



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104736600 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201380055463. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2013. 10. 22 *C08G 63/199*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08G 63/83*(2006. 01)
13/658233 2012. 10. 23 US *C08G 63/84*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C08G 63/85*(2006. 01)
2015. 04. 23
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/066027 2013. 10. 22
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/066296 EN 2014. 05. 01
(71) 申请人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州
(72) 发明人 B. G. 皮尔斯 J. T. 米尔伯恩
A. W. 怀特
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 韦欣华 李炳爱

权利要求书2页 说明书43页

(54) 发明名称

含有新戊二醇和 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇的共聚酯

(57) 摘要

本发明提供一种共聚酯, 其含有新戊二醇, 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇, 例如 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的残基, 锡原子, 铝原子, 碱金属或碱土金属原子, 例如锂原子, 任选地磷原子, 并且具有至少 0. 55 dL/g 的特性粘度 (It. V.) 和至少 90°C 的玻璃化转变温度 (Tg)。现在可以制备这类较高 It. V. 共聚酯, 其具有高 Tg, 优良的热稳定性和较高的 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇嵌入。

1. 一种无定形共聚酯,其包含 :
 - a) 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇 (TACD) 的残基 ;
 - b) 新戊二醇 (NPG) 的残基 ;
 - c) 碱金属原子或碱土金属原子 ;
 - d) 铝原子 ;
 - e) 锡原子 ;
 - f) 至少 0.55 dL/g 的特性粘度 (It. V.) ;和
 - g) 至少 90°C 的玻璃化转变温度 (Tg)。

2. 权利要求 1 的共聚酯,其中所述共聚酯不是固态聚合的。

3. 权利要求 1 的共聚酯,其具有至少 105°C 的 Tg,和至少 0.67 dL/g 的 It. V. 。

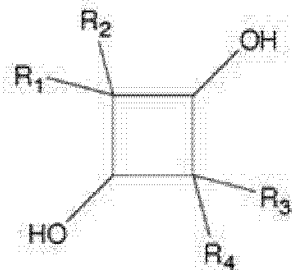
4. 权利要求 1 的共聚酯,其包含以下组分的残基 :

- (a) 包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸的残基或对苯二甲酸衍生物的残基的酸组分 ;和
- (b) 包含累计至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 的残基的羟基组分 ;

基于共聚酯中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基。

5. 权利要求 1 的共聚酯,其中不将除乙二醇以外的羟基改性剂添加到用于制造共聚酯的熔融相方法中,条件是如果将乙二醇添加到熔融相方法中,其仅作为一种或多种碱金属或碱土金属,铝原子,或锡原子的载体添加。

6. 权利要求 1 的共聚酯,其中所述 TACD 残基包括由以下结构表示的化合物的残基 :



其中 R₁, R₂, R₃和 R₄各自独立地表示具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

7. 权利要求 1 的共聚酯,其中所述 TACD 残基包括 2, 2, 4, 4- 四甲基环丁 -1, 3- 二醇 (“TMCD”) 的残基。

8. 权利要求 7 的共聚酯,其包含至少 30 mol% 的 TMCD 的残基,基于共聚酯中所有残基的摩尔数。

9. 权利要求 1 的共聚酯,其包含 5 至 20 mol% 的 NPG 的残基,基于共聚酯中所有残基的摩尔数。

10. 权利要求 1 的共聚酯,其包含 :

- (a) 至少 30 ppm 的 Al 原子,基于共聚酯的重量 ;
- (b) 25 ppm 至 50 ppm 的 Li 原子,基于共聚酯的重量 ;和
- (c) 20 ppm 至 100 ppm 的 Sn 原子,基于共聚酯的重量。

11. 权利要求 1 的共聚酯,其进一步包含锌原子。

12. 权利要求 1 的共聚酯,其在不将钛催化剂添加到用于制造共聚酯的熔融相方法中的情况下制备。

13. 权利要求 1 的共聚酯,其进一步包含磷原子。
14. 一种制品,其包含权利要求 1 至 13 任一项的共聚酯,其中所述制品为片材,薄膜,瓶子,罐子,托盘,棒,管,盖,长丝,或纤维。
15. 一种制备共聚酯的方法,其包括:
- (A) 在至少一种选自锡催化剂,铝催化剂,和碱金属或碱土金属催化剂的催化剂存在下,将酸组分和羟基组分加热至 150 至 250°C 的温度,以形成熔融产物,
- 其中:
- (i) 所述酸组分包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸的残基,或对苯二甲酸衍生物的残基;
- 和
- (ii) 所述羟基组分包含至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 的残基,
- 基于共聚酯中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基;和
- (B) 通过将来自步骤 (A) 的熔融产物加热至 275 至 320°C 的温度持续 1 至 6 小时以使其缩聚产生共聚酯。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述步骤 (A) 在不添加钛催化剂下进行。
17. 权利要求 15 的方法,其中所述步骤 (A) 包括一个或多个酯化反应器,并且在最后的酯化反应器处或在最后的酯化反应器之前添加铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂。
18. 权利要求 15 的方法,其中在添加铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂之前将锡催化剂加入到步骤 (A) 中。
19. 权利要求 15 的方法,其中来自步骤 (B) 的共聚酯具有至少 0.55 dL/g 的特性粘度 (It. V.)。
20. 权利要求 19 的方法,其进一步包括将来自步骤 (B) 的共聚酯转化成为具有至少 90°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 的无定形共聚酯颗粒。

含有新戊二醇和 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇的共聚酯

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高特性粘度和热稳定性的含有新戊二醇和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇的残基的共聚酯。

[0002] 发明背景

使用常规催化剂（例如钛和 / 或锡）和聚合条件难以制备含有新戊二醇 (NPG) 和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁二醇 (TMCD) 两者的高分子量共聚酯。TMCD 可以提高由对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 制备的共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0003] 对于其中聚合物在加热下必须保持尺寸稳定的某些终端应用而言, 理想的是生产具有高 T_g 的无定形共聚酯。虽然 TMCD 可以提高无定形共聚酯的 T_g , 但是在进行熔融相缩聚以生产具有高 T_g 的聚合物期间, 变得难以将 TMCD 残基嵌入到共聚酯主链中。使用过量的 TMCD 以将所需量的 TMCD 引入到共聚酯主链中导致成本增加, 因为要使用过量的 TMCD。

[0004] 但是, 仅使用 TMCD 作为二醇制备的聚酯具有如此高的熔体粘度, 以致其难以制备和加工。因此, 使用其它二醇共聚单体来降低聚合物熔体的熔体粘度, 以及改善其它性能, 例如韧性。已经使用的一种二醇为 1, 4- 环己烷二甲醇 (CHDM)。由 DMT, CHDM 和 TMCD 制备的共聚酯已经获得商业成功, 但是由于基于 CHDM 组分的降解反应, 可能经历热稳定性降低, 意味着在熔融挤出中高温处理聚合物期间, 聚合物损失分子量。此外, 聚合物制备期间, 特别是在最终聚合反应器, 也称为后缩聚器 (finisher) 中的高加工温度对于由具有高分子量的熔体生产聚合物而言是理想的, 所述分子量典型地以聚合物的特性粘度 (I_t , V 或 IV) 测量。但是, 后缩聚器反应温度下热稳定性差的聚合物使得难以充分形成许多终端应用所需的 IV (0.55 dL/g 或更高)。

[0005] 因此, 仍然需要研发一种含有 TMCD 的共聚酯, 其具有高 T_g (至少 90°C), 优良 IV (0.55 dL/g 或更高) 的良好平衡, 具有可接受的引入到共聚酯聚合物主链中的 TMCD 水平, 以及具有优良的热稳定性。

[0006] 本发明致力于这一需求, 以及由以下说明书和所附权利要求将变得显而易见的其它。

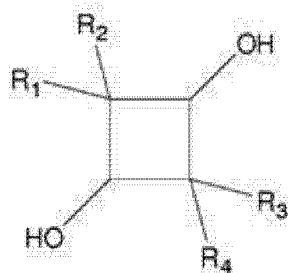
发明内容

[0007] 在此提供一种无定形共聚酯, 其包含:

- a) 2, 2, 4, 4- 四烷基 -1, 3- 环丁二醇 (TACD) 的残基;
- b) 新戊二醇 (NPG) 的残基;
- c) 碱金属原子或碱土金属原子;
- d) 铝原子;
- e) 锡原子;
- f) 至少 0.55 dL/g 的特性粘度 (IV); 和
- g) 至少 90°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0008] 在一个实施方案中, 本发明的共聚酯并非固态聚合的。

- [0009] 在另一个实施方案中,共聚酯的 T_g 为至少 100°C 。
- [0010] 在另一个实施方案中,共聚酯的 T_g 为至少 105°C 。
- [0011] 在另一个实施方案中,共聚酯的 $I_t.V.$ 为至少 0.58 dL/g 。
- [0012] 在另一个实施方案中,共聚酯的 $I_t.V.$ 为至少 0.60 dL/g 。
- [0013] 在另一个实施方案中,共聚酯的 $I_t.V.$ 为至少 0.67 dL/g 。
- [0014] 在另一个实施方案中,共聚酯包含以下残基:
- (a) 包含至少 $80 \text{ mol}\%$ 的对苯二甲酸残基或对苯二甲酸衍生物残基的酸组分;和
 - (b) 包含累计至少 $80 \text{ mol}\%$ 的 NPG 和 TACD 残基的羟基组分;
- 基于共聚酯中的 $100 \text{ mol}\%$ 的酸组分残基和 $100 \text{ mol}\%$ 的羟基组分残基。
- [0015] 在另一个实施方案中,该共聚酯包含以下残基:
- (a) 包含至少 $96 \text{ mol}\%$ 的对苯二甲酸酯单元的酸组分;和
 - (b) 包含累计至少 $96 \text{ mol}\%$ 的 TACD 和 NPG 残基的羟基组分;
- 基于共聚酯中 $100 \text{ mol}\%$ 的酸组分残基和 $100 \text{ mol}\%$ 的羟基组分残基。
- [0016] 在另一个实施方案中,该共聚酯包含小于 $4 \text{ mol}\%$ 的羟基改性剂残基,基于共聚酯中的所有残基的摩尔数。
- [0017] 在另一个实施方案中,该共聚酯包含小于 $2 \text{ mol}\%$ 的羟基改性剂残基,基于共聚酯中的所有残基的摩尔数。
- [0018] 在另一个实施方案中,不向用于制造共聚酯的熔融相方法中添加除乙二醇以外的羟基改性剂,条件是如果向熔融相方法中添加了乙二醇,其仅作为一种或多种碱金属或碱土金属,铝,或锡原子的载体来添加。
- [0019] 在另一个实施方案中,该共聚酯包含小于 $1 \text{ mol}\%$ 的乙二醇残基,基于共聚酯中的所有残基的摩尔数。
- [0020] 在另一个实施方案中,TACD 残基包含由以下结构表示的化合物残基:



其中 R_1, R_2, R_3 和 R_4 各自独立地表示具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

- [0021] 在另一个实施方案中, TACD 残基包含 2, 2, 4, 4- 四甲基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四乙基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正丙基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正丁基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正戊基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正己基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正庚基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2, 4, 4- 四 - 正辛基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 2- 二甲基 -4, 4- 二乙基环丁 -1, 3- 二醇, 2- 乙基 -2, 4, 4- 三甲基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 4- 二甲基 -2, 4- 二乙基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 4- 二甲基 -2, 4- 二正丙基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 4- 正二丁基 -2, 4- 二乙基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 4- 二甲基 -2, 4- 二异丁基环丁 -1, 3- 二醇, 2, 4- 二乙基 -2, 4- 二异戊基环丁 -1, 3- 二醇, 或其混合物。

- [0022] 在另一个实施方案中, TACD 残基包含 2, 2, 4, 4- 四甲基环丁 -1, 3- 二醇 (“TMCD”) 的残基。
- [0023] 在另一个实施方案中, 基于共聚酯中所有残基的摩尔数, 共聚酯中存在的 TMCD 残基的 mol% 为至少 20 mol%。
- [0024] 在另一个实施方案中, 基于共聚酯中所有残基的摩尔数, 共聚酯中存在的 TMCD 残基的 mol% 为至少 30 mol%。
- [0025] 在另一个实施方案中, 基于共聚酯中所有残基的摩尔数, NPG 的残基以至少 7 mol% 的量存在于共聚酯中。
- [0026] 在另一个实施方案中, 基于共聚酯中所有残基的摩尔数, NPG 的残基以 5 至 20 mol% 的量存在于共聚酯中。
- [0027] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含至少 15 ppm 的 Al 原子, 基于共聚酯的重量。
- [0028] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含至少 30 ppm 的 Al 原子, 基于共聚酯的重量。
- [0029] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含碱金属原子, 且所述碱金属原子包括 Li 原子。
- [0030] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含 10 ppm 至 60 ppm 的 Li 原子, 基于共聚酯的重量。
- [0031] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含 25 ppm 至 50 ppm 的 Li 原子, 基于共聚酯的重量。
- [0032] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含至少 10 ppm 的锡原子, 基于共聚酯聚合物的重量。
- [0033] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含 20 ppm 至 100 ppm 的锡原子, 基于共聚酯的重量。
- [0034] 在另一个实施方案中, 共聚酯进一步包含锌原子。
- [0035] 在另一个实施方案中, 在不向用于制造共聚酯的熔融相方法中添加钛催化剂的情况下制备该共聚酯。
- [0036] 在另一个实施方案中, 在不添加除锡, 铝, 碱金属或碱土金属, 以及任选地锌以外的任何催化活性金属或金属化合物的情况下制备该共聚酯。
- [0037] 在另一个实施方案中, 共聚酯进一步包含磷原子。
- [0038] 在另一个实施方案中, 共聚酯包含至少 1 ppm 的磷原子。
- [0039] 在一个方面, 本发明提供一种包含本发明的共聚酯的制品, 其中该制品包括片材, 薄膜, 瓶子, 罐子 (jar), 托盘 (tray), 棒, 管, 盖 (lid), 长丝, 或纤维。
- [0040] 在另一个实施方案中, 该共聚酯是热稳定的, 定义为如果通过在 310°C, 氮气气氛中熔融共聚酯的干燥试样 (在 80°C 干燥至少 24 小时), 以及在使试样保持熔融 25 分钟之后通过 GPC 测定熔融试样的 Mw 来测量, 其具有 15,000 g/mol 或更大的重均分子量 (Mw)。
- [0041] 在另一个实施方案中, 该共聚酯具有 17,000 g/mol 或更大的 Mw。
- [0042] 在另一个实施方案中, 当保持熔融至少 25 分钟时, 该共聚酯具有至多 13% 的分子量损失。
- [0043] 在另一个实施方案中, 当保持熔融至少 25 分钟时, 该共聚酯具有至多 11% 的分子量损失。
- [0044] 在另一个实施方案中, 当保持熔融至少 25 分钟时, 该共聚酯具有至多 9% 的分子量

损失。

[0045] 在另一个实施方案中,该共聚酯具有 $2.5 \mu\text{g/g/min}$ 或更小的排气 (off-gas) 速率。

[0046] 在另一个实施方案中,该共聚酯具有小于 $1.5 \mu\text{g/g/min}$ 的排气速率。

[0047] 在另一个实施方案中,该共聚酯具有小于 $1.25 \mu\text{g/g/min}$ 的排气速率。

[0048] 在另一个实施方案中,该共聚酯是热稳定的,定义为熔体粘度损失小于 50%。

[0049] 在另一个实施方案中,该共聚酯具有小于 35% 的熔体粘度损失。

[0050] 在另一个实施方案中,该共聚酯具有至多 30% 的熔体粘度损失。

[0051] 在此还提供一种用于制备共聚酯组合物的方法,其包括:

a) 在碱金属或碱土金属原子,铝原子,以及锡原子存在下,使包含新戊二醇 (NPG) 残基和 2,2,4,4-四烷基-1,3-环丁二醇 (TACD) 残基的共聚酯熔体缩聚至至少 0.55 dL/g 的特性粘度 (It. V.);和

b) 将来自步骤 (a) 的共聚酯熔体转化成为具有至少 90°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 的无定形共聚酯颗粒。

[0052] 在一个实施方案中,至少一部分缩聚在至少 275°C 和至多 310°C 的温度下进行。

[0053] 在一个实施方案中,至少一部分缩聚在至少 280°C 的温度下进行。

[0054] 在一个实施方案中,至少一部分缩聚在至少 285°C 的温度下进行。

[0055] 在一个实施方案中,共聚酯的 I. V. 为至少 0.60 dL/g 。

[0056] 在一个实施方案中,缩聚期间共聚酯熔体的停留时间为 1 至 3 小时。

[0057] 还提供一种用于制备共聚酯的方法,其包括:

a) 在至少 275°C 的温度下使包含 NPG 残基和 TACD 残基以及锡催化剂残基的共聚酯熔体缩聚,以形成具有至少 0.55 dL/g 的 IV 的高 IV 共聚酯熔体;和

b) 将该高 IV 共聚酯熔体转化成为具有至少 90°C 的 T_g 并且是热稳定的无定形共聚酯颗粒,

其中热稳定定义为具有 $15,000 \text{ g/mol}$ 或更大的平均分子量 (M_w),该平均分子量通过在 310°C ,氮气气氛下使共聚酯的干燥试样 (在 80°C 干燥至少 24 小时) 熔融 25 分钟并在此刻通过凝胶渗透色谱法 (“GPC”) 测定其 M_w 来测量。

[0058] 还提供一种用于制备共聚酯的方法,其包括:

A) 在至少一种选自锡催化剂,铝催化剂,以及碱金属或碱土金属催化剂的催化剂存在下,将酸组分和羟基组分加热至 150 至 250°C 的温度,以形成熔融产物,

其中:

(i) 酸组分包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸残基,或对苯二甲酸衍生物残基;和

(ii) 羟基组分包含至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 残基;

