(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105735 B
(45)授权公告日 2022.06.14

(21)申请号 201380009790.3
(22)申请日 2013.02.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104105735 A
(43)申请公布日 2014.10.15
(30)优先权数据
13/398262 2012.02.16 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/026022 2013.02.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/123110 EN 2013.08.22

(73)专利权人 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 M.E.唐森
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 韦欣华 李炳爱

(51)Int.Cl.
C08G 63/199(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 1225105 A,1999.08.04
CN 101203541 A,2008.06.18
审查员 刘辉

权利要求书1页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

耐热性改善的透明半结晶制品

(57)摘要

本发明涉及一种包含聚酯的透明半结晶制品,所述聚酯包含1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇。

CN 104105735 B

1.透明半结晶应变诱导结晶制品,其包含至少一种聚酯,所述聚酯包含:

(a) 二羧酸组分,其包含:

i) 95至100 mol%的对苯二甲酸残基;

ii) 0.01至5 mol%的间苯二甲酸残基;和

(b) 二醇组分,其包含:

i) 5至10 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

ii) 90至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;

其中所述聚酯经固化以提高所述聚酯的特性粘度,其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的所述经固化的聚酯的特性粘度为0.75至1.1 dL/g;其中所述聚酯具有90至110℃的Tg,在170℃下小于10分钟但大于30秒的结晶半衰期和260℃至300℃的熔融温度;和其中当在比聚酯的Tg的温度高10℃下拉伸时,所述制品具有15%至30%的应变诱导结晶度,当在比聚酯的Tg的温度高20℃下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度,

其中排除乙二醇作为改性二醇。

2.权利要求1的制品,其中所述聚酯的特性粘度为0.75至小于1.0 dL/g。

3.权利要求1的制品,其中所述聚酯的特性粘度为0.75至0.80 dL/g。

4.权利要求1的制品,其中所述聚酯具有90至100℃的Tg。

5.权利要求1的制品,其中所述聚酯的二羧酸组分包含99至100 mol%的对苯二甲酸残基。

6.权利要求1的制品,其中所述聚酯与至少一种聚合物共混,所述聚合物选自以下的至少一种:聚(醚酰亚胺),不同于权利要求1的那些的聚酯,聚苯醚,聚(苯醚) /聚苯乙烯共混物,聚苯乙烯树脂,聚苯硫,聚苯硫/砜,聚(酯-碳酸酯),聚碳酸酯,聚砜;聚砜醚,和聚(醚-酮)。

7.权利要求1的制品,其中所述聚酯包含至少一种支化剂的残基。

8.权利要求7的制品,其中所述聚酯包含0.01至10 wt%的量的至少一种支化剂的残基,其基于二酸或二醇残基的总摩尔百分数。

9.权利要求1的制品,其中根据ASTM D-1925,所述聚酯的黄度指数小于50。

10.权利要求1的制品,其中根据CIE (International Commission on Illumination)的L^*,a^*和b^*色系,所述聚酯具有-10至小于10的b^*值,和50至90的L^*值。

11.权利要求1的制品,其中当在比所述聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时,所述制品具有15%至30%的应变诱导结晶度。

12.权利要求1的制品,其中所述制品是具有透明半结晶侧壁的瓶子。

耐热性改善的透明半结晶制品

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及由聚酯制造的透明半结晶制品，所述聚酯包含对苯二甲酸，或其酯，或其混合物；1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和85至99 mol%的1,4-环已烷二甲醇残基。这些聚酯具有一定结晶速率连同一定熔融温度(Tm)和一定玻璃化转变温度(Tg)的意外组合。这些聚酯可用于通过本领域中已知的应变诱导结晶法来制备耐热性改善的透明半结晶制品。

[0002] 发明背景

[0003] 迄今，由于其结晶速率缓慢，包含对苯二甲酸或其酯或其混合物，2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇(TMCD)残基和1,4-环已烷二甲醇(CHDM)残基的共聚酯组合物已经主要集中在用于甚至较厚部件形式的无定形制品的注塑和挤出中。这些缓慢结晶速率通过改性聚酯(PCT)来实现，所述聚酯基于对苯二甲酸(TPA)或其酯，例如对苯二甲酸二甲酯(DMT)，或其混合物，以及二醇部份含量大于20 mol%的CHDM (70/30反式/顺式)和TMCD。

[0004] 另一方面，已知未改性的PCT结晶非常快速，使得其极难在没有热结晶下模塑或挤出甚至薄的部件。PCT和其它聚酯的热结晶典型地在部件中的不透明性。

[0005] 为了减慢PCT的结晶速率，可以使用另外的二羧酸或二醇来改性PCT，以减慢结晶速率。尤其，乙二醇或间苯二甲酸改性的PCT是本领域中已知的并且可商购的。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或轻微改性的PET已被证明可用于透明半结晶制品，例如软饮料瓶、取向膜和取向纤维。来自PET的这些制品由利用PET在高于Tg下从无定形态应变诱导结晶的能力的方法制备。这些PET具有比未改性的PCT慢的热结晶速率，使得它们可以用于此类方法。

[0006] 为了获得与PET类似的结晶速率，PCT必须用一定含量，大约15至30 mol%的来自乙二醇的二醇部份或者15至30 mol%的来自间苯二甲酸的酸部份改性。这样产生熔融温度(Tm)和玻璃化转变温度(Tg)类似于PET (Tm =～240℃，Tg =～80℃)的改性PCT材料。考虑到与PET类似的Tm和Tg，就耐热性而言，与PET相比，这些改性PCT材料几乎没有形成优势，并且通常生产更加昂贵。

[0007] 因此，本领域中需要改性PCT，其类似于PET，热结晶速率减慢，足以允许模塑无定形制品和挤出无定形膜，其随后可以由本领域中已知的取向方法，例如纤维牵伸、膜拉伸、拉伸吹塑、注射拉伸吹塑等进行应变诱导结晶，产生具有比来自乙二醇或间苯二甲酸改性的PCT或者PET的透明半结晶制品优良的耐热性(较高Tg和较高Tm)的透明半结晶制品。

发明内容

[0008] 我们已经意外地发现一类TMCD改性的PCT，其将结晶速率减慢至足以允许在不发生热结晶下模塑制品和挤出膜，仍然允许在各个基于取向的方法中在高于Tg下进行应变诱导结晶，允许生产与由乙二醇或间苯二甲酸改性的PCT以及PET相比耐热性改善的透明半结晶制品。

[0009] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶制品，其包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0010] (a) 二羧酸组分，其包含：

[0011] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0012] (b) 二醇组分,其包含:

[0013] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0014] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0015] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,其包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0016] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0017] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0018] (b) 二醇组分,其包含:

[0019] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0020] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0021] 在一个方面,本发明涉及一种透明半结晶取向制品,其由应变诱导结晶法制造,其包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0022] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0023] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0024] (b) 二醇组分,其包含:

[0025] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0026] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0027] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0028] (a) 二羧酸组分,包含:

[0029] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0030] (b) 二醇组分,包含:

[0031] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0032] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0033] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0034] (a) 二羧酸组分,包含:

[0035] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0036] (b) 二醇组分,包含:

[0037] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0038] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0039] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0040] (a) 二羧酸组分,包含:

[0041] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0042] (b) 二醇组分,包含:

[0043] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0044] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0045] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0046] (a) 二羧酸组分,包含:

[0047] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0048] (b) 二醇组分,包含:

[0049] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0050] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0051] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0052] (a) 二羧酸组分,包含:

[0053] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0054] (b) 二醇组分,包含:

[0055] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0056] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0057] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0058] (a) 二羧酸组分,包含:

[0059] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0060] (b) 二醇组分,包含:

[0061] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0062] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0063] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0064] (a) 二羧酸组分,包含:

[0065] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0066] (b) 二醇组分,包含:

[0067] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0068] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0069] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0070] (a) 二羧酸组分,包含:

[0071] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0072] (b) 二醇组分,包含:

[0073] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0074] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0075] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0076] (a) 二羧酸组分,包含:

[0077] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0078] (b) 二醇组分,包含:

[0079] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0080] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0081] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0082] (a) 二羧酸组分,包含:

[0083] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0084] (b) 二醇组分,包含:

[0085] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0086] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100

mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0087] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0088] (a) 二羧酸组分,包含:

[0089] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0090] (b) 二醇组分,包含:

[0091] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0092] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0093] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0094] (a) 二羧酸组分,包含:

[0095] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0096] (b) 二醇组分,包含:

[0097] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0098] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0099] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0100] (a) 二羧酸组分,包含:

[0101] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0102] (b) 二醇组分,包含:

[0103] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0104] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0105] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0106] (a) 二羧酸组分,包含:

[0107] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0108] (b) 二醇组分,包含:

[0109] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0110] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100

mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0111] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0112] (a) 二羧酸组分,包含:

[0113] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0114] (b) 二醇组分,包含:

[0115] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0116] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg。

[0117] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0118] (a) 二羧酸组分,包含:

[0119] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0120] (b) 二醇组分,包含:

[0121] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0122] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0123] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0124] (a) 二羧酸组分,包含:

