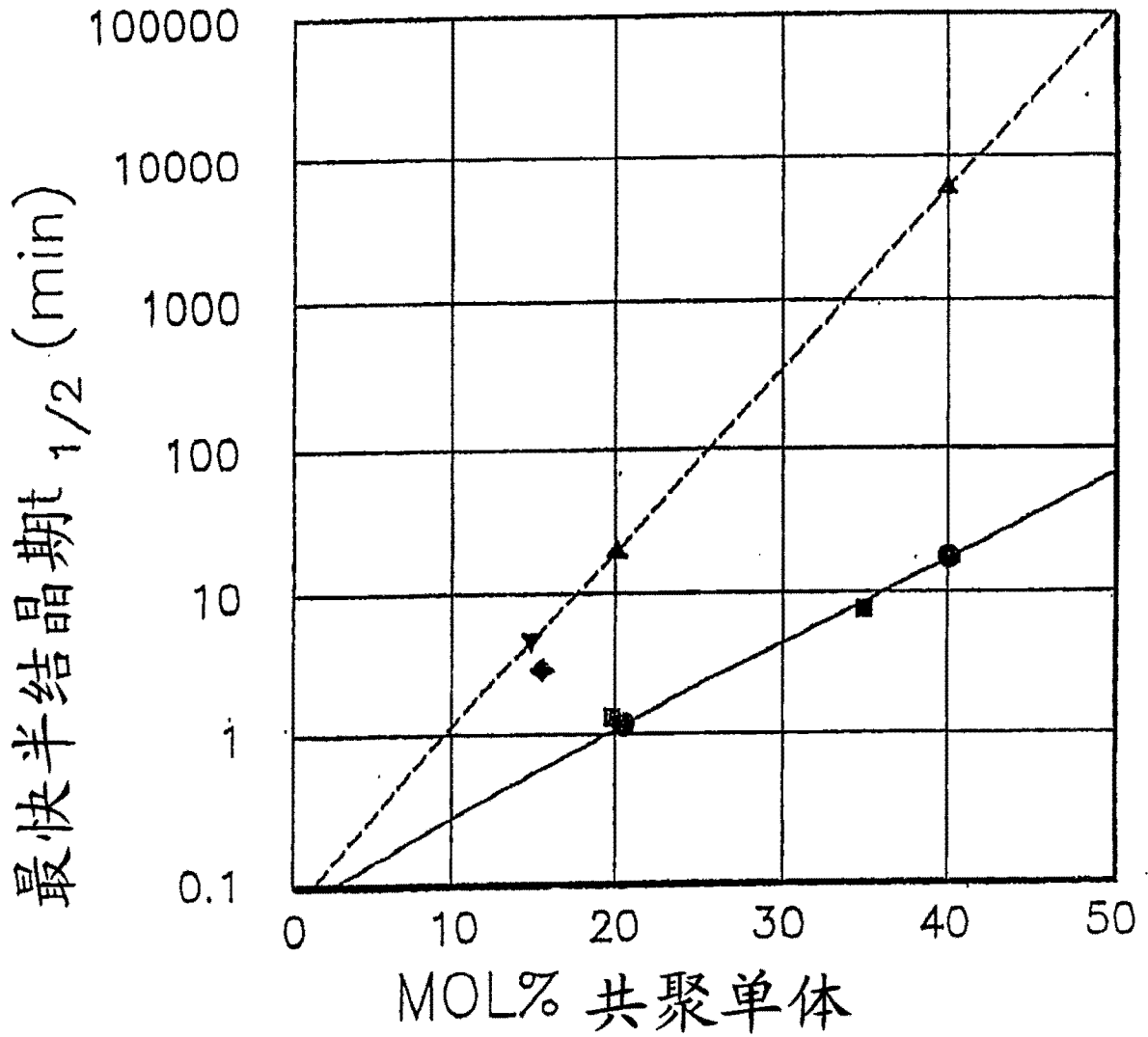


图 1