基于共聚酯中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基;和

B) 通过将步骤 (A) 的熔融产物加热至 275 至 320°C 的温度持续 1 至 6 小时,来使其缩聚产生共聚酯。

[0059] 在一个实施方案中,缩聚时间为 1 至 3 小时。

[0060] 在一个实施方案中,进行步骤 A,直到 50 wt% 或更多的 TACD 已经反应。

[0061] 在一个实施方案中,步骤 (A) 在 0 psig 至 100 psig 的压力下进行。

- [0062] 在一个实施方案中,步骤(B)中的反应混合物处于0.002 psig至低于大气压的压力下。
- [0063] 在一个实施方案中,步骤(A)在150°C至200°C的温度和0 psig至75 psig的压力下进行。
- [0064] 在一个实施方案中,步骤(A)中添加的羟基组分对酸组分的摩尔比率为1.0-1.5/1.0。
- [0065] 在一个实施方案中,步骤(B)在小于步骤(A)的最终压力直到0.02 torr绝对压力的范围内的压力下进行。
- [0066] 在一个实施方案中,步骤(B)中的压力为10 torr绝对压力至0.02 torr绝对压力。
- [0067] 在一个实施方案中,羟基组分对酸组分的摩尔比率为0.1-1.2/1.0。
- [0068] 在一个实施方案中,步骤(B)中的反应温度为至少279°C。
- [0069] 在一个实施方案中,步骤(B)中的反应温度为至少283°C。
- [0070] 在一个实施方案中,步骤(B)中的反应温度为至少287°C。
- [0071] 在一个实施方案中,步骤(A)在不添加钛催化剂下进行。
- [0072] 在一个实施方案中,在熔体的IV达到0.2 dL/g时或之前添加铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂。
- [0073] 在一个实施方案中,步骤(A)包含一个或多个酯化反应器,并且铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂在最后的酯化反应器或者其之前添加。
- [0074] 在一个实施方案中,在添加铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂之前将锡催化剂加入到步骤(A)中。
- [0075] 在一个实施方案中,该方法产生热稳定的共聚酯,其定义为如果通过在310°C,氮气气氛下熔融共聚酯的干燥试样(在80°C干燥至少24小时),以及在保持试样熔融25分钟之后通过GPC测定熔融试样的Mw来测量,其具有15,000 g/mol或更大的重均分子量(Mw)。
- [0076] 在一个实施方案中,该方法产生具有17,000 g/mol或更大的Mw的共聚酯。
- [0077] 在一个实施方案中,当保持熔融至少25分钟时,该方法产生具有至多13%的分子量损失的共聚酯。
- [0078] 在一个实施方案中,当保持熔融至少25分钟时,该方法产生具有至多11%的分子量损失的共聚酯。
- [0079] 在一个实施方案中,当保持熔融至少25分钟时,该方法产生具有至多9%的分子量损失的共聚酯。
- [0080] 在一个实施方案中,该方法产生具有小于2.5 $\mu\text{g/g/min}$ 的排气速率的共聚酯。
- [0081] 在一个实施方案中,该方法产生具有1.5 $\mu\text{g/g/min}$ 或更小的排气速率的共聚酯。
- [0082] 在一个实施方案中,该方法产生具有小于1.25 $\mu\text{g/g/min}$ 的排气速率的共聚酯。
- [0083] 在一个实施方案中,该方法产生定义为具有小于50%的熔体粘度损失的热稳定的共聚酯。
- [0084] 在一个实施方案中,该方法产生具有小于35%的熔体粘度损失的共聚酯。
- [0085] 在一个实施方案中,该方法产生具有至多30%的熔体粘度损失的共聚酯。
- [0086] 在一个实施方案中,来自步骤(B)的共聚酯具有至少0.55 dL/g的特性粘度(It.

V.)。

[0087] 在一个实施方案中,该方法进一步包括将来自步骤(B)的共聚酯转化成为具有至少 90°C 的玻璃化转变温度(Tg)的无定形共聚酯颗粒。

[0088] 发明详述

本发明如在所附权利要求中阐明。

[0089] 通过参考以下发明详述可以更容易地理解本发明。

[0090] 说明书提供了一些实施方案。特别预期本发明的任何实施方案可以与本发明的任何其它实施方案结合,除非上下文另外清楚地建议。同样特别预期多个实施方案的组合。

[0091] 如在说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物,除非上下文另外清楚地指明。例如,提及加工或制备一种“聚合物”,一种“预成形体”,一种“制品”,一种“容器”,或一种“瓶子”,意图包括加工或制备多个聚合物,预成形体,制品,容器,或瓶子。

[0092] 提及组合物含有“一种”成分或“一种”聚合物,意图除所述成分或聚合物之外,分别包括其它成分或其它聚合物。

[0093] “包含”或“含有”或“具有”表示至少所述化合物,元素,颗粒,或方法步骤等必须存在于组合物或制品或方法中,但是并不排除存在其它化合物,催化剂,材料,颗粒,方法步骤等,即使是其它这种化合物,材料,颗粒,方法步骤等具有与所述的那些相同的作用,除非权利要求中明确地排除。

[0094] 还应理解提及一个或多个方法步骤并不妨碍在组合的所述步骤之前或之后存在另外的方法步骤,或者在明确认定的那些步骤之间插入方法步骤。另外,方法步骤的编号是一种为了标识不连续的活动或步骤的便利手段,以及除非另作说明,所述方法步骤可以以任何顺序编排。

[0095] 表达一个范围包括该范围内的所有整数以及其分数。表达一个范围还包括该范围的端点,不考虑该范围是否表示某些所述数值“内”或“之间”或“的”的一个数值。本公开内容和权利要求中所述的范围意图特别包括全部范围且并不只是一个或多个端点。例如,0 至 10 所说明的范围意图公开 0 和 10 之间的所有整数,例如 1、2、3、4 等,0 和 10 之间的所有分数,例如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等,以及端点 0 和 10。

[0096] 同样,与化学取代基,例如,举例来说,“C₁至 C₅烃”有关的范围意图特别包括和公开 C₁和 C₅烃以及 C₂、C₃和 C₄烃。

[0097] 表达一个方法中的,或者反应混合物或熔体的,或者施加于熔体的,或者聚合物的,或者施加于聚合物的温度或温度范围在所有情况下表示如果施加的温度,熔体或聚合物的实际温度两者之一,或两者为特定范围内的一个值,则连续或间歇地满足限定。

[0098] 措辞“组合物”表示单一成分或聚合物或多元成分或聚合物。各个所列成分存在于组合物中,并且该组合物可以含有任何数量和类型的其它未指明的成分或聚合物。组合物并不意味着该组合物中的成分是未结合的或未反应的。该组合物可以是固体或液体。组合物中说明的成分可以是结合的,未结合的,反应的,未反应的,以及除非另作说明,处于任何氧化态。

[0099] 通过与金属结合使用的“原子”表示占据任何氧化态,任何形态学状态,任何结构状态以及任何化学态的金属原子,不论是添加到聚合物或物质的组合物中或者存在于聚合

物或物质的组合物中。

[0100] 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与两个更多种双官能羟基化合物缩聚制备的合成聚合物。典型地,双官能羧酸为二羧酸,和双官能羟基化合物为二元醇,例如,举例来说甘醇类(glycol)和二醇类(diol)。

[0101] 如在此使用的,术语“残基”表示通过涉及对应单体的缩聚反应而引入到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,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。因此,如在此使用的,术语二羧酸意图包括可用于与二醇的缩聚方法以产生高分子量共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,混合酸酐,或其混合物。

[0102] 本发明的共聚酯聚合物为处于任何状态(例如固体或熔体)和任何形状的任何热塑性共聚酯聚合物,如其中使用该短语的上下文,其各自指示和包括由熔融相产生的物质的组合物,或熔融挤出区域中的物质的组合物,或由共聚酯制造的制品,例如注塑制品,注射吹塑制品,注射拉伸吹塑制品,挤出薄膜,挤出片材,挤出吹塑制品,和纤维。

[0103] 该共聚酯聚合物为任何热塑性共聚酯聚合物。本发明的共聚酯热塑性聚合物与液晶聚合物和热固性聚合物的不同之处在于,热塑性聚合物没有明显的有序结构,而当处于液(熔融)相时,它们可以再熔融并再成形为模制品,液晶聚合物和热固性聚合物不适用于预期应用,例如包装或在模具中拉伸以制造容器。

[0104] 该共聚酯聚合物理想地为无规聚合物,使得聚合物链中的单体单元无规排布,而非以有序嵌段方式排布。

[0105] 术语“熔融相聚合”为一个宽泛的综合术语,表示在熔融阶段中的任一点经历反应以制造共聚酯聚合物的流(stream),以及包括第一酯化容器和酯化阶段中的任何地方中的组合物,即使该阶段下该流的粘度典型地不能测定或有意义的,并且还包括在缩聚阶段,包括预聚物和整理阶段中的流,在各阶段之间的流,和小于其中熔体固化的点,并排除在固态中经历分子量升高的共聚酯聚合物。

[0106] 本发明的共聚酯可以是无定形或半结晶的,取决于使用的单体的类型和量。在一个方面,可用于本发明的某些聚酯可以具有基本无定形的形态,表示该聚酯基本包含聚合物的无序区域。无定形共聚酯通常没有熔点。

[0107] 共聚酯颗粒的“本体”定义为合计重量为至少 500 kg 的颗粒聚集体。具有定义特性的本体可以通过从用于分析的本体中随机取样 10 个颗粒来确定。当说明共聚酯的本体显示在此表示的特性时,意思是说从本体获得的随机取样的 10 个或更多颗粒显示由合适的分析测定的所定义的特性的平均值。如在任何制造方法中,有可能获得显示在此所述那些特性之内或之外的特性的不规则颗粒。但是本发明的颗粒显示贯穿本体的所述特性,并且这些特性可以通过随机取样至少十个颗粒以及以贯穿十个颗粒的平均值形式测定所述特性来测量。所有十个颗粒可以在一个分析中一起测量,或可以单独分析每个颗粒。

[0108] 共聚酯聚合物颗粒的本体理想地被包装在容器中。当等待从一个位置运输到另一个位置时,容纳颗粒的合适的容器的实例为容纳颗粒的存储料槽(silos)。容器的另一个实例为与挤出机或注塑机连接的干燥器进料斗。容纳颗粒的容器的另一个实例为运输容器,例如 Gaylord 箱,柳条箱,铁路车厢,可以与卡车连接的拖车,桶(drum),船上的货舱,或用

于运输颗粒的任何其它合适的包装。因此,提供具有颗粒的容器,所述颗粒被后缩聚并且准备运输或正在运输至客户,以用于将粒料转化为制品。该颗粒已经由颗粒制造商经历了生产具有对于将粒料转化为制品的它的客户可接受特性的颗粒所需的所有加工条件客户。在其中粒料可能填满干燥器进料斗的实施方案中,粒料转换器将粒料本体放入干燥器进料斗中,并从粒料中去除残留水分,以防止熔融加工期间 IV 过度下降。

[0109] 在优选的实施方案中,共聚酯组合物,或颗粒的本体并非固态聚合的。例如,提供容器,最优选运输容器中的颗粒本体,其并非固态聚合的,意味着它们的分子量在固态中并不升高超过 0.05 dL/g。理想地,它们的分子量在固态并不升高超过 0.02 dL/g,或甚至 0.01 dL/g。

[0110] 共聚酯聚合物颗粒在 25°C 和 1 大气压下为固体。

[0111] 本发明的无定形共聚酯聚合物,和组合物显示至少 90°C 的玻璃化转变温度(在此缩写为“T_g”),如由公知技术,例如,举例来说差示扫描量热法(“DSC”),使用购自 TA Instruments 的 TA DSC 2920 以 20°C/min 的扫描速率测量的。

[0112] 理想地,无定形共聚酯的 T_g 显示至少 92°C,或至少 94°C,或至少 96°C,或至少 98°C,或至少 100°C,或至少 102°C,或至少 104°C,或至少 106°C,或至少 108°C,或至少 110°C,或至少 112°C,或至少 144°C,或至少 116°C,或至少 118°C,或至少 120,和至多 185°C,或至多小于 170°C,或至多 160°C,或小于 150°C,或小于 140°C,或小于 138°C,或小于 136°C,或小于 134°C,或小于 132°C,或小于 130°C,或小于 128°C,或小于 126°C,或小于 124°C,或小于 122°C,或小于 120°C,或小于 118°C,或小于 116°C 的 T_g。

[0113] 范围的实例包括在 90 至 185°C;90 至 180°C;90 至 170°C;90 至 160°C;90 至 155°C;90 至 150°C;90 至 145°C;90 至 140°C;90 至 138°C;90 至 135°C;90 至 130°C;90 至 125°C;90 至 120°C;90 至 115°C;90 至 110°C;90 至 105°C;90 至 100°C;90 至 95°C;92 至 185°C;92 至 180°C;92 至 170°C;92 至 160°C;92 至 155°C;92 至 150°C;92 至 145°C;92 至 140°C;92 至 138°C;92 至 136°C;92 至 134°C;92 至 132°C;92 至 130°C;92 至 128°C;92 至 126°C;92 至 124°C;100 至 185°C;100 至 160°C;100 至 150°C;100 至 145°C;100 至 140°C;100 至 138°C;100 至 136°C;100 至 134°C;100 至 132°C;100 至 130°C;100 至 128°C;100 至 126°C;105 至 185°C;105 至 160°C;105 至 150°C;105 至 145°C;105 至 140°C;105 至 136°C;105 至 132°C;105 至 128°C;110 至 185°C;110 至 160°C;110 至 150°C;110 至 145°C;110 至 140°C;110 至 136°C;110 至 132°C;和 110 至 128°C 范围内的 T_g。

[0114] 全文中提及的 IV 表示特性粘度 It.V.。当 IV 表示比浓对数粘度 (inherent viscosity) 时,其明确地表示为 Ih.V.。

[0115] 共聚酯组合物和共聚酯聚合物的 It.V. 为至少 0.55 dL/g。例如,共聚酯颗粒的 It.V. 可以为至少 0.58 dL/g,或至少 0.60 dL/g,或至少 0.62 dL/g,或至少 0.64 dL/g,或至少 0.65 dL/g,或至少 0.67 dL/g,或至少 0.69 dL/g,或至少 0.70 dL/g,或至少 0.72 dL/g,或至少 0.74 dL/g,或至少 0.75 dL/g,或至少 0.77 dL/g,或至少 0.79 dL/g,或至少 0.80 dL/g,或至少 0.82 dL/g,和小于 0.85 dL/g,或小于 0.82 dL/g,或小于 0.80 dL/g,或小于 0.78 dL/g,或小于 0.75 dL/g,或小于 0.72 dL/g,或至多 0.68 dL/g,或至多 0.65 dL/g,或至多 0.63 dL/g,或至多 0.60 dL/g,或至多 0.58 dL/g。范围的实例包括 0.55 至 0.85 dL/g;0.55 至 0.82 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 0.67 dL/g ; 0.55 至 0.65 dL/g ; 0.55 至 0.63 dL/g ; 0.55 至 0.60 dL/g ; 0.55 至 0.58 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 0.65 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 ; 0.60 至 0.64 dL/g ; 0.60 至 0.68 dL/g ; 0.64 至 0.85 dL/g ; 0.64 至 0.80 dL/g ; 0.64 至 0.75 dL/g ; 0.64 至小于 0.75 dL/g ; 0.64 至 0.72 dL/g ; 0.64 至 0.70 dL/g ; 0.64 至小于 0.70 dL/g ; 0.67 至 0.85 dL/g ; 0.67 至 0.80 dL/g ; 0.67 至 0.75 dL/g ; 0.67 至小于 0.75 dL/g ; 0.67 至 0.72 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.85 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.82 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.80 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.75 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.72 dL/g ; 0.72 dL/g 至 0.85 dL/g ; 和 0.72 dL/g 至 0.82 dL/g。

[0116] 贯穿本说明描述的特性粘度值以 dL/g 单位表示,由在 25°C 下 60/40 wt/wt 苯酚/四氯乙烷中以 0.25 g/50 mL 的浓度测量的比浓对数粘度计算。我们根据 ASTM D4603 测量比浓对数粘度,除了我们在 25°C 而不是 30°C 下制备和测量溶液。

[0117] 共聚酯组合物和共聚酯聚合物的比浓对数粘度 (Ih. V.) 为至少 0.50 dL/g。例如,共聚酯颗粒的 Ih. V. 可以为至少 0.50 dL/g,或至少 0.53 dL/g,或至少 0.55 dL/g,或至少 0.57 dL/g,或至少 0.60 dL/g,或至少 0.62 dL/g,或至少 0.64 dL/g,或至少 0.65 dL/g,或至少 0.67 dL/g,或至少 0.69 dL/g,或至少 0.70 dL/g,或至少 0.72 dL/g,或至少 0.74 dL/g ; 和至多 0.83 dL/g,或小于 0.82 dL/g,或小于 0.80 dL/g,或小于 0.78 dL/g,或小于 0.75 dL/g,或小于 0.72 dL/g。范围的实例包括 0.50 至 0.83 dL/g ; 0.50 至 0.82 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 0.67 dL/g ; 0.50 至 0.65 dL/g ; 0.58 至 0.83 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 0.83 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 ; 0.60 至 0.64 dL/g ; 0.60 至 0.68 dL/g ; 0.64 至 0.83 dL/g ; 0.64 至 0.80 dL/g ; 0.64 至 0.75 dL/g ; 0.64 至小于 0.75 dL/g ; 0.64 至 0.72 dL/g ; 0.64 至 0.70 dL/g ; 0.64 至小于 0.70 dL/g ; 0.67 至 0.83 dL/g ; 0.67 至 0.80 dL/g ; 0.67 至 0.75 dL/g ; 0.67 至小于 0.75 dL/g ; 0.67 至 0.72 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.83 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.82 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.80 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.75 dL/g ; 0.69 dL/g 至 0.72 dL/g ; 0.72 dL/g 至 0.83 dL/g ; 和 0.72 dL/g 至 0.82 dL/g,所有以 Ih. V 单位计。

[0118] 本发明的无定形共聚酯聚合物理想地在聚合物链中含有对苯二酸亚烷基酯重复单元。更多理想的是共聚酯聚合物包含以下残基:

(a) 酸组分,其包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸残基,或理想地对苯二甲酸衍生物残基;和

(b) 羟基组分,其包含至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 残基,

基于共聚酯聚合物中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基。

[0119] 无定形共聚酯可以通过使 NPG 和 TACD 与对苯二甲酸的 C₁-C₄二烷基酯反应产生酯单体和 / 或低聚物, 然后使其缩聚产生共聚酯来制备。在该方法期间可以使多于一种含有一个或多个羧酸基团的化合物或其一种或多种衍生物反应。变为共聚酯产物的一部分的进入该方法中的含有一个或多个羧酸基团的所有化合物或其一种或多种衍生物构成“酸组分”。含有一个或多个羧酸基团的一种或多种化合物或其一种或多种衍生物的“残基”表示所有化合物缩合和缩聚形成不同长度的共聚酯聚合物链之后残留在共聚酯产物中的一种或多种化合物的部分。

