[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 63/46
C08G 63/91

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01818701.3

[43] 公开日 2004 年 2 月 11 日

[11] 公开号 CN 1474842A

[22] 申请日 2001.9.12 [21] 申请号 01818701.3

[30] 优先权

[32] 2000. 9.12 [33] AU [31] PR0050/2000

[86] 国际申请 PCT/AU01/01148 2001.9.12

[87] 国际公布 WO02/22705 英 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.12

[71] 申请人 澳大利亚聚合物控股有限公司

地址 澳大利亚维多利亚州

[72] 发明人 G·莫达 A·M·格罗思

M·S·奥谢 R·D·托泽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 4 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 具有改进性质的聚酯树脂

[57] 摘要

一种聚酯组合物，它是通过混合包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体得到的，所述链段的耐转酯化性是由衍生出前体聚酯的醇或其衍生物产生的。

ISSN1008-4274

1．一种聚酯组合物，它是通过混合包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体得到的，所述链段的耐转酯化性是由形成该前体聚酯的醇或其衍生物产生的。

2．如权利要求 1 所述的组合物，它包括通过使所述前体聚酯与另一种聚酯和/或单体反应制得的嵌段共聚酯。

3．如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于所述醇是二元醇或高级醇。

4．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 2－甲基－1，3－丙二醇、2，4－戊二醇、2，2－二甲基－1，3－丙二醇、2，2－二乙基－1，3－丙二醇、2－甲基－2－乙基－1，3－丙二醇、2－甲基－2－丙基－1，3－丙二醇、2－乙基－2－异丁基－1，3－丙二醇、2－乙基－2－丁基－1，3－丙二醇、2，2－二苯基－1，3－丙二醇、2，4－二甲基－2－乙基己烷－1，3－二醇、2，2，4－三甲基－1，3－戊二醇、2，5－二甲基－2，5－己二醇、2，4－二甲基－2，4－戊二醇、1，4－二（2－羟丙基）苯、1，3－二（2－羟丙基）苯、1，4－二（1－羟基－2－甲基丙基）苯、1，3－二（2，2－二甲基－1－羟基－乙基）苯、2，2，4，4－四甲基－1，5－戊二醇、2，2，5，5－四甲基－1，6－己二醇、2，2，4－三甲基－1，4－戊二醇、2，2，5－三甲基－1，5－己二醇、2－乙基－1，3－己二醇、2－甲基－1，2－丙二醇、2，3－丁二醇、2－甲基－2，3－丁二醇和 2，3－二甲基－2，3－丁二醇。

5．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 1，3，5，7－四甲基－2，6－萘二醇、1，3，6，8－四甲基－2，7－萘二醇、2，5－、2，6－或 2，7－二（2－羟丙基）萘和 2，5－、2，6－或 2，7－二（1－羟基－2－甲基丙基）萘。

6．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 2，3，5，6－四甲基－对苯二酚、2，4，6－三甲基－1，3－二羟基苯和 2，5－二叔丁基－对苯二酚。

7．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 3，3'，5，5'－

四甲基－4，4'－双酚和 3，3'，5，5'－四叔丁基－4，4'－双酚及其异构体。

8．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 4，4'－亚甲基－二－（2，6－二甲基苯酚）、4，4'－亚甲基－二－（2，6－二叔丁基苯酚）、2，2'－亚甲基－二（4－甲基－6－叔丁基－苯酚）、2，2'－亚甲基－二（4－乙基－6－叔丁基－苯酚）、2，2'－硫代－二（4－甲基－6－叔丁基苯酚）及其硫酸酯衍生物、1，1'－硫代二（2－萘酚）及其硫酸酯衍生物、2，2'－亚乙基－二－（2，6－二叔丁基苯酚）、2，2'－亚甲基－二〔6－（1－甲基环已基）对甲酚〕、2，2－二（3－甲基－4－羟苯基）丙烷、4，4'－硫代－二（6－叔丁基－间甲酚）及其硫酸酯衍生物和 4，4'－亚丁基－二（6－叔丁基－间甲酚），以及它们的异构体。

9．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 2，3，5，6－四甲基－1，4－环已二醇、2，2，4，4－四甲基－1，3－环丁二醇、二（羟乙基）间苯二酚及其异构体和新戊二醇。

10．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 1，1，3－三（5－叔丁基－4－羟基－2－甲基－苯基）丁烷、4，4－二（4－羟苯基）戊酸、2，4－二甲基－2，4－二羟基－3－（2－羟基－丙基）戊烷和 2，4，6－三（3，5－二叔丁基－4－羟基－苄基）莱。

11．如权利要求 3 所述的组合物，其特征在于所述醇是醇－酸。

12．如权利要求 11 所述的组合物，其特征在于所述醇选自 3，3－二甲基－4－羟基－丁酸、3－羟基－丁酸、2，2－二甲基－3－羟基－丁酸、2－羟基－丁酸和 3－羟基－3－甲基－谷氨酸。

13．如权利要求 1－12 中任何一项所述的组合物，其特征在于所述与前体聚酯反应的聚酯选自聚对苯二甲酸烷二醇酯、聚（对苯二甲酸亚环已基二甲醇酯）、聚间苯二甲酸烷二醇酯、聚 2，6－萘二羧酸烷二醇酯、聚 4－羟基丁酸、聚已内酯、液晶聚酯、这些聚酯的共聚物和两种或多种的混合物。

14．如权利要求 13 所述的组合物，其特征在于所述聚酯选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚 2，6－萘二羧酸乙二醇酯、聚（羟基苯甲酸）、聚（2－羟基－6－萘甲酸）、聚（对苯二甲酸萘二醇酯）、其两种

或多种的共聚物以及其两种或多种的混合物。

15．如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述单体选自二（羟乙基）间苯二酚、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧醋酸、间苯二甲酸和 2，6－萘二羧酸。

16．如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述耐转酯化链段主要由（＞90 摩尔％）衍生自新戊二醇或二（羟乙基）间苯二酚作为二元醇和间苯二甲酸或 2，6－萘二羧酸、间苯二酚二氧醋酸或其混合作为二元酸的单元组成。

17．一种制造聚酯组合物的方法，它包括混合包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体，所述链段的耐转酯化性是由形成该前体聚酯的醇或其衍生物产生的。

18．如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述前体聚酯和所述聚酯和/或单体是在熔体加工操作中混合的。

19．由权利要求 1－16 中任何一项所述的聚酯组合物形成的制品。

20．权利要求 1 定义的前体聚酯在制备包含至少一个耐转酯化链段的嵌段共聚酯中的用途。

21．聚酯组合物作为阻隔材料的用途，所述聚酯聚合物是通过混合包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与一种单体得到的，所述单元选自二（羟乙基）间苯二酚、2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物以及它们的混合物。

22．聚酯组合物作为阻隔材料的用途，所述聚酯聚合物是通过混合包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体得到的，所述耐转酯化链段衍生自选自二（羟乙基）间苯二酚、2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物单体以及它们的混合物。

23．如权利要求 22 所述的用途，其特征在于所述聚酯衍生自选自二（羟

乙基）间苯二酚、2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物单体以及它们的混合物。

24．如权利要求 22 所述的用途，其特征在于所述单体选自二（羟乙基）间苯二酚、2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物以及它们的混合物。

25．由权利要求 21－24 中任何一项所定义的聚酯组合物形成的包装材料。

具有改进性质的聚酯树脂

本发明涉及一种聚酯组合物和合成这种聚酯组合物的方法，所述方法基于使用包含至少一种耐转酯化链段的前体聚酯。本发明也涉及嵌段共聚酯的实际应用。

聚酯的物理和化学性质与聚合物中重复单元的排列有关，已经观察到嵌段共聚物的性质与无规共聚物等价物的性质不同（Textbook of Polymer Science，F.W.Billmeyer，第7章，John Wiley & Sons，Inc. 1971年）。嵌段共聚物的优点是众所周知的，即它能结合两种聚合物的所需性质，得到相对于由相同单体单元组成的无规或统计共聚物（statistical copolymer）的改进性能。这些性质可通过控制嵌段长度来达到最优化。制备嵌段共聚物的常规技术通常需要使用必需严格遵守的较温和的加工条件，以避免能导致不需要的转酯化反应的转酯化作用，从而保留所需的嵌段结构。

