



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102203161 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 28

(21) 申请号 200980143545. 5

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(22) 申请日 2009. 10. 30

代理人 张爽 樊卫民

(30) 优先权数据

61/109, 537 2008. 10. 30 US

61/140, 647 2008. 12. 24 US

(51) Int. Cl.

C08G 63/185(2006. 01)

C08G 63/60(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 04. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/064393 2009. 10. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02010/049526 EN 2010. 05. 06

(71) 申请人 索维高级聚合物股份有限公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 玛丽亚·G·贝尔图奇

南希·J·辛格尔特里 让·G·内尔

克里斯蒂·W·克罗

格尔特·J·韦法伊

格伦·W·库普塔

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 2 页

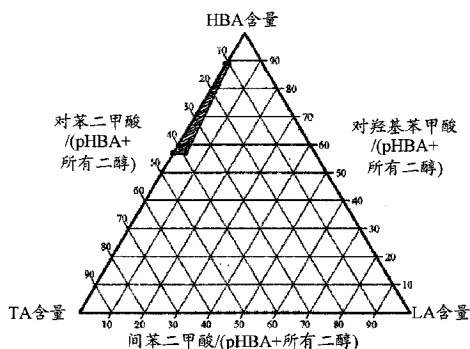
(54) 发明名称

具有改进的白色度的含氢醌聚酯

(57) 摘要

一种聚酯,包括氢醌;4,4'-联苯酚;以及羟基苯甲酸;对苯二甲酸以及可任选的间苯二甲酸的聚合单元。一种形成聚酯的方法,包括首先将氢醌;4,4'-联苯酚;对苯二甲酸以及可任选的间苯二甲酸;和羟基苯甲酸进行酰化;并且然后将所产生的酰化的混合物进行缩聚。该聚酯适用于例如照明,其中高白色度、高反射率以及高耐热性是令人希望的。

酸官能的单体: pHBA, TA, IA



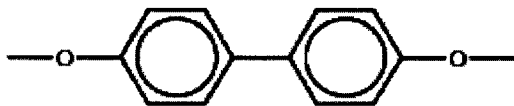
1. 聚酯,其包含:

衍生自氢醌的结构单元 (I),



(I)

衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元 (II),



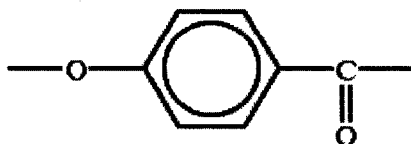
(II)

衍生自对苯二甲酸的结构单元 (III),



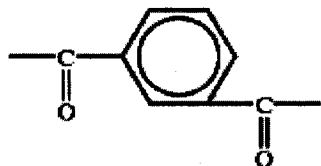
(III)

以及衍生自对羟基苯甲酸的结构单元 (V),



(V)

以及,另外任选地,衍生自间苯二甲酸的结构单元 (IV);



(IV)

其中所述衍生自对羟基苯甲酸的结构单元以 40-80 摩尔%的量存在,所述衍生自对苯二甲酸以及间苯二甲酸的结构单元以 10-30 摩尔%的总量存在,并且所述衍生自氢醌以及 4,4'-联苯酚的结构单元以 10-30 摩尔%的总量存在,其中摩尔%是基于在所述聚酯中所存在的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数;

其中所述衍生自氢醌的结构单元与所述衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元的摩尔比是从 0.1 至 1.5;

其中所述衍生自间苯二甲酸的结构单元与所述衍生自对苯二甲酸的结构单元的摩尔比是从 0 至 0.1;并且

其中所述聚酯的所有结构单元中至少 80 摩尔%选自:结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V)。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯,其中结构单元(氢醌+4,4'-联苯酚)/(对苯二甲酸+间苯二甲酸)的摩尔比是从 0.95 至 1.05,并且结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数基于所有结构单元的摩尔总数是至少 95 摩尔%,并且所述衍生自间苯二甲酸的结构单元与所述衍生自对苯二甲酸的结构单元的摩尔比是从 0.02 至 0.5。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯,其符合以下条件:

$$45\% \leq \frac{V}{(I+II+III+IV+V)} \leq 75\% \quad (1)$$

$$0.1 \leq \frac{I}{II} \leq 1.50 \quad (2)$$

$$0 \leq \frac{IV}{III} \leq 0.08 \quad (3)$$

其中 I、II、III、IV 和 V 分别表示所述衍生自氢醌的结构单元 (I)、联苯酚的结构单元 (II)、对苯二甲酸的结构单元 (III)、间苯二甲酸的结构单元 (IV) 以及对羟基苯甲酸的结构单元 (V) 的摩尔量。

