

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/199 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580037367.X

[43] 公开日 2007 年 10 月 10 日

[11] 公开号 CN 101052665A

[22] 申请日 2005.10.12

[21] 申请号 200580037367.X

[30] 优先权

[32] 2004.10.28 [33] US [31] 10/975,141

[86] 国际申请 PCT/US2005/036661 2005.10.12

[87] 国际公布 WO2006/049826 英 2006.5.11

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.28

[71] 申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 S·R·特尔纳 C·L·肯德里克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周铁范 赤

权利要求书 4 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

具有改进的低温冲击强度的新型共聚聚酯组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酯组合物，包括：(i) 二酸残基，其包含基于二酸残基总摩尔数，至少 80 摩尔% 的对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基；和(ii) 二醇残基，其包含基于二醇残基总摩尔数，约 25 - 约 70 摩尔% 的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约 75 - 约 30 摩尔% 的 1,3-丙二醇残基。 本发明具有出乎预料的改进的低温冲击强度。

1. 一种聚酯组合物，其包含：

(i) 二酸残基，所述二酸残基基于二酸残基总摩尔数包含，至少 80 摩尔 % 的对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基；和

(ii) 二醇残基，所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数，约 25-约 70 摩尔 % 的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约 75-约 30 摩尔 % 的 1,3-丙二醇残基。

2. 一种聚酯组合物，其包含：

(i) 二酸残基，所述二酸残基基于二酸残基总摩尔数包含至少 80 摩尔 % 对苯二甲酸残基；和

(ii) 二醇残基，所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数，约 30-约 70 摩尔 % 的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约 70-约 30 摩尔 % 的 1,3-丙二醇残基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚酯组合物，其包含：

(i) 二酸残基，所述二酸残基基于二酸残基总摩尔数包含至少 80 摩尔 % 对苯二甲酸残基；和

(ii) 二醇残基，所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数，约 40-约 60 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约-约 40 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

4. 权利要求 3 的聚酯组合物，其包含：

(i) 二酸残基，所述二酸残基基于总摩尔数包含至少 90 摩尔 % 的含有对苯二甲酸、萘二甲酸和间苯二甲酸的芳族二酸残基；和

(ii) 二醇残基，所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数，约 45-约 55 摩尔 % 的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约 55-约 45 摩尔 % 的 1,3-丙二醇残基。

5. 权利要求 4 的聚酯组合物，其包含：

(i) 二酸残基，所述二酸残基基于二酸残基总摩尔数包含，至少 90 摩尔 % 对苯二甲酸残基；和

(ii) 二醇残基，所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数，约 45-约 55 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数，约 55-约 45 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

6. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，其中所述二醇残基包含 0-60 摩尔 % 的一种或多种选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,3-环己二甲醇、双酚 A 和聚亚烷基二醇的二醇。

7. 权利要求 6 的聚酯组合物，其中所述二醇残基包含乙二醇。

8. 权利要求 1 或 3 的聚酯组合物，其中所述二醇残基包含 0.1-45 摩尔 % 的乙二醇残基。

9. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，其包含基于聚酯总重量，约 0.01-约 10 重量 % 的一种或多种支化剂。

10. 权利要求 9 的聚酯组合物，其包含基于聚酯总重量，约 0.05-约 5 重量 % 的一种或多种支化剂。

11. 权利要求 10 的聚酯组合物，其中基于所述聚酯总重量，所述支化单体残基包含约 0.01-约 1 重量 % (wt%) 的具有 3 个或更多羧基取代基、羟基取代基或其组合的单体的一种或多种残基。

12. 权利要求 11 的聚酯组合物，其中所述支化单体残基包含约 0.1-约 0.7 摩尔 % 的偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、甘油、山梨醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷或均苯三酸的一种或多种残基。

13. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，包含一种或多种增塑剂。

14. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，包含基于所述聚酯组合物总重量，约 5-约 40 % 的阻燃剂。

15. 权利要求 14 的聚酯组合物，包含一种或多种选自由磷基化合物组成的组的阻燃剂。

16. 权利要求 15 的聚酯组合物，包含一种或多种磷酸的单酯、二酯或三酯。

17. 权利要求 1 或 2 的聚酯组合物，其中所述聚酯是无定形的。

18. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，其中所述聚酯具有 0.4-1.4dL/g 的特性粘度。

19. 权利要求 1、2 或 3 的聚酯组合物，所述聚酯根据 ASTM 256 方法采用 1/8 英寸模制杆测量，在 0° 具有缺口悬臂梁值为 15ft-lb/英寸的冲击强度。

20. 一种生产薄膜或片材的方法，包括挤出或压延聚酯组合物的

步骤, 所述聚酯组合物包含:

(i) 二酸残基, 所述二酸残基包含基于二酸残基总摩尔数, 至少 80 摩尔 % 对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基; 和

(ii) 二醇残基, 所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数, 约 25-约 70 摩尔 % 的 1,4-环己二甲醇残基, 和基于二醇残基总摩尔数, 约 75-约 30 摩尔 % 的 1,3-丙二醇残基。

21. 一种包含聚酯组合物的薄膜或片材, 进一步包含:

(i) 二酸残基, 所述二酸残基基于二酸残基总摩尔数, 包含至少 80 摩尔 % 对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基; 和

(ii) 二醇残基, 所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数, 约 30-约 70 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基, 和基于二醇残基总摩尔数, 约 70-约 30 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

22. 一种包含聚酯组合物的薄膜或片材, 进一步包含:

(i) 二酸残基, 所述二酸残基包含基于二酸残基总摩尔数, 至少 80 摩尔 % 对苯二甲酸残基; 和

(ii) 二醇残基, 所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数, 约 40-约 60 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基, 和基于二醇残基总摩尔数, 约 60-约 40 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

23. 权利要求 21 或 22 的薄膜或片材, 包含:

(i) 二酸残基, 所述二酸残基基于总摩尔数包含至少 90 摩尔 % 的含有对苯二甲酸、萘二甲酸和间苯二甲酸的芳族二酸残基; 和

(ii) 二醇残基, 所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数, 约 45-约 55 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基, 和基于二醇残基总摩尔数, 约 55-约 45 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

24. 权利要求 23 的薄膜或片材, 包含:

(i) 二酸残基, 所述二酸残基包含基于二酸残基总摩尔数, 至少 90 摩尔 % 对苯二甲酸残基; 和

(ii) 二醇残基, 所述二醇残基包含基于二醇残基总摩尔数, 约 45-约 55 摩尔 % 1,4-环己二甲醇残基, 和基于二醇残基总摩尔数, 约 55-约 45 摩尔 % 1,3-丙二醇残基。

25. 权利要求 21 或 22 的薄膜或片材，其中所述二醇残基包括 0-45 摩尔 % 的一种或多种选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,3-环己二甲醇、双酚 A 和聚亚烷基二醇的二醇。

26. 权利要求 25 的薄膜或片材，其中所述二醇残基包含乙二醇。

27. 权利要求 26 的薄膜或片材，其中所述二醇残基包含约 0.1-45 摩尔 % 的乙二醇。

28. 权利要求 21 或 22 的包含聚酯组合物的薄膜或片材，进一步包含基于聚酯总重量，约 0.01-约 10 重量 % 的一种或多种支化剂。

具有改进的低温冲击强度的新型共聚聚酯组合物

发明领域

本发明涉及新型共聚聚酯，其包含 1,4-环己二甲醇 (CHDM) 及 1,3-丙二醇 (PD) 与芳香族二酸的组合。

发明背景

在塑料领域基于对苯二甲酸 (TPA) 与不同比例 CHDM 和乙二醇的共聚聚酯是众所周知的。S.Richard Turner, Robert W.Seymour, John R.Dombroski 的 “Amorphous and Crystalline Polyesters Based on 1,4-cyclohexanedimethanol”，其记载于 John Wiley & Sons,(2003) 由 J.Schiers 和 Timothy Long 编辑的 “Modern Polyesters” 第 7 章。对苯二甲酸、乙二醇和 1,3-丙二醇的无定形聚酯还记载在 J.W.Lee, S.W.Lee, B.Lee 和 M.Ree, Macromol.Chem.Phys.P202 (2001) 中。