作为实际的例子，已知基于特定二醇或二酸（如间苯二甲酸（IPA）或2，6－萘－二羧酸（NDA））的聚酯具有显著好于基于聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的阻隔性能。但是，掺入大量IPA或NDA的无规共聚物通常具有明显差的加工性质。对于IPA共聚物的情况，这部分是由于含大量（10%）间苯二甲酸酯单元的无规共聚物的Tg较低和结晶度较低。对于嵌段结构，可能设计一种结合了因存在IPA或NDA而产生的高阻隔性和PET的加工行为以及力学性质的材料。但是，常规嵌段聚酯在把聚合物转变成最终产品（如饮料包装）的熔融加工或固态增粘步骤中会发生转酯化作用。这会造成嵌段结构的分解，因而降低阻隔性和加工性质。

产生转酯化的机理被认为是通过三条路径的一条或多条（three pathway），即酸解、醇解和直接酯交换进行的，尽管它们的相对重要性不是很清楚。不管路径如何，通常认为转酯化通过过渡嵌段中间体形成了无规共聚物。从制造商的观点看，很难停止从嵌段中间体到无规共聚物之间的转变。通常这需要在严格的控制条件下制造共聚酯。

例如，美国专利5695710提出了一种熔体挤出方法来制备聚（对苯二甲酸乙二醇酯）/聚（2，6－萘二羧酸乙二醇酯）（PET/PEN）嵌段共聚酯。该共聚酯的

嵌段特性通过严格的加工参数(如温度和停留时间)来得到控制。美国专利 5688874 提出了一种熔体加工/固态增粘技术来制造 PET/PEN 嵌段共聚物。该专利描述了固态增粘不可混合的 PET/PEN 混合物的方法，这种混合物是在挤出机中，以避免发生大量的熔体转酯化的方法制备的。然后使用二次固态增粘方法来促使并控制随后的转酯化作用。这种方法也非常依赖严格的加工条件，并需要窄的工作窗口（operating window）。此外，这样形成的嵌段共聚酯的后制造熔体加工（如注塑、挤出等）易造成随后的转酯化，从而降低嵌段结构的完整性。这会对由该共聚酯形成的最终产品的性能产生不利影响。

其它专利（如美国专利 4704417、美国专利 5541244 和美国专利 5646208）描述了不会发生转酯化的聚酯组合物的益处，并公开了怎样使用转酯化抑制剂来降低在熔体加工过程中发生的转酯化。描述在这些专利中的方法需要使用外加的试剂（如磷酸酯）来降低转酯化速率，从而使组合物稳定化。

现在已经发现了制备聚酯组合物（如嵌段共聚酯）的替代方法，它基于使用提供了耐转酯化性的前体聚酯。该方法可广泛应用，不需要严格的操作参数或外加试剂。而且，该方法是简单且有效的，提供了控制转酯化度的便利方法。

因此，本发明提供一种聚酯组合物方法是通过将包含至少一种耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体结合，其中该链段的耐转酯化性可归因于衍生出前体聚酯的醇或其衍生物。这些组分可在缩聚、熔体加工或固态增粘操作中混合。熔体加工是尤其优选的，可随后进行固态增粘步骤。

有利的是，已经发现通过在给定制造方法中使用所述的前体聚酯，得到的产品的嵌段结构完整性可在比以前宽得多的加工参数窗口（window）中得到保持。“保持”指耐转酯化链段的原始链段长度在它们原始值的±50％内，例如在±20％内，优选在±10％内。该方法依赖于前体聚酯与其它聚酯和/或单体在加工（如缩聚、熔体加工、固态增粘或其组合）中耐转酯化的能力。此外，使用本发明方法制得的聚酯组合物在后制造加工中基本上保持它们的嵌段特性，这是链段的耐转酯化性的直接结果。

本领域的技术人员可以理解，术语“聚酯”包括均聚物和共聚物，它们在聚合物的骨架中具有重复酯基。这些重复酯基也称为“聚酯重复单元”，以及如这里所述的指通常通过聚酯链中的酯键连接在一起的多元酸和多元醇形成的重复单

元。酸可包括两个或多个酸基团，多元醇包括两个或多个醇基团。通常使用二元酸和二元醇。重复单元也可由一个酸－醇单元形成。

在这里使用的关于聚酯、嵌段、链段或聚酯重复单元的术语“耐转酯化性”指聚酯、嵌段、链段或聚酯重复单元在进行加工（如熔体加工、缩聚或固态增粘）时抵抗由转酯化作用而断裂的能力，否则这些方法会使可转酯化的聚酯（如 PET）产生明显的转酯化。术语“耐转酯化性”并没有暗示完全防止了转酯化，只是转酯化的敏感度显著小于可转酯化的聚酯、或可转酯化的嵌段、链段或聚酯重复单元的敏感度。

得到耐转酯化性的其它机理不是很清楚，可能要归结于许多机理。前体聚酯和嵌段共聚酯的耐转酯化性可归因于空间位阻，这是由用来形成前体聚酯的醇被引入到酯键的附近而产生的。这种空间位阻使酯部分较少可能参加转酯化反应。耐转酯化性也归因于使用具有取代基的醇形成前体聚酯，该取代基通过负电性降低了得到的酯键参加转酯化反应的能力。

另一个可能的机理包括在用来形成前体聚酯的醇的羟基邻近的空间位阻，从而游离羟基（如在聚合物分子末端的羟基）被阻止与酯键反应，从而阻碍了链内转酯化反应。

也可能是这样的情况，即在紧邻酯键的疏水性可阻止极性的亲核羟基的攻击，新戊二醇基聚酯的耐水解性可归因于这种机理。

虽然达到耐转酯化性的确切机理在所有情况下都不了解，但本发明的这个方面的特征是衍生出前体聚酯的醇或其衍生物对所观察到的耐转酯化性作出了贡献。即，用来形成前体聚酯的组分的性质也可对所观察到的总的耐转酯化性作出贡献。

为了完整性，可提到极化因素和酯官能度的浓度也可提供耐转酯化性。

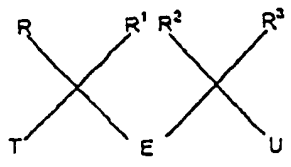
在这里使用的术语“前体聚酯”指包含至少一种耐转酯化链段的聚酯，它可与另一种聚酯和/或单体结合，以制造本发明的聚酯组合物。根据本发明，前体聚酯本身可以是嵌段共聚酯。前体聚酯可以是由耐转酯化聚酯重复单元组成的低聚物或聚合物，或者是包括至少一个耐转酯化聚酯重复单元链段的低聚物或聚合物。

这里术语“醇”用来表示通过游离羟基反应形成前体聚酯中的酯键的化合物。化合物当然可包括其它官能基团。术语也包含醇的短链（C_{1-4}）烷基酯衍生物。

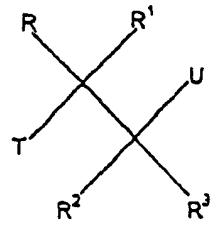
前体聚酯与其它聚酯和/或单体的组合产生不同的产物，这取决于这些因素，如各个组分的相对比例，前体聚酯的混合率和前体聚酯耐转酯化性的程度。因此，形成的聚酯组合物可以是所用各个组分的混合物。在一个优选的实例中，各个组分反应生成嵌段共聚酯。当然，共聚酯组合物可能包含一种或多种单个组分混合物形式的嵌段共聚酯反应产物。在这里使用的术语“聚酯组合物”表示当各个组分混合时，可能是反应时，得到的一定范围的产物。

前体聚酯单元由醇或醇一酸（它包括产生耐转酯化性的部分）与形成酯所需要的互补组分（如酸或酸一醇）生成。互补组分也可包括产生耐转酯化性的部分，但不是必需的。

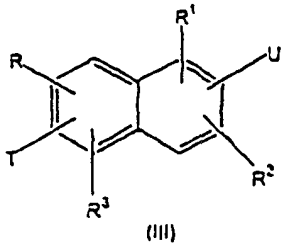
许多适合提供耐转酯化性给前体聚酯的醇和醇一酸如下所示。通常，醇是二醇。分子式（I）一（VI）的下列结构可作为例子，尽管这些例子只是为了理解的目的，并没有限制本发明的范围。



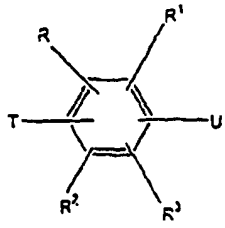
(I)



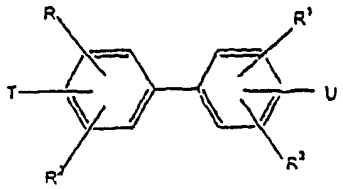
(II)



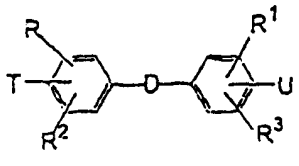
(III)