[0120] 多于一种含有一个或多个羟基的化合物或其衍生物可以变为一种或多种共聚酯聚合物产物的部分。变为一种或多种共聚酯产物的部分的进入方法中的含有一个或多个羟基的所有化合物或其衍生物构成羟基组分。变为共聚酯产物的一部分的一种或多种羟基官能化合物或其衍生物的残基表示, 在该化合物与含有一个或多个羧酸基团的一种或多种化合物或其一种或多种衍生物缩合并进一步缩聚形成不同长度的共聚酯聚合物链之后, 残留在共聚酯产物中的一种或多种化合物的部分。

[0121] 一种或多种产物中的羟基残基和羧酸残基的 mol% 可以由质子 NMR 或气相色谱法测定。

[0122] 理想地, 该共聚酯聚合物包含:

(a) 酸组分, 其包含至少 80 mol%, 或至少 85 mol%, 或至少 90 mol%, 或至少 92 mol%, 或至少 96 mol% 的对苯二甲酸, 或理想地对苯二甲酸的 C₁-C₄二烷基酯的残基, 或在任何情况下至少 85 mol%, 或至少 90 mol%, 或至少 92 mol%, 或至少 96 mol% 的包括键合至芳族环的 -C(O)O- 基团的对苯二甲酸酯单元; 和

(b) 羟基组分, 其包含至少 85 mol%, 或至少 90 mol%, 或至少 92 mol%, 或至少 96 mol% 的 TACD 和 NPG 的残基;

基于共聚酯聚合物中 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基。

[0123] 制备共聚酯聚合物期间酸组分与羟基组分的反应并不局限于所述摩尔百分数, 因为制造期间可以添加过量的羟基组分。但是, 由反应制得的共聚酯聚合物将含有所述的酸组分和羟基组分的量。

[0124] 对苯二甲酸的衍生物包括对苯二甲酸 C₁-C₄二烷基酯, 例如对苯二甲酸二甲酯。理想地, 酸组分的所述量为对苯二甲酸的 C₁-C₄二烷基酯, 或对苯二甲酸二甲酯的残基。

[0125] 除对苯二甲酸和对苯二甲酸的 C₁-C₄二烷基酯, TACD 和 NPG 之外, 其它酸组分和羟基组分可以用作改性剂, 只要聚合物的 T_g 保持在至少 90°C 的水平。

[0126] 酸改性剂的实例包括芳族二羧酸, 其优选具有 8 至 14 个碳原子、脂族二羧酸, 其优选具有 4 至 12 个碳原子, 或脂环族二羧酸, 其优选具有 8 至 12 个碳原子。可用作一种或多种酸组分的改性剂二羧酸的更特殊实例为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2, 6-二甲酸、环己烷-1, 4-二甲酸、环己烷二乙酸、二苯基-4, 4'-二甲酸、丁二酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、磺基间苯二甲酸、富马酸、马来酸、衣康酸、1, 3-环己烷二甲酸、二甘醇酸、2, 5-降冰片烷二甲酸、联苯甲酸、4, 4'-氧二苯甲酸、4, 4'-磺酰基二苯甲酸, 其混合物等。应理解使用这些酸的对应酸酐、酯以及酰氯包括在术语“羧酸”中。三羧基化合物和具有更高羧酸基团数的化合物同样可以改性共聚酯。

[0127] 除包含 NPG 和 TACD 的羟基组分之外,本发明共聚酯的羟基组分可以包括改性剂。羟基改性剂为除 NPG 和 TACD 以外的任何带羟基化合物。羟基改性剂包括单醇,二醇,或作为支化单体的具有更高羟基数的化合物。改性剂羟基化合物的实例包括脂环族二醇,其优选具有 6 至 20 个碳原子和 / 或脂族二醇,其优选具有 2 至 20 个碳原子。这种二醇的更特殊实例包括乙二醇,二甘醇;三甘醇;1,2-环己烷二甲醇;1,3-环己烷二甲醇;1,4-环己烷二甲醇;1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;1,5-戊二醇;1,6-己二醇;3-甲基-2,4-戊二醇;2-甲基-1,4-戊二醇;2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇;2,5-乙基己烷-1,3-二醇;2,2-二乙基-1,3-丙二醇;1,3-己二醇;1,4-二-(羟基乙氧基)-苯;2,2-二-(4-羟基环己基)-丙烷;2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷;2,2-二-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷;2,2-二-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷;2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇,2,2,4,4-四甲基-1,6-己二醇,1,10-癸二醇,1,4-苯二甲醇,氢化双酚 A,异脱二水山梨糖醇,丙二醇,二丙甘醇,聚丁二醇,四甘醇,聚乙二醇,和可以用作支化化合物的更高官能羟基化合物,包括 1,1,1-三羟甲基丙烷,1,1,1-三羟甲基乙烷,甘油,季戊四醇,赤藓糖醇,蔗糖醇,二季戊四醇,山梨糖醇,其混合物等。

[0128] 改性剂的一个实例包括作为酸改性剂添加的间苯二甲酸或萘二甲酸,以及作为羟基改性剂添加的环己烷二甲醇,乙二醇,或二甘醇。

[0129] 除 NPG 和 TACD 以外,带羟基改性剂可以以小于 40 mol%,或小于 20 mol%,或小于 10 mol%,或小于 8 mol%,或小于 5 mol%,或小于 3 mol%,或小于 2 mol%,或小于 1 mol%,或小于 0.5 mol%,或小于 0.25 mol% 的量添加,以及理想地完全不添加,基于聚合物中的 100 mol% 的其各个组分,酸或羟基。除 NPG 和 TACD 以外,带羟基改性剂还理想地以小于 20 mol%,或小于 10 mol%,或小于 5 mol%,或小于 4 mol%,或小于 2 mol%,或小于 1 mol%,或小于 0.5 mol% 的量存在于聚合物中,基于共聚酯中所有残基的摩尔数(其通过定义包括羟基和酸组分的残基)。

[0130] 理想地,除对苯二酸酯,NGP 和 TACD 部分以外,共聚酯中存在的所有部分的量,均包括归因于添加的改性剂的那些以及熔融相聚合期间原位形成的那些,为小于 12 mol%,或不超过 10 mol%,或不超过 8 mol%,或不超过 6 mol%,或不超过或小于 5 mol%,或不超过 5 mol%,或不超过 4 mol%,或不超过 2 mol%,或不超过 1 mol%,或不超过小于 0.5 mol%,或不超过或小于 0.25 mol%,或不超过或小于 0.1 mol%,或为 0 mol%,基于共聚酯中所有残基的摩尔数。

[0131] 理想地,本发明的共聚酯包括小于 5 mol%,或小于 4 mol%,或小于 3 mol%,或小于 2 mol%,或小于 1 mol% 的乙二醇残基,基于共聚酯中所有残基的摩尔数。理想地,不添加乙二醇,除非添加其作为催化剂金属化合物的载体。可选地,不添加乙二醇。

[0132] 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,扩链剂可以在转化方法(例如注塑或挤出)期间通过混炼或通过添加来引入。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%,例如约 0.1 wt% 至约 5 wt%,基于聚酯的总重量。

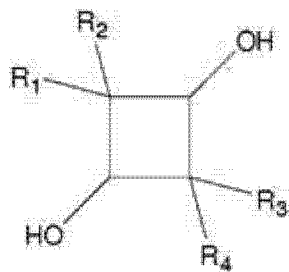
[0133] 共聚酯组合物可以包括无定形共聚酯与其它热塑性聚合物,例如聚碳酸酯(PC)

和聚酰胺一起的共混物。优选的是共聚酯组合物将包含主要量的无定形共聚酯聚合物,更优选以至少 80 wt%,或至少 95 wt% 和最优选 100 wt% 的量,基于所有热塑性聚合物的重量(排除填料,无机化合物或颗粒,纤维,抗冲改性剂,或可以形成不连续相的其它聚合物)。还优选的是共聚酯聚合物不含有任何填料,纤维,或抗冲改性剂或形成不连续相的其它聚合物。

[0134] 理想地,共聚酯组合物含有小于 60 wt%,或小于 40 wt%,或小于 20 wt%,或小于 10 wt%,或小于 5 wt%,或没有消费后再循环共聚酯聚合物(“PCR”),基于所有共聚酯聚合物的总重量。在另一个实施方案中,该组合物以大于零和小于 60 wt%,或小于 40 wt%,或小于 20 wt%,或小于 10 wt% 的量含有 PCR,基于所有共聚酯聚合物的总重量。

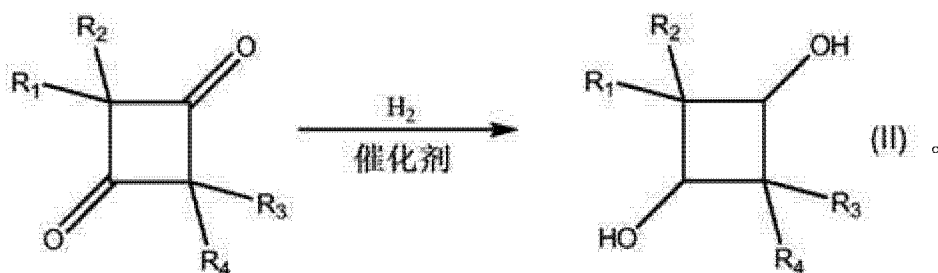
[0135] 共聚酯组合物包含 TACD 的残基,本发明的方法包括使 TACD 与酸组分反应以制备共聚酯。理想的是使用 TACD。TACD 提高聚合物的 T_g 。

[0136] 包含 TACD 的组合物含有至少 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇化合物。这种化合物可以由以下一般结构表示:



其中 R_1, R_2, R_3 和 R_4 各自独立地为烷基,例如具有 1 至 8 个碳原子的低级烷基。烷基可以是线性的、支化的,或线性和支化烷基的组合,理想地, R_1, R_2, R_3 和 R_4 的至少一个为甲基,优选 R_1, R_2, R_3 和 R_4 的每一个都为甲基。

[0137] 制造 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇的方法没有限制,并且可以使用任何时候已知的任何常规或方法。一种已知方法为 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二酮的加氢反应产生 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇,如下所示:



[0138] 使 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二酮,例如 2,2,4,4-四甲基环丁-1,3-二酮加氢为相应的 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇,例如 2,2,4,4-四甲基环丁-1,3-二醇。

[0139] 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二酮上的烷基 R_1, R_2, R_3 和 R_4 可以各自独立地具有 1 至 8 个碳原子。适合还原为相应的二醇的 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二酮包括但不限于 2,2,4,4-四甲基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四乙基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正丙基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正丁基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正戊基环

丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正己基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正庚基环丁-1,3-二酮,2,2,4,4-四-正辛基环丁-1,3-二酮,2,2-二甲基-4,4-二乙基环丁-1,3-二酮,2-乙基-2,4,4-三甲基环丁-1,3-二酮,2,4-二甲基-2,4-二乙基-环丁-1,3-二酮,2,4-二甲基-2,4-二-正丙基环丁-1,3-二酮,2,4-正二丁基-2,4-二乙基环丁-1,3-二酮,2,4-二甲基-2,4-二异丁基环丁-1,3-二酮,和2,4-二乙基-2,4-二异戊基环丁-1,3-二酮。

[0140] 可以用作 TACD 化合物的相应的 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇包括 2,2,4,4-四甲基环丁-1,3-二醇 (“TMCD”),2,2,4,4-四乙基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正丙基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正丁基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正戊基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正己基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正庚基环丁-1,3-二醇,2,2,4,4-四-正辛基环丁-1,3-二醇,2,2-二甲基-4,4-二乙基环丁-1,3-二醇,2-乙基-2,4,4-三甲基环丁-1,3-二醇,2,4-二甲基-2,4-二乙基环丁-1,3-二醇,2,4-二甲基-2,4-二正丙基环丁-1,3-二醇,2,4-正二丁基-2,4-二乙基环丁-1,3-二醇,2,4-二甲基-2,4-二异丁基环丁-1,3-二醇,和 2,4-二乙基-2,4-二异戊基环丁-1,3-二醇。理想地, TACD 化合物包含 2,2,4,4-四甲基环丁-1,3-二醇。

[0141] 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇上的烷基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 可以各自独立地具有 1 至 6 个碳原子,或 1 至 5 个碳原子,或 1 至 4 个碳原子,或 1 至 3 个碳原子,或 1 至 2 个碳原子。或者,2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇上的烷基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 可以各自具有 1 个碳原子。

[0142] 2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二酮的加氢典型地产生顺式-2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇和反式-2,2,4,4-四烷基环丁-1,3-二醇。任何 TACD 物类的顺式/反式摩尔比率可以为 1.7 至 0.0:1 或 1.6 至 0.0:1 或 1.5 至 0.0:1 或 1.4 至 0.0:1 或 1.3 至 0.0:1 或 1.2 至 0.0:1 或 1.1 至 0.0:1 或 1.0 至 0.0:1 或 0.9 至 0.0:1 或 0.8 至 0.0:1 或 0.7 至 0.0:1 或 0.6 至 0.0:1 或 0.5 至 0.0:1 或 0.4 至 0.0:1 或 0.3 至 0.0:1 或 0.2 至 0.0:1 或 0.1 至 0.0:1。顺式/反式摩尔比率可以为 1.7 至 0.1:1 或 1.6 至 0.1:1 或 1.5 至 0.1:1 或 1.4 至 0.1:1 或 1.3 至 0.1:1 或 1.2 至 0.1:1 或 1.1 至 0.1:1 或 1.0 至 0.1:1 或 0.9 至 0.1:1 或 0.8 至 0.1:1 或 0.7 至 0.1:1 或 0.6 至 0.1:1 或 0.5 至 0.1:1 或 0.4 至 0.1:1 或 0.3 至 0.1:1 或 0.2 至 0.1:1。或者顺式/反式摩尔比率可以为 1.7 至 0.2:1 或 1.6 至 0.2:1 或 1.5 至 0.2:1 或 1.4 至 0.2:1 或 1.3 至 0.2:1 或 1.2 至 0.2:1 或 1.1 至 0.2:1 或 1.0 至 0.2:1 或 0.9 至 0.2:1 或 0.8 至 0.2:1 或 0.7 至 0.2:1 或 0.6 至 0.2:1 或 0.5 至 0.2:1 或 0.4 至 0.2:1 或 0.3 至 0.2:1。

[0143] 基于 100 mol% 的羟基组分,加入到熔融相方法的 TACD 残基的摩尔数可以为至少 20 mol%,或至少 30 mol%,或至少 40 mol%,或至少 50 mol%,或至少 60 mol%,或至少 70 mol%,或至少 80 mol%,和小于 90 mol%,或小于 85 mol%,或小于 80 mol%,或小于 75 mol%,或小于 70 mol%,或小于 65 mol%,基于添加的羟基组分的全部摩尔数。合适的范围包括 20-90,或 20-85,或 20-80,或 20-75,或 20-70,或 20-65,或 30-90,或 30-85,或 30-80,或 30-75,或 30-70,或 30-65,或 30-60,或 40-90,或 40-85,或 40-80,或 40-75,或 40-70,或 40-65,或 40-60,或 50-90,或 50-85,或 50-80,或 50-75,或 50-70,或 50-65,或 50-60,或 60-90,或 60-85,或 60-80,或 60-75,或 60-70,或 60-65,或 70-90,或 70-85,或 70-80,或 70-75,或 80-90,或 80-85,在各情况下为基于羟基组分摩尔数的 mol% 形式。

[0144] 基于共聚酯中所有残基的摩尔数,共聚酯中存在的 TACD 残基的 mol% 可以为至少 10 mol%,或至少 15 mol%,或至少 20 mol%,或至少 25 mol%,或至少 30 mol%,或至少 35 mol%,或至少 40 mol%,和小于 45 mol%,或小于 40 mol%,或小于 35 mol%,或小于 30 mol%。合适的范围包括 10-45,或 15-45,或 20-45,或 25-45,或 30-45,或 35-45,或 40-45,或 10-40,或 15-40,或 20-40,或 25-40,或 30-40,或 35-40,或 10-35,或 15-35,或 20-35,或 25-35,或 30-35,或 10-30,或 15-30,或 20-30,或 25-30,或 10-25,或 15-25,或 20-25,或 15-20,在各情况下基于共聚酯中所有残基的摩尔数。

[0145] 共聚酯还含有新戊二醇(或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇) (“NPG”) 的残基。基于 100 mol% 的羟基组分的量,加入到熔融相方法的 NPG 的量为至少 10 mol%,或至少 15 mol%,或至少 20 mol%,或至少 30 mol%,或至少 40 mol%,或至少 50 mol%,或至少 60 mol%,或至少 70 mol%,和小于 80 mol%,或小于 75 mol%,或小于 70 mol%,或小于 65 mol%,或小于 60 mol%,或小于 55 mol%,或小于 50 mol%,或小于 45 mol%。合适的范围包括 10-80,或 10-75,或 10-70,或 10-65,或 10-60,或 10-60,或 10-55,或 10-50,或 10-45,或 20-80,或 20-75,或 20-70,或 20-65,或 20-60,或 20-65,或 20-60,或 20-55,或 20-50,或 20-45,或 30-80,或 30-75,或 30-70,或 30-65,或 30-60,或 30-55,或 30-50,或 30 45,或 40-80,或 40-75,或 40-70,或 40-65,或 40-60,40-55,或 40-50,或 40 45,或 50-80,或 50-75,或 50-70,或 50-65,或 50-60,或 60-80,或 60-75,或 60-70,或 60-65,或 70-80,或 70-75,或 80-90,或 80-85,在各情况下为基于羟基组分摩尔数的 mol% 形式。

[0146] 基于共聚酯中所有残基的摩尔数,共聚酯中存在的 NPG 残基的 mol% 可以为至少 5 mol%,或至少 7 mol%,或至少 8 mol%,或至少 10 mol%,或至少 15 mol%,或至少 20 mol%,或至少 25 mol%,或至少 30 mol%,或至少 35 mol%,或至少 40 mol%,和小于 40 mol%,或小于 35 mol%,或小于 30 mol%。合适的范围包括 5-40,或 7-40,或 8-40,或 10-40,或 15-40,或 20-40,或 25-40,或 30-40,或 35-40,5 至 35,或 7 至 35,或 8 至 35,或 10-35,或 15-35,或 20-35,或 25-35,或 30-35,或 5 至 30,或 7 至 30,或 8 至 30,或 10-30,或 15-30,或 20-30,或 25-30,或 5-25,或 7-25,或 8-25,或 10-25,或 15-25,或 20-25,或 5-20,或 7-20,或 8-20,或 15-20,在各情况下为基于共聚酯中所有残基摩尔数的 mol% 形式。