美国专利 6,482,484 记载了一种聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)，T (PD)，当该聚酯的结晶行为与均聚物基本相同时，其可用少量(少于 10 摩尔%) 衍生自共聚单体的聚合重复单元改性。美国专利 6,482,484 还记载了一种薄膜层，其包括：聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯) 和 1,3-丙二醇与最高约 20% 重量共聚单体的共聚物，及特殊的成核促进剂。该含乙二醇和/或 CHDM 的 T(PD) 共聚物被记载为可用于生产包装材料。

本领域众所周知，无定形共聚聚酯具有在多种应用中期望性质的组合。这些性质包括优异的透明性和颜色、韧性、加工便捷性和耐化学性。因此，这种共聚聚酯可用于制造挤压片材、包装材料和医疗设备部件等。

然而，许多应用中要求改进低温耐冲击性；因此，在聚酯领域存在未能满足的对具有增强低温耐冲击性的无定形共聚聚酯的需求，该耐冲击性通过缺口悬臂梁冲击值测定。

发明概述

本发明涉及共聚聚酯组合物，其包括：

(1) 二酸残基，其包含基于二酸残基总摩尔数至少 80 摩尔%，优选 90 摩尔% 的对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲

酸的一种或多种残基；和

(2) 二醇残基，其包含基于二醇残基总摩尔数约 25-约 70 摩尔%，优选约 30-70 摩尔%，更优选约 40-约 60 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数约 75-约 30 摩尔%，优选约 70-约 30 摩尔%，和更优选约 60 摩尔%-40 摩尔%的 1,3-丙二醇残基。

一个优选实施方式是一种共聚聚酯组合物，其包括至少 80 摩尔%，优选至少 90 摩尔%，更优选 100 摩尔%的对苯二甲酸残基；约 40-约 60 摩尔%，优选约 45-55 摩尔%的 1,4-环己二甲醇；和约 60-约 40 摩尔%，优选约 55-45 摩尔%的 1,3-丙二醇。

还优选一种或多种通过挤出或压延本文记载的共聚聚酯组合物制备的薄膜或片材。

该组合物优选通常为无定形的，且在低温当通过缺口悬臂梁式冲击值测定时，具有增强的耐冲击性。

详细说明

本发明包括含有 1,3-丙二醇和/或 CHDM 及特定二酸的组合物。

更特别地，本发明提供一种聚酯组合物，其包括：

(a) 聚酯，其包括：

(i) 二酸残基，其包含基于二酸残基总摩尔数至少 80 摩尔%的对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基；

(ii) 二醇残基，其包含基于二醇残基总摩尔数约 25-约 70 摩尔%，优选约 30-约 70 摩尔%，更优选约 40-约 60 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基，和基于二醇残基总摩尔数约 75-约 30 摩尔%，优选约 70-约 30 摩尔%，和更优选约 60 摩尔%-约 40 摩尔%的 1,3-丙二醇残基。

其中，聚合物中二酸残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔%，聚合物中二醇残基的总摩尔百分数等于 100 摩尔%；和

其中 0-45 摩尔%的一种或多种选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,3-环己二甲醇、双酚 A 和聚亚烷基二醇的二醇；和任选地，

(iii) 支化剂，其基于该聚酯总重量为约 0.01-约 10 重量%(wt%)，优选 0.05-约 5 重量%(wt%)，更优选 0.05-约 1 重量%(wt%)。

令人惊讶地，本发明提供了一种具有改善的低温耐冲击性的聚酯组合物。该改善的冲击强度或改善的耐冲击性由 0℃ 大于 15ft-lb/英寸的缺口悬臂梁式冲击强度表征，其通过使用 1/8 英寸模制杆根据 ASTM D256 测量。

本发明的共聚聚酯优选为无定形共聚聚酯。无定形共聚聚酯通常定义为采用差示扫描量热法以 20℃/min 的速率扫描时，没有表现出实质性熔点的共聚聚酯。另一种定义术语“无定形共聚聚酯”的方式是通常定义为具有至少 5 分钟的由熔融态开始的结晶半衰期的共聚聚酯。结晶半衰期可以是例如至少 7 分钟、至少 10 分钟、至少 12 分钟、至少 20 分钟和至少 30 分钟。这里使用的聚酯的结晶半衰期可通过本领域技术人员公知的方法测量。例如结晶半衰期可使用 Perkin-Elmer 型 DSC-2 差示扫描量热仪测量。结晶半衰期按下列步骤从熔融态开始测量：将 15.0mg 聚酯样品密封在铝盘中，以约 320℃/min 的速率加热至 290℃ 2 分钟。然后在氮的存在下使样品以约 320℃/min 的速率迅速冷却至预定的等温结晶温度。等温结晶温度为介于玻璃化转变温度和提供最高结晶速率的熔融温度之间的温度。等温结晶温度描述于例如 Elias, H. *Macromolecules*, Plenum Press: NY, 1977, 391 页。结晶半衰期由 DSC 曲线中从达到等温结晶温度开始至结晶峰处的时间跨度确定。

除非另外说明，说明书和权利要求书中使用的表达组分数值，性质如分子量，反应条件等的所有数值在任何情况下均应理解为使用术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在下面说明书及附属的权利要求书中列举的数值参数为近似值，其可根据本发明想要获得的期望性质而改变。最少，每个数值参数至少可根据所记载的有效数字的位数及采用常规四舍五入方法来解释。此外，本说明书和权利要求书中记载的范围应逐一包括全部范围，而不仅仅是端点。例如记载为 0-10 的范围意在公开介于 0-10 之间的所有整数，例如 1, 2, 3, 4 等；0-10 之间的所有小数，例如 1.5, 2.3, 4.57, 6.13 等及其端点 0 和 10。同样，涉及化学取代基的范围，例如“C₁-C₅ 烃”，意指逐一包括和公开 C₁ 和 C₅ 烃以及 C₂, C₃ 和 C₄ 烃。

虽然提出本发明较宽范围的数值范围和参数是近似的，但在具体实施例中阐述的数值是尽可能精确的记录。然而，任何数值均固有地不可避免包含某些误差，这是由其在各自试验测量中产生的标准偏

差导致的。

这里使用的术语“聚酯”应包括“共聚聚酯”，其应理解为是指通过一种或多种二官能羧酸与一种或多种二官能羟基化合物的缩聚制备的合成聚合物。二官能羧酸典型地是二羧酸，和二官能羟基化合物是二羟基醇，例如二醇(glycol)或二醇(diols)。这里使用的术语“残基”是指通过涉及相关单体的缩聚反应结合入聚合物或增塑剂中的任何有机结构。这里使用的术语“重复单元”是指具有通过羰基团键接的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。从而，二羧酸残基可衍生自二羧酸单体或其相关的酰基卤、酯、盐、酸酐或其混合物。因此，如这里使用的，术语二羧酸应包括二羧酸和二羧酸的任何衍生物，包括其相关的酰基卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酐或其混合，其可用于与二醇的缩聚过程以制备高分子量聚酯。

本发明的聚酯组合物由包括二羧酸残基、二醇残基和任选地支化单体残基的聚酯制备。本发明的聚酯含有基本上等摩尔比的酸残基(100摩尔%)和二醇残基(100摩尔%)，其以基本上等摩尔比反应以使得重复单元的总摩尔数等于100摩尔%。因此，本说明书中提供的摩尔百分数可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，基于酸残基总量含有20摩尔%间苯二甲酸的聚酯是指，聚酯在100摩尔%酸残基总量中，含有20摩尔%的间苯二甲酸残基。从而，每100摩尔酸残基中含有20摩尔间苯二甲酸残基。在另一个例子中，基于二醇残基总量，含有30摩尔%1,4-环己二甲醇的聚酯是指，聚酯在100摩尔%二醇残基总量中，含有30摩尔%1,4-环己二甲醇残基。从而，每100摩尔二醇残基中，含有30摩尔1,4-环己二甲醇残基。