[0125] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0126] (b) 二醇组分,包含:

[0127] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0128] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0129] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0130] (a) 二羧酸组分,包含:

[0131] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0132] (b) 二醇组分,包含:

[0133] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0134] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0135] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0136] (a) 二羧酸组分,包含:

[0137] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0138] (b) 二醇组分,包含:

[0139] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0140] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0141] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0142] (a) 二羧酸组分,包含:

[0143] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0144] (b) 二醇组分,包含:

[0145] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0146] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0147] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0148] (a) 二羧酸组分,包含:

[0149] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0150] (b) 二醇组分,包含:

[0151] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0152] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0153] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0154] (a) 二羧酸组分,包含:

[0155] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0156] (b) 二醇组分,包含:

[0157] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0158] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0159] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0160] (a) 二羧酸组分,包含:

[0161] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0162] (b) 二醇组分,包含:

[0163] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0164] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0165] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0166] (a) 二羧酸组分,包含:

[0167] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0168] (b) 二醇组分,包含:

[0169] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0170] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期。

[0171] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0172] (a) 二羧酸组分,包含:

[0173] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0174] (b) 二醇组分,包含:

[0175] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0176] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0177] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0178] (a) 二羧酸组分,包含:

[0179] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0180] (b) 二醇组分,包含:

[0181] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0182] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0183] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0184] (a) 二羧酸组分,包含:

[0185] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0186] (b) 二醇组分,包含:

[0187] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0188] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,以及二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0189] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0190] (a) 二羧酸组分,包含:

[0191] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0192] (b) 二醇组分,包含:

[0193] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0194] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有大于零的应变诱导结晶度。

[0195] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0196] (a) 二羧酸组分,包含:

[0197] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0198] (b) 二醇组分,包含:

[0199] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0200] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有大于零至50的应变诱导结晶度。

[0201] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0202] (a) 二羧酸组分,包含:

[0203] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0204] (b) 二醇组分,包含:

[0205] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0206] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有5%至50%的应变诱导结晶度。

[0207] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0208] (a) 二羧酸组分,包含:

[0209] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0210] (b) 二醇组分,包含:

[0211] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0212] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有5%至45%的应变诱导结晶度。

[0213] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0214] (a) 二羧酸组分,包含:

[0215] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0216] (b) 二醇组分,包含:

[0217] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0218] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有5%至40%的应变诱导结晶度。

[0219] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0220] (a) 二羧酸组分,包含:

[0221] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0222] (b) 二醇组分,包含:

[0223] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0224] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0225] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0226] (a) 二羧酸组分,包含:

[0227] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0228] (b) 二醇组分,包含:

[0229] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0230] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0231] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0232] (a) 二羧酸组分,包含:

[0233] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0234] (b) 二醇组分,包含:

[0235] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0236] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0237] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0238] (a) 二羧酸组分,包含:

[0239] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0240] (b) 二醇组分,包含:

[0241] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0242] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0243] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0244] (a) 二羧酸组分,包含:

[0245] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0246] (b) 二醇组分,包含:

[0247] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0248] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0249] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少

一种聚酯，该聚酯包含：

[0250] (a) 二羧酸组分，包含：

[0251] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0252] (b) 二醇组分，包含：

[0253] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0254] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0255] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0256] (a) 二羧酸组分，包含：

[0257] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0258] (b) 二醇组分，包含：

[0259] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0260] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0261] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0262] (a) 二羧酸组分，包含：

[0263] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0264] (b) 二醇组分，包含：

[0265] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0266] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0267] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0268] (a) 二羧酸组分，包含：

[0269] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0270] (b) 二醇组分，包含：

[0271] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0272] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至

115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0273] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0274] (a) 二羧酸组分，包含：

[0275] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0276] (b) 二醇组分，包含：

[0277] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0278] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0279] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0280] (a) 二羧酸组分，包含：

[0281] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0282] (b) 二醇组分，包含：

[0283] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0284] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0285] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0286] (a) 二羧酸组分，包含：

[0287] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0288] (b) 二醇组分，包含：

[0289] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0290] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0291] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0292] (a) 二羧酸组分，包含：

[0293] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0294] (b) 二醇组分，包含：

[0295] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0296] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100

mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0297] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0298] (a) 二羧酸组分，包含：

[0299] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0300] (b) 二醇组分，包含：

[0301] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0302] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0303] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0304] (a) 二羧酸组分，包含：

[0305] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0306] (b) 二醇组分，包含：

[0307] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0308] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0309] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0310] (a) 二羧酸组分，包含：

[0311] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0312] (b) 二醇组分，包含：

[0313] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0314] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0315] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0316] (a) 二羧酸组分，包含：

[0317] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0318] (b) 二醇组分,包含:

[0319] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0320] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0321] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0322] (a) 二羧酸组分,包含:

[0323] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0324] (b) 二醇组分,包含:

[0325] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0326] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0327] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0328] (a) 二羧酸组分,包含:

[0329] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0330] (b) 二醇组分,包含:

[0331] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0332] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0333] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0334] (a) 二羧酸组分,包含:

[0335] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0336] (b) 二醇组分,包含:

[0337] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0338] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40(wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至

115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0339] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0340] (a) 二羧酸组分，包含：

[0341] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0342] (b) 二醇组分，包含：

[0343] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0344] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35的应变诱导结晶度。

[0345] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0346] (a) 二羧酸组分，包含：

[0347] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0348] (b) 二醇组分，包含：

[0349] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0350] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0351] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0352] (a) 二羧酸组分，包含：

[0353] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0354] (b) 二醇组分，包含：

[0355] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0356] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0357] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶应变诱导结晶的取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0358] (a) 二羧酸组分，包含：

[0359] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0360] (b) 二醇组分,包含:

[0361] i) 1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0362] ii) 85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0363] 在一个方面,本发明涉及一种透明半结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0364] (a) 二羧酸组分,包含:

[0365] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0366] (b) 二醇组分,包含:

[0367] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0368] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0369] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向的应变诱导结晶制品,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0370] (a) 二羧酸组分,包含:

[0371] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0372] (b) 二醇组分,包含:

[0373] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0374] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0375] 在一个方面,本发明涉及透明半结晶取向制品,由应变诱导结晶法制造,包含至少一种聚酯,该聚酯包含:

[0376] (a) 二羧酸组分,包含:

[0377] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基;

[0378] (b) 二醇组分,包含:

[0379] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基;和

[0380] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基,其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%,和二元醇组分的总mol%为100 mol%;和其中在25℃下,在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g;和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg,以及小于10分钟的结晶半衰期;和其中当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时,所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0381] 在一个方面，本发明涉及一种透明半结晶应变诱导结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0382] (a) 二羧酸组分，包含：

[0383] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0384] (b) 二醇组分，包含：

[0385] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0386] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0387] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向的应变诱导结晶制品，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0388] (a) 二羧酸组分，包含：

[0389] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0390] (b) 二醇组分，包含：

[0391] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0392] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.2 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0393] 在一个方面，本发明涉及透明半结晶取向制品，由应变诱导结晶法制造，包含至少一种聚酯，该聚酯包含：

[0394] (a) 二羧酸组分，包含：

[0395] i) 70至100 mol%的对苯二甲酸残基；

[0396] (b) 二醇组分，包含：

[0397] i) 5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基；和

[0398] ii) 85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基，其中二羧酸组分的总mol%为100 mol%，和二元醇组分的总mol%为100 mol%；和其中在25℃下，在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的特性粘度为0.35至1.0 dL/g；和其中该聚酯具有90℃至115℃的Tg，以及小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期；和其中当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，所述制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0399] 在本发明的一个方面，当在高于聚酯的Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有大于零的应变诱导结晶度。

[0400] 在本发明的一个方面，当在高于聚酯的Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至50%的应变诱导结晶度。

[0401] 在本发明的一个方面，当在高于聚酯的Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至45%的应变诱导结晶度。

[0402] 在本发明的一个方面，当在高于聚酯的Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至40%的应变诱导结晶度。

[0403] 在本发明的一个方面，当在高于聚酯的Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至35%的应变诱导结晶度。

[0404] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有大于零的应变诱导结晶度。

[0405] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至50%的应变诱导结晶度。

[0406] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至45%的应变诱导结晶度。

[0407] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至40%的应变诱导结晶度。

[0408] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至35%的应变诱导结晶度。

[0409] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有大于零的应变诱导结晶度。

[0410] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至50%的应变诱导结晶度。

[0411] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至45%的应变诱导结晶度。

[0412] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至40%的应变诱导结晶度。

[0413] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有5%至35%的应变诱导结晶度。

[0414] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0415] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0416] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至35%的应变诱导结晶度。

[0417] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至35%的应变诱导结晶度。

[0418] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至30%的应变诱导结晶度。

[0419] 在本发明的一个方面，当在比聚酯的Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至30%的应变诱导结晶度。

[0420] 在一个方面，透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯，该聚酯具有小于10分钟但大于约30秒的结晶半衰期。

[0421] 在另一个方面，本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯，该聚酯具有260

℃至300℃的熔融温度(Tm)。

[0422] 在另一个方面,本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯,该聚酯具有90℃至115℃的玻璃化转变温度(Tg)。