[0147] 该共聚酯组合物还含有铝原子。理想地,铝原子以加入到用于制造共聚酯聚合物的熔融相方法中的铝催化剂的残基形式存在,并且添加时的铝化合物或者存在于组合物中的残基的氧化态、形态学状态、结构状态,或化学态没有限制。铝残基可以呈与加入到熔融相反应中的铝化合物相同的形式,但是可以改变,因为铝参与加速缩聚速率。通过术语“铝原子”或“铝”表示经由任何合适的分析技术检测的共聚酯聚合物中存在的铝,不考虑铝的氧化态。用于检测铝的存在的合适的检测方法包括电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。铝的浓度以基于聚合物重量,每百万金属原子的份数形式报告。术语“金属”并不表示特定的氧化态。

[0148] 铝可以以化合物(包括盐或络合物)或金属形式加入到熔融相方法中(添加方法没有限制,且包括向熔融相方法的催化剂混合罐中添加铝化合物,直接进料至熔融相容器中,或进料至连接容器的管道中),条件是其单独或与碱金属或碱土金属原子或化合物结合在缩聚阶段作为催化剂最终是活性的。理想的是选择可以溶于挥发性的和/或与共聚酯形成成分的反应性的稀释剂或载体的铝化合物。合适的液态反应性载体可以具有任何分子

量,例如每摩尔 62 至约 10,000 克的那些。铝化合物也可以以挥发性的和 / 或与共聚酯形成成分的反应性的液体中的浆体 (slurry) 或悬浮体的形式添加。也可以通过使铝化合物与共聚酯聚合物在合适的挤出机或其它设备中熔融共混形成浓缩物,随后优选熔融该浓缩物,作为进料至熔融相方法的熔融进料来将铝加入到熔融相方法中。添加铝化合物的优选方式为向催化剂混合罐中添加,该罐是共聚酯熔融相方法设备的一部分。优选地,催化剂混合罐还含有碱金属化合物或碱土化合物或碱化合物以及合适的溶剂。合适的溶剂可以包括用作反应物来制备共聚酯的任何羟基化合物。理想的溶剂为乙二醇。另外,包含乙二醇和新戊二醇的 50/50 w/w 混合物的溶剂也是理想的。

[0149] 例如,铝化合物和碱金属化合物或碱土金属化合物或碱化合物可以在足以影响最初溶解的温度和持续时间量下加热。合适的温度包括 110 至 140°C,或 115 至 135°C,持续 1 至 4 个小时。如果发色体是一个问题,氮气吹扫可以将溶液或混合物中的颜色形成减到最少。氮气吹扫速率应足以去除反应形成发色体的挥发物,例如为 0.5 至 3 scfm,或 1 至 2 scfm。为保持或改善溶解度,有用的是随着氮气吹扫将溶液或混合物保持在 115 至 135°C。可以将催化剂混合罐的内含物转移至催化剂进料罐,其可以用于将溶液或混合物引入到共聚酯熔融相制造方法中。进料至聚合方法之前,可以过滤催化剂混合物,以去除任何不溶性材料。

[0150] 本发明的铝化合物是催化活性的。

[0151] 铝化合物的实例包括具有至少一个有机取代基的铝化合物。合适的化合物的说明性实例包括下式的那些:



其中 R, R', R'' 独立地为烷基,芳基,酰基或氢,其中优选至少一个 R, R', R'' 和 R''' 不为氢,R''' 为阴离子基团,和 a,b,c,d 独立地为 0 或正整数,和 a+b+c+d 等于 3 或不大于 3。

[0152] 铝化合物的合适实例包括铝的羧酸盐,例如乙酸铝(如果溶解),苯甲酸铝,乳酸铝,月桂酸铝,硬脂酸铝,醇化铝,例如乙醇铝,异丙醇铝(亦称异丙氧化铝),三正丁醇铝,三-叔-丁醇铝,二异丙醇单仲丁氧基铝,和铝螯合物,其中醇化铝的烷氧基部分或完全被螯合剂(例如乙酰乙酸烷基酯或乙酰丙酮)所取代,例如乙酰乙酸乙酯二异丙醇铝(ethyl acetoacetate aluminum diisopropylate),三(乙酰乙酸乙酯)铝(aluminum tris(ethyl acetoacetate)),乙酰乙酸烷基酯二异丙醇铝(alkyl acetoacetate aluminum diisopropylate),单乙酰乙酸酯二(乙酰乙酸乙酯)铝(aluminum monoacetylacetate bis(ethyl acetoacetate)),三(乙酰乙酸酯)铝(aluminum tris(acetyl acetate)),乙酰丙酮铝。

[0153] 铝化合物中理想的为异丙氧化铝。

[0154] 共聚酯聚合物中存在的铝原子的量通常为至少 5 ppm,或至少 8 ppm,或至少 10 ppm,或至少 15 ppm,或至少 20 ppm,或至少 25 ppm,或至少 30 ppm,或至少 35 ppm,或至少 40 ppm,或至少 45 ppm,或至少 50 ppm,和小于 100 ppm,或小于 90 ppm,或小于 80 ppm,或小于 75 ppm,或小于 70 ppm,或小于 65 ppm,或小于 60 ppm,或小于 55 ppm 的 Al,基于聚合物的重量。

[0155] 理想地,铝原子的重量范围为 10 ppm 至 100 ppm,或 20 ppm 至 100 ppm,或 25 ppm 至 100 ppm,或 30 ppm 至 100 ppm,或 35 ppm 至 100 ppm,或 40 ppm 至 100 ppm,或 45 ppm 至 100 ppm,或 50 ppm 至 100 ppm,或 10 ppm 至 75 ppm,或 15 ppm 至 75 ppm,或 20 ppm 至 75 ppm,或 25 ppm 至 75 ppm,或 30 ppm 至 75 ppm,或 35 ppm 至 75 ppm,或 40 ppm 至 75 ppm,或 45 ppm 至 75 ppm,或 50 ppm 至 75 ppm,或 10 ppm 至 65 ppm,或 20 ppm 至 65 ppm,或 30 ppm 至 65 ppm,或 35 ppm 至 65 ppm,或 40 ppm 至 65 ppm,或 45 ppm 至 65 ppm,10 ppm 至 50 ppm,或 20 ppm 至 50 ppm,或 30 ppm 至 50 ppm,或 35 ppm 至 50 ppm,或 40 ppm 至 50 ppm,10 ppm 至 40 ppm,或 20 ppm 至 40 ppm,或 30 ppm 至 40 ppm,或 10 ppm 至 35 ppm,或 20 ppm 至 35 ppm,或 30 ppm 至 35 ppm,或 10 ppm 至 30 ppm,或 20 ppm 至 30 ppm,基于共聚酯的重量。

[0156] 共聚酯组合物含有呈任何形式或氧化态的碱金属残基或碱土金属残基。它们的氧化态或最终的物理、形态、结构,或化学态没有限制。措辞“碱金属”或“碱土金属”或“金属”包括处于其元素态或对应于其周期族中的允许原子价的氧化态的原子。当添加时,碱金属的化学态也没有限制。碱金属可以以金属化合物,有机金属化合物,或没有金属的化合物的形式添加。同样,当添加时,碱土金属化合物或碱金属化合物的化学态没有限制。

[0157] 该碱金属和碱土金属包括元素周期表的 IA 族和 IIA 族的金属,包括但不限于 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 和优选为 Li, Na 或 K。金属可以以具有反离子的金属化合物(包括络合物或盐)的形式加入到熔融相中,其中优选的那些为氢氧化物,碳酸盐和羧酸。

[0158] 理想地,IA 或 IIA 族金属原子的量为 5 ppm 至 75 ppm,或 10 ppm 至 60 ppm,或 15 ppm 至 50 ppm,或 20 ppm 至 50 ppm,或 25 ppm 至 50 ppm,或 5 ppm 至 45 ppm,或 10 ppm 至 45 ppm,或 15 ppm 至 45 ppm,或 20 ppm 至 45 ppm,或 25 ppm 至 45 ppm,或 5 ppm 至 40 ppm,或 10 ppm 至 40 ppm,或 15 ppm 至 40 ppm,或 20 ppm 至 40 ppm,或 25 ppm 至 40 ppm,或 5 ppm 至 35 ppm,或 10 ppm 至 35 ppm,或 15 ppm 至 35 ppm,或 20 ppm 至 35 ppm,或 25 ppm 至 35 ppm,或 5 ppm 至 30 ppm,或 10 ppm 至 30 ppm,或 15 ppm 至 30 ppm,或 20 ppm 至 30 ppm。在各情况下,金属理想地为碱金属,例如 Li。

[0159] 碱金属的摩尔数或碱土金属的摩尔数对铝的摩尔数的比率(M:A1)没有限制,但是理想地为至少 0.1:1,或至少 0.25:1,或至少 0.5:1,或至少 0.75:1,或至少 1:1,或至少 2:1,和低于约 15:1,低于约 10:1,低于约 7:1,低于约 6:1,低于约 5:1。理想地,M:A1 摩尔比率为至少 1.5:1 或至少 2:1 和小于 7:1。

[0160] 该共聚酯还含有锡原子。来自锡催化剂的锡原子可用于改善 TMCD 嵌入到聚合物主链中。通过改善 TMCD 嵌入到主链中,该方法是在经济学上有利的,通过避免为获得所需目标量的 TMCD 成为共聚酯而需要使用较大过量的 TMCD 进料至酯化区,或通过使用相同的进料,导致嵌入到共聚酯中的 TMCD 水平升高,由此改善共聚酯的 Tg。

[0161] 锡原子可以以化合物(包括盐或络合物),或金属形式加入到熔融相方法中(添加方法没有限制,且包括向熔融相方法的催化剂混合罐中添加锡化合物,直接进料至熔融相容器中,或进料至连接容器的管道中,进料至第一酯化容器中,和在添加铝和碱金属或碱土金属催化剂之前作为第一催化剂进料至熔融相方法中),条件是它们单独或与铝,碱金属和/或碱土金属原子或化合物结合在缩聚阶段作为催化剂最终是活性的。本发明的至少一部分锡原子作为化合物或金属是催化活性的。理想的是选择一种锡催化剂化合物,其可以溶

于挥发性的和 / 或与共聚酯形成成分的反应性的稀释剂或载体 ;或在环境温度下是液体,并可以直接以液体形式进料至方法中 ;或其为可以加热形成液体的低熔点固体,其可以直接进料至方法中。合适的液态反应性载体可以具有任何分子量,例如每摩尔 62 至约 10,000 克的那些。锡化合物也可以以挥发性的和 / 或与共聚酯形成成分的反应性的液体中的浆体或悬浮体的形式添加。还可以通过使锡化合物与共聚酯聚合物在合适的挤出机或其它设备中熔融共混形成浓缩物,并随后优选熔融该浓缩物,作为送入熔融相方法的熔融进料来将锡加入到熔融相方法中。添加锡化合物的优选方式为将它们加入到作为共聚酯熔融相方法设备的一部分的催化剂混合罐中。合适的溶剂可以包括用作反应物来制备共聚酯的任何羟基化合物。

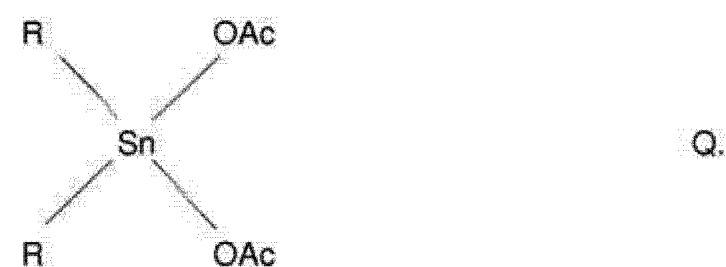
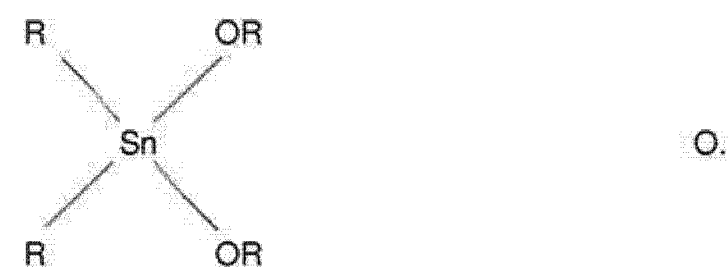
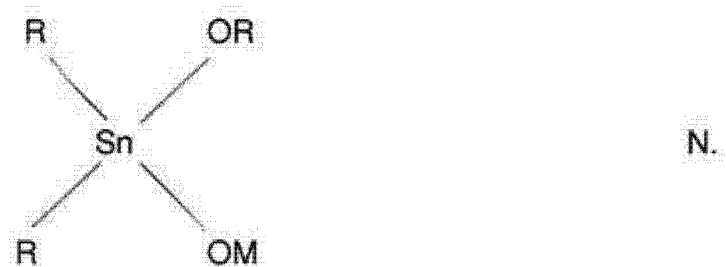
[0162] 例如,锡化合物,铝化合物,和碱金属化合物或碱土金属化合物可以在足以影响最初溶解的温度和持续时间量下加热。合适的温度包括 110 至 140℃,或 115 至 135℃,持续 1 至 4 个小时。如果发色体是一个问题,氮气吹扫可以将溶液或混合物中的颜色形成减到最少。氮气吹扫速率应足以去除反应形成发色体的挥发物,例如为 0.5 至 3 scfm,或 1 至 2 scfm。为保持或改善溶解度,有用的是随着氮气吹扫将溶液或混合物保持在 115 至 135℃。可以将催化剂混合罐的内含物转移至催化剂进料罐,其可以用于将溶液或混合物引入到共聚酯熔融相制造方法中。

[0163] 理想地,将锡催化剂加入到熔融相制造方法中,且特别是在添加铝原子和碱金属或碱土金属原子之前的酯化期间。例如,形成锡催化剂一部分的锡原子可以与一种或多种进料至酯化方法或第一酯化容器的酸组分和 / 或羟基组分混合。在酸组分与羟基组分反应形成反应混合物之后,至少 1 分钟,或至少 5 分钟,或至少 15 分钟,或至少 20 分钟的反应时间之后,可以向反应混合物中添加铝和碱金属或碱土金属催化剂。当使用高催化剂负载的锡时,这是特别理想的。通过首先添加锡催化剂,可以获得具有良好 IV 的共聚酯和 / 或减少后缩聚器容器或区域中熔体的停留时间。

[0164] 锡化合物的合适实例包括有机锡盐,有机锡氧化物,和(烷基)锡酸(stannoic acid)。例如,参见美国专利号 2,720,507,在此将其中涉及锡催化剂的部分引入作为参考。这些催化剂为含有至少一个有机基团的锡化合物。这些催化剂包括二价或四价锡的化合物,其具有以下阐述的通式:

$M_2(Sn(OR)_4)$	A.
$MH(Sn(OR)_4)$	B.
$M'(Sn(OR)_4)$	C.
$M'(HSn(OR)_4)_2$	D.
$M_2(Sn(OR)_6)$	E.
$MH(Sn(OR)_6)$	F.
$M'(Sn(OR)_6)$	G.
$M'(HSn(OR)_6)_2$	H.
$Sn(OR)_2$	I.

$\text{Sn}(\text{OR})_4$	J.
SnR'_2	K.
SnR'_4	L.
$\text{R}'_2\text{SnO}$	M.



其中M为碱金属,例如锂,钠,或钾;M'为碱土金属,例如Mg,Ca,或Sr;每个R表示含有1至8个碳原子的烷基,每个R'基团表示选自含有1至8个碳原子的烷基(即基团)和含有6至9个碳原子的苯系芳基(例如苯基,甲苯基,苯甲基,苯乙基等)的取代基,和Ac表示衍生自含有2至18个碳原子的有机酸的酰基(例如乙酰基,丁酰基,月桂酰基,苯甲酰基,硬脂酰基等)。

[0165] 双金属醇盐催化剂可以如Meerwein, Ann. 476, 113 (1929)描述的那样制备。如由Meerwein所示的,这些催化剂并不仅仅是两种金属醇盐的混合物。它们为具有类盐结构

的明确化合物。这些为由式 A 至 H 描述的化合物。并非特别由 Meerwein 描述的那些可以由类似于 Meerwein 阐述的工作实施例和方法的程序制备。其它锡化合物也可以由各种方法制备,例如以下文献中描述的那些:

对于二芳基二卤化锡(式 P)的制备,参见 Ber. 62,996 (1929),和 J. Am. Chem. Soc. 49,1369 (1927)。

[0166] 对于二烷基二卤化锡(式 P)的制备,参见 J. Am. Chem. Soc. 47,2568 (1925); 和 C. A. 41,90 (1947)。

[0167] 对于二芳基氧化锡(式 M)的制备,参见 J. Am. Chem. Soc. 48,1054 (1926)。

[0168] 对于四芳基锡化合物(式 K)的制备,参见 C. A. 32,5387 (1938)。

[0169] 对于锡醇盐(式 J)的制备,参见 C. A. 24,586 (1930)。

[0170] 对于烷基锡盐(式 Q)的制备,参见 C. A. 31,4290。

[0171] 对于烷基锡化合物的制备,参见 C. A. 35,2470 (1941),和 C. A. 33,5357 (1939)。

[0172] 对于混合的烷基芳基锡(式 K 和 L)的制备,参见 C. A. 31,4290 (1937),和 C. A. 38,331 (1944)。

[0173] 对于未被这些引文涵盖的其它锡化合物的制备,参见“Die Chemie der Metal-Organischen Verbindungen”, 由 Krause 和 V. Grosse, Berlin, 1937, Gebroder-Bornträger 出版。

[0174] 锡醇盐(式 I 和 J)和双金属醇盐(式 A 至 H)含有 R 取代基,其可以表示直链和支链烷基,例如二乙醇盐,四甲醇盐,四丁醇盐,四-叔丁醇盐,和四己醇盐等。

[0175] 烷基衍生物(式 K 和 L)含有经由直接 C-Sn 键连接至锡原子的一个或多个烷基,例如二丁基锡,二己基锡,四丁基锡,四乙基锡,四甲基锡,二辛基锡等。四烷基基团的两个可以用氧原子取代,以形成具有式 M 的化合物,例如二甲基氧化锡,二乙基氧化锡,二丁基氧化锡,和二庚基氧化锡等。在一个实施方案中,锡催化剂包含二甲基氧化锡。