本发明的聚酯组合物包括无定形聚酯，当采用公知方法，例如差示扫描量热法(“DSC”)测量时，其典型地表现出玻璃化转变温度(这里缩写为“T_g”)。

聚酯的二酸残基包括基于二酸残基总摩尔量，至少80摩尔%(mol%)的对苯二甲酸、萘二甲酸、1,4-环己二甲酸或间苯二甲酸的一种或多种残基。可使用萘二甲酸的任何异构体或异构体混合物，但优选1,4-、1,5-、2,6-和2,7-异构体。脂环族二甲酸，例如1,4-环己二甲酸，可以纯顺式或反式异构体或顺式和反式异构体混合物的形式存在。例

如聚酯可包括约 80-约 100 摩尔%的来自对苯二甲酸的二酸残基和 0-约 20 摩尔%的来自间苯二甲酸的二酸残基。

聚酯还包括二醇残基，二醇残基可包括约 25-约 70 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基、30-约 70 摩尔%的 1,3-丙二醇残基和 0-45 摩尔%的一种或多种含 2-约 20 个碳原子的二醇。这里使用的术语“二醇(diol)”与术语“二醇(glycol)”含义相同，是指任何二羟基醇。例如，二醇残基还可包括基于二醇残基总量，约 25-约 70 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基和 30-约 75 摩尔%的一种或多种选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、1,3-环己二甲醇、双酚 A 和聚亚烷基二醇的二醇的残基。可用于本发明聚酯中的二醇的进一步例子为三乙二醇、聚乙二醇、2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、硫二乙二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、对亚二甲苯基二醇、双酚 S 或一种或多种上述二醇的组合。脂环族二醇，例如 1,3-和 1,4-环己二甲醇可以纯顺式或反式异构体或顺式和反式异构体混合物的形式存在。在另一个例子中，二醇残基可包括约 25-约 70 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基、约 30-约 75 摩尔%的 1,3-丙二醇残基和约 0-45 摩尔%的乙二醇残基。在进一步的例子中，二醇残基可包括约 40-约 60 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基、约 60-约 40 摩尔%的 1,3-丙二醇残基和约 0-约 20 摩尔%的乙二醇残基。在另一个例子中，二醇残基可包括约 55-45 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基、约 45-55 摩尔%和约 0-10 摩尔%的乙二醇残基。在再一个例子中，二醇残基可包括约 45-约 55 摩尔%的 1,4-环己二甲醇残基、约 55-约 45 摩尔%的 1,3-丙二醇残基，其中 1,4-环己二甲醇残基和 1,3-丙二醇残基为在聚酯中仅有的二醇残基；和二酸残基包括约 95-约 100 摩尔%的对苯二甲酸残基。1,4-环己二甲醇和 1,3-丙二醇残基优选为聚酯中仅有的二醇残基。

聚酯还可进一步包括 0-约 20 摩尔%的一种或多种含约 4-约 40 个碳原子的改性二酸残基。可使用的改性二羧酸的例子包括脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸、芳香族二羧酸或两种或更多上述酸的混合物。改性二羧酸的特例包括但不限于琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、癸

二酸、壬二酸、二聚酸或磺基间苯二甲酸中的一种或多种。改性二羧酸的其它例子为富马酸、马来酸、衣康酸、1,3-环己二甲酸、二甘醇酸、2,5-降冰片烷二甲酸、邻苯二甲酸、联苯甲酸、4,4'-氧二苯甲酸和 4,4'-磺酰基二苯甲酸。

聚酯包括基于聚酯总重约 0.01-约 10 重量 % (wt%), 优选约 0.05-约 5 重量 %, 更优选约 0.01-1 重量 % 的一种或多种支化单体残基, 所述支化剂单体具有 3 个或更多羧基取代基、羟基取代基或其组合。支化单体的例子包括但不限于多官能酸或二醇, 例如偏苯三酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸等。优选地, 支化单体残基包含约 0.1-约 0.7 摩尔 % 的偏苯三酸酐、均苯四甲酸二酐、丙三醇、山梨醇、1,2, 6-己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷或均苯三酸的一种或多种残基。支化单体可加入聚酯反应混合物中, 或以浓缩物形式与聚酯共混, 例如记载于美国专利 No. 5,654,347 和 5,696,176 中。

在一个常规实施方式中, 本发明的聚酯组合物可用于在压延辊上生产压延薄膜和/或片材。聚酯组合物还可包括一种或多种增塑剂, 以增加压延聚酯薄膜的柔韧性和柔软性, 改善聚酯的加工并有助于避免聚酯粘在压延机辊上。本发明还提供一种通过压延该新型聚酯组合物生产薄膜或片材的方法, 和由这种压延方法生产的薄膜或片材。该压延薄膜或片材典型的具有约 2 密耳 (0.05mm) -约 80 密耳 (2mm) 的厚度。

虽然本发明聚酯的特性粘度 (I.V.) 通常为约 0.4-约 1.4dL/g, 但其它 I.V. 也包含在本发明范围内。特性粘度是指在 25°C 采用基于每 50ml 溶剂 0.25g 聚合物进行的特性粘度测定, 所述溶剂由 60 重量 % 苯酚和 40 重量 % 四氯乙烷组成。这里测量聚酯 I.V. 的基本方法是记载于 ASTM 中的 D2857-95 方法中。为获得良好的压延线速度, 本发明的聚酯优选具有约 0.55-约 1.00dL/g 的特性粘度。聚酯组合物可能表现出的 I.V. 值的其它例子为约 0.55-约 0.70dL/g、约 0.55-约 0.65dL/g 和约 0.60-约 0.65dL/g。

除聚酯外, 上述聚酯组合物还可包括这样的添加剂, 当聚酯用于生产压延薄膜时, 该添加剂可有效避免聚酯粘在压延辊上。这里使用的术语“有效”是指聚酯自由的从压延辊间通过, 而没有使其本身缠

绕在辊上或在辊表面形成额外的聚酯层。在聚酯树脂组合物中使用的添加剂量基于聚酯组合物总的重量百分数，典型地为约 0.1-约 10wt %。添加剂的最佳用量由本领域公知的因素决定，并取决于设备、材料、加工条件和薄膜厚度的变化。添加剂水平的其它例子是约 0.1-约 5wt % 和约 0.1-约 2wt %。本发明添加剂的例子包括脂肪酸酰胺，例如芥酸酰胺(erucylamide)和硬脂酰胺；有机酸的金属盐，例如硬脂酸钙和硬脂酸锌；脂肪酸，例如硬脂酸、油酸和棕榈酸；脂肪酸盐；脂肪酸酯；烃蜡，例如石蜡、磷酸酯、聚乙烯蜡和聚丙烯蜡；化学改性的聚烯烃蜡；酯蜡，例如巴西棕榈蜡；甘油酯，例如单和二硬脂酸甘油酯；滑石；微晶二氧化硅；和丙烯酸类共聚物（例如商购自 Rohm & Haas 的 PARALOID® K175）。典型地，添加剂包括芥酸酰胺、硬脂酰胺、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸、褐煤酸、褐煤酸酯、褐煤酸盐、油酸、棕榈酸、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、单硬脂酸甘油酯或二硬脂酸甘油酯中的一种或多种。

可使用的另一种添加剂包括含有多于 18 个碳原子的脂肪酸或脂肪酸盐，和(ii)包含含有多于 18 个碳原子的脂肪酸残基和含有 2-约 28 个碳原子的醇残基的酯蜡。脂肪酸或脂肪酸盐与酯蜡的比例可以是 1:1 或更高。在该实施方式中，脂肪酸或脂肪酸盐与酯蜡以上述比例组合，赋予了提供具有低于 5% 的雾度值(haze value)的薄膜或片材的额外优点。具有含 18 个或更少碳原子的脂肪酸组分的添加剂具有较低的分子量，从而变得可与聚酯溶混。这种可溶混的添加剂具有较少的界面迁移表面性质，导致差的释放或雾度增加。在另一例子中，脂肪酸或脂肪酸盐与酯蜡的比例为 2:1 或更高。

脂肪酸可包括褐煤酸，其中脂肪酸盐可包括褐煤酸钠盐、褐煤酸钙盐或褐煤酸锂盐中的一种或多种。酯蜡的脂肪酸残基可包括褐煤酸。酯蜡的醇残基优选含有 2-28 个碳原子。醇的例子包括褐煤醇、乙二醇、丁二醇、甘油和季戊四醇。添加剂还可以包括已部分用碱例如氢氧化钙皂化的酯蜡。