[0423] 在另一个方面,本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯,该聚酯具有小于10分钟但大于约30秒的最快结晶半衰期。

[0424] 在另一个方面,本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯,该聚酯具有小于10分钟但大于约30秒的最快结晶半衰期以及260℃至300℃的熔融温度。

[0425] 在另一个方面,本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯,该聚酯具有小于10分钟但大于约30秒的最快结晶半衰期以及90℃至115℃的玻璃化转变温度。

[0426] 在另一个方面,本发明的透明半结晶制品可以包含本发明的聚酯,该聚酯具有小于10分钟但大于约30秒的最快结晶半衰期,90℃至115℃的玻璃化转变温度,以及260℃至300℃的熔融温度。

[0427] 在一个方面,可用于本发明的聚酯不含支化剂,或可选地,在聚酯聚合之前或期间添加至少一种支化剂。

[0428] 在一个方面,可用于本发明的聚酯含有至少一种支化剂,不考虑添加其的方法或顺序。

[0429] 在一个方面,该聚酯组合物可用于透明半结晶制品的制造,由工业中已知的取向方法制备,包括但不限于吹塑瓶、取向膜和取向纤维。

[0430] 附图简述

[0431] 图1描述共聚单体对含有对苯二甲酸、环己烷二甲醇和另一种单体的共聚酯(改性PCT共聚酯)的最快结晶半衰期的影响。

[0432] 发明详述

[0433] 参考以下本发明的某些实施方案和工作实施例的详细说明,可以更容易地理解本发明。根据本发明的一个或多个目的,本发明的某些实施方案在发明概述中描述以及在以下进一步描述。此外,在此描述本发明的其它实施方案。

[0434] 如在此使用的,术语“聚酯”意图包括“共聚酯”,并且理解为表示由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备的合成聚合物。典型地,双官能羧酸可以为二羧酸,双官能羟基化合物可以为二羟基醇,例如二元醇(glycols)和二醇(diols)。如本申请中使用的,术语“二元醇”包括但不限于二醇,二元醇和/或多官能羟基化合物,例如支化剂。另外,双官能羧酸可以为羟基羧酸,例如对-羟基苯甲酸,和双官能羟基化合物可以为带有2个羟基取代基的芳核,例如氢醌。如在此使用的,术语“残基”表示通过由对应单体缩聚和/或酯化反应而引入聚合物中的任何有机结构。如在此使用的,术语“重复单元”表示具有经由羰基氧基键合的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,例如,二羧酸残基可以衍生自二羧酸单体或其结合的酰基卤,酯,盐,酸酐或其混合物。如在此使用的,因此,术语二羧酸意图包括可用于与二醇反应过程以产生聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,包括其结合的酰基卤,酯,半酯,盐,半盐,酸酐,混合酐,或其混合物。此外,如在本申请中使用的,术语“二酸”包括多官能酸,例如支化剂。如在此使用的,术语“对苯二甲酸”意图包括可用于与二醇反应过程以产生聚酯的对苯二甲酸本身和其残基以及任何对苯二甲酸的衍生物,包括其结合的酰基卤,酯,半酯,盐,半盐,

酸酐，混合酐，或其混合物或其残基。

[0435] 在一个实施方案中，对苯二甲酸可以用作起始材料。在另一个实施方案中，对苯二甲酸二甲酯可以用作起始材料。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起始材料和/或中间体材料。

[0436] 本发明中使用的聚酯典型地可以由以基本相同比例反应并且以其对应残基形式引入聚酯聚合物中的二羧酸和二醇制备。本发明的聚酯因此可以含有基本相同摩尔比例的酸残基(100 mol%)和二醇(和/或多官能羟基化合物)残基(100 mol%)，使得重复单元的总摩尔数等于100 mol%。本公开内容中提供的摩尔百分数因此可以基于酸残基的总摩尔数，二醇残基的总摩尔数，或重复单元的总摩尔数。例如，基于全部酸残基，含有30 mol%的间苯二甲酸的聚酯表示该聚酯含有来自总共100 mol%的酸残基的30 mol%的间苯二甲酸残基。因此，在每100摩尔酸残基中存在30摩尔的间苯二甲酸残基。在另一个实例中，基于全部二醇残基，含有15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的聚酯表示该聚酯含有来自总共100 mol%的二醇残基的15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。因此，在每100摩尔二醇残基中存在15摩尔的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。

[0437] 在本发明的其它方面，可用于本发明中的聚酯的Tg可以为以下范围的至少一个：90至115℃；90至110℃；90至105℃；90至100℃；90至95℃；95至115℃；95至110℃；95至105℃；95至100℃；100至115℃；100至110℃；100至105℃；105至115℃；105至110℃；和110至115℃。

[0438] 在本发明的其它方面，可用于本发明的聚酯的二元醇组分包括但不限于以下范围组合的至少一种：1至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和85至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至14 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和86至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至13 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和87至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至12 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和88至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至11 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和89至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至10 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和90至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至9 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和91至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至8 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和92至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至7 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和93至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至6 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和94至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至5 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和95至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至4 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和96至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；1至3 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和97至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇；和1至2 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和98至99 mol%的1,4-环己烷二甲醇。

[0439] 在本发明的其它方面，可用于本发明的膜或片材的二元醇组分包括但不限于以下范围组合的至少一种：5至15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和85至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇；和5至10 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和90至95 mol%的1,4-环己烷二甲醇。

[0440] 对于本发明的某些实施方案，可用于本发明的聚酯可以显示如在25℃下在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的以下特性粘度的至少一个：0.10至

1.2 dL/g;0.10至1.1 dL/g;0.10至1 dL/g;0.10至小于1 dL/g;0.10至0.98 dL/g;0.10至0.95 dL/g;0.10至0.90 dL/g;0.10至0.85 dL/g;0.10至0.80 dL/g;0.10至0.75 dL/g;0.10至小于0.75 dL/g;0.10至0.72 dL/g;0.10至0.70 dL/g;0.10至小于0.70 dL/g;0.10至0.68 dL/g;0.10至小于0.68 dL/g;0.10至0.65 dl_/g;0.20至1.2 dL/g;0.20至1.1 dL/g;0.20至1 dL/g;0.20至小于1 dL/g;0.20至0.98 dL/g;0.20至0.95 dL/g;0.20至0.90 dL/g;0.20至0.85 dL/g;0.20至0.80 dL/g;0.20至0.75 dL/g;0.20至小于0.75 dL/g;0.20至0.72 dl_/g;0.20至0.70 dL/g;0.20至小于0.70 dL/g;0.20至0.68 dL/g;0.20至小于0.68 dL/g;0.20至0.65 dL/g;0.35至1.2 dL/g;0.35至1.1 dL/g;0.35至1 dL/g;0.35至小于1 dL/g;0.35至0.98 dL/g;0.35至0.95 dL/g;0.35至0.90 dL/g;0.35至0.85 dL/g;0.35至0.80 dL/g;0.35至0.75 dL/g;0.35至小于0.75 dL/g;0.35至0.72 dL/g;0.35至0.70 dl_/g;0.35至小于0.70 dL/g;0.35至0.68 dL/g;0.35至小于0.68 dL/g;0.35至0.65 dL/g;0.40至1.2 dL/g;0.40至1.1 dL/g;0.40至1 dL/g;0.40至小于1 dL/g;0.40至0.98 dL/g;0.40至0.95 dL/g;0.40至0.90 dL/g;0.40至0.85 dL/g;0.40至0.80 dl_/g;0.40至0.75 dL/g;0.40至小于0.75 dL/g;0.40至0.72 dL/g;0.40至0.70 dL/g;0.40至小于0.70 dL/g;0.40至0.68 dL/g;0.40至小于0.68 dL/g;0.40至0.65 dL/g;大于0.42至1.2 dL/g;大于0.42至1.1 dL/g;大于0.42至1 dL/g;大于0.42至小于1 dL/g;大于0.42至0.98 dL/g;大于0.42至0.95 dL/g;大于0.42至0.90 dL/g;大于0.42至0.85 dL/g;大于0.42至0.80 dL/g;大于0.42至0.75 dL/g;大于0.42至小于0.75 dL/g;大于0.42至0.72 dL/g;大于0.42至小于0.70 dL/g;大于0.42至0.68 dL/g;大于0.42至小于0.68 dL/g;和大于0.42至0.65 dL/g。