[0176] 可以通过使二烷基氧化锡与碱金属醇盐在醇溶液中反应,例如使二丁基氧化锡与乙醇钠反应等,以形成具有式 N 的化合物来形成络合物,该化合物是特别有用的催化剂。该式用来表示所述反应产物。含有烷基和烷氧基的锡化合物也是有用的催化剂(参见式 O),例如二乙基二乙氧基锡,二丁基二丁氧基锡和二己基二甲氧基锡等。

[0177] 衍生自与羧酸或盐酸反应的二烷基氧化锡的盐作为催化剂也具有特殊的价值。参见式 P 和 Q。这些催化缩合剂的实例包括二丁基二乙酸锡,二乙基二丁酸锡,二丁基二月桂酸锡,二甲基二苯甲酸锡,二丁基二氯化锡,二乙基二氯化锡,二辛基二氯化锡,和二己基二硬脂酸锡等。

[0178] 具有式 K, L 和 M 的锡化合物可以根据本领域中已知的方法制备,特别是当 R' 基团的一个或多个表示苯系的芳基,例如苯基,甲苯基和苯甲基等。实例包括二苯基锡,四苯基锡,二苯基二丁基锡,二甲苯基二乙基锡,二苯基氧化锡,二苯甲基锡,四苯甲基锡,二([B-苯基乙基]-氧化锡,和二苯甲基氧化锡等。

[0179] 共聚酯聚合物中存在的锡原子的量通常为至少 3 ppm,或至少 5 ppm,或至少 8 ppm,或至少 10 ppm,或至少 15 ppm,或至少 20 ppm,或至少 30 ppm,和小于 100 ppm,或小于 100 ppm,或至多 75 ppm,或至多 65 ppm,或至多 60 ppm,或至多 50 ppm,或至多 45 ppm 的锡,基于聚合物的重量。

[0180] 合适的示例性范围包括 3 ppm 至 100 ppm, 或 3 ppm 至 75 ppm, 或 3 ppm 至 65 ppm, 或 3 ppm 至 60 ppm, 或 3 ppm 至 50 ppm, 或 3 ppm 至 45 ppm, 或 5 ppm 至 100 ppm, 或 5 ppm 至 75 ppm, 或 5 ppm 至 65 ppm, 或 5 ppm 至 60 ppm, 或 5 ppm 至 50 ppm, 或 5 ppm 至 45 ppm, 或 10 ppm 至 75 ppm, 或 10 ppm 至 65 ppm, 或 10 ppm 至 60 ppm, 或 10 ppm 至 50 ppm, 或 10 ppm 至 45 ppm, 或 20 ppm 至 75 ppm, 或 20 ppm 至 65 ppm, 或 20 ppm 至 60 ppm, 或 20 ppm 至 50 ppm, 或 20 ppm 至 45 ppm, 或 30 ppm 至 75 ppm, 或 30 ppm 至 65 ppm, 或 30 ppm 至 60 ppm, 或 30 ppm 至 50 ppm, 或 30 ppm 至 45 ppm。

[0181] 添加催化剂金属的顺序没有限制。铝, 碱金属或碱土金属原子, 和锡原子可以一起或以独立的流形式, 与酸组分或羟基组分一起在将一种或两者进料至第一酯化容器之前添加, 或者与酸组分或羟基组分的进料分开, 一起或单独进料至第一酯化容器, 或者顺序进料。例如, 锡原子可以与酸组分预先混合, 其可以形成为浆料 (paste), 并将该浆料进料至第一酯化容器中, 随后将铝和碱金属或碱土金属原子进料至最后一个酯化容器, 进料至酯化阶段和缩聚阶段之间的管线或容器, 或送到缩聚阶段容器或管线处或送入缩聚阶段容器或管线中。

[0182] 为避免铝催化剂和酯化区中产生水之间潜在的不期望的副反应, 其可能抑制或钝化铝催化剂和由此减慢缩聚速率, 理想的是在另一个实施方案中在酯化反应基本完成之后或在缩聚开始时或期间添加铝化合物。在进一步实施方案中, 在不添加铝化合物下进行至少 75%, 或至少 85%, 或至少 95% 的酯化反应 (根据转化率)。理想的是在相同的添加点处或附近添加铝化合物和碱金属或碱土金属化合物。最理想的是在加入到共聚酯聚合物的熔融相制造管线之前, 预混和加热铝化合物和碱金属或碱土金属化合物, 例如在催化剂混合罐中。

[0183] 如果需要, 可以存在其它催化剂金属。例如, Mn, Zn, Sb, Co, Ti 和 Ge 催化剂可以和铝和碱土金属或碱催化剂一起使用。可以使用钛和锌催化剂, 特别是如果熔融相制造包括酯交换反应。如果使用, 钛催化剂的量通常为 2 ppm 至 30 ppm, 基于聚合物的重量。锌催化剂也可以以 30 至 80 ppm 的量和本发明的 Sn/Al/ 碱金属或碱土金属体系一起使用。如果存在铝, 碱土金属, 或碱金属之外的催化金属, 则可能必要的是添加稳定剂, 例如磷化合物。

[0184] 理想地, 共聚酯聚合物在不向熔融相反应中添加钛催化剂, 钴催化剂, 锌催化剂, 或铈催化剂下制备。更优选, 共聚酯聚合物在除锡 / 铝 / 碱金属或碱土或碱体系以外, 不向熔融相反应中添加任何催化活性金属或金属化合物下制备。但是应认识到一种或多种其它金属, 例如钴或锰将很可能以低水平存在于熔体中, 因为它们作为杂质来自金属催化的液相氧化方法制造的对苯二甲酸组合物。在供给至熔融相方法的原料中存在的金属杂质并不被认为是加入到熔融相方法中的金属。

[0185] 铝和碱土金属或碱金属以及锡和其它助催化剂金属的重量可以在加入到熔融相时测量, 或者由检测最终聚合物或制品中的量的分析技术测量。存在的铝和碱金属或碱土金属的合适的检测方法包括电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)。虽然 X 射线荧光光谱法 (XRF) 为一些碱土金属和一些碱金属的合适的检测方法, 但是其并不适用于检测较低水平的铝, 如共聚酯中发现的那些。碱土金属或碱金属的浓度以基于聚合物的重量, 每百万金属原子的份数形式报告。

[0186] 铝和碱金属或碱土金属可以以溶液, 细微分散体, 浆料, 浆体, 或纯净的形式添加。

它们优选以可以计量的液体,熔体,或自由流动的固体的形式添加。最优选地,它们以液体,且特别是作为液体溶液或分散体的形式添加。

[0187] 任选地,共聚酯聚合物还含有催化剂稳定剂。由催化剂稳定剂表示对于至少部分钝化或抑制催化剂体系活性有效的化合物。可用于本发明的稳定剂可以为磷酸,其中酸化化合物的一个或多个氢原子(与氧或磷原子键合)用烷基,支化烷基,取代烷基,烷基醚,取代烷基醚,烷基-芳基,烷基-取代芳基,芳基,取代芳基及其混合物取代。酯可以含有烷基,支化烷基,取代烷基,烷基醚,芳基,和/或取代芳基基团。酯也可以具有至少一个烷基和至少一个芳基。特定磷化合物中存在的酯基数目可以为从零直到基于所使用的磷化合物上存在的羟基数目允许的最大值。例如,磷酸烷基酯可以包括磷酸单-,二-和三-烷基酯的一种或多种;磷酸芳基酯包括磷酸单-,二-和三-芳基酯的一种或多种;和磷酸烷基酯和/或磷酸芳基酯也包括但不限于具有至少一个烷基和一个芳基的磷酸混合烷基芳基酯。

[0188] 可用于本发明的稳定剂包括烷基酯,芳基酯,或混合的烷基芳基酯或磷酸,亚磷酸,次膦酸,膦酸,或亚膦酸(phosphonous acid)。烷基或芳基可以含有一个或多个取代基。

[0189] 例如,磷化合物可以为至少一种取代或未取代的磷酸烷基酯,取代或未取代的磷酸芳基酯,取代或未取代的磷酸混合烷基芳基酯,二亚磷酸酯,磷酸的盐,氧化膦,和混合芳基烷基亚磷酸酯,其反应产物,及其混合物。磷酸酯包括其中磷酸被完全酯化或仅部分酯化的酯。

[0190] 磷酸酯包括其中磷酸被完全酯化或仅部分酯化的酯。例如,在一个实施方案中,可用于本发明的稳定剂可以包括至少一种磷酸酯。

[0191] 磷酸酯可以包含烷基,烷氧基-烷基,苯基,或取代苯基。这些磷酸酯在此泛指磷酸烷基和/或芳基酯。某些优选实施方案包括磷酸三烷基酯,磷酸三芳基酯,磷酸烷基二芳基酯,磷酸二烷基芳基酯,和这类磷酸酯的混合物,其中烷基优选为含有2至12个碳原子的那些,且芳基优选为苯基。

[0192] 代表性的烷基和支化烷基为含有1-12个碳原子的那些,包括但不限于乙基,丙基,异丙基,丁基,己基,环己基,2-乙基己基,辛基,癸基和十二烷基。取代烷基包括但不限于含有至少一个羧基和其酯,羟基,氨基,酮基等的那些。

[0193] 烷基-芳基和取代烷基-芳基的代表为其中烷基部分含有1-12个碳原子,以及芳基为苯基或取代苯基的那些,其中基团(例如烷基,支化烷基,芳基,羟基等)取代苯环上的任何碳位置处的氢。芳基包括苯基或取代苯基,其中基团(例如烷基,支化烷基,芳基,羟基等)取代苯环上的任何位置处的氢。

[0194] 其它有用的磷酸酯包括磷酸二丁基苯基酯,磷酸三苯基酯,磷酸三甲苯基酯,磷酸三丁基酯,磷酸三-2-乙基己基酯,磷酸三辛基酯,和/或其混合物,特别是包括磷酸三丁基酯和磷酸三甲苯基酯的混合物,以及磷酸异鲸蜡基二苯基酯和磷酸2-乙基己基二苯基酯的混合物。

[0195] 磷酸芳基酯的实例包括 Merpol A。Merpol A 为购自 Stepan Chemical Co 和/或 E. I. duPont de Nemours & Co. 的磷酸酯。Merpol A 的 CAS 登记号据信为 CAS Registry # 37208-27-8。

[0196] 如果添加,聚合或后制造期间添加的稳定剂的量可以包括但不限于:1至200 ppm,1至150 ppm,1至100 ppm;1至50 ppm,1至30 ppm,1至20 ppm,1至15 ppm,1至10

ppm, 1 至 8 ppm, 1 至 5 ppm, 或 1 至 3 ppm, 基于共聚酯的总重量。

[0197] 共聚酯可以由连续, 半连续和间歇操作方式制备, 并且可以使用各种反应器类型。合适的反应器类型的实例包括但不限于搅拌罐, 连续搅拌罐, 浆体, 管式, 刮膜, 降膜, 或挤出反应器。如在此使用的, 术语“连续”表示其中以不间断的方式同时引入反应物和取出产物的方法。“连续”表示该方法在操作中是基本或完全连续的, 与“间歇”法形成对比。“连续”并不以任何方式表示禁止方法连续性方面的正常中断, 例如归因于启动, 反应器维修, 或计划停工阶段。如在此使用的, 术语“间歇”法表示其中将全部反应物加入到反应器中, 然后在不将材料加入反应器或移入反应器期间, 根据预定动作过程进行加工的方法。术语“半连续”表示其中在方法开始时加入一部分反应物, 并随着反应进行连续加入剩余反应物的方法。另外, 半连续法也可以包括类似于间歇法的方法, 其中在方法开始时添加全部反应物, 除了随着反应进行连续移出一个或多个产物。

[0198] 本发明的共聚酯可以由文献已知的方法, 例如, 举例来说通过同质溶液法, 通过熔体中的酯交换法, 和通过两相界面法来制备。合适的方法包括但不限于在 100°C 至 315°C 的温度, 和 0.1 至 760 mm Hg 的压力下使酸组分与羟基组分反应的步骤。生产聚酯的方法参见美国专利号 3, 772, 405 和美国专利号 2, 720, 507, 由此将其公开内容在此引入作为参考。

[0199] 例如, 该方法可以包括以下步骤:

(A) 在选自锡催化剂, 铝催化剂和碱金属或碱土金属催化剂的至少一种催化剂, 和任选稳定剂存在下, 将酸组分和羟基组分加热至 150 至 250°C

其中:

(i) 酸组分包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸残基, 或理想地对苯二甲酸衍生物残基; 和

(ii) 羟基组分包含至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 残基;

基于共聚酯聚合物中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基; 和

(B) 通过在 275 至 320°C 的温度下将步骤 (A) 的产物加热 1 至 6 小时来使其缩聚。

[0200] 酯化步骤 (A) 的反应时间取决于选择的温度, 压力, 和羟基组分对酸组分的进料摩尔比。可以进行步骤 (A), 直到 50 wt% 或更多的 TACD 已经反应。步骤 (A) 可以在从 0 psig 至 100 psig 的压力下进行。

[0201] 在步骤 (B) 中, 可以将反应混合物置于 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。

[0202] 作为一个实例, 可以由以下方法制备共聚酯, 该方法包括:

(A) 通过在 0 psig 至 75 psig 的压力下将混合物加热至 150°C 至 200°C 的温度来进行酯化或酯交换,

其中该混合物包含:

(i) 酸组分, 其包含至少 80 mol% 的对苯二甲酸残基, 或理想地对苯二甲酸衍生物残基; 和

(ii) 羟基组分, 其包含至少 80 mol% 的 NPG 和 TACD 残基,

基于共聚酯聚合物中的 100 mol% 的酸组分残基和 100 mol% 的羟基组分残基,

其中步骤 (A) 中添加的羟基组分对酸组分的摩尔比率为 1.0-1.5/1.0;

其中将步骤 (A) 中的混合物在包含碱金属或碱土金属原子, 铝原子和锡原子的至少一

种催化剂存在下加热；和

(B) 在 275°C 至 320°C 的温度，步骤 (A) 的最终压力直到 0.02 torr 绝对压力的压力下，使来自步骤 (A) 的产物缩聚。

[0203] 稳定剂，其反应产物，或其混合物可以在酯化，缩聚，或两者期间添加，和 / 或其可以在后聚合添加。例如，稳定剂可以在酯化期间，或酯化和缩聚两者期间，或仅缩聚期间添加。

[0204] 酯化步骤 (A) 的反应时间取决于选择的温度，压力，和二醇对二羧酸的进料摩尔比。步骤 (B) 中使用的压力为至少一种选自 20 torr 绝对压力至 0.02 torr 绝对压力，或 10 torr 绝对压力至 0.02 torr 绝对压力，或 5 torr 绝对压力至 0.02 torr 绝对压力，或 3 torr 绝对压力至 0.02 torr 绝对压力；或 20 torr 绝对压力至 0.1 torr 绝对压力；或 10 torr 绝对压力至 0.1 torr 绝对压力；或 5 torr 绝对压力至 0.1 torr 绝对压力；或 3 torr 绝对压力至 0.1 torr 绝对压力的压力。

[0205] 羟基组分对酸组分的摩尔比率可以调节为 1.0-1.5/1.0；或 1.01-1.5/1.0；或 1.01-1.3/1.0；或 1.01-1.2/1.0；或 1.01-1.15/1.0；或 1.01-1.10/1.0；或 1.03-1.5/1.0；或 1.03-1.3/1.0；或 1.03-1.2/1.0；或 1.03-1.15/1.0；或 1.03-1.10/1.0；或 1.05-1.5/1.0；或 1.05-1.31/1.0；或 1.05-1.2/1.0；或 1.05-1.15/1.0；或 1.05-1.10/1.0。

[0206] 步骤 (B) 中，或后缩聚器容器中的共聚酯熔体的加热或停留时间可以为 1 至 6 小时，或 1 至 5 小时，或 1 至 4 小时，或 1 至 3 小时，或 1.5 至 3 小时，或 1 至 2 小时。

[0207] 步骤 B 中，或后缩聚器容器中的共聚酯的反应温度（如由设定温度或实际内构件温度确定）应为至少 275°C，以及也可以为至少 278°C，或至少 279°C，或至少 280°C，或至少 283°C，或至少 285°C，或至少 287°C，或至少 289°C，或至少 290°C，或至少 292°C，和至多 310°C，或至多 305°C，或至多 300°C，或至多 295°C，或至多 292°C，或至多 290°C，或至多 289°C，或至多 287°C。

[0208] 制备本发明的共聚酯的方法可以包括以下步骤：

a) 在碱金属或碱土金属原子，铝原子，以及锡原子存在下，使包含 NPG 残基和 TACD 残基的共聚酯熔体缩聚至至少 0.55 dL/g 的 IV，以获得高 IV 共聚酯熔体；

b) 将该高 IV 共聚酯熔体转化成为具有至少 90°C 的 T_g 的无定形共聚酯颗粒。

[0209] 还提供一种制备共聚酯的方法，其包括在至少 275°C 的温度下，在碱金属或碱土金属原子，铝原子和锡原子存在下使包含 NPG 残基和 TACD 残基的共聚酯熔体缩聚至至少 0.55 dL/g 的 IV，和将所得共聚酯熔体转化为具有至少 90°C 的 T_g 和热稳定的无定形共聚酯颗粒。

[0210] 理想的是将一种或多种二羧酸，优选芳族二羧酸，或其成酯衍生物，和一种或多种羟基组分连续进料至在约 150°C 至 250°C 的温度和约 0 psig 至 750 psig 的压力下运行的酯化反应器中。反应物的停留时间通常为约 1 小时至 6 小时。通常，酯化或酯交换反应理想地继续进行直到获得至少 70% 的酸或酯基转化率，只是更典型地直到获得至少 85% 的酸或酯基转化率，以制备所需的低聚混合物。

[0211] 随着酯化反应进行移除水，以驱动平衡朝向所需产物。随着二羧酸的二甲基酯的酯交换反应进行移除甲醇，以驱动平衡朝向所需产物。

[0212] 酯化区典型地在一系列的一个或多个反应器中连续产生低聚物类。另外，低聚

混合物中的低聚物物类可以在一个或多个间歇式反应器中产生。在此阶段, It. V. 通常不能测定, 或小于 0.1 dL/g。熔融的低聚混合物的平均聚合度典型地小于 15, 和经常小于 7.0。