4. 根据以上权利要求中的任一项所述的聚酯,其选自:

—聚酯,其包含 1.5 至 15 摩尔%的衍生自氢醌的结构单元 (I); 8 至 23 摩尔%的衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元 (II); 18 至 25 摩尔%的衍生自对苯二甲酸的结构单元 (III); 0 至 2.5 摩尔%的衍生自间苯二甲酸的结构单元 (IV); 以及 50-65 摩尔%的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元 (V), 以及

—聚酯,其包含 0.8 至 13.5 摩尔%的衍生自氢醌的结构单元 (I); 4 至 20.5 摩尔%的衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元 (II); 9 至 22.5 摩尔%的衍生自对苯二甲酸的结构单元 (III); 0 至 2 摩尔%的衍生自间苯二甲酸的结构单元 (IV); 以及 55-60 摩尔%的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元 (V),

其中摩尔%是基于在所述聚酯中存在的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

5. 根据以上权利要求中的任一项所述的聚酯,它是全芳香性聚酯。

6. 根据以上权利要求中的任一项所述的聚酯,其具有:

使用 D6500 照明,与具有分别为  $100.01 \pm 0.03$ 、 $-0.04 \pm 0.08$  和  $0.03 \pm 0.06$  的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值的白色参比片相比,22 或更小的 CIELAB  $\Delta E^*$ , 以及

根据 ASTM D648 在 264psi 下测量的 300°C 或更大的热变形温度 (HDT)。

7. 全芳香性聚酯,其具有:

使用 D6500 照明,与具有分别为  $100.01 \pm 0.03$ 、 $-0.04 \pm 0.08$  和  $0.03 \pm 0.06$  的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值的白色参比片相比,22 或更小的 CIELAB  $\Delta E^*$ , 以及

根据 ASTM D648 在 264psi 下测量的 300°C 或更大的热变形温度 (HDT)。

8. 如权利要求 7 所述的全芳香性聚酯,其具有:

使用 D6500 照明,与具有分别为  $100.01 \pm 0.03$ 、 $-0.04 \pm 0.08$  和  $0.03 \pm 0.06$  的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值的白色参比片相比,20 或更小的 CIELAB  $\Delta E^*$ , 以及

根据 ASTM D648 在 264psi 下测量的 310°C 或更大的热变形温度 (HDT)。

9. 用于生产聚酯的方法,该方法包括:

形成初始单体混合物,该初始单体混合物包含 40-80 摩尔%的对羟基苯甲酸,10 至 30 摩尔%的由氢醌与 4,4'-联苯酚构成的二醇混合物,以及 10 至 30 摩尔%的由对苯二甲酸以及任选地另外的间苯二甲酸构成的二酸,其中摩尔%是基于在所述初始单体混合物中所

存在的对羟基苯甲酸、氢醌、4,4'-联苯酚、对苯二甲酸以及间苯二甲酸的摩尔总数；

其中氢醌与 4,4'-联苯酚的摩尔比是从 0.1 至 1.5；

其中间苯二甲酸与对苯二甲酸的摩尔比是从 0 至 0.1；并且

其中所述初始单体混合物的所有单体的至少 80 摩尔%选自：对羟基苯甲酸、氢醌、4,4'-联苯酚、对苯二甲酸以及间苯二甲酸；

使所述初始单体混合物的单体进行反应以形成所述聚酯。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，该方法进一步包括：