[0441] 对于本发明的某些实施方案,可用于本发明的聚酯可以显示如在25℃下在0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定的以下特性粘度的至少一个:0.45至1.2 dL/g;0.45至1.1 dL/g;0.45至1 dL/g;0.45至0.98 dL/g;0.45至0.95 dL/g;0.45至0.90 dL/g;0.45至0.85 dL/g;0.45至0.80 dL/g;0.45至0.75 dL/g;0.45至小于0.75 dL/g;0.45至0.72 dL/g;0.45至0.70 dL/g;0.45至小于0.70 dL/g;0.45至0.68 dL/g;0.45至小于0.68 dL/g;0.45至0.65 dL/g;0.50至1.2 dL/g;0.50至1.1 dL/g;0.50至1 dL/g;0.50至小于1 dL/g;0.50至0.98 dL/g;0.50至0.95 dL/g;0.50至0.90 dL/g;0.50至0.85 dL/g;0.50至0.80 dL/g;0.50至0.75 dL/g;0.50至小于0.75 dL/g;0.50至0.72 dL/g;0.50至0.70 dL/g;0.50至小于0.70 dL/g;0.50至0.68 dL/g;0.50至小于0.68 dL/g;0.50至0.65 dL/g;0.55至1.2 dL/g;0.55至1.1 dl_/g;0.55至1 dL/g;0.55至小于1 dL/g;0.55至0.98 dL/g;0.55至0.95 dL/g;0.55至0.90 dL/g;0.55至0.85 dL/g;0.55至0.80 dL/g;0.55至0.75 dL/g;0.55至小于0.75 dL/g;0.55至0.72 dL/g;0.55至0.70 dL/g;0.55至小于0.70 dL/g;0.55至0.68 dL/g;0.55至小于0.68 dL/g;0.55至0.65 dL/g;0.58至1.2 dL/g;0.58至1.1 dL/g;0.58至1 dL/g;0.58至小于1 dL/g;0.58至0.98 dL/g;0.58至0.95 dL/g;0.58至0.90 dL/g;0.58至0.85 dL/g;0.58至0.80 dL/g;0.58至0.75 dL/g;0.58至小于0.75 dL/g;0.58至0.72 dL/g;0.58至0.70 dL/g;0.58至小于0.70 dL/g;0.58至0.68 dL/g;0.58至小于0.68 dL/g;0.58至0.65 dL/g;0.60至1.2 dL/g;0.60至1.1 dL/g;0.60至1 dL/g;0.60至小于1 dL/g;0.60至0.98 dL/g;0.60至0.95 dL/g;0.60至0.90 dL/g;0.60至0.85 dL/g;0.60至0.80 dL/g;0.60至0.75 dL/g;0.60至小于0.75 dL/g;0.60至0.72 dL/g;0.60

至0.70 dL/g;0.60至小于0.70 dL/g;0.60至0.68 dL/g;0.60至小于0.68 dL/g;0.60至0.65 dL/g;0.65至1.2 dL/g;0.65至1.1 dL/g;0.65至1 dL/g;0.65至小于1 dL/g;0.65至0.98 dL/g;0.65至0.95 dL/g;0.65至0.90 dL/g;0.65至0.85 dL/g;0.65至0.80 dL/g;0.65至0.75 dL/g;0.65至小于0.75 dL/g;0.65至0.72 dL/g;0.65至0.70 dL/g;或0.65至小于0.70 dL/g;预期的是本发明的聚酯组合物可以具有至少一个在此描述的特性粘度范围以及至少一个在此描述的组合物的单体范围,除非另有说明。还预期的是本发明的聚酯组合物可以具有至少一个在此描述的Tg范围以及至少一个在此描述的组合物的单体范围,除非另有说明。还预期的是本发明的聚酯组合物可以具有至少一个在此描述的Tg范围,至少一个在此描述的组合物的特性粘度范围,以及至少一个在此描述的组合物的单体范围,除非另有说明。

[0442] 对于所需聚酯,顺式/反式2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔比率可以根据各自的纯净形式或其混合物而变化。在某些实施方案中,顺式和/或反式2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔百分数大于50 mol%顺式和小于50 mol%反式;或大于55 mol%顺式和小于45 mol%反式;或30至70 mol%顺式和70至30 mol%反式;或40至60 mol%顺式和60至40 mol%反式;或50至70 mol%反式和50至30 mol%顺式;或50至70 mol%顺式和50至30 mol%反式或60至70 mol%顺式和30至40 mol%反式;或大于70 mol%顺式和小于30 mol%反式;其中顺式和反式2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔百分数的总数等于100 mol%。顺式/反式1,4-环己烷二甲醇的摩尔比率可以在50/50至0/100,例如为40/60至20/80中变化。

[0443] 在某些实施方案中,对苯二甲酸,或其酯其,例如对苯二甲酸二甲酯,或对苯二甲酸和其酯的混合物,构成用于形成可用于本发明的聚酯的大部分或所有二羧酸组分。在某些实施方案中,对苯二甲酸残基可以以至少70 mol%,例如至少80 mol%,至少90 mol%,至少95 mol%,至少99 mol%,或优选实施方案的100 mol%的浓度构成用于形成本聚酯的部分或所有二羧酸组分。在某些实施方案中,可以使用具有更高量对苯二甲酸的聚酯,以便产生更高的冲击强度性能。为了本公开内容的目的,术语“对苯二甲酸”和“对苯二甲酸二甲酯”在此可互换使用。在一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯为用于产生用于本发明的聚酯的部分或所有二羧酸组分。在所有实施方案中,可以使用70至100 mol%;或80至100 mol%;或90至100 mol%;或99至100 mol%;或100 mol%的对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯和/或其混合物。

[0444] 除对苯二甲酸残基之外,可用于本发明的聚酯的二羧酸组分可以包含至多30 mol%,至多20 mol%,至多10 mol%,至多5 mol%,或至多1 mol%的一种或多种改性芳族二羧酸。优选实施方案含有0 mol%的改性芳族二羧酸。因此,如果存在,预期的是一种或多种改性芳族二羧酸的量可以为这些先前端点值的任一个,包括例如0.01至30 mol%,0.01至20 mol%,0.01至10 mol%,0.01至5 mol%,或0.01至1 mol%的一种或多种改性芳族二羧酸。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,并且可以为线性的、对位取向(para-oriented)的或对称的那些。可以用于本发明的改进芳族二羧酸的实例包括但不限于间苯二甲酸,4,4’-联苯二甲酸,1,4-、1,5-、2,6-、2,7-萘二甲酸,和反式-4,4’-芪二甲酸,及其酯。在一个实施方案中,间苯二甲酸为改性芳族二羧酸。本发明的优选实施方案为100%的基于对苯二甲酸残基的二羧酸组分。

[0445] 可用于本发明的聚酯的羧酸组分可以进一步用至多10 mol%,例如至多5 mol%或

至多1 mol%的一种或多种包含2-16个碳原子的脂肪族二羧酸改性，所述脂肪族二羧酸例如丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸和十二烷二羧酸。某些实施方案也可以包含0.01或更多mol%，例如0.1或更多mol%，1或更多mol%，5或更多mol%，或10或更多mol%的一种或多种改性脂肪族二羧酸。优选实施方案含有0 mol%的改性脂肪族二羧酸。因此，如果存在，预期的是一种或多种改性脂肪族二羧酸的量可以为任意这些先前端点值的范围，包括例如0.01至10 mol%和0.1至10 mol%。二羧酸组分的全部mol%为100 mol%。

[0446] 可以使用对苯二甲酸的酯和其它改性二羧酸或其对应酯和/或盐代替二羧酸。二羧酸酯的合适实例包括但不限于二甲基酯、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，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。

[0447] 1,4-环己烷二甲醇可以为顺式、反式，或其混合物，例如60:40至40:60的顺式/反式比率。在另一个实施方案中，反式-1,4-环己烷二甲醇可以以60至80 mol%的量存在。

[0448] 可用于本发明的聚酯组合物的聚酯部分的二元醇组分可以含有14 mol%或更少的并非2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇或1,4-环己烷二甲醇的一种或多种改性二元醇；在另一个实施方案中，可用于本发明的聚酯可以含有10 mol%或更少的一种或多种改性二元醇。在另一个实施方案中，可用于本发明的聚酯可以含有5 mol%或更少的一种或多种改性二元醇。在另一个实施方案中，可用于本发明的聚酯可以含有3 mol%或更少的一种或多种改性二元醇。在优选实施方案中，可用于本发明的聚酯可以含有0 mol%的改性二元醇。某些实施方案也可以含有0.01或更多mol%，例如0.1或更多mol%，1或更mol%，5或更多mol%，或10或更多mol%的一种或多种改性二元醇。因此，如果存在，预期的是一种或多种改性二元醇的量可以为任意这些先前端点值的范围，包括例如0.1至10 mol%。

[0449] 可用于本发明的聚酯中的改性二元醇表示不同于2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和1,4-环己烷二甲醇的二醇，可以含有2至16个碳原子。合适的改性二元醇的实例包括但不限于乙二醇，二乙二醇，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，对二甲苯乙二醇(p-xylene glycol)或其混合物。在一个实施方案中，改性二元醇为乙二醇。在另一个实施方案中，改性二元醇包括但不限于1,3-丙二醇和/或1,4-丁二醇。在另一个实施方案中，排除乙二醇作为改性二醇。在另一个实施方案中，排除1,3-丙二醇和1,4-丁二醇作为改性二醇。在另一个实施方案中，排除2,2-二甲基-1,3-丙二醇作为改性二醇。可用于本发明的聚酯可以分别包含0至10 mol%，例如0.01至5 mol%，0.01至1 mol%，0.05至5 mol%，0.05至1 mol%，或0.1至0.7 mol%，或0.1至0.5 mol%的一种或多种支化单体残基，基于二醇或二酸残基的全部摩尔百分数，所述支化单体在此也称为支化剂，具有3或更多个羧基取代基、羟基取代基或其组合。在某些实施方案中，支化单体或支化剂可以在聚酯聚合之前和/或期间和/或之后添加。可用于本发明的聚酯因此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合之前和/或期间和/或之后添加。