(IV)



(V)



(VI)

在每个分子式（I）一（VI）中，R、R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 分别选自氢、卤素、C_1-C_{14} 烷基、C_6-C_{18} 芳基、C_1-C_4 烷氧基和 C_6-C_{18} 芳氧基。R、R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 更优选分别选自氢、氯、溴、C_1-C_9 烷基、C_1-C_9 烷氧基、C_6-C_{15} 芳基和 C_6-C_{15}

芳氧基。在每个分子式（II）－（VI）中，至少一个 R、R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 必须不是氢。

在每个分子式（I）－（VI）中，T 和 U 分别选自羟基（OH）和羧基（COOH）官能团及其衍生物。例如，T 和 U 可分别选自 C_1－C_6 烷基醚和 C_1－C_6 烷基酯部分。T 和 U 的至少一个是羟基或衍生的官能团。互补组分可以是用分子式（I）－（VI）表示的化合物的二酸类似物。

在分子式（I）中，E 可选自亚烷基、亚芳基、烯氧基（alkylenoxy）、亚烷二氧基（alkylenedioxy）、亚芳氧基（aryleneoxy）和亚芳二氧基（arylenedioxy）。优选的基团 E 选自 C_1－C_{18} 亚烷基、C_6－C_{18} 亚芳基、C_1－C_{18} 烯氧基、C_1－C_{18} 亚烷二氧基、C_6－C_{18} 亚芳氧基和 C_6－C_{18} 亚芳二氧基。基团 E 更优选选自 C_1－C_{12} 亚烷基、C_6－C_{12} 亚芳基、C_1－C_{12} 烯氧基、C_1－C_{12} 烯二氧基、C_6－C_{12} 亚芳氧基和 C_6－C_{12} 亚芳二氧基。

在分子式（VI）中，D 选自亚烷基、－O－、－S－、－SO－和－SO_2－。基团 D 优选选自 C_1－C_{10} 亚烷基、－O－、－S－、－SO－和－SO_2－。

在这里的所有烷基和含烷基的部分（如烷氧基和亚烷基）可以是直链或支链。

上述 R－R^5 中的所有基团和部分（可能的话）可任选用一个或多个 C_1－C_6 烷基、C_6－C_{12} 芳基、C_1－C_6 烷氧基、C_6－C_{12} 芳氧基、腈和卤素取代。

分子式（I）化合物的例子包括 2－甲基－1，3－丙二醇、2，4－戊二醇、2，2－二甲基－1，3－丙二醇、2，2－二乙基－1，3－丙二醇、2－甲基－2－乙基－1，3－丙二醇、2－甲基－2－丙基－1，3－丙二醇、2－乙基－2－异丁基－1，3－丙二醇、2－乙基－2－丁基－1，3－丙二醇、2，2－二苯基－1，3－丙二醇、3，3－二甲基－4－羟基－丁酸、2，4－二甲基－2－乙基己烷－1，3－二醇、2，2，4－三甲基－1，3－戊二醇、2，5－二甲基－2，5－己二醇、2，4－二甲基－2，4－戊二醇、1，4－二（2－羟丙基）苯、1，3－二（2－羟丙基）苯、1，4－二（1－羟基－2－甲基丙基）苯、1，3－二（2，2－二甲基－1 羟基－乙基）苯、2，2，4，4－四甲基－1，5－戊二醇、2，2，5，5－四甲基－1，6－己二醇、2，2，4－三甲基－1，4－戊二醇、2，2，5－三甲基－1，5－己二醇和 2－乙基－1，3－己二醇。

分子式（II）化合物的例子包括 2－甲基－1，2－丙二醇、2，3－丁二醇、2

－甲基－2，3－丁二醇、2，3－二甲基－2，3－丁二醇、3－羟基－丁酸和 2，2－二甲基－3－羟基－丁酸。

分子式（III）化合物的例子包括 1，3，5，7－四甲基－2，6－萘二醇、1，3，6，8－四甲基－2，7－萘二醇、2，5－、2，6－或 2，7－二（2－羟丙基）萘和 2，5－、2，6－或 2，7－二（1－羟基－2－甲基丙基）萘

分子式（IV）化合物的例子包括 2，3，5，6－四甲基－对苯二酚、2，4，6－三甲基－1，3－二羟基苯、2，5－二叔丁基－对苯二酚。

分子式（V）化合物的例子包括 3，3'，5，5'－四甲基－4，4'－双酚、3，3'，5，5'－四叔丁基－4，4'－双酚、3，3'，5，5'－四甲基－4，4'－二羧基－联苯和 3，3'，5，5'－四叔丁基－4，4'－二羧基－联苯及其异构体。

分子式（VI）化合物的例子包括 4，4'－亚甲基－二－（2，6－二－甲基苯酚）、4，4'－亚甲基－二－（2，6－二－叔丁基苯酚）、2，2'－亚甲基－二－（4－甲基－6－叔丁基苯酚）、2，2'－亚甲基－二－（4－乙基－6－叔丁基苯酚）、2，2'－硫代－二－（4－甲基－6－叔丁基苯酚）及其砜衍生物、1，1'－硫代－二（2－萘酚）及其砜衍生物、2，2'－亚乙基－二－（2，6－二－叔丁基苯酚）、2，2'－亚甲基－二〔6－（1－甲基环己基）－对甲酚〕、2，2－二（3－甲基－4－羟基苯基）丙烷、4，4'－硫代－二（6－叔丁基－间－甲酚）及其砜衍生物和 4，4'－亚丁基－二（6－叔丁基－间－甲酚），以及它们的全部异构体。

包括在上述分子式之外的其它合适组分包括羟基异丁酸和 2，3，5，6－四甲基－1，4－环己二醇及其所有异构体和 2，2，4，4－四甲基－1，3－环丁二醇、二（羟乙基）间苯二酚及其所有异构体。

当醇的羟基连接到伯脂肪基，即醇是－CH_2OH 的形式时，相邻的碳中心优选是季碳原子，如新戊二醇中的碳原子。优选的醇是新戊二醇。

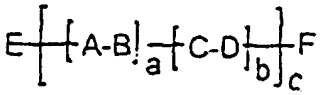
支链的耐转酯化聚酯也可由显示出引入支链能力的醇制得。这种化合物可进行典型的缩聚反应，且包括三个或多个羧基、羟基、羧基－羟基官能团，或者它们对应的醚或酯衍生物。合适化合物的例子包括 1，1，3－三（5－叔丁基－4－羟基－2－甲基－苯基）丁烷、3－羟基－3－甲基戊二酸、4，4－二（4－羟基苯基）戊酸、2，4－二甲基－2，4－二羟基－3－（2－羟基－丙基）戊烷和 2，4，6－三（3，5－二叔丁基－4－羟基－苯基）莱。

互补组分的例子包括 2，2－二甲基丙二酸、3，3－二甲基－1，5－戊二酸、2，2，5，5－四甲基－1，6－己二酸、2，2－二甲基－丁二酸、2，2，3，3－四甲基－丁二酸、1，3，5，7－四甲基－2，6－萘二羧酸、1，3，6，8－四甲基－2，7－萘二羧酸、3，3'，5，5'－四甲基－4，4'－二羧基－联苯及其异构体和 3，3'，5，5'－四叔丁基－4，4'－二羧基－联苯及其异构体。

互补的（complimentary）组分也可选自常规的聚酯或聚碳酸酯中所用的那些。例如，互补的化合物可选自间苯二甲酸、2，6－萘－二羧酸、间苯二酚二氧基醋酸（resorcinol dioxyacetic acid）、4－羟基丁酸、5－羟基戊酸、6－羟基己酸和 4－羟基苯甲酸。

优选的前体聚酯包括这样的化合物，其中耐转酯化嵌段主要由（＞90 摩尔%）新戊二醇或二（羟乙基）间苯二酚作为二醇组分与间苯二甲酸、2，6－萘－二羧酸、间苯二酚二氧基醋酸或其混合物作为二酸组分组成的。