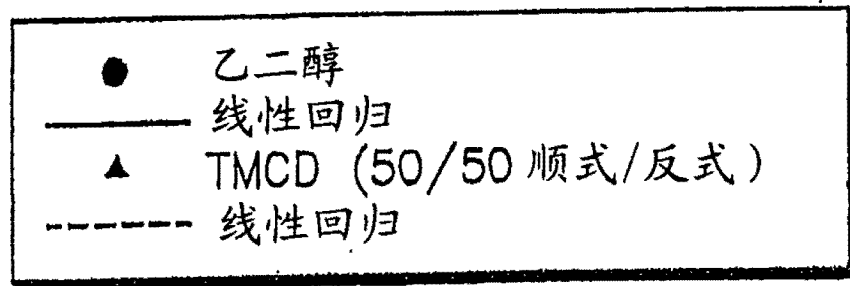
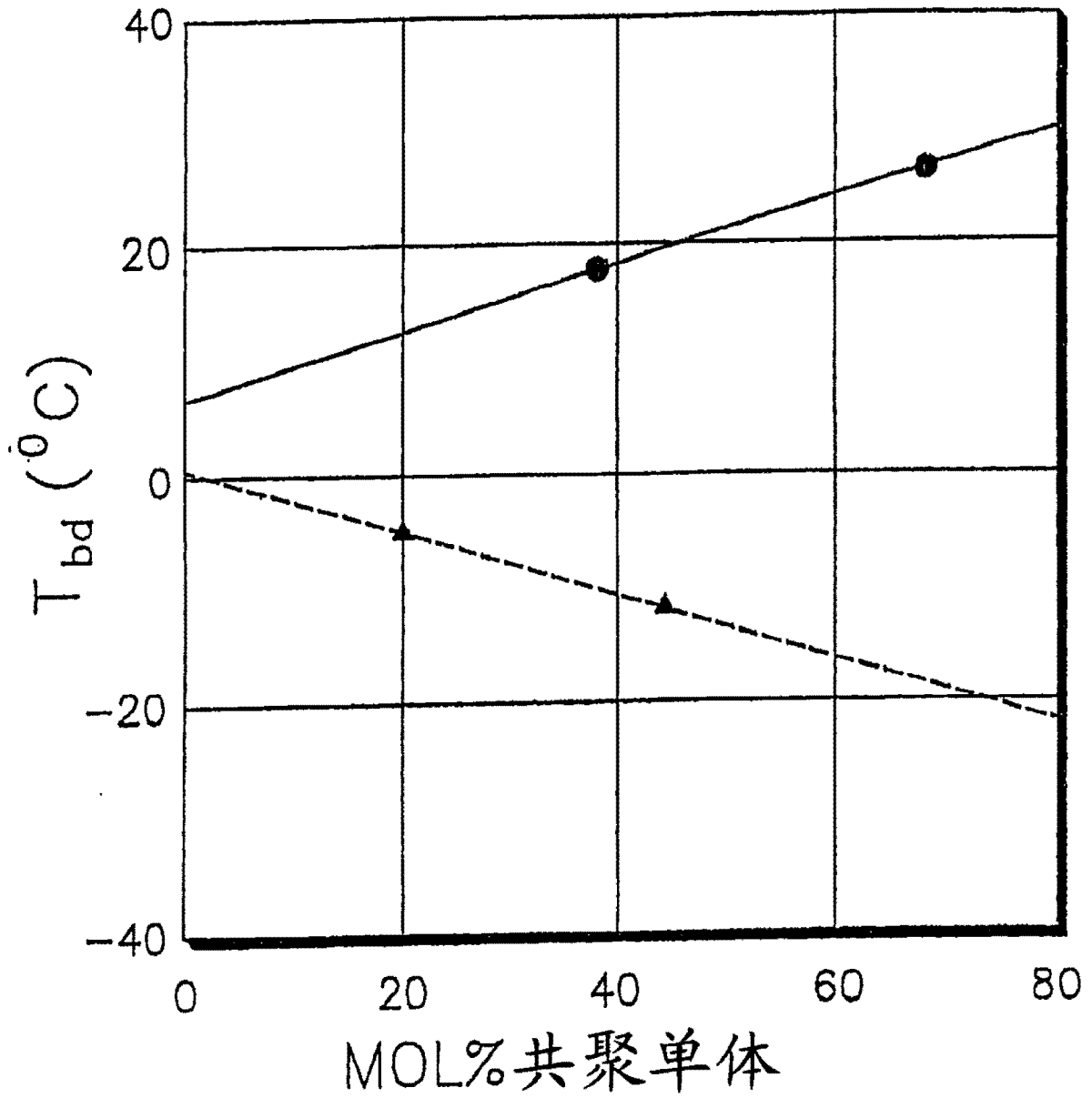