[0450] 支化单体的实例包括但不限于多官能酸或多官能醇，例如苯偏三酸，苯偏三酸酐，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，支化单体残基可以包含0.1至0.7 mol%的一种或多种选自以下至少一种的残基：苯偏三酸酐，苯均四酸二酐，甘油，山梨糖醇，1,2,6-己三醇，季戊四醇，三羟甲基乙烷和/或苯均三酸。支化单体可以以如US 5,654,347和5,696,176中描述的浓缩物形式加入到聚酯

反应混合物中或与聚酯共混，在此将其有关支化单体的公开内容引入作为参考。

[0451] 可用于本发明的聚酯可以由文献已知的方法，例如由同质溶液法(homogenous solution)，熔体中酯交换方法，和两相界面法产生。合适的方法包括但不限于在100℃至315℃的温度、0.1至760 mm Hg的压力下使一种或多种二羧酸与一种或多种二元醇反应足以形成聚酯的时间的步骤。产生聚酯的方法参见US 3,772,405，在此将有关这种方法的公开内容引入作为参考。

[0452] 在另一个方面，本发明涉及生产聚酯的方法。该方法包含：

[0453] (I) 在150至240℃的温度下，在催化剂存在下将包含可用于本发明的任一种聚酯中可用的单体的混合物加热足以产生起始聚酯的时间；

[0454] (II) 在240至320℃的温度下将步骤(I)的起始聚酯加热1至4小时；和

[0455] (III) 去除任何未反应的二元醇。

[0456] 用于该方法的合适的催化剂包括但不限于有机锌或锡化合物。这类催化剂的用途在本领域中是公知的。用于本发明的催化剂的实例包括但不限于乙酸锌，三-2-乙基己酸丁锡，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、锗和钴的那些。催化剂量可以为10 ppm至20,000 ppm或10 ppm至10,000 ppm，或10至5000 ppm或10至1000 ppm或10至500 ppm，或10至300 ppm或10至250 ppm，基于催化剂金属和基于最终聚合物的重量。该方法可以以间歇或连续方法的形式进行。

[0457] 典型地，可以进行步骤(I)，直到50 wt%或更多的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇已经反应。步骤(I)可以在从大气压至100 psig的压力下进行。如关于可用于本发明的任何催化剂使用的术语“反应产物”表示聚酯制造中使用的催化剂和任何单体的缩聚或酯化反应的任何产物，以及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。

[0458] 典型地，步骤(II)和步骤(III)可以同时进行。这些步骤可以由本领域中已知的方法进行，例如通过将反应混合物置于0.002 psig至低于大气压的压力下，或通过在混合物之上吹送热氮气。

[0459] 可用于本发明的聚酯也可以通过两种聚酯的反应性熔体共混和挤出来制备。例如：可以通过将相同量的含有100 mol%的对苯二酸残基和100%的1,4-环己烷二甲醇的聚酯，与含有100 mol%的对苯二酸残基；80 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和20 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基的另一种聚酯反应性熔体共混和挤出，制备含有100%的对苯二甲酸残基；10 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和90 mol%的1,4-环己烷二甲醇的聚酯。

[0460] 如果需要，反应器中制备或通过熔体共混/挤出制备的本发明的聚酯随后可以结晶，以及由本领域中已知的技术固化(solid stated)，以进一步增加IV。

[0461] 应变诱导结晶表示其中最初无定形固体材料经历相变，其中一部分无定形晶域(amorphous domain)由于应变施加转化成结晶晶域的一种现象。这种现象在强度和疲劳性能方面具有重要影响。

[0462] 在本发明的一个实施方案中，当在高于聚酯Tg的温度下拉伸时，本发明的制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0463] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0464] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有8%至35%的应变诱导结晶度。

[0465] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至35%的应变诱导结晶度。

[0466] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至35%的应变诱导结晶度。

[0467] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至30%的应变诱导结晶度。

[0468] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至30%的应变诱导结晶度。

[0469] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至25%的应变诱导结晶度。

[0470] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有10%至25%的应变诱导结晶度。

[0471] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高10℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有15%至30%的应变诱导结晶度。

[0472] 在本发明的一个实施方案中，当在比聚酯Tg高20℃的温度下拉伸时，本发明的制品具有15%至30%的应变诱导结晶度。

[0473] 另外，可用于本发明的聚酯也可以含有聚酯组合物总重量的0.01至25 wt%或0.01至20 wt%或0.01至15 wt%或0.01至10 wt%或0.01至5 wt%的常用添加剂，例如色料，染料，脱模剂，再热添加剂，阻燃剂，增塑剂，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，和抗冲改性剂。本领域中公知的并且可用于本发明的典型的市售抗冲改性剂的实例包括但不限于乙烯/丙烯三聚物；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；苯乙烯基嵌段共聚抗冲改性剂；和各种丙烯酸核/壳型抗冲改性剂。例如，UV添加剂可以经由添加至本体，经由施涂硬质涂层，或经由共挤出覆盖层而引入制品中。这种添加剂的残基也预期为聚酯组合物的一部分。

[0474] 可用于本发明的聚酯可以包含至少一种扩链剂。合适的扩链剂包括但不限于多官能(包括但不限于双官能)异氰酸酯，多官能环氧化物，包括例如环氧化酚醛清漆，以及苯氧基树脂。在某些实施方案中，扩链剂可以在聚合方法结束时或者在聚合方法之后添加。如果在聚合方法之后添加，扩链剂可以通过转化法，例如注塑或挤出期间配混或添加来引入。使用的扩链剂的量可以不同，取决于使用的特定单体组合物和所需的物理性能，但是通常为约0.1 wt%至约10 wt%，优选约0.1 wt%至约5 wt%，基于聚酯总重量。

[0475] 热稳定剂为聚酯制造和/或后聚合期间稳定聚酯的化合物，包括但不限于磷化合物，包括但不限于磷酸，亚磷酸(phosphorous acid)，膦酸，次膦酸，亚磷酸(phosphonous acid)，及其各种酯和盐。这些可以存在于可用于本发明的聚酯组合物中。酯可以为烷基，支化烷基，取代烷基，双官能烷基，烷基醚，芳基，和取代芳基。在一个实施方案中，特定磷化合物中存在的酯基数目可以为从零直至基于使用的热稳定剂上存在的羟基数目允许的最大值。术语“热稳定剂”意图包括其反应产物。如关于可用于本发明的热稳定剂使用的术语“反应产物”表示聚酯制造中使用的热稳定剂和任何单体之间的缩聚或酯化反应的任何产物，

以及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。

[0476] 补强材料可以用于本发明的组合物中。补强材料可以包括但不限于碳长丝，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，以及聚合物纤维及其组合。在一个实施方案中，补强材料为玻璃，例如纤维玻璃长丝，玻璃和滑石的混合物，玻璃和云母，以及玻璃和聚合物纤维。

[0477] 本发明进一步涉及制品。这些制品包括但不限于注塑模制品，注射拉伸吹塑模制品，挤出吹塑模制品，挤出拉伸吹塑模制品，压延制品，压缩模制品，和溶液铸塑制品。制造制品的方法包括但不限于挤出吹塑，挤出拉伸吹塑，注射吹塑，注射拉伸吹塑，压延，压塑，和溶液铸塑。

[0478] 本发明进一步涉及包含本发明的聚酯组合物的膜和/或片材。将聚酯形成膜和/或片材的方法是本领域中公知的。本发明的膜和/或片材的实例包括但不限于挤出膜和/或片材，压延膜和/或片材，压塑膜和/或片材，溶液铸塑膜和/或片材。制造膜和/或片材的方法包括但不限于挤出，压延，压塑，和溶液铸塑。

[0479] 由膜和/或片材制造的潜在制品的实例包括但不限于单轴拉伸膜，双轴拉伸膜，收缩膜(不论单轴还是双轴拉伸)，液晶显示器膜(包括但不限于散射片，补偿膜和保护膜)，热成型片材，平面艺术膜(graphic arts film)，室外标志，天窗，涂层，涂布制品，涂漆制品，层合材料，层合制品，和/或多层膜(multiwall film)或片材。

[0480] 如在此使用的，缩写“wt”表示“重量”。

[0481] 以下实施例进一步说明如何生产和评价本发明主题的组合物，以及所述实施例意图为本发明的纯粹示例，并不意图限制本发明的范围。除非另外指明，份数为重量份，温度为摄氏度或为在室温下，压力为大气压或接近大气压。

实施例

[0482] 聚酯的特性粘度在25℃下0.5 g/100 ml浓度的60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷中测定。