前体聚酯可用下列通式表示：



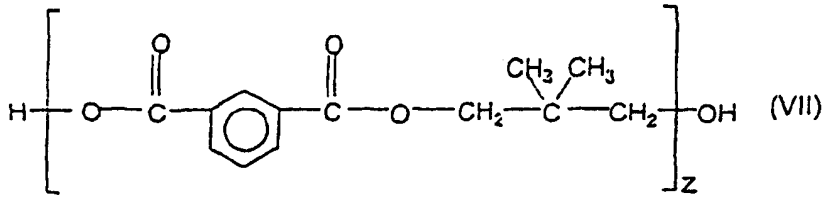
其中 A 是衍生自二醇的部分，B 是衍生自二酸的部分，或者基团－A－B－是衍生自酸－醇的部分，C 是衍生自二醇的部分，D 是衍生自二酸的部分，或者基团－C－D－是衍生自酸－醇的部分，且 C 和任选的 D 是这样选择的，以使〔C－D〕$_b$ 具有耐转酯化性。E 是氢，B 基或〔C－D〕$_b$ 链段的残基，U 是羟基、C 基或〔A－B〕$_a$ 链段，或者 E 和/或 F 可设计成便于结合，a 是可转酯化链段（如果存在的话）的平均长度，b 是耐转酯化嵌段的平均长度，c 是链中链段的平均数目。

本发明还提供了一种制备组合物的方法，它包括使包含至少一个耐转酯化链段的前体聚酯与另一种聚酯和/或单体反应，其中链段的耐转酯化性归因于衍生出该前体聚酯的醇。前体聚酯可使用常规方法制备。

前体聚酯可用制备聚酯的常规技术制备。前体聚酯可由任何醇或醇－酸单体，或者在紧邻酯部分提供空间位阻的其任何组合制备。酯部分通过由酯键的羰基一侧提供这种阻碍来提供足够的空间位阻，例如，包括来自 2，2－二甲基－1，3－丙二醇和间苯二甲酸的反应残基的前体聚酯。此外，前体聚酯可这样制备，以

将耐转酯化链段嵌入在易转酯化聚酯中。

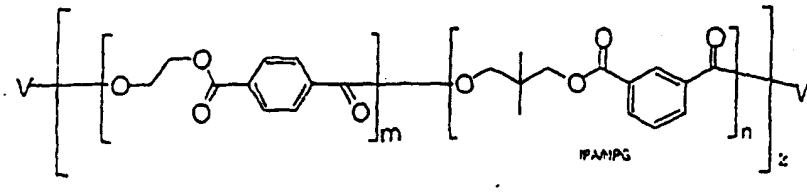
可用来制备本发明嵌段共聚酯的前体聚酯耐转酯化链段的例子是分子式（VII）的低分子量聚酯，其中 z 的范围是 5—30。



(VII)

这种前体可如下制备，即使合适的二酸、二醇或酸一醇在装有搅拌器、氮气入口和冷凝器的反应器中反应。缩聚催化剂（如丁基锡氧烷（butylhydrooxostanane））通常被加入到反应混合物中。其它典型缩聚催化剂包括 Lewis 酸（如二氧化锑、二氧化钛、二氧化锗和二月桂酸二丁锡）。然后在氮气气氛中把反应混合物加热到约 240℃，为时几小时。在这期间连续蒸馏出缩聚物。在除去大部分挥发性组分后，通过提高温度到约 270℃和施加几小时的真空继续进行反应。在反应过程中，在任何步骤都可在容器中加入其它试剂，以对聚酯进行改性。可加入能够与—COOH、OH 部分或它们的对应酯衍生物反应的其它试剂，以修饰聚酯的末端官能团。这些反应物可包括酸酐、环氧、噁唑啉、内酰胺、伯或仲氨基、硫醇衍生物等。嵌入的前体树脂可通过在反应中的任何阶段在容器中加入其它可转酯化的聚酯和/或单体进行制备。包含耐转酯化链段的支链聚酯可通过在反应的任何阶段中在容器中加入合适的多官能度羧基、羟基、羧基一羟基试剂来制备。得到前体聚酯可是最终产品，或者可通过进一步的缩聚反应、熔体加工、固态增粘或其组合来制备本发明的嵌段共聚酯（或者视情况而定进一步的嵌段共聚酯）。

用来制备本发明嵌段共聚酯的有用前体聚酯的另一个例子是分子式（VIII）高分子量嵌段共聚酯：

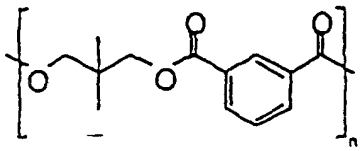


(VIII)

其中 V 是氢或对苯二甲酸残基或间苯二甲酸/新戊二醇（IPA/NPG）衍生的链段，W 是 OH 或新戊二醇残基或对苯二甲酸/乙二醇（TPA/EG）衍生的链段，n 是耐转酯化链段（在 IPA/NPG 的情况下）嵌段的平均长度，m 是可转酯化链段（在 TPA/EG 情况下）的平均长度，z 是链中链段的平均数目。通常 m 是 100，n 是 15，z 是 1。

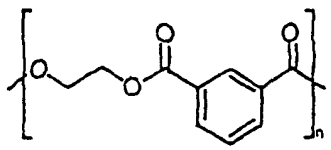
相比由非耐转酯化链段组成的类似聚酯，完全由耐转酯化链段组成的聚酯通常会结合得较慢。结合速率也取决于共聚酯的末端基团。

例如，IPA/NPG 前体聚酯（分子式（IX））（其中 NPG 单元使之具有耐转酯化性）相比对应的 IPA/EG 共聚酯（分子式（X））会结合得较慢。



IPA/NPG

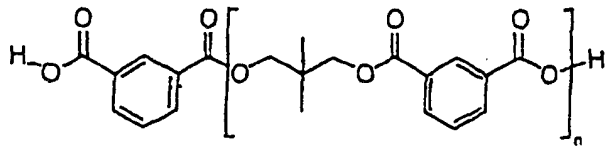
(IX)



IPA/EG

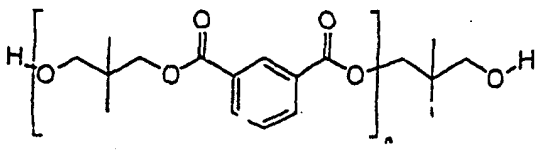
(X)

已经发现，带有 IPA 衍生的末端的 IPA/NPG 前体聚酯（分子式（XI））（酸封端）相比对应的具有 NPG 衍生链末端的前体聚酯（分子式（XII））（羟基封端）更易结合。因此为了易于结合，前体聚酯优选能够被这样制备，使得链末端衍生自互补单体（不是使之具有耐转酯化性的单体）。



(XI)

酸封端 IPA/NPG



(XII)

羟基封端 IPA/NPG

也可能对链末端进行改性，以便于结合。例如，羟基封端的 IPA/NPG 前体聚

酯可与苯均四酸二酐（PMDA）反应，以形成酸酐封端的聚酯前体。这具有附加的优点，即减少或消除由于将低分子量前体聚酯和高分子量前体聚酯（如 PET）混合而造成的分子量下降。作为另一个例子，IPA（酸）封端前体聚酯可通过用 EG 进行醇解或与环氧乙烷反应转变成乙二醇（EG）封端的聚酯。也可使用各种其它末端基团改性反应来引入反应性末端基团。优选的反应性末端基团包括羟基、羧酸、酸酐、环氧基、硫醇（thio）、伯或仲氨基、N—噁唑啉、内酰胺和异氰酸酯。

也可能通过使用偶联剂使耐转酯化的前体聚酯的结合变得方便。相对前体聚酯的摩尔数，这些化合物的加入量优选为 1 或 2 摩尔当量之间。

本身能赋予耐转酯化前体聚酯官能度的单体包括二（羟乙基）间苯二酚、4—羟基苯甲酸、间苯二酚二氧基醋酸、间苯二甲酸和 2，6—萘二羧酸。这些单体可产生有用的性能，如阻隔/气体渗透性。各个组分可被组合作为常规缩聚方法的一部分用来形成共聚酯。这样的方法包括在用来制备所述聚酯产物的反应容器中加入其它聚酯和/或单体。

通常，与前体聚酯混合的聚酯是热塑性树脂。热塑性聚酯包括杂链（hetero—chain）大分子化合物，在其聚合物主链中具有重复的羧酸酯基团。用于本发明的优选聚酯包括聚对苯二甲酸烷二醇酯，如 PET、聚（对苯二甲酸丙二醇酯）（PPT）和聚（对苯二甲酸丁二醇酯）（PBT）、聚（对苯二甲酸亚环己基二甲醇酯）、聚（间苯二甲酸烷二醇酯）、聚（2，6—萘二羧酸烷二醇酯），特别是 PEN、聚己内脂、聚（4—羟基丁酸）、液晶聚酯（LCP）和碳酸的聚酯（聚碳酸酯）及其共聚物和两种或多种的混合物。