将所述初始单体混合物与酰化剂进行混合以形成酰化混合物；

其中所述反应包括：

将所述酰化混合物加热到第一温度以形成酰化的单体混合物；并且

将所述酰化的单体混合物加热到第二温度以进行所述酰化的单体混合物的固态缩聚。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其中所述聚酯是根据权利要求 1 至 6 中的任一项所述的聚酯或者根据权利要求 7 或 8 所述的全芳香性聚酯。

12. 组合物，其包含根据权利要求 1 至 6 中的任一项所述的聚酯，或者根据权利要求 7 或 8 所述的全芳香性聚酯，或者通过根据权利要求 9 至 11 中的任一项所述的方法生产的聚酯。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其进一步包括至少一种光学增亮剂。

14. 成型物品，其包含：根据权利要求 1 至 6 中的任一项所述的聚酯，或根据权利要求 7 或 8 所述的全芳香性聚酯，或通过根据权利要求 9 至 11 中的任一项所述的方法生产的聚酯，或根据权利要求 12 或 13 所述的组合物。

15. LED 器件，其包含如下部件，该部件是根据权利要求 14 所述的成型物品。

16. 根据权利要求 15 所述的 LED 器件，其中所述部件是 LED 反射件。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的 LED 器件，它是作为高电流的 LED 器件或功率 LED 器件。

## 具有改进的白色度的含氢醌聚酯

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 10 月 30 日提交的美国临时申请号 61/106,177 和 2008 年 12 月 24 日提交的美国临时申请号 61/140,647 的优先权的权益,出于所有的目的这些申请的全部内容通过引用结合在此。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及一种聚酯,该聚酯包含聚合的氢醌单元、聚合的二醇单元、聚合的羧基羧酸单元以及聚合的二羧酸单元。包括该聚酯的组合物被包括在本发明中,还有由包括该聚酯的组合物所制成的物品,如注塑模制的部件。本发明的聚酯具有改进的白色度,色调以及物理特性。本发明包括一种方法,该方法通过将一种单体单元的混合物进行酰化并且随后加热该酰化的产物来生产本发明的聚酯。

[0004] 发明背景

[0005] 聚酯聚合物在聚合物领域是人们熟知的。聚酯典型地通过将二羧酸单体化合物与二醇单体化合物进行缩聚而制成。所产生的缩聚聚合产物具有衍生自含二羧酸的单体以及含二醇的单体的交替的并且重复的结构单元。普通聚酯树脂包括具有聚合的二羧酸单体单元,这些单体单元是例如衍生自间苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸。

[0006] 当一种聚酯的羧酸单体单元和 / 或二醇单体单元包括一个芳香族的基团时,如在包括间苯二甲酸以及双酚的聚合单元的一种聚酯中,所产生的聚酯被称为是一种“芳香族聚酯”。除了含芳香族基团的单体单元之外,芳香族聚酯还可以包括其他的无芳香族基团的单体单元。例如,一种聚酯聚合物可以由一种芳香族二羧酸单体化合物以及一种脂肪族二醇单体化合物制成,这样所产生的聚酯材料包括交替的芳香族的以及非芳香族的结构单元。

[0007] 芳香族的化合物表示包括至少一个亚芳基基团的一种化合物。亚芳基基团通常是由一个核以及两个端构成的烃二价基团,该核是由一个苯环或通过共享两个或多个相邻的环碳原子而稠合在一起的多个苯环组成的。

[0008] 亚芳基基团的非限制性的例子是亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚四并苯基、亚三亚苯基、亚芘基、以及亚二萘嵌苯基。这些亚芳基基团(尤其是环碳原子的编号)是根据 CRC Handbook of Chemistry and Physics,第 64 版,第 C1-C44 页,尤其是 p. C11-C12 的推荐命名的。

[0009] 亚芳基基团通常呈现一定水平的芳香性;出于此原因,它们经常被称为“芳香族的”基团。亚芳基基团的芳香性水平取决于亚芳基基团的性质;如在 Chem. Rev. 2003, 103, 3449-3605,“Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons”中充分说明的,多环芳香烃的芳香性的水平可以特别地由如在相同文件的 p. 3531 上定义的“苯特征指数”B 来定量;对大批的多环芳香烃而言 B 值在同一页上的表 40 中报告。