本发明的聚酯易于从适当的二羧酸、酯、酸酐或盐，适当的二醇或二醇混合物和支化单体，采用典型缩聚反应条件制备。其可采用连续法、半连续法和间歇法操作模式生产，并可利用各种类型反应器。合适的反应器类型例子包括但不限于搅拌罐、连续搅拌罐、淤浆反应

器、管状反应器、刮膜反应器、降膜反应器或挤出反应器。这里使用的术语“连续”是指这样一种方法，其中以不间断方式同时引入反应物和分离产物。采用“连续”是指与“间歇”方法相反，该方法基本上或完全连续运转。“连续”并不意味着以任何方式来禁止连续操作中例如因启动、反应器维护或预定的停止期而导致的正常中断。这里使用的术语“间歇”方法是指一种这样方法，其中先将所有反应物加入到反应器中，然后按照预定的反应过程处理反应物，在该过程中没有物料加入或排出反应器。术语“半连续”是指这样一种方法，其中在方法初期加入一部分反应物，剩余反应物随着反应的进行连续加入。可选地，半连续法还可包括类似于间歇法的方法，其中除了随着反应进行连续排出一种或多种产物外，在过程开始时加入全部反应物。由于如果在高温反应器中停留过长时间，聚酯的外观会变差，因此由于经济因素和为能够生产具有良好颜色的聚合物，该方法有利地以连续法运行。

本发明的聚酯采用本领域技术人员公知的过程制备。二醇、二羧酸和支化剂单体组分的反应可采用常规聚酯聚合条件来实施。例如，当以酯交换反应方式，即由二羧酸组分的酯形式制备聚酯时，反应过程可以包括两个步骤。在第一步骤中，二醇组分和二羧酸组分例如对苯二甲酸二甲酯，在典型地约 150℃-约 250℃ 高温及约 0.01kPa-约 414kPa 表压(60 磅每平方英寸，“psig”)下，反应约 0.5-约 8 小时。优选地，当优选压力为约 103kPa 表压(15psig)至约 276kPa 表压(40psig)时，酯交换反应的温度为约 180℃-约 230℃ 范围内约 1-约 4 小时。而后，在更高温度和减压下加热反应产物，以形成除去二醇的聚酯，所述二醇在这些条件下容易挥发并从体系中除去。该第二步骤或缩聚步骤在高真空和高温下持续进行约 0.1-约 6 小时，优选 0.2-约 2 小时，直到获得具有期望聚合度的聚合物，其中所述高温通常为约 230℃-约 350℃，优选约 250℃-约 310℃，最优选约 260℃-约 290℃，聚合度通过特性粘度测定。缩聚步骤可在约 53kPa(400 托)至约 0.013kPa(0.1 托)的减压下实施。在两个阶段中均采用搅拌或适宜的条件，以保证反应混合物的充分传热和表面更新。两阶段的反应速率均可通过适宜的催化剂来提高，所述催化剂为例如烷氧基钛化合物、碱金属氢氧化物和醇化物、有机羧酸盐、烷基锡化合物、金属氧化物等。特别是当采用酸和酯混

合单体进料时,还可采用类似于美国专利 No.5,290,631 中记载的三步生产法。

为保证二醇组分和二羧酸组分通过酯交换反应进行的反应能够进行彻底,有时相对于 1 摩尔二羧酸组分需要采用约 1.05-约 2.5 摩尔的二醇组分。然而,本领域技术人员将理解,二醇组分与二羧酸组分的比例通常根据其中发生反应过程的反应器的设计来确定。

在通过直接酯化即由二羧酸组分的酸形式制备聚酯中,聚酯通过二羧酸或二羧酸混合物与二醇组分或二醇组分混合物及支化单体组分的反应生产。反应在约 7kPa 表压(1psig)至约 1379kPa 表压(200psig),优选小于 689kPa(100psig)的压力下实施,以生产平均聚合度为约 1.4-约 10 的低分子量聚酯产物。在直接酯化反应中采用的温度典型地为介于约 180℃-约 280℃ 范围内,更优选为约 220℃-约 270℃。然后该低分子量聚合物可通过缩聚反应进行聚合。

本发明的共聚聚酯组合物可包括任何本领域任何常规添加剂。例如聚酯共混物可包括基于组合物总重,约 0.01-约 50 重量%的至少一种额外添加剂,该额外添加剂选自润滑剂、非聚合增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、助氧化剂、酸清除剂、紫外光稳定剂、光降解促进剂、抗静电剂、颜料、染料和着色剂。典型的非聚合增塑剂包括己二酸二辛酯、磷酸酯、邻苯二甲酸二乙酯。代表性的无机物包括滑石、 TiO_2 、 CaCO_3 、 NH_4Cl 和二氧化硅。着色剂可以是单体的、低聚的和聚合的。优选的聚合着色剂为脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚聚酯或芳香族聚酯,其中生色单体,即染料,共价结合在聚合物上。这类代表性的聚合着色剂由 Weaver 等人记载于美国专利 No.4,892,922、4,892,923、4,882,412、4,845,188、4,826,903 和 4,749,773 中,上述专利全部公开内容结合在这里作为参考。

尽管不是必需的,然而本发明的聚酯组合物可以包括增塑剂。增塑剂的存在有助于增强柔韧性和压延薄膜或片材的良好机械性能。增塑剂还有助于降低聚酯的加工温度。增塑剂典型地包括一个或多个芳环。优选的增塑剂在聚酯中可溶,表现为在 160℃ 或更低温度下溶解 5 密耳(0.127mm)厚的聚酯膜形成清澈溶液。更优选地,增塑剂在聚酯中可溶,表现为在 150℃ 或更低温度下溶解 5 密耳(0.127mm)厚的聚酯膜形成清澈溶液。增塑剂在聚酯中的溶解性可通过以下方式测定:

1. 将一具有 1/2 英寸截面的标准参考薄膜置于小瓶中，薄膜厚度为 5 密耳(0.127mm)，约与小瓶等宽。
2. 向瓶中加入增塑剂，直至薄膜被完全覆盖。
3. 将装有薄膜和增塑剂的小瓶置于架子上，1 小时及 4 小时后观测。记录薄膜和液体的外观。
4. 在室温观测后，将小瓶置于加热块中，维持温度恒定在 75℃ 1 小时，观测薄膜和液体的外观。
5. 在以下各个温度(℃)重复步骤 4: 100、140、150 和 160。

以下为可用于本发明的潜在增塑剂的例子:

表 A-增塑剂

己二酸衍生物
己二酸二辛酯
二(己二酸 2-乙基己酯)
二(正庚基, 正壬基)己二酸酯
己二酸二异丁酯
己二酸二异癸酯
己二酸二壬酯
己二酸二(十三烷基)酯
壬二酸衍生物
二(壬二酸 2-乙基己酯)
壬二酸二异癸酯
壬二酸二异辛酯
壬二酸二甲酯
壬二酸二正己酯
苯甲酸衍生物
二苯甲酸二乙二醇酯 (DEGDB)
二苯甲酸二丙二醇酯
二苯甲酸丙二醇酯
聚乙二醇 200 二苯甲酸酯
二苯甲酸新戊二醇酯
柠檬酸衍生物

乙酰三正丁基柠檬酸酯
乙酰三乙基柠檬酸酯
柠檬酸三正丁酯
柠檬酸三乙酯
二聚酸衍生物
双(2-羟乙基二聚酸酯)
环氧衍生物
环氧化亚麻籽油
环氧化大豆油
环氧化树脂酸 2-乙基己酯
富马酸衍生物
富马酸二丁酯
甘油衍生物
三苯甲酸甘油酯
三乙酸甘油酯
二乙酸单月桂酸甘油酯
异丁酸酯衍生物
异丁酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯
二异丁酸 texanol 酯
间苯二甲酸衍生物
间苯二甲酸二甲酯
间苯二甲酸二苯酯
二正丁基间苯二甲酸酯
月桂酸衍生物
月桂酸甲酯
亚油酸衍生物
亚油酸甲酯, 75 %
马来酸衍生物
马来酸二(2-乙基己基)酯
马来酸二正丁酯
偏苯三酸酯