热塑性树脂（如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯）可赋予良好的力学特性、耐热性和尺寸稳定性。这些聚酯也具有良好的可加工性，并广泛用于挤出、熔体纺丝、注塑和拉坯吹塑中，生产各种产品。这些聚酯，或其衍生物可与前体聚酯混合，以利用这些特性。

也可使用共聚物（如 PET），该共聚物包括各种含其它共聚单体的变体。例如，当使用 PET 时，可用其它二醇（如环己烷二甲醇或二（羟乙基）间苯二酚）代替一些乙二醇来形成共聚物，同样地，可用间苯二甲酸或 NDA 代替对苯二甲酸来形成共聚物。在优选的 PET 共聚物中，一些对苯二甲酸被间苯二甲酸取代。PBT 或 PEN 共聚物也可同样构造。

有用的液晶聚酯包括聚（羟基苯甲酸）（HBA）、聚（2－羟基－6－萘酸）和聚（对苯二甲酸萘二醇酯）（它是 2，6－二羟基萘和对苯二甲酸的共聚物）。液晶聚酯与其它聚酯的共聚物也可适当用在本发明中。

本发明的特殊优点是选择单体单元来制备前体聚酯。单体单元可用来赋予最终聚酯组合物有用的性能，如改进的阻隔性质、改进的热性能和改进的力学性质等。能结合在前体聚酯的耐转酯化链段中的优选单体单元包括 2，6－萘－二羧酸及醇衍生物、联苯基酸（biphenyl acid）及醇衍生物、二苯基亚烷基酸（alkylene acid）及醇衍生物和含苯基酸及醇衍生物。

能结合在前体聚酯的耐转酯化链段中的其它单体单元包括间苯二甲酸、间苯二酚二氧基醋酸及其所有异构体、二（羟乙基）间苯二酚及其所有异构体、4，4'－双酚及其全部异构体、4，4'－二羧基联苯及其全部异构体、4，4'－硫代－二（苯酚）及其砜衍生物和所有异构体、4，4'－硫代－二（苯甲酸）及其砜衍生物和所有异构体、1，1'－硫代二（2－萘酚）及其砜衍生物和所有的异构体、1，1'－硫代二（萘羧酸）及其砜衍生物和所有异构体。

另外，前体聚酯可与其它（通常是热塑性树脂）聚酯和/或单体以串联方式进行进一步的缩聚反应，反应时，前体聚酯（或共聚酯）保持了其嵌段特性。

前体聚酯可方便地用在熔体加工方法中，以形成聚酯组合物。如上述，前体聚酯可与其它热塑性聚酯和/或单体一起进行熔体加工。熔体加工通常是使用连续挤出设备（双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、其它多螺杆挤出机和 Farell 混合器）得到的。也可使用半连续或间歇聚合物加工设备来达到熔体混合。合适的设备包括注塑机、Banbury 混合器、间歇式混合物和静态混合器。

前体聚酯可方便地用在固态增粘加工中，以形成嵌段共聚物。在固态增粘加工之前，前体聚酯可与或可不与其它热塑性聚酯和/或单体进行熔体加工。使用常用固态增粘设备和条件，这是本领域技术人员都已知的。

在根据本发明形成的嵌段共聚物中，耐转酯化链段嵌段的长度可这样控制，即通过前体聚酯链段长度或通过选择形成嵌段共聚酯过程（即缩聚、熔体加工、固态增粘或其组合）中所用的加工条件，或者通过在制造时加入缩聚催化剂或其两种或多种的组合。本发明嵌段共聚酯的物理和化学性质也都可通过选择嵌段长度和/或对应单体单元（该单元被用来制备前体共聚酯链段）来改变。

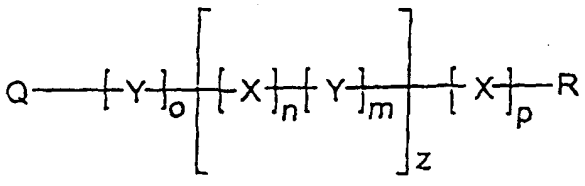
如果在通过加工方法（如缩聚、熔体加工、固态增粘或其组合）进行结合前体聚酯时，得到嵌段共聚酯的分子量低于所需要的，那么可加入其它试剂以提高聚合物的性质，如熔体粘度、分子量、冲击强度等。其它试剂可被加入到聚酯中进行反应，可同时或随后加入，且在聚酯熔融之前、之时或之后，或者在初始改性之后的第二熔融或固态增粘过程中加入。这些按顺序的加入可用来控制得到的聚合物的结构和性能。

也可通过使用上述转酯化抑制剂来提高耐转酯化性，即在外加试剂（如磷酸酯）存在下混合前体聚酯和另一种聚酯和/或单体。另外，或者作为替代，转酯化的程度可通过选择最适合的加工条件来使之最小化，如降低加工温度或在材料经受高温时减少停留时间 。

本发明的另一方面提供了一种对聚酯进行改性的方法，它包括混合聚酯和包含至少一个所述耐转酯化链段的前体聚酯。反应可以是缩聚、熔体加工、固态增粘或其组合。通过对结构进行改性，得到的共聚酯性质可适合处理。因此，可通过存在于耐转酯化嵌段中的部分赋予所需的物理和/或化学性质。更具体地说，本发明能够生产这样的共聚酯，它具有改进的阻隔性、改进的热变形温度、改进的阻燃性、降低的易燃性、改进的生物降解性、改进的表面性质、改进的冲击强度、改进的拉伸强度、改进的模量和/或改进的流变学性质。如果嵌段是耐转酯化的，那么这些性质就不会受到熔体加工、固态增粘等方法的影响。当反应是缩聚反应时，需要在后面的步骤中加入前体聚酯，以使转酯化反应的程度最小。

能够影响聚酯组合物性质的官能度（functionality）可结合在耐转酯化性链段中。这些官能度包括除氧剂（如在美国专利 6083585 中提及的物质）、光稳定剂、抗氧剂、生物分解助剂作为侧接或链中基团。这具有这样的优点，即官能度可位于聚酯的无定形相中，从而提高其效率。其它单体或链段（如基于四甲基环丁烷二甲醇的那些）可产生提高的热变形温度。

如所述，使用前体聚酯制备的嵌段共聚酯通常如分子式（XIII）所示：



(XIII)

其中每个 X 是耐转酯化聚酯重复单元，它们可以是相同或不同的；每个 Y 是可转酯化聚酯重复单元，它们可以是相同或不同的；Q 和 R 分别是末端基团，它们选自－COOH、－OH 或它们的酯或醚衍生物、能与－COOH、OH、酯或醚部分反应的官能团，如酸酐、氰基、环氧基团等；m 和 n 分别是 2－498 的整数，o 和 p 分别是 0－498 的整数，且 o＋p≤500，z 是≥1 的整数，且 o＋p＋（n＋m）z≤500，其中〔X〕$_n$ 在〔Y〕$_m$ 中的平均序列分布（sequence distribution）大于使用常规缩聚技术制得的组分相等的共聚酯的平均序列分布。

计算在使用缩聚方法制备的给定聚酯中特定共聚单体的平均序列分布。计算平均序列分布的一种方法是使用下列公式：

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{1 - r_1 q_2^2}$$

（Comprehensive Polymer Science，卷 5，256 页，Pergamon Press Plc.，1989。）这个公式基于下述平均共聚单体序列长度的定义：

－AA－BB－AA－BB－AA－BB－AA－CC－AA－CC－AA－

其中 BB 的序列长度是 3，CC 的序列长度是 2。在这个例子中，单体 AA 可与单体 BB 和 CC 反应，但是 BB 对 CC 没有充分的反应性，或者反之亦然，$r_1 = B_0/A_0$，其中 B_0 和 A_0 是单体 BB 和 AA 在时间为 0 时的浓度，

$$q_2 = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

其中 C_0 是单体 CC 在时间为 0 时的浓度，C 是 CC 在时间为 t 时的浓度。

已经表明，随着单体 AA、BB 和 CC 在给定缩聚反应中的消耗，特定单体的平均序列分布（在该情况下是 BB）可如下表示：

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0}$$

例如，其中 AA＝对苯二甲酸（TPA）

BB＝新戊二醇（NPG）

CC＝乙二醇（EG）

在用缩聚方法制备的聚酯（其组成为 100 摩尔％TPA，50 摩尔％NPG 和 50 摩尔％EG）中，NPG 的平均序列分布可如下计算：

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0} = \frac{1}{0.5} = 2$$

因此，在聚酯中的 NPG 平均序列分布大于 2。但是，在使用本发明的方法制备的嵌段共聚酯中，序列分布的长度主要是由用在本方法中的前体聚酯耐转酯化嵌段的序列长度决定的。因此，相比使用常规缩聚制备的聚酯，本发明能制备具有更大序列分布的聚酯。可使用如 NMR 这样的技术来评价这种序列分布长度。这是本领域技术人员已知的。