[0010] 亚芳基基团的一端是包含在亚芳基基团的一个(或该)苯环中的碳原子的自由电子,其中连接至所述碳原子的一个氢原子已经被去除。亚芳基基团的每个端都能够与另一

个化学基团形成一个键。

[0011] 仅包括芳香族结构单元的聚酯作为一种“全芳香性”聚酯是已知的。全芳香性聚酯仅包括具有一个或多个芳香族基团的结构单元。全芳香性聚酯的这些结构单元被结合到连接不同的第一以及第二单元的桥连基团上。连接不同芳香族结构单元的桥连基团（如，酰基）被认为是不会打断一种全芳香性聚酯的全芳香性特征。全芳香性聚酯中排除了在聚酯聚合物中包括由一个脂肪族基团连接的多于一个芳香族基团的含有芳香族基团的结构单元。例如，含有二醇单体化合物双酚 A 的聚合单元的聚合物不是全芳香性聚酯。

[0012] 液晶聚酯类 (LCP) 总体上分为两组，取决于它们在溶液（溶致性的）或在熔体相（热致性的）中是否显示液晶或各向异性的顺序。热致性 LCP 通过以下术语如“液晶”、“液体晶体”或“各向异性的”进行描述。热致性 LCP 包括但不限于全芳香性聚酯、芳香族-脂肪族聚酯、芳香族聚甲亚胺、芳香族聚酯-碳酸酯以及部分或全芳香性聚酯-酰胺。典型地，LCP 是由沿着它们的分子轴非常刚性的刚性棒状分子来制备的。这些聚合物还倾向于具有在它们之间的同轴或平行延伸的连接。

[0013] 液晶聚酯在低剪切应力下使分子链在流动方向上定向。液晶聚酯具有优异的熔体可流动性并且根据它们的结构总体上具有 150°C 或更高的耐热变形性。

[0014] LCP 总体上是易燃的并且是耐辐射的。当暴露于燃烧火焰时，它们产生非常少量的烟并且不会滴下。LCP 可以用作具有高介电强度以及优异的电弧电阻的出色的电绝缘体。LCP 耐受来自大多数极性和非极性溶剂的化学侵蚀，包括但不限于：热水、乙酸、其他的酸、甲基乙基酮、异丙醇、三氯乙烯、苛性碱类、漂白剂类和洗涤剂类、以及烃类。LCP 总体上具有非常低的摩擦系数并且在相对高的温度下保持实质性地高的强度水平。

[0015] 多年来芳香族聚酯在本领域中已经为人所知。U. S. 专利号 4, 414, 365 (通过引用将其全文结合在此) 披露了一种用于生产芳香族聚酯组合物的方法。该专利披露了包括一种或多种脂肪族和 / 或杂原子基团 (将一个单一的单体单元或不同的单体单元的芳香族基团分隔开) 的聚合物。聚合反应包括在一种酸酐的存在下将含羧酸的单体化合物与二醇单体化合物进行反应以生成一种聚合物，并且然后在升高的温度下随后加热该聚合物以通过固态缩聚作用形成一种聚合物。

[0016] U. S. 专利号 4, 751, 128 (通过引用将其全文结合在此) 披露了全芳香性热致液晶聚酯。该全芳香性热致液晶聚酯包括衍生自羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌、双酚以及可任选量的其他二羟基化合物的单体单元。氢醌以及双酚能以 0.1 : 1 至 2.67 : 1 的摩尔比存在，间苯二甲酸以及对苯二甲酸能以 1 : 19 至 1 : 1.04 的摩尔比存在。用于制造该全芳香族热致聚酯的方法包括单阶段熔体缩聚以及一个两步骤方法，该方法在一个预聚合步骤中进行酰化作用随后是一个固态缩合反应。没有披露具有 1 : 20 或更小的间苯二甲酸与对苯二甲酸的摩尔比的组合物。说明了具有 250°C (ISO R75 方法 B 1.80N/mm<sup>2</sup>) 的改进的热变形温度连同小于 350°C 的树脂熔点。