[0483] 组合物的二元醇含量和顺式/反式比率由质子核磁共振(NMR)光谱学测定。在JEOL Eclipse Plus 600MHz核磁共振波谱仪上记录所有NMR谱，对于聚合物使用氯仿-三氟乙酸(70-30体积/体积)，对于低聚试样，使用60/40 (wt/wt)苯酚/四氯乙烷，以及添加氘化氯仿用于封闭(lock)。产生2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇共振的峰赋值，与2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的单和二苯甲酸酯模型相比较。这些摸型化合物密切接近聚合物和低聚物中发现的共振位置。

[0484] 在温控热台上通过激光器和光电检测器测量试样的光透射率作为时间函数，测定结晶半衰期$t_{1/2}$。通过使聚合物暴露于温度Tm_{ax}，然后冷却至所需温度进行该测量。然后借助于热台将试样保持在所需温度，同时进行透射率测量作为时间函数。最初，该试样视觉透明，具有高光透射率，随着试样结晶，变得不透明。结晶半衰期记录为光透射率为初始透射率和最终透射率之间的一半时的时间。Tm_{ax}定义为熔融试样结晶晶域所需的温度(如果存在结晶晶域)。以下实施例中报告的Tm_{ax}表示结晶半衰期测量之前为调理试样而将各试样加热到的温度。Tm_{ax}温度取决于组合物并且典型地因各个聚酯而不同。例如，PCT可能需要加热到高于290℃的一定温度以熔融结晶晶域。

[0485] 差示扫描量热法(DSC)使用具有液氮冷却配件的TA仪器型号2920进行。测量并记录试样重量为8至12 mg。首先以20℃/min将试样从0加热至320℃(第一次加热扫描),随后以20℃/min冷却至0℃(冷却扫描),然后以20℃/min再次从0加热至320℃。测量并记录各个热参数。ΔH_{cc} (cal/g)为由冷却扫描测定的结晶热。T_{cc}为冷却扫描时的结晶峰温度。Tg为由第二次加热扫描测定的玻璃化转变温度。Tm为第二次加热扫描期间测定的熔点。ΔH_{ch1} (cal/g)为第一次加热扫描期间测定的结晶热。ΔH_{m1} (cal/g)为第一次加热扫描期间测定的熔融热。

[0486] 除非另作说明,以下实施例中使用的1,4-环己烷二甲醇的顺式/反式比率为大约30/70,以及可以为35/65至25/75。除非另作说明,以下实施例中使用的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的顺式/反式比率为大约50/50。

[0487] 以下缩写贯穿工作实施例和附图使用:

[0488]

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-环丁烷二醇
CHDM	1,4-环己烷二甲醇
EG	乙二醇
IPA	间苯二酸

[0489] 实施例1

[0490] 本实施例说明TMCD比EG或IPA在降低PCT结晶速率方面更有效。

[0491] 如下所述制备各种共聚酯。这些共聚酯全部用200 ppm氧化二丁锡作为催化剂制备,以将结晶研究期间催化剂类型和浓度对成核的影响减到最小。1,4-环己烷二甲醇的顺式/反式比率为31/69,而2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的顺式/反式比率在表1中报告。

[0492] 为了该实施例的目的,该试样具有十分类似的特性粘度,由此有效消除其作为结晶速率测量中的变量。

[0493] 在140至200℃下,以10℃增量从熔体进行结晶半衰期测量,并在表1中报告。采用每个试样的最快结晶半衰期作为与温度,典型地为约170至180℃有关的结晶半衰期的最小值。图1中绘制试样的最快结晶半衰期作为对PCT的mol%共聚单体改性的函数。

[0494] 数据显示2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇比乙二醇和间苯二甲酸在降低结晶速率(即增加结晶半衰期)方面更有效。另外,2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇提高Tg和降低密度。

[0495] 表1

[0496] 结晶半衰期(分钟)

[0497]

实施例	共聚单体 (mol %)[1]	IV (dl/g)	密度 (g/ml)	T_g (℃)	T_{max} (℃)	140℃ (min)	150℃ (min)	160℃ (min)	170℃ (min)	180℃ (min)	190℃ (min)	200℃ (min)
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

[0498] 1 表1中聚酯的二醇组分的余量为1,4-环已烷二甲醇;和表1中聚酯的二羧酸组分的余量为对苯二甲酸二甲酯;如果不描述二羧酸,其为100 mol%的对苯二甲酸二甲酯。

[0499] 2 100 mol%的1,4-环已烷二甲醇。

[0500] 3 在240℃由实施例1G的磨碎聚酯压制膜。所得膜具有0.575 dL/g的特性粘度值。

[0501] 4 在240℃由实施例1H的磨碎聚酯压制膜。所得膜具有0.0.652 dL/g的特性粘度值。

[0502] 其中:

[0503] A为间苯二甲酸

[0504] B为乙二醇

[0505] C为2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇(大约50/50顺式/反式)

[0506] D为2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇(98/2顺式/反式)

[0507] E为2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇(5/95顺式/反式)。

[0508] 如表1和图1所示,2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇比其它共聚单体,例如乙二醇和间苯二甲酸在增加结晶半衰期,即聚合物达到其最大结晶度的一半所需时间方面更有效。通过降低PCT的结晶速率(增加结晶半衰期),如在此描述的基于2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇改性PCT的无定形制品可以由本领域已知的方法制造。如表1所示,这些材料可以显示比其它改性PCT共聚酯更高的玻璃化转变温度和更低的密度。

[0509] 表1中所示聚酯的制备描述如下。

[0510] 实施例1A

[0511] 该实施例说明用80 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,20 mol%的间苯二甲酸二甲酯残基和100 mol%的1,4-环已烷二甲醇残基(28/72顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0512] 将56.63 g的对苯二甲酸二甲酯,55.2 g的1,4-环已烷二甲醇,14.16 g的间苯二甲酸二甲酯和0.0419 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到210℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在210℃将烧瓶内含物加热5分钟,然后经30分钟将温度逐渐提高至290℃。将反应混合物在290℃保持60分钟,然后经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg。经下一个5分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg。将0.3 mm Hg压力保持90分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具

有87.5℃的玻璃化转变温度和0.63 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含100 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和20.2 mol%的间苯二甲酸二甲酯残基。

[0513] 实施例1B

[0514] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,20 mol%的乙二醇残基和80 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(32/68顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0515] 将77.68 g的对苯二甲酸二甲酯,50.77 g的1,4-环己烷二甲醇,27.81 g的乙二醇和0.0433 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到200℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在200℃将烧瓶内含物加热60分钟,然后经5分钟将温度逐渐增至210℃。将反应混合物在210℃保持120分钟,然后在30分钟内加热至280℃。一旦在280℃,经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg。经下一个10分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg。将0.3 mm Hg压力保持90分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有87.7℃的玻璃化转变温度和0.71 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含19.8 mol%的乙二醇残基。

[0516] 实施例1C

[0517] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,20 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和80 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(31/69顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0518] 将77.68 g的对苯二甲酸二甲酯,48.46 g的1,4-环己烷二甲醇,17.86 g的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和0.046 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。以类似于实施例1A中所述方法制备该聚酯。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有100.5℃的玻璃化转变温度和0.73 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含80.5 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和19.5 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。

[0519] 实施例1D

[0520] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,40 mol%的间苯二甲酸二甲酯残基和100 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(28/72顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0521] 将42.83 g的对苯二甲酸二甲酯,55.26 g的1,4-环己烷二甲醇,28.45 g的间苯二甲酸二甲酯和0.0419 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到210℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在210℃将烧瓶内含物加热5分钟,然后经30分钟将温度逐渐增至290℃。将反应混合物在290℃保持60分钟,然后经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg。经下一个5分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg。将0.3 mm Hg压力保持90分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有81.2℃的玻璃化转变温度和0.67 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含100 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和40.2 mol%的间苯二甲酸二甲酯残基。

[0522] 实施例1E

[0523] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,40 mol%的乙二醇残基和60 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(31/69顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0524] 将81.3 g的对苯二甲酸二甲酯,42.85 g的1,4-环己烷二甲醇,34.44 g的乙二醇和0.0419 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到200℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在200℃将烧瓶内含物加热60分钟,然后经5分钟将温度逐渐增至210℃。将反应混合物在210℃保持120分钟,然后在30分钟内加热至280℃。一旦在280℃,经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg。经下一个10分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg。将0.3 mm Hg压力保持90分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有82.1℃的玻璃化转变温度和0.64 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含34.5 mol%的乙二醇残基。

[0525] 实施例1F

[0526] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,40 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和60 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(31/69顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0527] 将77.4 g的对苯二甲酸二甲酯,36.9 g的1,4-环己烷二甲醇,32.5的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和0.046 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到210℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在210℃将烧瓶内含物加热3分钟,然后经30分钟将温度逐渐增至260℃。将反应混合物在260℃保持120分钟,然后在30分钟内加热至290℃。一旦在290℃,经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg。经下一个5分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg。将0.3 mm Hg压力保持90分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有122℃的玻璃化转变温度和0.65 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含59.9 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和40.1 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。