在本发明的一个实例中，前体聚酯以及其它聚酯和/或单体可在偶联剂存在的情况下反应。偶联剂帮助前体聚酯中的耐转酯化链段结合在得到的嵌段共聚酯产物中。可使用的偶联剂包括多官能酸酐、环氧化合物、噁唑啉衍生物、噁唑啉酮（oxazolinone）衍生物、内酰胺和相关的物质。对于其它偶联剂的例子，我们可参照 Inata 和 Matsumura，J.App.Pol.Sci.，303325（1988）和 Lootjens 等人的 J.App.Pol.Sci 65 1813（1997）和 Brown 的“活性挤出” Ed Xanthos，Hanger，New York1992 年 75 页。用在本发明中的偶联剂也包括作为脱水剂的物质，这些脱水剂能或不能直接掺入聚酯中。

包含酸酐或内酰胺单元的聚酯优选与醇官能团反应。包含噁唑啉、噁唑啉酮、环氧化物、碳二亚胺单元的聚酯优选与酸官能团反应。

可单独使用或组合使用的优选偶联剂包括如下：

（1）聚环氧化物，如二（3，4－环氧基环己基甲基）己二酸酯；N，N－二缩水甘油基苯甲酰胺（和有关的二环氧化物（diepoxy））；N，N－二缩水甘油基苯胺及其衍生物；N，N－二缩水甘油基乙内酰脲、尿嘧啶、巴比妥酸或异氰脲酸衍生物；N，N－二缩水甘油基二酰亚胺；N，N－二缩水甘油基咪唑酮；环氧酚醛清漆；苯基缩水甘油基醚；二乙二醇缩水甘油基醚；Epikote 815（双酚 A 的二缩水甘油基醚－表氯醇低聚物）。

（2）聚噁唑啉/聚噁唑啉酮，如 2，2－二（2－噁唑啉）；1，3－亚苯基双（2－噁唑啉－2），1，2－二（2－噁唑啉基－2）乙烷；2－苯基－1，3－噁唑啉；2，2'－二（5，6－二氢－4H－1，3－噁唑啉）；N，N'－六亚甲基二（氨基甲酰基－2－噁唑啉；二〔5（4H）－噁唑酮）；二（4H－3，1 苯并噁嗪－4－酮）；2，2'－二（H－3，1－乙酰过氧化苯酰（benzozin）－4－酮）；

（3）多异氰酸酯，如 4，4'－亚甲基二（异氰酸苯酯）（MDI）；甲苯二

异氰酸酯，异氰酸酯封端的聚氨酯；异氰酸酯封端的聚合物；

（4）酸酐

多官能酸酐的例子包括芳香族酸酐、脂环族酸酐、卤化酸酐、苯均四酸二酐、苯甲酮四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、二苯基砜四羧酸二酐、5－（2，5－二氧代四氢－3－呋喃基）－3－甲基－3－环己烯－1，2－二羧酸二酐、二（3，4－二羧基苯基）醚二酐、二（3，3－二羧基苯基）硫醚二酐、双酚 A 二醚二酐、2，2－二（3，4－二羧基苯基）六氟丙烷二酐、2，3，6，7－萘四羧酸二酐、二（3，4－二羧基苯基）砜二酐、1，2，5，6－萘四羧酸二酐、2，2'，3，3'－联苯四羧酸、对苯二酚二醚二酐、3，4，9，10－苝四羧酸二酐、1，2，3，4－环丁烷四羧酸二酐、3，4－二羧基－1，2，3，4－四氢－1－萘－琥珀酸二酐、二环（2，2）辛－7－烯－2，3，5，6－四羧酸二酐、四氢呋喃－2，3，4，5－四羧酸二酐、2，2－二（3，4－二羧基苯基）丙烷二酐、3，3'，4，4'－联苯四羧酸二酐、4，4'－氧代二邻苯二甲酸二酐（ODPA）和乙二胺四乙酸二酐（EDTAAh）。也可使用包含聚合物或共聚物的酸酐作为酸酐组分。

优选的多官能度酸酐包括苯均四酸二酐、1，2，3，4－环戊烷四羧酸二酐、1，2，3，4－环丁烷四羧酸二酐和四氢呋喃－2，3，4，5－四羧酸二酐。多官能度酸酐最优选是苯均四酸二酐。

（5）聚酰基内酰胺，如 N，N'－对苯二甲酰基二（己内酰胺）和 N，N'－对苯二甲酰基二（月桂内酰胺（laurolactam））。PET 链延长用的这些和类似化合物的使用如 Akkapeddi 和 Gervasi 在美国专利 4857603 中所述。

（6）磷（III）偶联剂，如三苯基膦（Jaques 等人在 Polymer 38 5367（1997）中提到的）和其它化合物，如 Aharoni 在美国专利 5326830 中提高的。

在本发明的另一个实例中，来自本发明的聚酯组合物可成形为制品，如容器、薄膜、瓶子或可用于包装材料的类似容器，尤其是用于包装食品和饮料的容器，本发明也涉及这样的加工和转化。本发明聚酯组合物也可用在发泡器材、可生物降解器材、食品非接触容器和作为工程塑料。前体聚酯也可用来改变其它聚酯树脂的流变学特性。

另一方面，本发明提供了包含至少一种耐转酯化链段的前体聚酯在制造

聚酯组合物的过程中的应用。本发明还提供通过使用前体聚酯，把至少一种耐转酯化链段结合在聚酯组合物中的一种手段。

在另一个实例中，本发明涉及特定聚酯组合物的用途。更具体地说，本发明提供了聚酯组合物的用途，该聚酯组合物是通过混合包含至少一种耐转酯化链段的前体聚酯和一种单体制得的，所述单体选自至少一种二（羟乙基）间苯二酚 2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧基醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物，以及它们的组合。

在另一个实例中，本发明提供作为阻隔材料的聚酯组合物的用途，所述聚酯组合物是通过混合包含至少一种转酯化链段的前体聚酯和其它聚酯和/或单体制得的，其中耐转酯化链段得自一种单体，该单体选自至少一种二（羟乙基）间苯二酚 2，2，4，4－四甲基环丁烷二醇、4－羟基苯甲酸、间苯二酚二氧基醋酸、间苯二甲酸、2，2－二甲基丙二酸、2，6－萘二羧酸及其醇衍生物、联苯酸及其醇衍生物、二苯基亚烷基酸及其醇衍生物。在本实例中，混合有前体聚酯的聚酯衍生自一种或多种上述单体。同样地，与前体聚酯混合的单体选自一种或多种这些单体。

在这些实例中，聚酯组合物必须包括衍生自能够赋予所需阻隔性质的单体。在这些实例中，前体聚酯可通过使酸和醇（或醇－酸）反应制得，其中之一或两者都对必要的耐转酯化性作贡献。有用的酸和醇是在一般合成方法中描述的，通过这种方法可制备前体聚酯和聚酯组合物。

参照下述实施例描述本发明，其中分子量是通过 GPC 分析（使用 THF（前体聚酯）或 90：10 氯仿：六氟异丙醇作为洗脱剂）测得的，用溶解在 1：1 氘代氯仿：氘代三氟乙酸的样品，使用 Bruker Avance DRX500 得到 ^{1}H－NMR 图谱。

实施例 1－11 合成前体聚酯

基于使用新戊二醇或二（羟乙基）间苯二酚作为二醇组分赋予耐转酯化性，制备一系列前体聚酯。制备基于乙二醇基的共聚酯的聚酯，以提供比较例（实施例 5，6）。制备包含少量乙二醇（＜10％）的无规共聚物，以控制

耐转酯化嵌段的链段长度（实施例 2－4）。

下面的程序是常用的。

新戊二醇（380 克）和催化剂（丁基羟基氧代锡烷（butylhydroxyoxostannane））（2.5 克）在装备有机械搅拌器、绝缘分馏柱和蒸馏头以及热电偶的 500 毫升带凸缘烧瓶中在氮气气氛下加热到 80℃。在搅拌（约 150rpm）的条件下一部分一部分的加入间苯二甲酸（251 克）。混合物的温度缓慢上升到 240℃。一小时后，温度上升到约 170℃，冷凝物开始蒸馏出来（沸点 100℃）。当蒸馏出 56 毫升冷凝物且蒸馏头的温度开始下降时（ca.6 小时），从反应烧瓶中倾倒出熔融聚酯，并使之冷却。