[0017] U. S. 专利号 5, 037, 939 (通过引用将其全文结合在此) 披露了具有改进的韧性 ( $\geq 50\text{kJ/m}^2$ , Izod 法 1C)、高 HDT ( $\geq 260^\circ\text{C}$ , ISO/R 75、法 A) 以及良好的可加工性 ( $< 380^\circ\text{C}$ ; 在 240°C 至 350°C 的实例) 的热致全芳香性聚酯。这些聚酯可以包括衍生自羟基苯甲酸、氢醌、联苯、对苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸的聚合的单体单元。披露了以 0.24 : 1 至 0.68 : 1 的摩尔比聚合的间苯二甲酸单体以及对苯二甲酸单体的组合物具有改进的冲

击热特性以及热变形温度。披露了具有高达 275°C 的热变形温度的组合物。

[0018] WO 90/03992 (通过引用将其全文结合在此) 描述了以明确限定的比例使用羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌以及双酚来生产具有某些机械以及热特性的聚合物。这些组合物是部分地由氢醌的摩尔数与双酚的摩尔数之比来定义的, 该比值在 3 : 1 至 21 : 1 的范围内。

[0019] U. S. 专利号 5, 529, 716 (通过引用将其全文结合在此) 披露了包括填充剂材料 (例如, 铝粉末) 以及可任选地无机材料 (例如, 二氧化钛) 的液晶聚酯树脂。

[0020] U. S. 2004/0165390 (通过引用将其全文结合在此) 披露了使用液晶聚酯树脂制造注塑模制的物品。这些液晶聚酯材料包括优选具有 32 或更小的黄色指数 (YI) 的全芳香性聚酯。

[0021] U. S. 2006/0084747 (通过引用将其全文结合在此) 披露了一种用于制造全芳香性液晶聚酯树脂的方法。该方法包括将多个单体单元的一种混合物进行酰化并且随后在一种金属的磷酸二氢盐的存在下使该酰化的混合物经受一个缩聚反应。没有披露包括仅仅衍生自羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌以及双酚的组合物。在实例中描述了由 L\*、a\* 和 b\* 值所确定的白色值 (W) 是在 79.0-88.9 的范围内。

[0022] U. S. 2007/0243376 (通过引用将其全文结合在此) 描述了一种树脂 LCP 以及一种用于制造 LCP 的方法, 该方法包括将含羧酸的单体单元以及二醇单体单元的一个混合物经受酰化作用, 随后是固态缩合作用。报告了在大于液晶树脂的熔点 10°C 之上的温度下加热之后树脂产生了约 200ppm 量值的乙酸气体。液晶树脂的单体单元包括以下化合物: 如, 羟基苯甲酸、双酚、氢醌、对苯二甲酸以及间苯二甲酸。具有减少的乙酸、酚以及二氧化碳释放特性的组合物是部分地通过将苯二甲酸的含量控制为对苯二甲酸以及间苯二甲酸的总摩尔数的 60% 至 92% 来定义的。

[0023] 公开的日本专利申请号 JP 2007-169379 (通过引用将其全文结合在此) 披露了包括液晶聚酯的热塑性组合物, 它被描述为具有改进的可模制性。这些聚酯树脂包括羟基苯甲酸、联苯酚、氢醌、间苯二甲酸以及对苯二甲酸的聚合单元。这些组合物是部分地通过将苯二甲酸的含量控制为对苯二甲酸以及间苯二甲酸的总摩尔数的 75% 至 80% 来定义的。

[0024] 公开的日本专利号 JP 2008-063498 (通过引用将其全文结合在此) 披露了液晶聚酯组合物。该液晶聚酯树脂作为与一种或多种其他材料的混合物而存在并且被描述为用于制造薄壁的物品。这些聚酯树脂组合物包括例如羟基苯甲酸、联苯酚、氢醌、间苯二甲酸以及对苯二甲酸的单体单元。

[0025] 公开的日本专利号 JP 2004-277539 (通过引用将其全文结合在此) 披露了多种液晶聚酯, 它们可以包括芳香族单体单元以及包括 30% 或更多的羟基苯甲酸单元。披露了包括液晶聚酯的组合物在 LED 物品中是有用的。液晶聚酯可以包括以下单体单元, 如, 4-羟基间苯二甲酸、水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、2-羟基萘-3,6-二羧酸、对羟基苯甲酸、氢醌、和对苯二甲酸。