[0528] 实施例1G

[0529] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,20 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基(98/2顺式/反式)和80 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(31 /69顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0530] 将77.68 g的对苯二甲酸二甲酯,48.46 g的1,4-环己烷二甲醇,20.77 g的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和0.046 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到210℃的Wood's金属浴中。搅拌速率贯穿实验设置为200 RPM。在210℃将烧瓶内含物加热3分钟,然后经30分钟将温度逐渐增至260℃。将反应混合物在260℃保持120分钟,然后在30分钟内加热至290℃。一旦在290℃,经下一个5分钟逐渐施加真空,直到烧瓶内部压力达到100 mm Hg,以及搅拌速率也降低至100 RPM。经下一个5分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg,以及搅拌速率降低至50 RPM。将0.3 mm Hg压力保持60分钟总时间,去除过量的未反应二醇。获得高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物,具有103℃的玻璃化转变温度和0.65 dL/g的特性粘度。NMR分析显示该聚合物包含85.7 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和14.3 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。

[0531] 实施例1H

[0532] 该实施例说明用100 mol%的对苯二甲酸二甲酯残基,20 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基(5/95顺式/反式)和80 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基(31 /69顺式/反式)的目标组合物制备共聚酯。

[0533] 将77.68 g的对苯二甲酸二甲酯,48.46 g的1,4-环己烷二甲醇,20.77 g的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和0.046 g的氧化二丁锡的混合物放入装有氮气入口、金属搅拌器和短蒸馏塔的500毫升烧瓶中。将烧瓶放入已经加热到210℃的Wood's金属浴中。搅拌速率在实验开始时设置为200 RPM。在210℃将烧瓶内含物加热3分钟,然后经30分钟将温度逐渐增至260℃。将反应混合物在260℃保持120分钟,然后在30分钟内加热至290℃。一旦在290℃,经下一个5分钟逐渐施加真空,设定值为100 mm Hg,以及搅拌速率也降低至100 RPM。经下一个5分钟将烧瓶内部压力进一步降低至0.3 mm Hg的设定值,以及搅拌速率降低至50 RPM。将该压力保持60分钟总时间,去除过量的未反应二醇。应注意真空系统未能达到上述设定值,但是产生足以产生玻璃化转变温度为99℃和特性粘度为0.73 dL/g的高熔体粘度、视觉透明和无色聚合物的真空。NMR分析显示该聚合物包含85 mol%的1,4-环己烷二甲醇残基和15 mol%的2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基。

[0534] 实施例2

[0535] 本实施例说明TMCD比EG或IPA在降低PCT结晶速率方面更有效。该实施例也说明在类似的结晶速率下,PCT的TMCD改性相比EG或IPA改性在如由Tm和Tg测量的耐热性方面的改善。

[0536] 通过在Sterling 1.5英寸造粒单螺杆挤出机上,在300℃以不同重量比熔融混炼Tritan™ TX1000 (IV = 0.72 dL/g)和PCT 13787 (IV = 0.76 dL/g)制备材料。Tritan™ TX1000和PCT 13787由EasTman Chemical Company商业制造。所得组合物和IV在表2中示为材料A、B和C。使用氮气在225℃反应器中将一部分材料A、B和C分别固化为更高IV材料D、E和F。材料G、H和I由EasTman Chemical Company商业制造。材料J和K由EasTman Chemical Company在中试装置中制造。

[0537] 材料G为未改性PCT。DSC的冷却扫描期间,结晶释放10 cal/g的热(ΔH_{∞})。这相当于假设熔融比热为29 cal/g,以20℃/每分钟将320℃熔体冷却至0℃期间形成的约34%的结晶度。冷却期间形成的结晶度百分比由公式(1)计算。

[0538] $$X_c = \frac{(\Delta H_{cc})}{29} x\,100 \qquad (1)$$

[0539] 对于未改性PCT而言,结晶放热中的峰温度(T_{cc})在227℃处出现。

[0540] PCT的共聚单体改性将减慢PCT的结晶速率。作为结果,改性PCT材料将在将320℃熔体冷却至0℃期间比未改性PCT释放更少的热。表2中的数据显示在减慢结晶速率方面TMCD比PCT的IPA或EG改性更加有效,如基于PCT的改性摩尔百分比的较低ΔH_{cc}证明的。例如,冷却扫描期间未改性PCT (材料G)释放10 cal/g。由于结晶,用17 mol%的IPA改性PCT (材料I)产生更慢的结晶速率,如由冷却扫描期间释放的ΔH_{cc} = 8.0 cal/g证明。用EG改性PCT产生更慢的结晶速率,如由16.6 mol%的EG改性的PCT (材料J)的ΔH_{cc} = 9.0 cal/g以及由22.6 mol%的EG改性的PCT (材料K)的ΔH_{cc} = 5.8 cal/g证明。比较起来,冷却扫描期间,与由EG或IPA～17 mol%改性相比,PCT仅需要由大约5 mol%的TMCD改性(材料A、D和E)以减慢结晶速率,获得类似的放热(ΔH_{cc}～8.0 cal/g)。在类似结晶速率或ΔH_{cc}下,TMCD改性

的PCT具有比IPA或EG改性PCT更高的熔点(Tm)和玻璃化转变温度(Tg)。例如,在ΔH_{cc}～8.0 cal/g下,PCT需要大约17 mol%的EG或IPA改性,产生～261℃的Tm和～89℃的Tg (材料I、J和K)。在ΔH_{cc}～8.0 cal/g下,PCT仅需要约5 mol%的TMCD (材料A、D和E)改性,产生～279℃的Tm和～94℃的Tg。因此,TMCD改性的PCT材料将具有更好的耐热性。与EG或IPA改性的PCT相比,基于mol%基础,TMCD改性的PCT也更有效地降低T_{cc}。这是另一个指示,基于mol%基础,TMCD比EG或IPA在减速PCT结晶速率方面更有效。

[0541] 表2

[0542] 未改性和改性PCT的热性能。

[0543]

材料	基于NMR的组成(mol%,共聚单体)	IV(dl/g)	ΔH_{cc}(cal/g)	T_{cc}(℃)	T_m(℃)	Tg(℃)
A	4.4, TMCD	0.73	7.6	203	280	92
B	7.7, TMCD	0.72	5.5	184	275	95
C	9.1, TMCD	0.72	3.2	176	270	98
D	4.2, TMCD	0.81	8.3	202	279	93
E	6.7, TMCD	0.84	7.9	194	275	98
F	9.7, TMCD	0.85	3.0	175	268	100
G	0	0.76	10.0	227	288	93
H	5.0, IPA	0.84	9.3	207	280	92
I	17.0, IPA	0.77	8.0	182	262	91
J	16.6, EG	0.69	9.0	189	265	87
K	22.6, EG	0.74	5.8	165	257	86

[0544] 实施例3

[0545] 本实施例说明TMCD改性的PCT材料可以挤出为无定形膜,随后在高于Tg下拉伸,由于应变诱导结晶产生透明半结晶膜。

[0546] 通过在Sterling 1.5英寸造粒单螺杆挤出机上在300℃以不同重量比熔融配混PCT 13787和Tritan™ TX1000制备目标为大约5、10和15 mol%的TMCD的三种改性PCT材料。Tritan™ TX1000和PCT 13787由EasTman Chemical Company商业制造。最终试样在表3中描述。

[0547] 表3

[0548] 材料由熔融共混Tritan™ TX1000和PCT 13787制备。

[0549]

材料	PCT/TX 1000重量比	基于NMR的组合物的TMCD的mol%	IV(dl/g)
A	~3/1	4.9	0.72
B	~1/1	10.2	0.72
C	~1/3	15.5	0.71

[0550] 材料A、B、和C的试样在真空(0.5 torr)下在225℃固化,如表4所示。材料A、B和C也在225℃使用氮气流固化。这些结果在表5中显示。

[0551] 表4

[0552] TMCD改性PCT在225℃在0.5 torr下固化。

[0553]

材料	IV t=0 hr (dl/g)	IV t=6 hr (dl/g)	IV t=24 hr (dl/g)
A	0.72	0.78	0.88

B	0.72	0.80	0.90
C	0.71	0.73	0.86

[0554] 表5

[0555] TMCD改性PCT在225℃用氮气固化。

[0556]

材料	TMCD的mol%	温度(℃)	时间(小时)	IV(dl/g)
A	4.9		0	0.72
A1	4.9	225	5	0.77
A2	4.9	225	11	0.82
A3	4.9	225	17	0.87
B	10.2		0	0.72
B1	10.2	225	5	0.74
B2	10.2	225	11	0.76
B3	10.2	225	17	0.84
C	15.5		0	0.71
C1	15.5	225	5	0.75
C2	15.5	225	11	0.83
C3	15.5	215	25	0.87

[0557] 使用300℃下工作的Killian 1英寸单螺杆挤出机将材料A、A1、A2、A3、B、B1、B2、B3、C、C1、C2和C3挤出成为20 mil透明无定形膜。然后将20 mil (0.51 mm)膜切割成为4.5”方形，用于在Bruckner KARO IV实验室拉幅机中拉伸。夹具距离为110 mm。在相对于Tg的温度(Tg+10和Tg+20℃)下和100%秒$^{-1}$的标称应变速率下将所有材料的膜单轴拉伸至不同的拉伸比(λ)。所有拉伸的膜视觉上是透明的。拉伸膜中的应变诱导结晶度(C_c)的百分比由DSC中评价的膜的第一次加热扫描，通过公式(2)确定。