通过这种方法制备的前体聚酯的概述列在表 1 中。通过控制反应的化学计量来调节前体聚酯的末端官能团，并用 ^{1}H－NMR 分析确定。使用 GPC 分析测定分子量，并以聚苯乙烯等当物记录。

表 1 通过缩聚制备的前体聚酯

实施例	二醇[a]	二酸[b]	末端基团[c]	M_n
1	NPG	IPA	OH	4200
2	EG－NPG（2：48）	IPA	OH	3200
3	EG：NPG（6：44）	IPA	OH	3600
4	EG：NPG（9：41）	IPA	OH	3900
5	EG	IPA	H	7000
6	EG：HER（31：19）	IPA	H	4300
7	NPG：HER（31：19）	IPA	H	3500
8	HER	IPA	H	3600
9	NPG	NDC	－	2300
10	EG	NDC	－	4000
11	NPG－HER－BP（40：5：5）	IPA－NDA－RDOA（40：5：5）	－	4100

[a]：NPG＝新戊二醇，EG＝乙二醇，HER＝二（羟乙基间苯二酚），BP＝

4，4'－双酚（括号中给出了组成比）

[b]：IPA＝间苯二甲酸，NDA＝2，6－萘二羧酸，RDOA＝间苯二酚二氧基醋酸（括号中给出了组成比）

[c]：OH＝二醇封端，H＝二酸封端，－＝没有测定。

实施例 12 合成酸酐封端的前体聚酯

新戊二醇封端 IPA/NPG（M_n 8100）的甲苯溶液在稍微过量的苯均四酸二酐中在回流条件下加热 8 小时。通过由于邻近羟基末端基团的亚甲基产生的信号的消失来指示反应完成。通过真空蒸发除去溶剂。

实施例 13－15 通过间歇混合器制备聚酯组合物

在实施例 12－14 中，使用 Brabender 间歇混合器混合前体聚酯和市售聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物（Eastman 9663，IV＝0.81）。

实施例 13

衍生自间苯二甲酸和新戊二醇的反应残基的市售聚酯（13 克）（聚苯乙烯等价分子量 M_n 为 8100，羟值为 30 毫克 KOH/克）使用 Brabende 间歇混合器在 20RPM 和 290℃的条件下与市售瓶子等级 PET（52 克）树脂（IV＝0.81）熔融混合 20 分钟。

实施例 14

衍生自间苯二甲酸和新戊二醇的反应残基的市售聚酯（13 克）（聚苯乙烯等价分子量 M_n 为 7900，羟值为 30 毫克 KOH/克）使用 Brabende 间歇混合器在 20RPM 和 290℃的条件下与市售瓶子等级 PET（52 克）树脂（IV＝0.81）熔融混合 20 分钟。

实施例 15（比较）

衍生自间苯二甲酸和乙二醇的反应残基的市售聚酯（13 克）（实施例 5）（聚苯乙烯等价分子量 M_n 为 7000，＞90％的酸封端）使用 Brabende 间歇混

合器在 20RPM 和 290℃的条件下与市售瓶子等级 PET（52 克）树脂（IV＝0.81）熔融混合 20 分钟。

共聚酯低温研磨（cryoground）成粉末，并用沸腾氯仿萃取 15 小时。称重萃取残余物，并用 ^{1}H－NMR 分析萃取物。

表 2 通过 Brabender 间歇混合器形成的聚酯组合物

实施例	前体聚酯[a]	%可萃取	转酯化
13	IPA/NPG－OH	21[b]	a
14	IPA/NPG－H	9[b]	b
15	IPA/EG－H	12[c]	c

a：IPA/NPG－H＝间苯二甲酸封端的 IPA/NPG 共聚酯，IPA/NPG－OH＝新戊二醇封端的 IPA/NPG 共聚酯，IPA/EG－H＝间苯二甲酸封端的 IPA/EG 共聚酯。

b：萃取物主要是未变化的前体

c：萃取物是低分子量 IPA－TPA/EG 共聚酯。

实施例 16－33 使用双螺杆挤出机制备聚酯组合物

这些实施例说明，使用熔体混合方法可从耐转酯化前体聚酯合成嵌段共聚酯。在 IPA/EG 发生大范围转酯化的条件下，可大体完整地掺入耐转酯化的 IPA/NPG 前体形成嵌段共聚酯。

使用具有 30 毫米螺杆直径和整体 L/D 为 42 的 JSW TEX 30 双螺杆挤出机〔包括 L/D 为 3.5 的 10 个温度控制筒体部分，L/D 为 1.167 的 3 个未加热取样监测部件和 L/D 为 3.5 的冷却进料部分〕进行试验。螺杆结构由捏合、输送和反向元件组成，这是本领域技术人员所熟知的。挤出机在同向旋转（啮合自清理）模式下运行，通量为 1 或 2 千克/小时，螺杆转速为 37rpm。筒体部分温度设定在 160－290℃之间。典型的筒体分布如下：区域 1 160℃，区域 2－9 270℃。沿着筒体的三个点以及在模头中监测熔体温度和压力。收集挤出物，并通过输送带进行冷却，接着使用自动切割机切成小球。分别使用 JSW TTF20 重力送料器和 K-Tron KQX 重力送料器把 PET 和前体聚酯送入挤出机。

在干燥剂干燥机体系中干燥 PET 到 H_2O＜40ppm。低聚物材料低温研磨成粉末，并在真空炉中干燥。

下表描述了实施例中 PET 与前体聚酯之比，也列出了对前体聚酯结合到 PET 链中的程度和转酯化的程度的评价，这些程度是通过 NMR 测得的。前体聚酯 IPA/NPG－H 的结合是根据在 δ 7.72 和 δ 7.63 处的三重峰积分测定的，该三重峰分别表示间苯二甲酸重复单元和末端基团的间位质子（meta－proton）。对于 IPA/NPG－OH，根据 δ 1.19 和 δ 1.27 处的峰积分测定结合，该峰分别表示新戊基末端基团和重复单元的甲基质子。对于 IPA/EG－H，通过观察在 δ 7.62 处的三重峰测定结合与转酯化的程度，该三重峰表示间苯二甲酸重复单元的邻位质子（ortho－proton）。（参见 Ha 等人的 J.Polym.Sci，Part B，35，309（1997））。

表 3 使用双螺杆挤出机形成的聚酯组合物

实施例	PET 重量%	前体聚酯[a]	前体聚酯重量%	产率（千克/小时）	结合[b]	转酯化
16	95	IPA/NPG－H	5	1	＞90%	c
17	90	IPA/NPG－H	10	1	＞90%	c
18	85	IPA/NPG－H	15	1	＞90%	c
19	80	IPA/NPG－H	20	1	＞90%	c
20	70	IPA/NPG－H	30	1	＞90%	c
21	90	IPA/NPG－H	10	2	＞90%	c
22	95	IPA/NPG－OH	5	2	＞90%	c
23	95	IPA/NPG－OH	5	1	＞90%	d
24	90	IPA/NPG－OH	10	1	＞90%	d
25	85	IPA/NPG－OH	15	1	＞90%	d
26	80	IPA/NPG－OH	20	1	ca.80%	d
27	70	IPA/NPG－OH	30	1	ca.75%	d
28	95	IPA/NPG－OH	5	2	＞90%	d
29	90	IPA/NPG－OH	10	2	ca.85%	d
30	95	IPA/EG－H	5	1	＞90%	e
31	90	IPA/EG－H	10	1	＞90%	e
32	95	IPA/EG－H	5	2	＞90%	e
33	90	IPA/EG－H	10	2	＞90%	e

a：IPA/NPG－H＝间苯二甲酸封端的 IPA/NPG 共聚酯，IPA/NPG－OH＝新戊二醇封端的 IPA/NPG 共聚酯，IPA/EG－H＝间苯二甲酸封端的 IPA/EG 共聚酯。

b：＞90%指可归因于末端基团的信号不能使用 NMR 监测到。

c：来自 NMR 的一些转酯化证据（可归因于 NPG－IPA－EG 连接的信号强于前体聚酯中 IPA 末端基团的信号），由于 EG－IPA－EG 序列产生的最小信号。估计的链段长度＞前体聚酯的 50%。

d．没有来自 NMR 的转酯化证据

e．发生了大范围的转酯化。

这些实施例说明，对于 IPA/NPG 前体聚酯，相比类似的 IPA 封端的前体聚酯，NPG 封端的前体聚酯在用于使用熔体加工方法制备聚酯组合物时更耐转酯化。另一方面，相比类似的 NPG 封端的前体聚酯，IPA 封端的前体聚酯更易结合。