偏苯三酸三辛酯
偏苯三酸三异癸酯
偏苯三酸三（正辛基，正癸基）酯
偏苯三酸三异壬基酯
肉豆蔻酸衍生物
肉豆蔻酸异丙酯
油酸衍生物
油酸丁酯
单油酸甘油酯
三油酸甘油酯
油酸甲酯
油酸正丙酯
油酸四氢糠酯
棕榈酸衍生物
棕榈酸异丙酯
棕榈酸甲酯
石蜡衍生物
氯化石蜡，41 % C1
氯化石蜡，50 % C1
氯化石蜡，60 % C1
氯化石蜡，70 % C1
磷酸衍生物
磷酸 2-乙基己酯二苯酯
磷酸异癸基酯二苯酯
磷酸叔丁基苯酯二苯酯
间苯二酚双（磷酸二苯酯）(RDP)
100 % RDP
75 % RDP 和 25 % DEGDB（重量）混合物
50 % RDP 和 50 % DEGDB（重量）混合物
25 % RDP 和 75 % DEGDB（重量）混合物
磷酸三丁氧基乙酯

磷酸三丁酯
磷酸三甲酚酯
磷酸三苯酯
邻苯二甲酸衍生物
邻苯二甲酸丁酯苯甲酯
邻苯二甲酸 texanol 酯苯甲酯
邻苯二甲酸丁酯辛酯
邻苯二甲酸二辛酯
邻苯二甲酸二环己酯
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯
邻苯二甲酸二乙酯
邻苯二甲酸二己酯
邻苯二甲酸二异丁酯
邻苯二甲酸二异癸酯
邻苯二甲酸二异庚酯
邻苯二甲酸二异壬酯
邻苯二甲酸二异辛酯
邻苯二甲酸二甲酯
邻苯二甲酸二(十三烷基)酯
邻苯二甲酸二(十一烷基)酯
蓖麻油酸衍生物
蓖麻油酸丁酯
甘油三(乙酰基)蓖麻油酸酯
乙酰基蓖麻油酸甲酯酯
蓖麻油酸甲酯
乙酰基蓖麻油酸正丁酯
蓖麻油酸丙二醇酯
癸二酸衍生物
癸二酸二丁酯
癸二酸二(2-乙基己基)酯
癸二酸二甲酯

硬脂酸衍生物
单硬脂酸乙二醇酯
单硬脂酸甘油酯
异硬脂酸异丙酯
硬脂酸甲酯
硬脂酸正丁酯
单硬脂酸丙二醇酯
琥珀酸衍生物
琥珀酸二乙酯
磺酸衍生物
N-乙基邻,对-甲苯磺酰胺
邻,对-甲苯磺酰胺

与上述测试类似的测试记载于 J.Kern Sears 和 Joseph R.Darby 的 “The Technology of Plasticizers” 中，其刊印在 Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York, 1982, 136-137 页。在该测试中，将一粒聚合物置于加热的显微镜台上的一滴增塑剂中。如果聚合物消失，那么其是可溶的。增塑剂还可根据其溶度参数分类。增塑剂的溶度参数，或其内聚能密度的平方根，可通过由 Coleman 等人记载于 Polymer 31, 1187 (1990) 的方法计算。最优选的增塑剂具有在约 9.5-约 13.0 卡^{0.5}厘米^{-1.5}范围内的溶度参数(δ)。通常理解，增塑剂的溶度参数应在聚酯溶度参数的 1.5 个单位范围内。以下表 B 中为本文中优选的增塑剂：

表 B-优选增塑剂

甘油二乙酸酯单月桂酸酯
二异丁酸 texanol 酯
己二酸二-2-乙基己基酯
偏苯三酸三辛基酯
邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯
邻苯二甲酸 texanol 酯苯甲酯
二苯甲酸新戊二醇酯
二苯甲酸二丙二醇酯
邻苯二甲酸丁酯苯甲酯
二苯甲酸丙二醇酯
二苯甲酸二乙二醇酯
三苯甲酸甘油酯

在压延处理中，优选高分子量增塑剂，以避免在压延处理中发烟和增塑剂损失。增塑剂含量的优选范围取决于基体聚酯和增塑剂的性质。特别地，当通过公知的 Fox 方程 (T.G.Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)) 推算的聚酯 T_g 下降时，为获得可良好压延的聚酯组合物而需要的增塑剂用量也下降。典型地，基于聚酯组合物总重，增塑剂占聚酯组合物的约 5-约 50 重量 % (wt%)。其它增塑剂水平的例子为聚酯组合物的约 10-约 40wt %、约 15-约 40wt % 和约 15-约 30wt %。

根据本发明可使用的增塑剂的例子为酯，所述酯包括：(i) 酸残基，包含一种或多种邻苯二甲酸、己二酸、偏苯三酸、苯甲酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、丁酸、戊二酸、柠檬酸或磷酸的残基；和(ii) 醇残基，包含一种或多种含最多约 20 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳香族醇的残基。此外，增塑剂醇残基的非限制性例子包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、硬脂醇、月桂醇、苯酚、苯甲醇、对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、乙二醇、新戊二醇、1,4-环己二甲醇和二乙二醇。增塑剂还可包括一种或多种苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、磷酸酯或间苯二甲酸酯。在另一个例子中，增塑剂包括二苯甲酸二乙二醇酯，这里简称为“DEGDB”。

聚酯组合物中可添加基于聚酯组合物总重，约 5wt %-约 40wt % 浓度的阻燃剂。阻燃剂水平的其它例子是约 7wt %-约 35wt %、约 10wt

%-约 30wt % 和约 10wt %-约 25wt %。优选阻燃剂包括一种或多种磷酸的单酯、二酯或三酯。含磷阻燃剂也可用作聚酯的增塑剂。在另一个例子中，增塑剂包括二苯甲酸二乙二醇酯，和阻燃剂包括间苯二酚双(二苯基磷酸酯)。在 UL94 燃烧试验中，阻燃薄膜或片材典型地表现出 V2 或更高的等级。此外，本发明阻燃薄膜或片材在 Federal Motor Vehicle Safety Standard 302(通常称作 FMVSS 302)中典型地表现出为 0 的燃烧速率。

优选含磷阻燃剂可与聚酯或增塑的聚酯溶混。这里使用的术语“可溶混”应理解是指阻燃剂与增塑树脂将混合在一起形成稳定混合物，该混合物在加工条件或使用条件下不会分离成多相。从而，术语“可溶混”应包括“可溶解”混合物，其中阻燃剂和增塑聚酯形成真溶液，和“可相容”混合物，其含义是阻燃剂和增塑聚酯的混合物不必形成真溶液，而只是稳定共混物。优选含磷化合物是非卤化有机化合物，例如含有有机取代基的磷酸酯。阻燃剂可以包括很宽范围的本领域公知的磷化合物，例如膦类、亚磷酸酯、次亚膦酸酯(phosphinite)、亚膦酸酯(phosphonite)、次膦酸酯、膦酸酯、膦氧化物和磷酸酯。含磷阻燃剂的例子包括磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、磷酸 2-乙基己酯二苯酯、磷酸乙酯二甲酯、磷酸异癸酯二苯酯、磷酸三月桂醇酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸叔丁基苯酯二苯酯、间苯二酚双(磷酸二苯酯)、磷酸三卞基酯、磷酸苯酯乙酯、硫羰基磷酸三甲酯、硫羰基磷酸苯酯乙酯、甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二乙酯、戊基膦酸二乙酯、甲基膦酸二月桂酯、甲基膦酸二苯酯、甲基膦酸二卞酯、甲苯基膦酸二苯酯、甲苯基膦酸二甲酯、甲基硫羰基-膦酸二甲酯、二苯基次膦酸苯酯、二苯基次膦酸卞酯、二苯基次膦酸甲酯、氧化三甲基膦、氧化三苯基膦、氧化三卞基膦、4-甲基二苯基氧化膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三卞酯、亚磷酸苯酯二乙酯、亚磷酸苯酯二甲酯、亚磷酸卞酯二甲酯、甲基亚膦酸二甲酯、戊基亚膦酸二乙酯、甲基亚膦酸二苯酯、甲基亚膦酸二卞酯、甲苯基亚膦酸二甲酯、二甲基次亚膦酸甲酯、二乙基次亚膦酸甲酯、二苯基次亚膦酸苯酯、二苯基次亚膦酸甲酯、二苯基次亚膦酸卞酯、三苯基膦、三卞基膦和甲基二苯基膦。