[0558] $$X_c = \frac{(\Delta H_{m1} - \Delta H_{CH1})}{29} x\,100 \qquad (2)$$

[0559] 表6显示对于具有不同水平TMCD和类似IV的材料(材料A2、B2和C2)而言，由于应变诱导结晶，各种拉伸膜具有增长的(developed)结晶度。对于拉伸的给定材料而言，相比Tg+10℃，拉伸膜中增长的结晶度量在Tg+20℃下更高。对于相对于Tg的给定拉伸温度而言，具有较高量TMCD的材料应变诱导结晶度增长较少。3至4.5的拉伸比对于各种材料和拉伸温度增长的结晶度量几乎没有影响。相对于Tg更高的拉伸温度允许以更高的拉伸比拉伸膜。总之，TMCD改性的PCT材料可以挤出为透明无定形膜，其随后在高于Tg下拉伸，由于应变诱导结晶产生透明半结晶膜。

[0560] 表6

[0561] TMCD改性PCT的透明拉伸膜的应变诱导结晶度量(X_c)。

[0562]

材料	TMCD的mol%	Tg(℃)	膜IV(dl/g)	λ	Tg+10℃下拉伸的X_c (%)	Tg+20℃下拉伸的X_c(%)
A2	5	98	0.76	3	23.5	
A2	5	98	0.76	3.5	24.4	26.8
A2	5	98	0.76	4.0	22.2	30.2
A2	5	98	0.76	4.5		31.4

B2	10.	101	0.76	3	17.4	
B2	10	101	0.76	3.5	18.7	23.2
B2	10	101	0.76	4.0	17.9	23.4
B2	10	101	0.76	4.5		24.7
C2	15	106	0.76	3	8.6	
C2	15	106	0.76	3.5	10.5	15.3
C2	15	106	0.76	4.0	10.7	14.7
C2	15	106	0.76	4.5		14.3

[0563] 实施例4

[0564] 本实施例说明TMCD改性PCT材料可以注塑成为无定形瓶预成形体，随后在高于Tg下再加热并吹塑成为具有透明半结晶侧壁的瓶子。另外，本实施例说明与IPA改性的PET和PCT相比，获得类似的侧壁结晶度水平，以及比IPA改性PET和PCT显著更高的Tm。

[0565] 通过熔融共混Tritan™ TX1000和PCT 13378，随后固化，以与实施例2和3类似的方式，以3个TMCD改性PCT水平(～5、7.5和10 mol%)和2个IV水平(～0.72和～0.84 dl/g)制备材料。熔融共混期间，配混20 ppm的黑色氧化铁，作为瓶子吹塑的再热助剂。另外，材料G，基于17 mol%的IPA改性PCT的商业级材料，和材料H (Parastar 3000)，由EasTman Chemical Company Materials制造的商业级PET材料用于对比。所有材料在表7中描述。干燥该材料并注塑成为16 oz。在高于各个材料的Tm大约20℃的熔体温度下，使用Arburg注塑机制造Boston圆预成形体(round preforms)。吹塑之前，预成形体都是透明和无定形的。然后将无定形预成形体再热，吹塑成为16 oz。使用Sidel SBO1吹塑机制造Boston圆瓶。将瓶子在高于各个材料的Tg大约20℃的预成形体表面温度下再热吹塑进入在7℃下工作的吹塑模具。所有吹塑瓶是视觉透明的。从各个瓶子的侧壁切割试样，在DSC中分析测定吹塑法中增长的结晶度量。吹塑瓶的侧壁中的应变诱导结晶度(Cc)的百分比由DSC中评价的膜的第一次加热扫描，通过公式(3)确定。

[0566] $$X_c = \frac{(\Delta H_{m1} - \Delta H_{CH1})}{29} x\,100 \qquad (3)$$

[0567] 表8中报告的Tm也取自第一次加热扫描。表8显示与工业材料G和H相比，TMCD改性PCT材料(材料A至F)在侧壁中增长类似的结晶度水平。在这些类似的结晶度水平下，PCT改性材料具有比工业材料G和H显著更高的熔点Tm。

[0568] 表7:16 oz的再热吹塑中使用的材料。Boston圆瓶。

[0569]

材料	TMCD的mol%	IV(dl/g)	Tg(℃)	Tm(℃)
A	5.2	0.72	92	280
B	7.5	0.72	95	276
C	9.5	0.72	98	272
D	4.6	0.85	93	278
E	7.0	0.85	98	276
F	9.7	0.83	100	269
G	n.a.	0.77	91	262
H	n.a.	0.80	78	235

[0570] 表8:应变诱导结晶度量(Xc)和吹塑瓶侧壁的Tm。

[0571]

材料	X_c(%)	Tm(℃)
A	27	282
B	28	279
C	27	276
D	30	279
E	27	274
F	25	271
G	31	259
H	30	243

[0572] 从上述相关工作实施例中的数据对比可以清楚地看到本发明的聚酯在玻璃化转变温度、密度、减慢结晶速率、熔体粘度和韧性方面提供明确优于市售聚酯的优点。

[0573] 本发明已经参考在此公开的实施方案加以详细描述，但是应理解在本发明精神和范围内可以实现各种变化和改进。

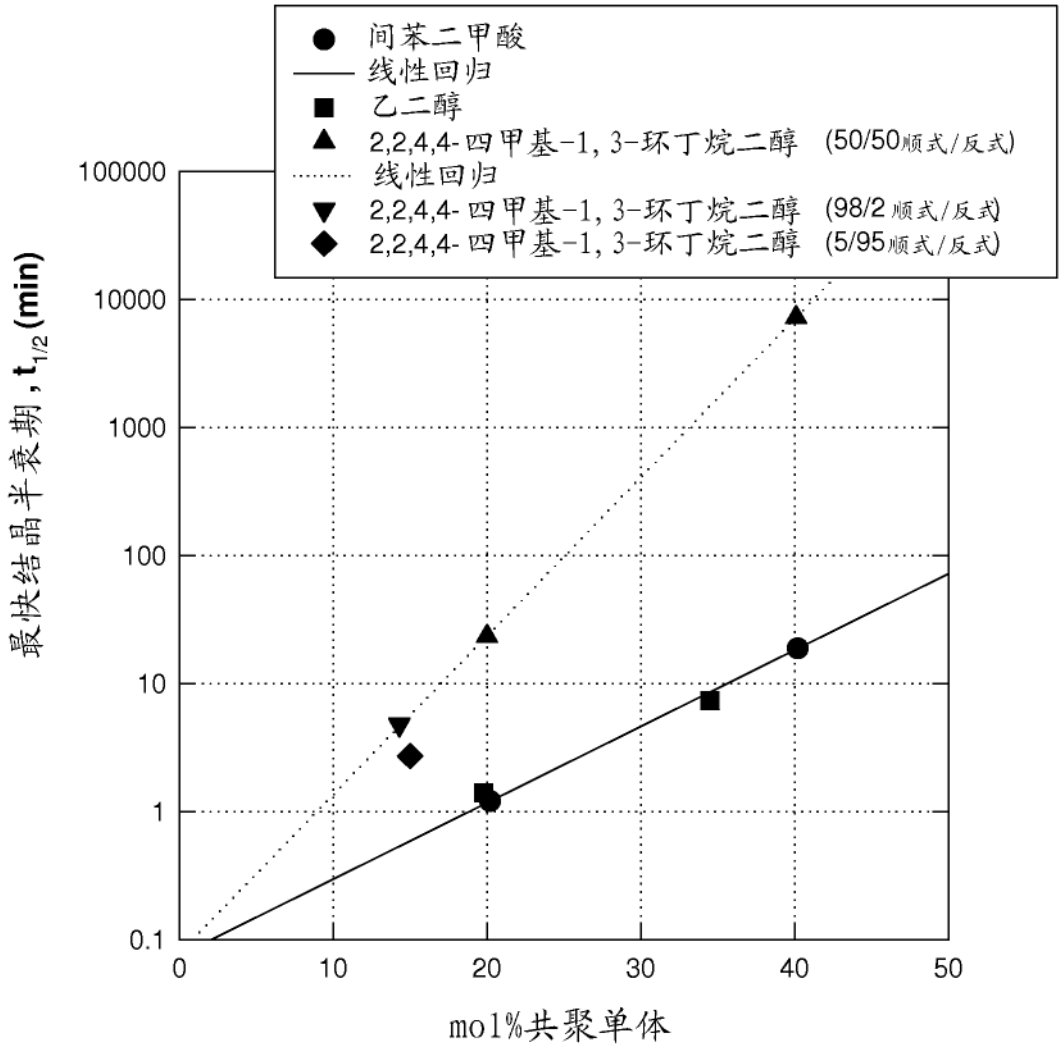


图1:共聚单体对改性PCT共聚酯的最快结晶半衰期的影响

图 1