实施例 34－38 使用双螺杆挤出机制备聚酯薄膜组合物

这些实施例说明了使用熔体混合方法合成本发明嵌段共聚酯。制备表 4 中所述用于 Oxtran 分析的组合物无定形膜。

使用具有 30 毫米螺杆直径和整体 L/D 为 42 的 JSW TEX 30 双螺杆挤出机〔包括 L/D 为 3.5 的 10 个温度控制筒体部分，L/D 为 1.167 的 3 个未加热取样监测部件和 L/D 为 3.5 的冷却进料部分〕进行试验。螺杆结构由捏合、输送和反向元件组成，这是本领域技术人员所熟知的。挤出机在同向旋转（啮合自清理）模式下运行，产率为 5 千克/小时，螺杆转速为 155rpm。筒体部分温度设定在 20－280℃之间。典型的筒体分布如下：区域 1 20℃，区域 2 120℃，区域 3－9 270℃。沿着筒体的三个点监测熔体温度和压力。模头是具有三个可控加热区以及可调节缝宽的 10 英寸模头。通过冷却辊把薄膜挤出物冷却到约 40℃。分别使用 JSW TTF20 重力送料器和 K-Tron KQX 重力送料器把 PET 和前体聚酯送入挤出机。在干燥剂干燥机体系中干燥 PET 到 H_2O＜40ppm。低聚物材料低温研磨成粉末，并在真空炉中干燥。

下表描述了实施例中 PET 和前体聚酯之比，指出在 Pyris 1 DSC 炉中从熔融状态缓慢逐步淬火后，计算能够在挤出物中引入的结晶度。

精确称量约 5 毫克样品，卷缩在铝盘中，在测量前在 40℃的真空炉中放置超过 48 小时。在逐步分离技术中使用 Pyris 1 DSC 炉，以测定结晶度。使用铟和锌标准校准仪器温度， 且使用铟校准热容量。

使用 Mocon Oxtran 2－20 仪器测得的氧气透过结果也列在下表中。

表 4 使用反应性挤出方法制备的无定形膜的氧气透过结果和能够引入挤出物中的结晶度百分数

实施例	前体聚酯（10 摩尔%）	PET 摩尔%	%结晶	氧气输送（25 微米毫升/米^2/天）	T_m	使用 ^1H－NMR 测得的转酯化
34	RDOA－EG	90	42	94	248.2	e
35	RDOA－HER	90	41	74	251.2	b
36	IPA－HER	90	40	89	251.5	b
37	NDC－HER	90	38	102	148.4	c
38	RDOA－NPG	90	36	89	252.2	a
	－	100	41	150	252.9	

a＝非常少或没有转酯化的证据

b＝有一些转酯化的证据

c＝有中等转酯化的证据

d＝相当多的转酯化证据

e＝无规或几乎无规的共聚酯证据

实施例 39－50 合成前体聚酯

下面的程序是典型的。

在宽颈 1 升 RBF（圆底烧瓶）中装入间苯二酚二氧醋酸（200.0 克，0.884 摩尔）和新戊二醇（92.6 克，0.889 摩尔）以及催化量的对甲苯磺酸（0.7 克，4.1 毫摩尔）。然后把 RBF 安装到旋转蒸发器上，并在真空条件下（压力约 10 毫米汞柱）在 150℃的油浴中旋转，直到所有组分都熔融。接着加热油浴到约 200℃，通过把旋转蒸发器连接到电隔膜泵（electric diaphragm pump）提高真空（压力约 1 毫米汞柱）。烧瓶再旋转 6 小时，然后把组分倾倒在抛光金属板上。接着打碎固化产物，并进行表征。^{1}H－NMR：δ_H（$CDCl_3$/TFA 1：1，500 MHz）7.23（1H，m，芳香族（arom）），4.75（4H，s，芳香－OCH_3），4.12（4H，s，$CO_2CH_2C(CH_3)_2$），1.02（6H，s.CH_3）。GPC：M_n6174，M_w14417，M_z 23258。

使用这种方法制备的前体聚酯的概述列在表 5 中。使用 ^{1}H NMR 分析表征产物，使用 GPC 分析测定分子量，且以聚苯乙烯等价物记录。

表 5 前体聚酯实施例 39－50 的组成和 M_n

实施例	二醇	二酸	末端基团	M_n
39	EG	RDOA	H	3151
40	HER	RDOA	H	4045
41	NPG	RDOA	H	6171
42	HER	IPA	H	4225
43	TMCBD	IPA	H	2395[a]
44	TMCBD	RDOA	H	2174
45	HER	DMA	H	2415
46	CHD	RDOA	H	3821
47	CHDM	RDOA	H	10009
48	EG	NDC	H	4080
49	HER	NDC	H	2448
50	NPG	NDC	H	3969

[a] 使用 ^{1}H NMR 测得的 M_n。

TMCBD＝2，2，4，4－四甲基－1，3－环丁二醇；CHD＝1，4－环己二醇；CHDM＝1，4－环己烷二甲醇；DMA＝2，2－二甲基丙二醇。

实施例 51－53 使用 DSC 和 NMR 分析转酯化率

低温研磨 PET 均聚物样品，并在 140℃干燥，低温研磨 RDOA－NPG 前体聚酯样品，并在室温下在真空炉中干燥。把 10 克 PET 粉末加热（到约 100℃）溶解在 200 毫升邻氯苯酚；把 6.07 克 RDOA－NPG（如实施例 41）溶解在 40 毫升邻氯苯酚中。2.9 毫升前体聚酯溶液与 51.2 毫升 PET 溶液混合。然后把这种溶液倾倒入约 500 毫升甲醇中，以沉淀出紧密混合的 PET 和 RDOA－NPG 固体。得到的固体通过过滤进行收集，然后在 Soxhlet 萃取器中用甲醇萃取两天。接着固体沉淀物在室温下在真空炉中干燥过夜。然后使用研钵和研杵研磨固体块，接着重新放在真空炉中再干燥 2 天。然后将所得产物称入 100 微升铝 DSC 坩锅中，用于在 DSC 炉（Mettler Toledo DSC 821）中的在 300℃热处理不同的时间长度。

四个样品分别在 300℃放置 4、32 128 和 256 分钟，然后快速淬火到室温。然后从 DSC 坩锅中取出这些样品，溶解在 TFA/$CDCl_3$（1：1）中以进行 ^{1}H NMR 分析。根据这样得到质子谱图，计算前体聚酯的数均序列长度，并列在下表中。

对于 RDOA－HER（如实施例 40）和 RDOA－EG（如实施例 39）前体聚酯，重复相同的程序，以进行转酯化率的二醇组分比较。

表 6 当混合 PET 均聚物时在 300℃的惰性气氛中使用 ^{1}H NMR 测得的随时间变化的低聚物聚酯的数均序列长度

时间@300℃（分钟）	RDOA－HER/PET（实施例 51）	RDOA－EG/PET（实施例 52）	RDOA－NPG/PET（实施例 53）
0	22.8	13.1	18
4	9.4	4.6	13.9
32	2.6	1.6	10.5
128	1.4	1	8
256	1.1	1	3.4

实施例 54 耐转酯化嵌段共聚物的固体增粘

使用 Büchi GKR－50 闪蒸设备在真空中加热样品。来自实施例 17 的嵌段共聚酯样品在 30 毫米汞柱下通过在 16 小时内加热到 ca 70℃进行结晶。然后把设备连接到装有液氮冷阱（trap）的真空泵。在 0.5 小时之后，压力稳定到 0.35－0.5 毫米汞柱，温度上升到 200±20℃，并在这个温度保持 6.5 小时。

使用 GPC 表征产物，显示分子量得到提高（数均分子量从 ca.16000－25000），^{1}H－NMR 显示序列长度没有改变，从而证明聚合物在固体增粘时没有发生转酯化。

在整个说明书和下述权利要求书中，除非内需要，否则词语“包括”表示包括指定的整数或步骤或整数或步骤组，而且也不排除其它整数或步骤或者整数或步骤组。

在本说明书中，参考现有技术没有承认任何形式的假设，这些现有技术形成了澳大利亚国内的普通知识的一部分。

本领域的技术人员可认识到，除了所述具体的实例，本发明还具有其它变化和改进。可以认为本发明包括所有的这些变化和改进。本发明也包括所有的涉及或在本说明书中提到的步骤、特征、组合物和（共）聚合物，这些步骤、特征、组合物和（共）聚合物可以是单独或集合以及两种或多种的组合。