在描述本发明的含磷阻燃剂中使用的术语“含磷酸(phosphorus acid)”包括无机酸，如磷酸；具有直接碳-磷键的酸，例如膦酸和次膦酸；和含有至少一个未被酯化的酸基的部分酯化的磷酸，例如磷酸的一级和二级酯等。本发明可采用的典型含磷酸包括但不限于：磷酸二苄酯、磷酸二丁酯、磷酸二(2-乙基己基)酯、磷酸二苯基酯、磷酸甲酯苯酯、磷酸苯酯苄酯、己基膦酸、苯基膦酸、甲基苯基膦酸、苄基膦酸、2-苯基乙基膦酸、甲基己基次膦酸、二苯基次膦酸、苯基苯基次膦酸、二苄基次膦酸、甲基苯基次膦酸、苯基亚膦酸、甲基苯基亚膦酸、苄基亚膦酸、磷酸丁酯、磷酸 2-乙酯己酯、磷酸苯酯、磷酸苯酯、磷酸甲酯苯酯、磷酸苄酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸甲酯苯酯、亚磷酸苄酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸苯酯苄酯、亚磷酸二苄酯、亚磷酸甲酯苯酯、苯基膦酸苯酯、甲基膦酸甲酯苯酯、苄基膦酸乙酯、乙基亚膦酸甲酯、苯基亚膦酸甲酯和苯基亚膦酸苯酯。阻燃剂典型地包括一种或多种磷酸的单酯、二酯或三酯。在另一个例子中，阻燃剂包括间苯二酚双(磷酸二苄酯)，这里简写为“RDP”。

氧化稳定剂也可与本发明的聚酯共同使用，以防止在辊上熔融或半熔融材料加工时的氧化降解。这类稳定剂包括酯，例如硫代二丙酸二硬脂醇酯或硫代二丙酸二月桂醇酯；酚类稳定剂，例如可购自 Ciba-Geigy AG 的 IRGANOX[®] 1010、可购自 Ethyl 公司的 ETHANOX[®] 330，和丁基化的羟基甲苯；和含磷稳定剂，例如可购自 Ciba-Geigy AG 的 IRGAFOS[®]和可购自 GE Specialty Chemicals 的 WESTON[®]稳定剂。这些稳定剂可以单独或组合使用。

还可使用例如磺基间苯二甲酸的试剂，以使得聚酯的熔融强度增加至期望水平。此外，依需要聚酯组合物可包括染料、颜料、填料、消光剂、防粘连剂、抗静电剂、发泡剂、短切纤维、玻璃、冲击改性剂、炭黑、滑石、TiO₂ 等。也可加入着色剂，有时称作调色剂，以赋予聚酯和压延产品期望的中性色调和/或亮度。

聚酯组合物的各组分，例如阻燃剂、脱模添加剂、增塑剂和调色剂，可采用间歇法、半连续法或连续法混合。小规模批料量可采用本领域技术人员公知的任何高强度混合设备方便的配制，所述混合设备例如 Banbury 混炼机、间歇式混合机、螺带式混合机、辊炼机、转矩流变仪、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。组分还可在适当溶剂的溶

液中混合。熔融共混法包括在足以熔化聚酯的温度下，共混聚酯、增塑剂、阻燃剂、添加剂和任何其它非聚合组分。共混物可冷却并造粒以用于进一步应用，或可将熔融共混物直接由熔融共混物压延成薄膜或片材。这里使用的术语“熔融(melt)”包括但不限于仅仅软化聚酯。对于为高分子领域广泛公知的熔融混合法，见“*Mixing and Compounding of Polymers*”(I.Manas-Zloczower & Z.Tadmor 编辑, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, New York, N.Y.)。如果需要有色片材或薄膜，那么可在二醇与二羧酸反应期间在聚酯混合物中加入颜料或着色剂，或者它们也可与预先形成的聚酯熔融共混。优选加入着色剂的方法是使用具有热稳定有机有色化合物（具有活性基团）的着色剂，以使得着色剂共聚并结合入聚酯中以改善其色调。例如，着色剂如具有活性羟基和/或羧基的染料，包括但不限于蓝色或红色取代的蒽醌，可共聚在聚合物链上。当采用染料作为着色剂时，其可在酯交换或直接酯化反应后加入聚酯反应过程中。

聚酯共混物也可采用本领域技术人员公知的多种方法形成薄膜或片材，所述方法包括但不限于挤出和压延。在挤出法中，聚酯典型地以粒料形式在滚筒中混合在一起，然后放置在挤出机加料斗中用于熔融混合。可选地，粒料可通过各种进料器加入挤出机加料斗中，所述进料器按照期望的重量比计量粒料。离开挤出机后，现已均匀的共聚聚酯共混物被成型为薄膜。薄膜形状不受任何限制。例如其可以是平面片材或管。得到的薄膜可例如按某一方向，以原始尺寸的 2-6 倍拉伸。

薄膜的拉伸方法可以是本领域公知的任何方法，例如轧辊拉伸法、长间隙拉伸法（long-gap stretching）、拉幅机拉伸法和管状拉伸法。使用这些方法中任何一种，可以实施连续双轴拉伸、同时双轴拉伸、单轴拉伸或这些拉伸的组合。对于上述双轴拉伸，拉伸可在纵向和横向同时进行。此外，拉伸也可先在一个方向进行，然后再在另一个方向进行，以实现有效的双轴拉伸。

本发明还包括一种生产薄膜或片材的方法，所述薄膜或片材包括本发明的任何聚酯组合物。可生产包含本发明组合物的制品、薄膜、片材和/或纤维。此外，本发明包括一种生产这些制品、薄膜、片材和/或纤维的方法，该方法包括注塑、挤压吹塑、薄膜/片材挤出或压延本

发明的聚合物组合物的步骤。

基于本发明的目的，常采用缩写 PETG(具有最高 50mol% CHDM 的组合物)和 PCTG(具有大于 50mol% CHDM 的组合物)区分这些材料。EG 是指乙二醇；PD 是指 1,3-丙二醇；CHDM 是指 1,4-环己二甲醇；DMT 是对苯二甲酸二甲酯；和 T 是对苯二甲酸。

本发明通过下面的特定实施例更加详细的说明。应该理解这些实施例是例举性的实施方式，不用于限定本发明，而是可在所附权利要求的内容和范围内广泛解释。

实施例

实施例 1

在该实施例中制备一种对苯二甲酸、75 摩尔 % CHDM 和 25 摩尔 % PD 的共聚聚酯。将 97.10 克(0.50 摩尔)DMT、57.32 克(0.3975 摩尔)CHDM、26.83 克(0.3525 摩尔)PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化体系由 54ppm 钛、55ppm 锰和 80ppm 磷组成。先加入钛和锰催化剂。将烧瓶浸入已预热至 220℃的 Belmont 金属浴中。浸入烧瓶后，立即将温度设定点升至 290℃，并保持 30 分钟。然后收集到理论量的甲醇。加入 Merpol A 形式的磷催化剂。然后将烧瓶内的压力由大气压降至 0.3mm Hg。随着粘度增加搅拌减慢，直至得到 15rpm 的搅拌速率。停止真空并向烧瓶中充入氮气。聚合物通过冷却至 Tg 以下温度固化，从烧瓶中移出并磨碎以通过 3mm 筛。聚合物特性粘度为 0.863dL/g。聚合物具有 169.2℃和 233.6℃的第一循环熔点(first cycle melting point)。聚合物具有 79.5℃的 Tg 和 234.7℃的第二循环熔点。组成分析(采用 NMR)表明共聚聚酯包含 71.7 摩尔 % CHDM 和 28.3 摩尔 % PD。