[0213] 理想地, 步骤 (A) 或酯化或酯交换反应, 或整个熔融相方法 (包括酯化或酯交换和缩聚) 在不添加钛化合物下进行。

[0214] 一旦使得低聚混合物达到所需的酸或酯基转化率, 则将其从酯化区或反应器中转移至缩聚区 (步骤 B)。缩聚反应的起始通常以比酯化区中的操作温度更高的实际操作温度为标志, 或以与酯化区相比压力 (通常为亚大气压) 的标志性降低, 或两者来作为标志。典型的缩聚反应在约 230°C 和 320°C 的温度, 和小于 760 torr 至约 0.2 torr 的亚大气压下发生。缩聚期间反应物的停留时间通常为约 2 至约 6 小时。

[0215] 在一些方法中, 缩聚反应在预聚合区中的熔融相中引发和继续, 以及在后缩聚区的熔融相中完成, 在其之后将熔体固化形成共聚酯产物, 其通常呈片状, 粒状, 或任何其它形状。

[0216] 施加于聚合物熔体的温度或至少一部分缩聚区中的聚合物熔体的温度理想地大于 260°C 和低于约 290°C。最终反应器 (或后缩聚区) 中的压力可以为约 0.2 至 20 mm torr, 或 0.2 至 10 torr, 或 0.2 至 2 torr。

[0217] 理想的是铝化合物和碱金属或碱土金属化合物紧密地一起添加, 例如都在熔体的 It. V. 达到 0.2 dL/g, 或 0.1 dL/g 之前, 或在离开最后的酯化反应器之后升高 0.1 dL/g 之前, 或在进入第一缩聚反应容器之前。铝, 碱金属或碱土金属, 和锡原子可以在步骤 (A) 期间添加, 或在缩聚区之前一起添加, 或在熔融相产物的 I. V. 为 0.2 dL/g 之前一起添加, 或在酯化或酯交换为 85% 完成 (按时间计) 之前添加, 或在 75% 完成之前或 50% 完成之前或 30% 完成之前添加, 每个按时间计。优选地, 在酯交换开始时添加锡催化剂, 以使 TMCD 引入最大化, 接着随后添加 Li/Al 催化剂。

[0218] 引入到熔融相共聚酯制造管线之前, 可以将铝化合物和碱金属或碱土金属化合物一起加热。因为铝作为缩聚催化剂体系的一部分, 所以理想的是早期向熔融相制品中添加铝, 例如在缩聚区之前, 以提供反应时间更短和 / 或更高分子量增长的优点。优选在酯化反应或步骤 A 开始时, 和在低聚物混合物进入到缩聚区或步骤 (B) 之前, 将铝化合物与反应物一起添加; 或者可选地不迟于熔体的 It. V. 达到 0.3 dL/g 时, 或不迟于熔体的 It. V. 达到 0.2 dL/g 时。

[0219] 一旦聚合物分子量达到所需程度, 将其从最终缩聚反应器 (在这种情况下为后缩聚器) 中排出以将其造粒。可以使用齿轮泵来促进经由管路汇集一定量的本体聚合物, 离开后缩聚容器。

[0220] 应理解上述熔融相方法条件和反应器结构是说明性的熔融相方法, 本发明并不局限于该说明性方法。例如, 虽然已经参考某些不连续的 It. V. 值下的各种操作条件, 但是在所述 It. V. 值之内或之外可以实施不同的方法条件, 或所述操作条件可以在除所述以外的熔体中的 It. V. 点下实施。另外, 可以根据反应时间而不是测量或预期熔体的 It. V. 来调节方法条件。该方法也并不限于串联或并联使用罐式反应器, 或对于每个区域使用不同的容器。

[0221] 将熔融相产物加工为所需形式, 例如无定形颗粒。共聚酯聚合物颗粒的形状没有限制, 可以包括不受其尺寸限制的规则或不规则形状的离散颗粒, 这些形状包括星形、球

形、颗粒、球状体、圆柱形粒料、常规粒料、锭剂和任何其它形状,但是颗粒与片材、薄膜、预成形体、线料或纤维不同。

[0222] 用于固化来自熔融相方法的共聚酯聚合物的方法没有限制。例如,来自熔融相方法的熔融共聚酯聚合物可以直接通过模具,或仅切割,或直接通过模具,随后切割熔融聚合物两者。齿轮泵可以用作驱动熔融共聚酯聚合物通过模具的动力。代替使用齿轮泵,可将熔融共聚酯聚合物进料至单螺杆挤出机或双螺杆挤出机并通过模具挤出,这任选地在挤出机管口处为 190°C 或更高的温度下进行。一旦通过模具,可以将共聚酯聚合物拉成线料,与冷流体接触,并且切割成为粒料,或者该聚合物可以在模头处造粒,这任选地在水下进行。在切割之前,任选地将共聚酯聚合物熔体过滤,以除去超过规定尺寸的颗粒。可以使用任何常规的热造粒或切割方法和设备,包括但不限于,切割、线料造粒和线料(强制输送(forced conveyance))造粒,锭剂成型机(pastillator)、水环造粒机、加热面造粒机(hot face pelletizer)、水下造粒机和离心造粒机。

[0223] 颗粒形状可以为球形,当熔融聚合物通过模头挤出时,在模头将熔融共聚酯在流体下(例如在水下)切割。该方法可以与线料切割操作区别,在线料切割操作中,挤出的聚合物被送入水浴中,使得冷却,然后在聚合物固化为线料形式之后切割该线料。

[0224] 制品可以通过本领域技术人员已知的任何常规技术,由本发明方法产生的固体产物形成。例如,可以将熔融相产物送入用于熔体挤出和注塑的设备中,将熔体挤出和注塑成型,例如适用于拉伸吹塑成为饮料或食物容器的预成形体,或者进料至用于注塑的设备,或仅用于挤出成为其它形式(例如片材)的设备。用于形成制品的合适方法是已知的,且包括挤出、挤出吹塑、熔体浇铸、注塑、熔模工艺(melt to mold process)、拉伸吹塑(SBM)、热成型等。

[0225] 可以由本发明的熔融相产物和共聚酯聚合物组合物形成的成型制品种类的实例包括片材;薄膜;包装和容器,例如预成形体,瓶子,罐子,和托盘;棒;管;盖;和长丝和纤维。由聚对苯二甲酸乙二酯制造的适用于盛装水或碳酸饮料的饮料瓶,适用于盛装热充填到瓶中的饮料的热定形饮料瓶,是由本发明的结晶粒料制造的瓶子类型的实例。托盘的实例包括复式耐烘托盘和其它 CPET 托盘。该共聚酯聚合物可以用于各种薄膜和/或片材类型,包括但不限于一种或多种挤出薄膜和/或片材,一种或多种压延薄膜和/或片材,一种或多种压缩模塑薄膜和/或片材,一种或多种溶液浇铸薄膜和/或片材。制造薄膜和/或片材的方法包括但不限于挤出,压延,压缩模塑,和溶液浇铸。

[0226] 可以制备包含共聚酯和除该共聚酯以外的聚合物或成分的共聚酯共混物。共聚酯共混物可以含有 0.01 至 25 wt% 的全部组合物的常见添加剂,例如着色剂,染料,脱模剂,阻燃剂,增塑剂,成核剂,稳定剂,包括但不限于 UV 稳定剂,热稳定剂和/或其反应产物,填料,和抗冲改性剂。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。此类添加剂的残基也预期为共聚酯组合物的一部分。

[0227] 补强材料可以用于本发明的聚合物共混物中。补强材料可以包括但不限于碳丝,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。一个实施方案中,补强材料包括玻璃,例如纤维玻璃丝,玻璃和滑石、玻璃和云母,以

及玻璃和聚合物纤维的混合物。

[0228] 本发明的共聚酯理想地是热稳定的。在熔融之前测量干燥的共聚酯的重均分子量 (M_w), 然后在再熔融之后再次测量, 以确定其热稳定性。理想地, 本发明的共聚酯是热稳定的, 表示在 310°C 氮气气氛中加热和使试样保持熔融 25 分钟之后, 本发明的共聚酯的重均分子量 (M_w) 为 15,000 g/mol 或更高, 如由如下所述的 GPC 法测定的。 M_w 平均分子量可以为至少 17,000 g/mol, 或至少 18,000 g/mol, 或至少 19,000 g/mol, 或至少 20,000 g/mol, 或至少 21,000 g/mol。

[0229] 为了确定共聚酯是否热稳定, 可以使用以下测试法。将大约 200 mg 粒度为 3 mm 或更小的干燥的聚合物颗粒放入干燥的 GC 顶空瓶中。将具有隔膜衬垫的螺旋式封盖与瓶牢固连接, 以确保良好密封。用氮气吹扫内含物, 通过首先用起排气作用的开口 18- 规格皮下注射针头刺穿隔膜。将第二个 18- 规格针连接到具有管接头的开口氮气管线, 并将 Tygon 管插入穿过隔膜。吹扫 1 分钟, 提供惰性气氛。用这样的方式制备总共 6 个瓶 / 实验。然后将瓶放入 310°C 下的加热器中, 并在 0, 5, 10, 15, 20 和 25 分钟之后取出。在冷却到室温之后, 使试样经历凝胶渗透色谱法 (GPC), 其中测量它们的分子量分布。在包含脱气器, 等浓度泵, 自动采样器和 UV 检测器的 Agilent Series 1200 系列 LC 设备上进行 GPC。将各个试样溶于由按体积计 95/5 的二氯甲烷 / 六氟异丙醇 + 0.5 g/L 的溴化四乙铵构成的溶剂体系中。在以下条件下分析试样:

温度 : 环境

流速 : 1.0 ml/min

试样溶液 : 10 ml 二氯甲烷 / 六氟异丙醇共沸物 (~ 70/30, 按体积计) + 10 μ l 甲苯
流速标记物中的 6 mg 的 NPG/TMCD 共聚酯。

进样体积 : 10 μ l

柱组 : Polymer Laboratories 5 μ m PLgel, Guard +Mixed C

检测 : 255 nm 下的 UV 吸光率

校准物 : 单分散性聚苯乙烯标样, $M_w = 580$ 至 4,000,000 和 1- 苯基 - 己烷, $M_w = 162$

普适标定参数 :

聚苯乙烯 = PS

$K = 0.1278$

$a = 0.7089$

聚亚环己基二亚甲基对苯二酸酯 = PCT

$K = 0.23568$

$a = 0.8405$

(注释) 通过对于预先由光散射表征的一组 5 个 PCT 试样进行线性回归得到修正的重均分子量, 来确定上述的普适标定参数。

[0230] 使用上述方法, 也可以计算分子量损失 (MWL), 由暴露之前 ($t = 0$) 的起始重均分子量 (M_w) 和在 310°C 下 25 分钟之后的 M_w 之间的差值来确定。由此, 可以计算各个共聚酯的 %MWL。

[0231] 本发明的无定形共聚酯能够具有小于 25% 的分子量损失, 如通过测量干燥的 (在 80°C 下至少 24 小时) 聚合物第一次熔融之前对环境条件下测量的分子量与其在氮气气氛

中在 310°C 下熔融 25 分钟之后相同聚合物试样的分子量之间的分子量差值来确定的。MWL 可以低到至多 20%，或至多 18%，或至多 15%，或至多 13%，或至多 11%，或至多 10%，或至多 9%，或至多 8%。

[0232] 本发明的共聚酯理想地还具有良好的熔体粘度稳定性，如小于 50%，或小于 35%，或至多 30%，或至多 25% 的熔体粘度损失（“MVL”）报告的。熔体粘度稳定性也是热稳定性的另一个量度。共聚酯的熔体稳定性可以通过测量经过固定时间周期之后恒温 and 剪切速率下的熔体粘度损失来确定。理想地，当在空气中 20 分钟之后以 25 rad/sec 的恒定频率，在 300°C 的恒温与 10% 应变下，在 Rheometrics 动态分析仪 (RDAII) 上测试时，本发明的共聚酯具有 1,000 Poise 或更大的熔体粘度。测试之前，将聚合物研磨至 3 mm 或更小的粒度，然后在接近于其玻璃化转变温度 (T_g) 的温度下在真空下干燥至少 16 小时。在 0 分钟和上述条件下 20 分钟之后测量近似重量为 2 克的试样的熔体粘度 (Poise, 泊)。由 0- 和 20- 分钟数据计算 % 熔体粘度损失 (MVL)。

[0233] 本发明的共聚酯理想地具有低排气速率。理想地，当在以下测试条件下使用 2 克重量的试样测试时，该共聚酯具有 2.5 μg/g/min 或更小，或 1.5 μg/g/min 或更小，或小于 1.25 μg/g/min，或小于 1.10 μg/g/min，或小于 1.00 μg/g/min，或小于 0.90 μg/g/min，或小于 0.80 μg/g/min，或小于 0.70 μg/g/min，或小于 0.60 μg/g/min 的排气速率。

[0234] 该方法为毛细管气相色谱法，用于测定由加热共聚酯产生的 CO 和 CO₂ 排气速率。关于该方法，将已知量的干燥共聚酯密封在顶空 GC 瓶中，氮气吹扫并加热。使用双通道气相色谱仪，由外标法分析密封试样上方的气体。

[0235] 该测试方法的实验仪器包括以下：

- 双通道 Micro GC
- 顶空采样器
- 色谱法数据系统
- 具有热导率检测器和二乙烯基苯 / 乙二醇二甲基丙烯酸酯毛细管柱的组件，8-m × 320-μm id, 薄膜厚度 = 30 μm
- 具有热导率检测器和 5Å 分子筛沸石毛细管柱的组件，10-m × 320-μm id, 薄膜厚度 = 12 μm
- 干燥试样的烘箱
- 瓶, 20-mL, 顶空, 螺旋盖
- 隔膜封盖, 顶空, 螺旋盖
- 17.5-mm PTFE- 硅酮隔膜
- Teflon 带
- B-D 21G1 针
- 具有连接到氮气源的针连接件的软管。

[0236] 在测试之前，将共聚酯在 60°C 干燥至少 2 小时。将大约 2.00 克 (±0.02) 克的干燥试样放入干燥的 20-mL 顶空瓶中。试样重量记录到最接近 0.0001 克。将 Teflon 带缠绕在瓶的螺纹顶部周围，将包括 17.5 mm PTFE- 硅酮隔膜的螺旋盖与瓶牢固连接。然后 Teflon 带的另一部分围绕盖和瓶顶部缠绕。首先用 21- 规格针刺穿隔膜，起排气作用，然后用连接软管和氮气源的第二个针刺穿。开启低氮气流，用氮气吹扫瓶 3-5 分钟。然后首先去除排

气针,然后移除连接氮气流的针。然后将吹扫后的试样瓶放入自动采样器托盘中,其中将它们转移并插入到 300°C 下的加热器中。当试样加热时,经 1 小时和 5 分钟的周期,将熔融聚合物上方的气体采样 19 次。使用数据系统软件或任选地通过以下公式计算各个试样的 CO 和 CO₂ 的 ppm。

$$\text{试样组分的 ppm} = \frac{\text{试样组分峰的面积} \times \text{试样组分的 RF}}{2 \text{ 克 (试样重量)}}$$

[0237] 数据用来确定排气速率,以 ppm/min 计。在试样分析之前,使用各个气体的已知标准物,进行 1000,5000 和 10000 ppm 的 CO 和 CO₂ 的三点校准。层析谱和各气体的浓度的集合用来计算各个试样组分的响应因数,使用以下公式。

$$\text{试样组分的 RF} = \frac{\text{试样组分的浓度 (各个水平)}}{\text{试样组分的面积 (各个水平)}}$$

[0238] 然后将各个试样组分的三个响应因数平均。

[0239] 仪器条件

通道 A

进样选项

进样时间 :100 msec

运行后时间 :0 sec

试样泵送类型 :定时

试样泵送间隔 :30 sec

反冲时间 :7 sec

温度控制选项

进样口 :在 100°C 开启

进样器 :在 90°C 开启

柱 :在 100°C 开启

压力控制选项

压力控制 :开启

平衡时间 :0 sec

柱 :32.00 psi (载气 :氦气)

运行后 :32.00 psi

检测器选项

热导丝 :开启

自动调零 :开启

灵敏度 :高

采集通道 :开启

取样频率 :20 Hz

运行时间 :2 min

采集延迟 :0 min

通道 B

进样选项

进样时间 :100 msec

运行后时间 :0 sec

反冲时间 :10 sec

温度控制选项

进样器 :在 90°C 开启

柱 :在 90°C 开启

压力控制选项

压力控制 :开启

平衡时间 :0 sec

柱 :30.00 psi

运行后 :30.00 psi

检测器选项

热导丝 :开启

自动调零 :开启

灵敏度 :高

采集通道 :开启

取样频率 :20 Hz

运行时间 :2 min

采集延迟 :0 min

触发类型

外部 (对于第一次进样)

不触发 (对于剩余 18 次进样)。

[0240] 顶空条件

循环	HS-Inj
进样针 (Syringe)	5.0 mL-HS
试样体积	3.6 mL
平衡温度 (Incubat Temp)	关闭
平衡时间 (Incubat Time)	00:00:04
搅拌速度	500 rpm
搅拌开启时间	0s
搅拌关闭时间	0s
进样针温度	关闭
推针速度	1 mL/s
抽吸样品后延迟时间 (Pullup Del)	0 ms
进样至	GC Inj 1
进样速度	920 nL/s
进样前延迟时间	0ms
进样后延迟时间	0ms

洗针	00:00:00
GC 运行时间	00:01:00。

[0241] 本发明可以由以下工作实施例来进一步说明,但是应理解,包括这些实施例仅仅是为了说明的目的,并不意图限制本发明的范围。

实施例

[0242] 所有聚合基于 0.40 mol 规模进行,使用 Camile™ 界面聚合架台。在各情况下,向 500 mL 聚合烧瓶中添加所需量的 DMT, NPG 和 TMCD。烧瓶装有氮气进口和不锈钢搅拌器。在氮气下吹扫内含物,然后在 0.5 SCFH 的氮气吹扫下在金属浴中加热,以吹扫聚合的酯交换阶段 (EE) 期间的甲醇副产物。在一些情况下,40 wt% 的 TMCD 甲醇溶液用作起始材料。在这些情况下,聚合烧瓶几乎不浸入加热的金属浴中,直到大部分加入的甲醇馏出,这需要大约 10 分钟。然后,降低烧瓶,直到熔融金属覆盖烧瓶中的熔体水平面上方的大约 1/2 英寸的烧瓶。EE 阶段完成之后,将烧瓶完全浸入金属浴中。然后向体系中施加真空,以增进分子量。随着后缩聚阶段中聚合物的分子量 / 熔体粘度升高,降低搅拌速度,以保持良好的热接触和聚合物熔体的表面更新。