图 2

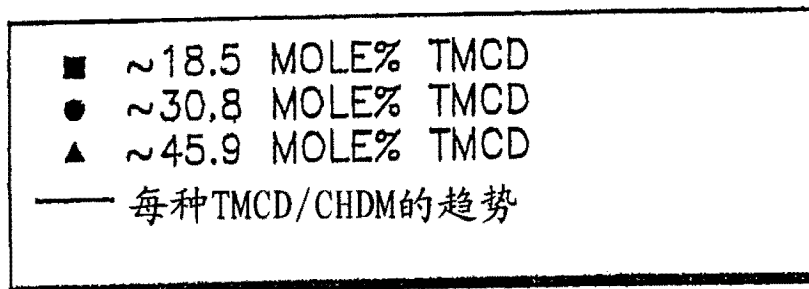
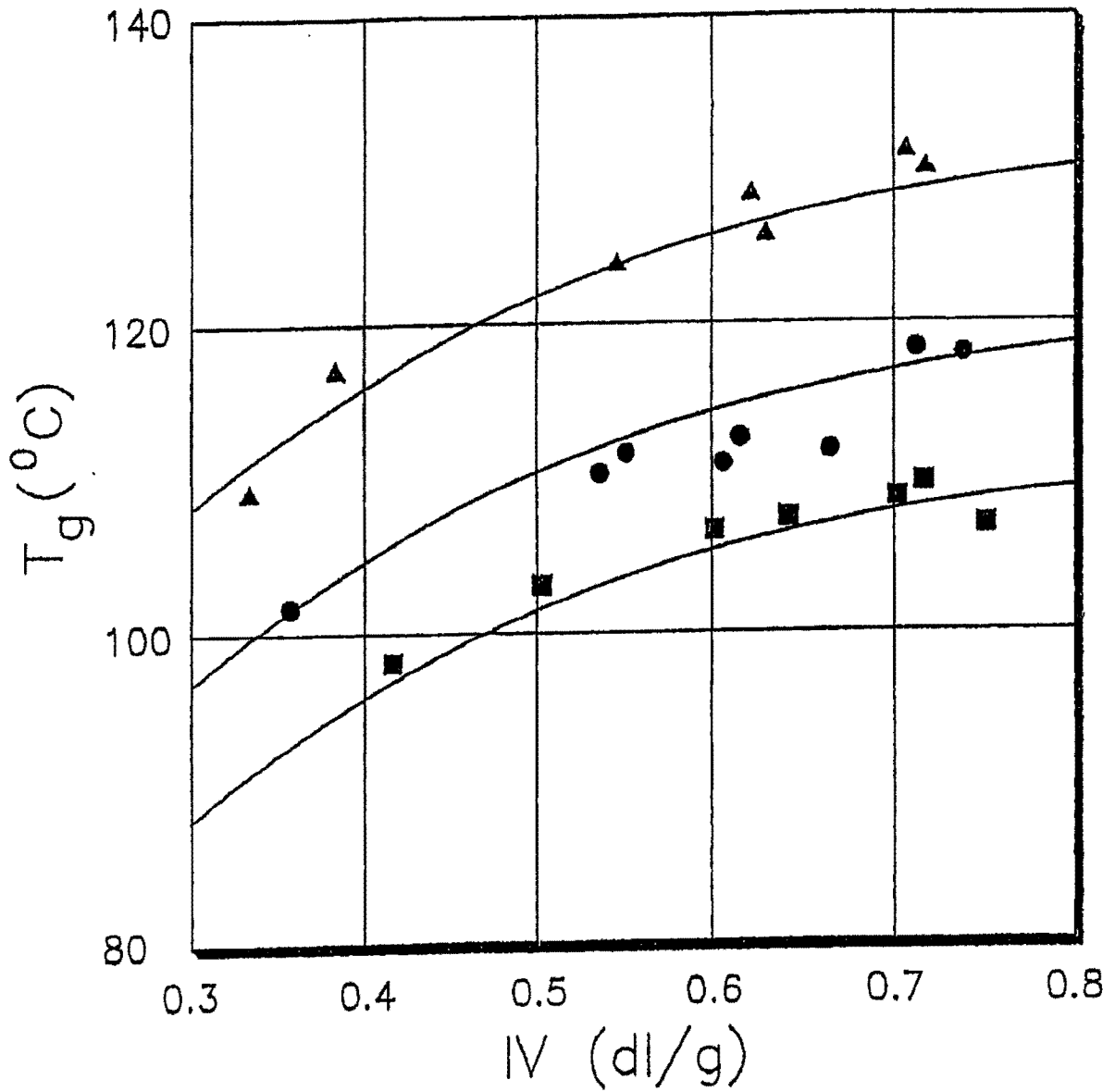


图 3