实施例 2

无定形共聚聚酯的实施例。将 97.10 克(0.50 摩尔)DMT、42.03 克(0.2915 摩尔)CHDM、34.89 克(0.4585 摩尔)PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化剂体系由 100ppm 首先加入的钛组成。将烧瓶浸入已预热至 210℃的 Belmont 金属浴中。浸入烧瓶后，立即将温度设定点升至 280℃，并保持 30 分钟。然后收集到理论量的甲醇。然后将烧瓶内的压力由大气压降至 0.3mm Hg。随着粘度增加搅拌减慢，直至得到 15rpm 的搅拌速率。停止真空并向烧瓶中充入氮气。聚合物通过冷却至 Tg 以下温度固化，从烧瓶中移出并磨碎以通过 3mm 筛。聚合物特性粘度为

0.895dL/g。聚合物具有 68.9℃的 Tg，且在第一或第二循环 DSC 运行中没有可探测的晶体熔点。组成分析（采用 NMR）表明共聚聚酯包含 48.8 摩尔 % CHDM 和 51.2 摩尔 % PD。

实施例 3

无定形共聚聚酯实施例。将 97.10 克(0.50 摩尔)DMT、34.39 克(0.2385 摩尔)CHDM、38.93 克(0.5115 摩尔)PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化剂体系由 100ppm 首先加入的钛组成。合成方法与实施例 2 中记载的相同。聚合物的特性粘度为 0.859dL/g。聚合物具有 65.7℃的 Tg。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 43.3 摩尔 % CHDM 和 56.7 摩尔 % PD。

实施例 4

在该实施例中制备了一种 T、15CHDM、85PD 组合物。将 97.10 克(0.50 摩尔)DMT、11.46 克(0.0795 摩尔)CHDM、51.03 克(0.6705 摩尔)PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化剂体系由 100ppm 首先加入的钛组成。合成方法与实施例 2 中记载的相同。聚合物的特性粘度为 0.913dL/g。聚合物具有 200.9℃的第一循环熔点。聚合物具有 54.3℃的 Tg 和 201.4℃的第二循环熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 14.7 摩尔 % CHDM 和 85.3 摩尔 % PD。

实施例 5

结晶共聚聚酯实施例：将 97.10 克(0.50 摩尔)DMT、3.82 克(0.0265 摩尔)CHDM、55.06 克(0.7235 摩尔)PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化剂体系由 100ppm 首先加入的钛组成。合成方法与实施例 2 中记载的相同。聚合物的特性粘度为 0.935dL/g。聚合物具有 188.12℃和 216.5℃的第一循环熔点。聚合物具有 52.0℃的 Tg 和 217.0℃的第二循环熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 7.0 摩尔 % CHDM 和 93.0 摩尔 % PD。

实施例 6

在该实施例中制备了一种对苯二甲酸、55 摩尔 % EG 和 45 摩尔 % PD 的组合物。将 97.10 克（0.50 摩尔）DMT、43.91 克（0.7075 摩尔）EG 和 22.26 克（0.2925 摩尔）PD 加入 500ml 单颈圆底烧瓶中。催化剂体系由 54ppm 钛、55ppm 锰和 80ppm 磷组成。先加入钛和锰催化剂。将烧瓶浸入已预热至 200℃的 Belmont 金属浴中。原料可在增加搅拌速

率的同时熔化，并在 200℃保持 1 小时。在 200℃1 小时后将温度升至 210℃，并保持 1.5 小时。而后收集到理论量的甲醇。然后加入 Merpol A 形式的磷催化剂，并将温度设定点增至 280℃。然后将烧瓶内的压力由大气压降至 0.3mm Hg。随着粘度增加搅拌减慢，直至得到 15rpm 的搅拌速率。停止真空并向烧瓶中充入氮气。聚合物通过冷却至 T_g 以下温度固化，从烧瓶中移出和磨碎，以通过 3mm 筛。聚合物的特性粘度为 0.758dL/g。聚合物具有 66.8℃的 T_g。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 57.5mol % EG 和 42.5mol % PD。

实施例 7

在本实施例中制备了一种对苯二甲酸、45 摩尔 % PD 和 55 摩尔 EG 的聚酯组合物。将 29.35 磅 DMT、10.32 磅 EG 和 6.73 磅 PD 加入不锈钢反应釜中。催化剂体系由 55ppm 钛、55ppm 锰和 20ppm 磷组成。先加入钛和锰催化剂。将搅拌器速率设定为 25rpm，并将反应釜加热至 200℃并维持 2 小时。然后将温度升至 220℃并保持 1 小时。随后加入 Merpol A 形式的磷催化剂，并将温度设定点增至 270℃。当温度达到 240℃时，启动以 13mmHg/分钟的压力梯度趋于完全真空的压力降低过程。维持反应器条件在 270℃45 分钟。停止真空并用氮气使反应器回到大气压。将材料迅速挤出和切割。聚合物的特性粘度为 0.662。聚合物具有 59.2℃的 T_g，且在第一或第二循环 DSC 运行中没有可探测的晶体熔点。组成分析（通过 DSC）表明共聚聚酯含有 54.4 摩尔 % EG 和 45.6 摩尔 % PD。

实施例 8

在该实施例中，制备了一种对苯二甲酸、45 摩尔 % PD 和 55 乙二醇。将 29.35 磅 DMT、10.32 磅 EG 和 6.73 磅 PD 加入不锈钢反应釜中。催化剂体系由 100ppm 首先加入的钛组成。采用的合成方法与实施例 7 中记载的相同。材料被迅速挤出和切割。聚合物的特性粘度为 0.688。聚合物具有 64.5℃的 T_g，且在第一或第二循环 DSC 运行中没有可探测的晶体熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 52.7 摩尔 % 乙二醇和 47.3 摩尔 % PD。

实施例 9

在本实施例中制备了一种对苯二甲酸、75 摩尔 % PD 和 25 摩尔 % EG 的组合物。将 28.74 磅 DMT、4.59 磅 EG 和 10.98 磅 PD 加入不锈

钢反应釜中。催化剂体系由 55ppm 钛、55ppm 锰和 20ppm 磷组成。先加入钛和锰催化剂。采用的合成方法与实施例 7 中记载的相同。材料被迅速挤出和切割。聚合物的特性粘度为 0.68dL/g。聚合物具有 199.9℃的第一循环熔点。聚合物具有 52.1℃的 T_g 和 199.1℃的第二循环熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 25.1 摩尔 % EG 和 74.9 摩尔 % PD。

实施例 10

在本实施例中，制备了一种对苯二甲酸、45 摩尔 % PD 和 55 摩尔 % CHDM 的聚酯组合物。将 23.91 磅 DMT、10.35 磅 CHDM 和 6.32 磅 PD 加入不锈钢反应釜中。催化剂体系由 75ppm 首先加入的钛组成。搅拌器速度设定为 25rpm，并将反应釜加热至 270℃，启动以 13mm Hg/分钟的压力梯度趋于完全真空的压力降低过程。

在 270℃维持反应器条件 1 小时。停止真空并用氮气使反应器回到大气压下。迅速挤出和切割材料。聚合物的特性粘度为 0.714。聚合物具有 213.9℃的第一循环熔点。聚合物具有 69.6℃的 T_g 和 216.3℃的第二循环熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯包含 54.6 摩尔 % CHDM 和 45.4 摩尔 % PD。

实施例 11

在本实施例中，制备了一种对苯二甲酸、55 摩尔 % PD 和 45 摩尔 % CHDM 的聚酯组合物。将 24.60 磅 DMT、8.71 磅 CHDM 和 7.95 磅 PD 加入不锈钢反应釜中。催化剂体系由 75ppm 首先加入的钛组成。采用的合成方法与实施例 10 中记载的相同。材料被迅速挤出和切割。聚合物特性粘度为 0.738dL/g。聚合物具有 67.4℃的 T_g，且在第一或第二循环 DSC 运行中没有可探测的晶体熔点。组成分析（通过 NMR）表明共聚聚酯含有 46.7 摩尔 % CHDM 和 53.3 摩尔 PD。