[0243] 实施例 1-18

NPG-TMCD 共聚酯的高温制备

使用高温制备方法制备共聚酯。将以下材料加入 500 mL 圆底烧瓶中：

- 对苯二甲酸二甲酯 (0.40 mol) = 77.7 g
- 新戊二醇 (0.30 mol) = 31.3 g
- 2, 2, 4, 4- 四甲基环丁二醇 (0.30 mol) = 43.3 g
- 三-2-乙基己酸丁基锡, 氢氧化锂一水合物, 添加异丙氧化铝和磷酸三苯基酯以产生表 2 中报告的量。

[0244] 高温制备方法的工艺条件在表 1 中报告：

表 1

高温制备的聚合条件

阶段	时间 (min.)	温度 (°C)	真空 (torr)	搅拌 (rpm)
1	5	200	730	0
2	10	200	730	200
3	45	200	730	200
4	5	210	730	200
5	55	210	730	200
6	60	290	730	200
7	20	290	730	200
8	20	290	0.3	200
9	240	290	0.3	200
10	1	290	730	0
	461	或	7.7 hr	

[0245] 上述方法用于起始运行。在一些情况下,设置保持时间和 / 或预聚物温度和 / 或搅拌速度的微小变化,但是阶段 9 中显示的后缩聚器温度 (290°C) 和时间 (240 分钟) 保持不变。

[0246] 表 2 报告实施例 1-18 的使用高温制备方法制备的共聚物的分析结果。

[0247] 表 2

由高温制备的 NPG-TMCD 共聚酯

(后缩聚器温度 = 290°C, 后缩聚器时间 = 4 小时 (hr))

实施例号	TMCD 批料号	It.V. (dL/g)	聚合物中的测量值 mol %		聚合物中的测量值 %		第二次加热 Tg (°C)	聚合物中的测量值 (ppm)			
			NPG	TMCD	顺式-TMCD	反式-TMCD		Sn	P	Li	Al
1	A	0.390	NDA	NDA	NDA	NDA	NDA	50-c	6-c	0	0
2	A	0.338	55.2	44.6	51.5	48.5	NDA	100-c	12-c	0	0
3	A	0.782	65.9	32.8	60.5	39.5	103	63	8	43	38
4	A	0.742	57.6	40.2	60.0	40.0	111	66	7	42	34
5	A	0.731	49.8	48.7	59.6	40.4	121	55	7	40	35
6	A	0.666	59.3	39.7	60.3	39.7	111	63	11	22	49
7	A	0.748	59.4	39.4	61.2	38.9	112	57	4	31	24
8	C	0.711	59.1	39.3	77.0	23.0	114	31	4	31	48
9	B	0.648	62.5	36.0	73.4	26.7	108	37	3	26	51
10	D	0.744	62.8	35.5	70.0	30.0	108	31	3	27	53
11	D	0.226	67.3	32.6	69.8	30.2	NDA	30-c	3-c	25-c	0
12	D	0.394	59.3	40.4	62.3	37.7	NDA	35-c	4-c	0	35-c
13	D	0.690	66.7	31.6	70.5	29.5	102	0	0	32	57
14	D	0.693	62.6	36.1	70.4	29.6	108	31	4	31	53
15	D	0.687	78.9	18.2	66.7	33.3	89	34	3	27	39
16	D	0.571	25.3	72.8	66.3	33.8	156	32	5	27	50
17	D	0.668	60.3	36.4	NDA	NDA	NDA	33	4	26	38
18	D	0.840	63.9	34.7	69.7	30.0	107	13	0	32	59

NDA = 无数据可用

c = 催化剂的加料水平, 未测量。

[0248] 表 2 说明许多所考虑的点。实施例 3-10 和 13-18 显示高温方法与有效的催化剂体系 (Sn/Li/Al/P, Sn/Li/Al, Li/Al) 结合, 可用于产生含有 TMCD 和 NPG 的具有宽范围玻璃化转变温度 (Tg) 的高 IV 共聚酯。实施例 3-7, 8-10 和 13-18 显示可以使用含有不同比率的顺式 / 反式异构体 (%) 的 TMCD 批料 (A-D) (A = 42/58, B = 58/42, C 与 D = 53/47)。实施例 1 和 2 显示 Sn/P 催化剂体系单独并不产生高 IV 聚合物, 且提高 Sn 浓度看起来实际上降低了 IV。实施例 11 和 12 显示 Sn/P 与 Li 或 Al 单独结合并不产生高 IV 聚合物。实施例 13 和 18 显示可以用 Li/Al 催化剂单独或与少量 Sn (13 ppm) 结合获得高 IV 聚合物。添加 Sn 催化剂提高了 TMCD 引入。

[0249] 实施例 19-45

NPG-TMCD 共聚酯的低温制备

还使用低温制备方法来制备共聚酯。该方法使用较低后缩聚器温度 (280°C), 和在大

多数情况下,较少的后缩聚器时间(3小时)。低温制备期间设置的一些显著差异为:(1) Sn 催化剂更多;(2) 添加 Zn 或 Ti 助催化剂;(3) 除去 P;(4) 二醇/酸摩尔比率(MR) 较低;和(5) 酯交换期间的保持时间更长。Li/Al,以及 Zn 和 Ti 助催化剂的添加点从前期变化到阶段 3 中点。低温制备的优点为通过减少 TMCD 过量而提高 TMCD 产率,以及降低由于链端分解而损失的 TMCD 的量。TMCD 的反式异构体由于消去反应在升高的温度下分解。该反应具有在最终共聚酯中富集顺式 TMCD 异构体含量的作用。

[0250] 对于典型的低温制备,将以下材料加入 500 mL 圆底烧瓶:

- 对苯二甲酸二甲酯 (0.40 mol) = 77.7 g
- 新戊二醇 (0.32 mol) = 32.9 g
- 甲醇中的 ~ 40 wt%TMCD = 83.4 g (33.4 g 或 0.23 mol 的 TMCD)
- 添加三-2-乙基己酸丁基锡,氢氧化锂一水合物,异丙氧化铝,乙酸锌和四异丙氧化钛,产生表 4 中报告的最终聚合物中测量的催化剂金属量。

[0251] 低温制备方法的工艺条件和反应顺序在表 3 中报告。

[0252] 表 3

低温制备的聚合条件

阶段号	时间 (min)	温度 (°C)	真空 (torr)	搅拌 rpm
1	0.1	200	730	150
2	15	205	730	150
3	120	205	730	150
4	15	230	730	150
5	60	230	730	150
6	15	260	250	150
7	30	260	250	150
8	10	270	3.5	150
9	50	270	3.5	150
10	5	275	0.8	150
11	45	275	0.8	150
12	5	280	0.8	150
13	240	280	0.8	150
14	3	290	730	0
613.1 min 或		10.2 hr		

[0253] 相同的基础聚合技术用于低温和高温制备方法二者。

[0254] 表 4 证明实施例 19-45 的使用低温制备方法制备的共聚物的分析结果。

[0255] 表 4

由低温制备的 NPG-TMCD 共聚酯
(后缩聚器温度 = 280°C)

实施例号	后缩聚器时间 (hr)	IV (dL/g)	聚合物中的测量值 (mol %)		聚合物中的测量值 (%)		聚合物中的测量值 (ppm)				
			NPG	TMCD	顺式 TMCD	反式 TMCD	Sn	Li	Al	Zn	Ti
19	3	0.683	67.5	30.9	61.8	38.2	0	35	51	0	0
20	3	0.670	68.4	29.6	62.6	37.4	0	31	59	0	5
21	4	0.620	62.4	32.5	62.4	37.6	0	24	37	77	0
22	4	0.665	64.0	34.8	60.7	39.3	47	24	35	0	0
23	4	0.628	62.6	36.4	59.6	40.5	75	21	40	0	0
24	4	0.575	60.7	38.4	56.8	43.2	155	22	32	0	0
25	3.5	0.707	56.6	41.7	58.3	41.7	67	28-l	42-l	0	0
26	3	0.681	56.1	42.1	57.8	42.2	70	29-l	44-l	0	0
27	3.5	0.701	56.4	41.8	58.3	41.7	71	28	45	0	0
28	3.5	0.743	56.8	41.6	58.0	42.0	56	29-l	27-l	0	0
29	3.5	0.731	55.9	42.6	57.7	42.3	56	29	19	0	0
30	3.5	0.788	56.2	42.3	57.9	42.1	55	31-l	42-l	0	0
31	3.5	0.704	56.0	42.9	57.6	42.4	53	20-l	30-l	0	0
32	3.5	0.716	55.5	43.4	57.1	42.9	71	19-l	22-l	0	0
33	3.5	0.650	59.6	39.0	60.9	39.1	50	19-l	24-l	0	0
34	3.5	0.740	58.0	40.6	57.8	42.2	57	21-l	28-l	0	0
35	3.5	0.738	57.6	41.0	57.7	42.4	58	21-l	25-l	0	0
36	3.5	0.692	58.1	40.4	58.1	41.9	55	20-l	27-l	0	0
37	3	0.704	62.0	36.1	59.4	40.6	56	34-l	53-l	0	0
38	3	0.701	62.4	36.3	59.8	40.2	59	30-l	44-l	41-l	0
39	3	0.711	60.8	37.4	58.8	41.2	60	34-l	50-l	37-l	0
40	3	0.674	60.9	37.4	58.9	41.1	53	32-l	27-l	41-l	0
41	3	0.657	60.1	38.2	58.5	41.5	36	27-l	50-l	41	0
42	3.5	0.768	56.9	41.4	58.0	42.0	58	23-l	27-l	0	5
43	3.5	0.722	58.3	40.4	58.3	41.7	60	23-l	27-l	0	10-l
44	3.5	0.462	58.0	41.6	55.9	44.1	58	0	0	0	9-l
45	3.5	0.433	58.3	41.0	55.6	44.4	54	0	0	0	13-l

l = 后期添加 (205°C下 60 分钟之后)。

[0256] 表 4 中的实施例 19-21 显示可以用 Li/Al, Li/Al/Ti 和 Li/Al/Zn 催化剂组合制备含有 NPG 和 TMCD 的可接受的高 IV 共聚物。使用相同 NPG 和 TMCD 进料制备实施例 19, 22, 23 和 24, 显示 Sn 催化剂浓度对 TMCD 引入的作用。较高 Sn 浓度导致大量 TMCD 引入, 但是 IV 较低。前期加入到浆料的高催化剂负载的单独 Sn 或 Sn 与 Li/Al 看起来导致起泡, 这是不期望的。实施例 25-43 显示前期添加 Sn, 随后添加 Li/Al, Li/Al/Zn, 或 Li/Al/Ti 促进 IV 升高, 减少后缩聚器时间, 和减小起泡机会。实施例 44 和 45 显示 Sn/Ti 单独的催化剂组合并不产生高 IV 聚合物。

[0257] 实施例 46-49

含有 CHDM 的 NPG-TMCD 共聚酯

用 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 还制备了 DMT, NPG 和 TMCD 的共聚酯。使用低温制备方法与 Sn, Li 和 Al 催化剂结合来制备具有 3-11 mol% 的 CHDM 残基的共聚酯。

[0258] 对于含有低 CHDM 的典型试验, 将以下材料加入 500 mL 圆底烧瓶:

- 对苯二甲酸二甲酯或 T (0.40 mol) = 77.7 g
 - 新戊二醇或 11 (0.28 mol) = 29.2 g
 - ~ 甲醇中的 40 wt% TMCD = 79.3 g (31.7 g 或 0.22 mol 的 TMCD)
 - 1,4-环己烷二甲醇 (0.014 mol) = 2.00 g
 - 添加三-2-乙基己酸丁基锡, 氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝, 产生表 6 中报告的最
- 终聚合物中测量的催化剂金属的量。

[0259] 聚合条件在表 5 中显示。

[0260] 表 5

具有 CHDM 的 NPG-TMCD 共聚物的合成程序

阶段号	时间 (min.)	温度 (°C)	真空 (torr.)	搅拌 (rpm)
1	0.1	205	730	0
2	15	205	730	150
3	120	205	730	150
4	15	230	730	150
5	60	230	730	150
6	15	260	250	150
7	30	260	250	150
8	10	270	3.5	150
9	50	270	3.5	150
10	5	275	0.8	150
11	45	275	0.8	150
12	5	280	0.8	150
13	90	280	0.8	150
14	1	280	0.8	100
15	14	280	0.8	100
16	1	280	0.8	50
17	34	280	0.8	50
18	1	280	0.8	25
19	24	280	0.8	25
20	1	280	0.8	10
21	44	280	0.8	10
22	3	290	730	0
583.1 min		或	9.72 hr	

[0261] 表 6 报告实施例 46-49 的含有 CHDM 的 NPG-TMCD 共聚物的分析结果。

[0262] 表 6

具有 CHDM 的 NPG-TMCD 共聚酯

实施 例号	后缩聚 器温度 (°C)	It.V. (dL/g)	计算值 (mol%)			第二次 加热Tg (°C)	聚合物中的测量值 (ppm)			
			NPG*	TMCD*	CHDM*		Sn	P	Li	Al
46	280-290	0.676	54.9	34.0	11.7	105	49	4	30	25
47	280	0.706	56.5	39.9	3.4	109	56	0	20-l	27-l
48	280	0.737	54.8	38.1	6.7	109	50	0	23-l	25-l
49	280	0.724	52.6	38.0	10.4	109	50	0	22-l	28-l

l = 后期添加 (表 5 中显示的聚合条件的阶段 3 中 60 分钟之后添加)。

* 基于通过气相色谱法测量的 wt% 的计算值。由于峰的重叠, 不能由 NMR 测定 CHDM 和 NPG 的精确测量值。由 NMR 测定不含 CHDM 的所有组合物。

[0263] 实施例 50-53

TMCD 分解

表 7 显示后缩聚器温度和时间对 TMCD 分解的作用。引入 TMCD 单体的起始顺式 / 反式异构体比率 (%) 为 53/47 (顺式 / 反式)。如可以由实施例 50 和 51 看到的, 使用高温制备方法的最终聚合物的顺式 / 反式比率为约 70/30。高顺式含量是由于反式异构体由于消去反应的分解 (这是顺式异构体由于空间限制而不可利用的路径)。与起始单体的顺式 / 反式比率相比, 最终聚合物中顺式 / 反式比率更高是反式异构体不期望的分解为非反应性副产物的指示。

[0264] 实施例 52 和 53 显示使用低温制备方法制备的共聚酯。这些共聚酯中的顺式 / 反式比率为 60/40, 显示较少的反式 -TMCD 分解。

[0265] 表 7

后缩聚器温度对 TMCD 链端分解的作用

(后缩聚器时间 = 4 小时)

实施 例号	后缩聚 器温度 (°C)	It. V. (dL/g)	聚合物中的测量值 (mol %)		聚合物中的测量值 (%)		聚合物中的测量值 (ppm)			
			NPG	TMCD	顺式 TMCD	反式 TMCD	Sn	P	Li	Al
50	290	0.744	62.8	35.5	70.0	30.0	31	3	27	53
51	290	0.693	62.6	36.1	70.4	29.6	31	4	31	53
52	280	0.628	62.6	36.4	59.6	40.4	75	0	21	40
53	280	0.665	64.0	34.8	60.7	39.3	47	0	24	35

[0266] 实施例 50-60

按比例放大实验

使用 30-1b 间歇型反应器 (Unit HV), 在中试装置中制备 NPG/TMCD 共聚酯。该批料要求极长的后缩聚器时间, 以获得 0.556 dL/g 或更大的可接受的 It. V 用于测试。使用与对于实验室制备材料所示一样的方法评价热稳定性和排气性能。中试装置运行的程序描述如下。表 8 报告批料分析数据。

[0267] 实施例 54

在三(2-乙基己酸)丁基锡,磷酸三苯基酯,氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝存在下,使 21.24 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,10.25 lbs 的新戊二醇和 8.52 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的催化剂金属的量。将催化剂加入乙二醇/新戊二醇的 50/50 混合物中,其粗略浓度为 0.20 wt% 的 Sn,0.21 wt% 的 Al,0.15 wt% 的 Li,和 0.015 wt% 的 P。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。继续加热和搅拌 2.25 小时,直到反应温度为 290°C。将温度在 290°C 保持 30 分钟,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空。当压力降低到低于 3.6 mm Hg 时,将混合物以 25 rpm 搅拌 1 小时,然后减速至 15 rpm。在 290°C,1.4 mm-0.90 mm Hg 压力下继续反应 8 小时。一旦完成时,用 N₂使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为~ 1/8 英寸粒料。

[0268] 实施例 55

在三(2-乙基己酸)丁基锡,磷酸三苯基酯,氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,9.81 lbs 的新戊二醇和 12.19 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的催化剂金属量。将催化剂加入乙二醇/新戊二醇的 50/50 混合物中,其粗略浓度为 0.20 wt% 的 Sn,0.20 wt% 的 Al,0.15 wt% 的 Li,和 0.014 wt% 的 P。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。继续加热和搅拌 1.33 小时,直到反应温度为 290°C。将温度在 290°C 保持 30 分钟,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空。当压力降低到低于 2.5 mm Hg 时,以 25 rpm 进行反应,直到搅拌器牵引的功率不再升高(~ 8 小时)。8 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 2.5 mm 至 0.83 mm Hg。一旦完成时,用 N₂使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为~ 1/8 英寸粒料。

[0269] 实施例 56

在三(2-乙基己酸)丁基锡,磷酸三苯基酯,氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,8.18 lbs 的新戊二醇和 13.41 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的催化剂金属的量。将催化剂加入乙二醇/新戊二醇的 50/50 混合物中,其粗略浓度为 0.20 wt% 的 Sn,0.20 wt% 的 Al,0.15 wt% 的 Li 和 0.014 wt% 的 P。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。加热和搅拌持续至 205°C,其中内含物保持 1 小时。然后将温度增至 290°C,并保持 30 分钟,搅拌器以 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空。当压力降低到低于 3.9 mm Hg 时,观察瓦特计读数,直到搅拌器牵引的功率不再升高(~ 7.5 小时)。此时,将搅拌速度降低至 10 rpm,并且反应在 290°C 进行另外 2 小时。9.5 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 3.9 mm 至 0.79 mm Hg。一旦完成时,用 N₂使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸

熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为~ 1/8 英寸粒料。

[0270] 实施例 57

在三(2-乙基己酸)丁基锡存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,9.00 lbs 的新戊二醇和 10.60 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Sn 的量。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。加热和搅拌持续至 205°C,其中内含物保持 1 小时。然后,添加氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Li 和 Al 的量。将 Li 和 Al 经由主要催化剂进料口加入乙二醇和新戊二醇的 50/50 混合物中,其粗略浓度为 0.16 wt% 的 Li 和 0.21 wt% 的 Al。然后用正丁醇清洗催化剂进料口,以确保完全转移催化剂。将反应混合物在 205°C 保持另外 1 小时,然后,加热到 230°C 并保持 1 小时。当 230°C 保持时间完成时,将混合物加热到 260°C 并保持 0.5 小时,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空,同时加热到 280°C。当温度达到 280°C 和压力降低到低于 3.3 mm Hg 时,将混合物在 25 rpm 搅拌 9 小时。此时,搅拌器的功率看起来达到峰值,因此搅拌速度降低至 15 rpm,并继续反应 1 小时。在 10 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 3.3 mm 至 0.27 mm Hg。一旦完成时,用 N₂使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为~ 1/8 英寸粒料。

[0271] 实施例 58

在三(2-乙基己酸)丁基锡存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,9.00 lbs 的新戊二醇,10.60 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 0.50 lbs 的 1,4-环己烷二甲醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Sn 的量。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。加热和搅拌持续至 205°C,其中内含物保持 1 小时。然后,添加氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Li 和 Al 的量。将 Li 和 Al 经由主要催化剂进料口加入乙二醇和新戊二醇的 50/50 混合物中,其粗略浓度为 0.16 wt% 的 Li 和 0.21 wt% 的 Al。然后用正丁醇清洗催化剂进料口,以确保完全转移催化剂。将反应混合物在 205°C 保持另外 1 小时,然后,加热到 230°C 并保持 1 小时。当 230°C 保持时间完成时,将混合物加热到 260°C 并保持 0.5 小时,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空,同时加热到 280°C。当温度达到 280°C 和压力降低到低于 2.7 mm Hg 时,将混合物在 25 rpm 搅拌 9 小时。在 9 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 2.7 mm 至 0.26 mm Hg。一旦完成时,用 N₂使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为~ 1/8 英寸粒料。

[0272] 实施例 59

在三(2-乙基己酸)丁基锡存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,9.00 lbs 的新戊二醇,10.60 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和 1.00 lbs 的 1,4-环己烷二甲醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Sn 的量。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将

内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。加热和搅拌持续至 205°C,其中内含物保持 1 小时。然后,添加氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Li 和 Al 的量。将 Li 和 Al 经由主要催化剂进料口加入乙二醇中,其粗略浓度为 0.32 wt% 的 Li 和 0.37 wt% 的 Al。然后用正丁醇清洗催化剂进料口,以确保完全转移催化剂。将反应混合物在 205°C 保持另外 1 小时,然后,加热到 230°C 并保持 1 小时。当 230°C 保持时间完成时,将混合物加热到 260°C 并保持 0.5 小时,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空,同时加热到 280°C。当温度达到 280°C 和压力降低到低于 2.1 mm Hg 时,将混合物在 25 rpm 搅拌 9 小时。在 9 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 2.1 mm 至 0.44 mm Hg。一旦完成时,用 N₂ 使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为 ~ 1/8 英寸粒料。

[0273] 实施例 60

在三(2-乙基己酸)丁基锡存在下,使 23.47 lbs 的对苯二甲酸二甲酯,9.00 lbs 的新戊二醇和 10.60 lbs 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇一起反应,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Sn 的量。反应在 10 SCFH 的氮气吹扫下,在装有冷凝柱,真空系统和 HELICONE-型搅拌器的 18 加仑不锈钢压力容器中进行。将内含物加热至 50°C,并以 25 rpm 以正向启动搅拌器。加热和搅拌持续至 205°C,其中内含物保持 1 小时。然后,添加氢氧化锂一水合物和异丙氧化铝,产生表 8 中报告的最终聚合物中测量的 Li 和 Al 的量。将 Li 和 Al 经由主要催化剂进料口加入乙二醇中,其粗略浓度为 0.32 wt% 的 Li 和 0.37 wt% 的 Al。然后用正丁醇清洗催化剂进料口,以确保完全转移催化剂。将反应混合物在 205°C 保持另外 1 小时,然后,加热到 230°C 并保持 1 小时。当 230°C 保持时间完成时,将混合物加热到 260°C 并保持 0.5 小时,搅拌器在 25 rpm 以正向运行 6 分钟,和以反向运行 6 分钟。然后以 13 mm Hg / 分钟的速率降低压力至完全真空,同时加热到 280°C。当温度达到 280°C 和压力降低到低于 4 mm Hg 时,将混合物在 25 rpm 搅拌 9 小时。在 9 小时后缩聚器时间期间的压力范围为 4 mm 至 0.17 mm Hg。一旦完成时,用 N₂ 使容器增压,来推送熔融聚合物穿过挤出模具。拉伸熔融棒穿过冷水浴,使其固化并将其切割成为 ~ 1/8 英寸粒料。

[0274] 表 8 显示在中试装置的批料设备 (batch unit) HV 中制备的 NPG-TMCD 共聚酯的实施例 54-60 的分析结果。

[0275] 表 8

中试装置批料分析数据

实施 例号	后缩聚 器温度 (°C)	后缩聚 器时间 (hr)	I.V. (dL/g)	聚合物中的测量值 (mol%)			第二次 加热T _g (°C)	聚合物中的测量值 (ppm)			
				NPG	TMCD	CHDM		Sn	P	Li	Al
54	290	7.92	0.644	72.8	25.8	0.00	95	42	3	29	40
55	290	8.13	0.611	65.1	33.4	0.00	102	34	2	26	40
56	290	9.48	0.579	57.1	41.2	0.00	108	36	2	25	35
57	280	10.00	0.702	58.50	40.2	0.00	106	45	0	27-l	30-l
58	280	9.00	0.673	*57.0	*37.6	*2.70	106	42	0	27-l	36-l
59	280	9.00	0.610	*49.4	*41.8	*5.37	112	32	0	25-l	30-l
60	280	9.00	0.668	57.3	41.1	0.000	110	51	0	24-l	31-l

-l = 后期添加-(在 205°C 保持 1 小时之后。对于更多细节,参见以上中试装置程序。)

* 基于通过气相色谱法测量的 wt% 的计算值。由于峰的重叠,不能由 NMR 测定 CHDM 和 NPG 的精确测量值。由 NMR 测定不含 CHDM 的所有组合物。

注释:所有批料含有来自催化剂溶液的少量乙二醇 (< 2 mol%)。

[0276] 实施例 61-91

热稳定性

表 9 显示在 310°C 氮气气氛下 25 分钟之后, NPG-TMCD 和 CHDM-TMCD 共聚酯的实施例 61-91 的分子量损失。

[0277] 表 9

0 和 25 分钟时 310°C 下的分子量

实施 例号	制备 类型	聚合物中的测量值			聚合物中的测量值 ppm						310C Mw t = 0	310C Mw t = 25	310C MWL
		NPG	TMCD	CHDM	Sn	P	Li	Al	Ti	Zn			
61	实验室	67.5	30.9	0.0	0	0	35	51	0	0	22257	18972	3285
62	实验室	68.4	29.6	0.0	0	0	31	59	5	0	22049	17231	4818
63	实验室	63.0	37.0	0.0	0	0	72	58	26	0	22197	15453	6744
64	实验室	70.0	26.4	0.0	0	0	31-l	42-l	33	0	26839	19538	7301
65	实验室	65.2	33.4	0.0	11	0	32	62	0	0	24346	22302	2044
66	实验室	63.9	34.7	0.0	13	0	32	59	0	0	30166	26919	3247
67	实验室	25.3	72.8	0.0	32	5	27	50	0	0	17697	16850	847
68	实验室	62.6	35.8	0.0	33	9?	27	49	0	0	21110	19625	1485
69	PP	65.1	33.4	0.0	34	2	26	40	0	0	19489	17841	1648
70	PP	57.1	41.2	0.0	36	2	25	35	0	0	18091	16218	1873
71	PP	72.8	25.8	0.0	42	3	29	40	0	0	20992	19372	1620
72	PP	58.5	40.2	0.0	45	0	27-l	30-l	0	0	22634	19580	3054
73	PP	57.3	41.1	0.0	51	0	24-l	31-l	0	0	21317	18806	2511
74	实验室	49.8	48.7	0.0	55	7	40	35	0	0	23723	19010	4713
75	实验室	57.6	41.0	0.0	58	0	21-l	25-l	0	0	24272	18219	6053
76	实验室	65.9	32.8	0.0	63	8	43	38	0	0	25970	20031	5939
77	实验室	59.3	39.7	0.0	63	11	22	49	0	0	21445	18755	2690
78	实验室	57.6	40.2	0.0	66	7	42	34	0	0	23970	20333	3637
79	实验室	56.9	41.4	0.0	58	0	23-l	27-l	5-l	0	25512	19359	6153
80	实验室	58.3	40.4	0.0	60	0	23-l	27-l	10-l	0	23688	18073	5615
81	实验室	60.9	37.4	0.0	53	0	32-l	27-l	0	41-l	22268	18245	4023
82	实验室	56.5*	39.9*	3.4*	56	0	20	27	0	0	23359	19544	3815
83	PP	53.2*	39.7*	4.0*	37	0	26-l	33-l	0	0	19925	17361	2564
84	实验室	54.8*	38.1*	6.7*	50	0	23	25	0	0	24099	19093	5006
85	实验室	52.6*	38.0*	10.4*	50	0	22	28	0	0	23386	18495	4891
86	实验室	54.9*	34.0*	11.7*	49	4	30	25	0	0	21144	17970	3174
87	实验室	0.0	34.6	62.4	58	6	20-l	19-l	0	0	17497	12674	4823
88	实验室	0.0	33.3	65.8	67	9	20	56	0	0	18451	13079	5372
89	PP	0.0	21.4	75.9	194	14	0	0	0	0	19057	13218	5839
90	prod.	0.0	21.5	78.5	183	12	0	0	0	0	20825	13653	7172
91	prod.	0.0	35.0	65.0	168	11	0	0	0	0	18644	13382	5262

t = 时间,以分钟计

PP = 中试装置材料

Prod. = 生产材料

l = 后期添加 (在 205°C 下 60 分钟之后)

* 基于 GC wt% 测量值计算的水平

MWL = 分子量损失 (起始 - 最终)。

[0278] 实施例 61-81 显示当用 Li/Al, Sn/Li/Al 和任选含有 P, Ti 和 Zn 的催化剂体系制备时,在 310°C 下 25 分钟之后,含有 NPG 和 TMCD 的共聚酯保持 15,000 g/mol 或更大的重均

分子量 (Mw)。实施例 82-86 显示如果以至多 12 mol% 向 NPG-TMCD 共聚酯中添加 CHDM, 那么在 310°C 下 25 分钟之后, 也可以保持超过 15,000 g/mol 的 Mw。实施例 87 和 88 显示当使用 Sn/Li/Al/P 催化剂体系制备 CHDM-TMCD 共聚酯时, 在 310°C 下 25 分钟之后产生小于 15,000 g/mol 的 Mw。实施例 89-91 显示当测试 CHDM-TMCD 的生产和中试装置试样 (用高水平 Sn 催化剂制备) 时, 在 310°C 下 25 分钟之后同样产生小于 15,000 g/mol 的 Mw。

[0279] 实施例 92-116

排气性能

在高温薄膜挤出 CHDM-TMCD 共聚酯期间, 排气可能是一个问题。该性能被认为由归因于 CHDM 和 TMCD 分解的挥发性分解组分引起, 并经常导致片材中的喇叭形缺陷。

[0280] 对于实施例 92-116, 表 10 中显示了 NPG-TMCD 共聚酯与 CHDM-TMCD 共聚酯相比的排气结果。

[0281] 表 10

NPG-TMCD 共聚酯的排气速率

实施 例号	制备 类型	后缩聚 器温度 (°C)	聚合物中的测量值 (mol %)			聚合物中的测量值 (ppm)						排气测量值 (µg/g/min)		
			NPG	TMCD	CHDM	Sn	P	Li	Al	Ti	Zn	CO	CO ₂	速率
92	实验室	290	65.9	32.8	0.0	63	8	43	38	0	0	0.155	0.280	0.435
93	实验室	290	57.6	40.2	0.0	66	7	42	34	0	0	0.595-a	0.376-a	0.971-a
94	实验室	290	49.8	48.7	0.0	55	7	40	35	0	0	0.477-a	0.337-a	0.814-a
95	实验室	290	59.3	39.7	0.0	63	11	22	49	0	0	0.343	0.527	0.869
96	实验室	290	59.4	39.4	0.0	57	4	31	24	0	0	0.252	0.461	0.659
97	PP	290	72.8	25.8	0.0	42	3	29	40	0	0	0.599	0.343	0.941
98	PP	290	65.1	33.4	0.0	34	2	26	40	0	0	0.416	0.352	0.768
99	PP	290	57.1	41.2	0.0	36	2	25	35	0	0	0.315	0.342	0.657
100	实验室	280	57.6	41.0	0.0	58	0	21-l	25-l	0	0	0.994	0.629	1.623
101	实验室	280	62.0	36.1	0.0	56	0	34-l	53-l	0	0	1.075	0.546	1.620
102	PP	280	58.5	40.2	0.0	45	0	27	30	0	0	0.696	0.789	1.486
103	PP	280	57.3	41.1	0.0	51	0	24	31	0	0	0.464	0.664	1.128
104	实验室	280	62.4	36.3	0.0	59	0	30-l	44-l	0	41-l	1.681	0.659	2.340
105	实验室	280	60.8	37.4	0.0	60	0	34-l	50-l	0	37-l	1.308	0.616	1.924
106	实验室	280	60.9	37.4	0.0	53	0	32-l	27-l	0	41-l	1.139	0.565	1.704
107	实验室	280	56.9	41.4	0.0	58	0	23-l	27-l	5-l	0	0.992	0.593	1.585
108	实验室	280	58.3	40.4	0.0	60	0	23-l	27-l	10-l	0	0.997	0.672	1.669
109	实验室	280	56.5*	39.9*	3.4*	56	0	20	27	0	0	1.033	0.644	1.677
110	实验室	280	54.8*	38.1*	6.7*	50	0	23	25	0	0	1.015	0.697	1.712
111	实验室	280	52.6*	38.0*	10.4*	50	0	22	28	0	0	1.061	0.848	1.909
112	PP	280	53.2*	39.7*	4.0*	37	0	26	33	0	0	0.650	0.720	1.369
113	PP	285	0.0	21.4	0.0	194	14	0	0	0	0	4.707	3.827	8.588
114	实验室	290	0.0	34.6	64.6	58	6	20	19	0	0	0.358	1.402	1.760
115	prod.	282-e	0.0	21.5	78.5	183	12	0	0	0	0	1.264-a	2.763-a	4.027-a
116	prod.	282-e	0.0	35.0	65.0	168	11	0	0	0	0	1.137-a	2.193-a	3.330-a

-e = 估计

-l = 后期添加（在 205°C 下 60 分钟之后）

-a = 两个独立的测量值的平均值

PP = 中试装置

prod. = 生产试样

* = 基于 GC wt% 测量值计算的水平。

[0282] 实施例 92-99 显示用 Sn/Li/Al/P 催化剂体系在最高后缩聚器温度 (290°C) 下制备的 NPG-TMCD 共聚酯具有最低的排气速率。实施例 100-112 显示当后缩聚器温度降低到 280°C 时, 排气速率升高。实施例 104-106 显示以 ~ 30-50 ppm 添加 Zn 助催化剂产生略微更高的排气速率。其中添加低水平 Ti 助催化剂 (5-10 ppm) 的实施例 107 和 108 看起来并未不利地影响排气速率。用 Sn, Li, Al 和任选 P, 以及 Zn 和 Ti 助催化剂制备的所有 NPG-TMCD 共聚酯的排气速率低于含有 CHDM 而不是 NPG 的 Tritan™ TX-1000 和 TX-2000 对照物 (分别为实施例 115 和 116)。实施例 113, 在中试装置中制备的 Tritan™ TX-1000 对照物具有最高的排气速率。实施例 114 显示使用低水平 Sn, Li, Al 和 P 在高后缩聚器温度 (290°C) 下制备的 CHDM-TMCD 共聚酯具有显著低于用很高量的 Sn 与 P 结合制备的那些 (实施例 113, 115 和 116) 的速率。

[0283] 实施例 117-122

熔体稳定性

实施例 117-122 的熔体粘度损失数据在表 11 中显示。

[0284] 表 11

在 25 rad /sec 下 300°C 空气中的熔体粘度损失

实施例号	It. V. (dL/g)	聚合物中的测量值 mol %			Tg (°C)	聚合物中的测量值 (ppm)				粘度 (Poise)		
		NPG	*TMCD	CHDM		Sn	P	Li	Al	0 min.	20 min.	(熔体粘 度损失)
117	0.721	0	21	79	108	194	14	0	0	1230	341	889
118	0.747	0	22	78	108	183	12	0	0	2230	695	1535
119	0.644	74	26	0	95	42	3	29	40	1560	1203	357
120	0.579	59	41	0	108	36	2	25	35	1873	1442	431
121	0.668	59	41	0	110	51	0	25-l	30-l	3619	2553	1066
122	0.642	56*	40*	4*	106	37	0	26-l	33-l	2875	1990	885

注释: 实施例 118 = Tritan™ TX-1000 试样。

-l = 后期添加（在 205°C 下 60 分钟之后）

实施例 117 和 119-122 为中试装置制备的试样。

* = 基于 GC wt% 测量值计算的水平。

[0285] 实施例 117 和 118 显示在 300°C 空气中 20 分钟之后, 80 mol% 的 CHDM/20 mol% 的 TMCD 共聚酯的熔体粘度下降到小于 1,000 Poise, 不管其是 Tritan™ 生产试样 (实施例 118) 还是中试装置试样 (实施例 117)。实施例 119-121 显示在相同条件下, 用 Sn/Li/Al 和任选 P 制备的 NPG-TMCD 共聚酯的熔体粘度保持大于 1,000 Poise 的熔体粘度。实施例 122 显示当向 NPG-TMCD 共聚酯中添加少量 CHDM (4 mol%) 时, 在相同条件下, 也可以保持大

于 1,000 Poise 的熔体粘度。

[0286] 本发明已经特别参考其优选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。