对于表 1，T(EG)31(CHDM)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、31 摩尔 % 1,4-环己二甲醇和 68 摩尔 % 乙二醇；T(EG)45(PD)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、45 摩尔 % 1,3-丙二醇和 55 摩尔 % 乙二醇；T(PD)25(EG)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、75 摩尔 % 1,3-丙二醇和 25 摩尔 % 乙二醇；T(CHDM)38(EG)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、62 摩尔 % 1,4-环己二甲醇和 38 摩尔 % 乙二醇。

对于表 2，T(CHDM)38(EG)和 T(EG)31(CHDM)与表 1 中定义的相

同。T(CHDM)45(PD)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、45 摩尔 % 1,3-丙二醇和 55 摩尔 % 1,4-环己二甲醇。T(PD)45(CHDM)包含 100 摩尔 % 对苯二甲酸、55 摩尔 % 1,3-丙二醇和 45 摩尔 % 1,4-环己二甲醇。

对于本发明和实施例中的数据, 455 千帕(大约 66psi)下热挠曲温度 (HDT) 按照 ASTM D648 测定。缺口或无缺口悬臂梁式冲击强度根据 ASTM D256 在 23℃ 测定。弯曲模量(挠曲模量)和弯曲强度根据 ASTM D790 测定。拉伸性能根据 ASTM D638 测定。挠曲模量、D790 屈服应力、断裂应力和 D638 屈服应力值以 Mpa 给出; D790 屈服应力、断裂应力和 D638 屈服应力值为百分数; HDT 以℃ 给出; 缺口和无缺口悬臂梁式值以英尺磅每英寸 (53 焦耳每米 = 1 英尺磅每英寸) 给出。

聚合物粒料的颜色按常规方式采用由 Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia 制造的 HunterLab UltraScan Colorimeter 测定。该仪器使用 HunterLab Universal Software(3.8 版)操作。该仪器根据 HunterLab 用户手册校准和操作, 并主要由该通用软件控制。为了在任何色度计上再现结果, 应根据其说明运行该仪器, 并采用以下试验参数: D65 光源 (日光, 6500°K 色温), 反射模式、大区域视野、包含镜面、CIE10°观察者、输出为 CIE L*、a*、b*。将粒料置于 25mm 深、55mm 宽和高的托架中。托架为黑色, 在一侧具有窗口。在试验期间, 托架透明的一侧如在反射模式测试中普遍做法一样, 置于色度计的反射端。正 b* 值增加表明变黄, 而 b* 数值下降表明黄色减少。颜色测量和实践由 Anni Berger-Schunn 在 Practical Color Measurement. Wiley, NY 第 39-56 和 91-98 页 (1994) 中进行了详细讨论。优选地, b* 值为小于 +4, 更优选为约 +1-约 +2。

表 1: Tx(PD)y(EG)机械性能

	PETG6763 T79(EG)31(CHDM)	实施例 7 T55(EG)45(PD)	实施例 8 T55(EG)45(PD) (只有 100ppmTi)	实施例 9 T75(PD)25(EG)	PCTG5445 T62(CHDM)38(EG)
IV(模塑前)	—	0.693	0.688	0.679	—
IV(模塑后)	0.710	0.662	0.674	0.659	0.723
颜色(L*,a*,b*)	90.93,-1.3,1.19	59.41,4.54,24.73	56.04,6.07,24.32	58.60,3.48,23.11	—
Tg (°C)	82°C	59°C	62°C	52°C	87°C
HDT					
66 psi	69°C	53°C	55°C	51°C	75°C
264 psi	63°C	53°C	53°C	49°C	67°C
拉伸					
屈服应力 psi	7,149	8,297	8,226	8,124	6,381
屈服应变 %	4.96	4.62	4.72	4.38	5.36
断裂应力 psi	3,759	7,383	6,743	5,384	6,240
断裂应变 %	122.8	4.90	7.30	5.76	276.6

表 1: Tx(PD)y(EG)机械性能(续)

	PETG6763 T79(EG)31(CHDM)	实施例 7 T55(EG)45(PD)	实施例 8 T55(EG)45(PD) (只有 100ppmTi)	实施例 9 T75(PD)25(EG)	PCTG5445 T62(CHDM)38(EG)
挠曲					
屈服应变 %	5.09	4.31	4.37	4.05	5.55
屈服应力 psi	9,922	10,428	10,570	9,754	8,983
模量 psi	297,399	334,387	336,701	328,586	249,578
悬臂梁式					
有缺口的 -40 °C (ftlb/in)	100%断裂(1.18)	100%断裂(0.68)	100%断裂(0.75)	100%断裂(0.92)	100%断裂(1.66)
有缺口的 0 °C (ftlb/in)	100%断裂(1.49)	100%断裂(1.04)	100%断裂(1.18)	100%断裂(1.26)	80 断裂(5.16)20%未断裂
有缺口的 23 °C (ftlb/in)	40%断裂(10.45)60%未断裂	100%断裂(0.96)	100%断裂(1.15)	100%断裂(1.12)	100 % 未断裂
无缺口的 -40 °C (ftlb/in)	100 % 未断裂	100 % 未断裂	80%未断裂	100 % 未断裂	100 % 未断裂
无缺口的 0 °C (ftlb/in)	100 % 未断裂	100 % 未断裂	100 % 未断裂	100 % 未断裂	100 % 未断裂
无缺口的 23 °C (ftlb/in)	100 % 未断裂	100 % 未断裂	100 % 未断裂	20%断裂(30.61)20% 损坏 60%未断裂	100 % 未断裂
仪表化冲击					
断裂能(ftlb)	39.14	24.46	29.50	18.58	40.08

表 2: Tx(PD)y(CHDM)机械性能

	PCTG 5445 T62(CHDM)38(EG)	实施例 10 T55(CHDM)45(PD)	实施例 11 T55(PD)45(CHDM)	PCTG6763 T69(EG)31(CHDM)
IV(模塑前)	0.718	0.719	0.731	0.735
IV(模塑后)	0.700	0.709	0.703	0.720
颜色(L*,a*,b*)	-	66.60,-0.28,8.49	64.94,-0.07,8.63	90.13,-1.3,1.19
Tg (°C)	87°C	70°C	67°C	82°C
HDT				
66 psi	74°C	60°C	59°C	71°C
264 psi	65°C	56°C	55°C	64°C
拉伸				
屈服应力 psi	6,506	6,583	6,707	7,229
屈服应变 %	5.38	5.00	5.10	5.14
断裂应力 psi	6,228	4,887	3,554	3,768
断裂应变 %	262.0	214.5	108.8	99.1

表 2: Tx(PD)y(CHDM)机械性能(续)

	PCTG 5445 T62(CHDM)38(EG)	实施例 10 T55(CHDM)45(PD)	实施例 11 T55(PD)45(CHDM)	PCTG6763 T69(EG)31(CHDM)
挠曲				
屈服应变 %	5.76	4.98	4.90	5.40
屈服应力 psi	8,952	8,456	8,500	9,569
模量 psi	247,547	243,317	244,165	272,389
悬臂梁式				
有缺口的 -40℃ (ftlb/in)	100%断裂(0.99)	100%断裂(1.43)	100%断裂(1.42)	100%断裂(0.51)
有缺口的 0℃ (ftlb/in)	100%断裂(1.74)	100%未断裂	20%断裂(25.63)80%未断裂	100%断裂(1.52)
有缺口的 23℃ (ftlb/in)	100%未断裂	100%未断裂	100%未断裂	80%断裂(6.27)20%未断裂
无缺口的 -40℃ (ftlb/in)	100%未断裂	20%断裂(47.05)80%未断裂	100%未断裂	100%未断裂
无缺口的 0℃ (ftlb/in)	100%未断裂	100%未断裂	100%未断裂	100%未断裂
无缺口的 23℃ (ftlb/in)	100%未断裂	100%未断裂	100%无断裂	100%未断裂
仪表化冲击				
断裂能(ftlb)	35.91	35.28	36.00	35.87

虽然本发明已经特地参考优选实施方式进行了详细描述，但应理解也在本发明的范围和精神内也可实施各种变化和改进。