[0026] 公开的日本专利号 JP 2007-320996 (通过引用将其全文结合在此) 披露了多种液晶聚酯, 它们可以包括对羟基苯甲酸、氢醌、双酚、间苯二甲酸以及对苯二甲酸。还描述了包括液晶聚酯的组合物与一种或多种蓝色着色剂的组合以减少黄化。

[0027] 公开的日本专利号 JP 2007-326925 (通过引用将其全文结合在此) 披露了多种液晶聚酯, 它们可以包括对羟基苯甲酸、氢醌、双酚、间苯二甲酸以及对苯二甲酸。这些液晶聚酯具有相对高比值的间苯二甲酸的量。该液晶聚酯可以用作与二氧化钛的一种混合物来制造反射件。

[0028] 诸如那些以上提到的一种或多种材料的 LCP 常规地用在要求高耐热性的应用中。例如, LCP 可以用来制造烹调用具。常规的 LCP 为此目的从某些单体混合物进行配制并且典型地以显著地大于 0.1 的摩尔比包括间苯二甲酸以及对苯二甲酸两者。某些物理特性, 如高熔点、高伸长度以及高熔体粘度使得此类常规的 LCP 难于处理。

[0029] 从 Solvay Advanced Polymers, LLC 可得的、可商购的 LCP (如, XYDAR™ SRT-300) 具有高热挠曲温度, 但却是相对高度有颜色的, 例如具有高黄色指数, 和 / 或具有的流动特性, 这使它们在某些应用 (即, LED 以及小连接件) 中的使用复杂化。同样从 Solvay Advanced Polymers, LLC 可获得的、其他可商购的 LCP (如, XYDAR™ SRT-1000) 具有改进的颜色特性, 例如通过  $\Delta E$  测量的良好的白色, 但具有较低的热变形温度 ( $< 260^{\circ}\text{C}$ )。

[0030] 诸如用于发光二极管 (LED) (包括但不限于功率 LED) 的反射件的新应用要求优异的颜色与改进的物理特性 (如, 高热变形温度、高延伸性、和 / 或因为与处理条件 / 设备部件构型相匹配的熔体粘度的易加工性) 的组合。常规的 LCP 不能在一种单一树脂中提供这些特性的组合。

## 发明内容

[0031] 尽管具有一个或多个芳香族含羧酸的基团以及一个或多个芳香族含二醇的基团的聚酯以及液晶聚酯 (LCP) 是已知的, 但对于表现出突出的白色度、优越的耐热性的、并且具有优越的物理特性的聚酯的仍存在着一种需要。以上所讨论的聚酯的白色特性不适合与某些照明应用 (尤其是基于 LED 的照明) 以及白色是光反射的重要特性的一些应用。本发明的聚酯将突出白色特性与优越的耐热性以及改进的物理特性结合在一起。

[0032] 如以下所详细描述的, 诸位发明人已经发现了由以某些摩尔比包含芳香基团的单体化合物的混合物制成的聚酯显示了出人意料的白色度以及物理特性。对于某些应用 (例如, 高强度的照明应用) 使用聚酯现在是可行的, 在这些应用中颜色、高温下的尺寸稳定性、良好的延展性、高热挠曲性 (HDT)、耐接合性以及优异的流动特性 (例如, 向列相 LCP) 达到一种优越的平衡。

[0033] 尽管在此所描述的单体化合物的类似混合物所制成的聚酯是已知的, 但是本发明的聚酯在此进行了新的说明, 并且出人意料地由诸位发明人证明显示出在不同构成的聚酯中未观察到的实质性地改进了的特性。

[0034] 本发明的一个方面是具有优越的机械特性 (如高温特性、低颜色以及在温和的温度下的加工能力) 的一种聚酯。

[0035] 本发明的另一个方面是该聚酯作为发光二极管 (LED) 器件 (包括但不限于功率 LED) 的一个部件的用途。

[0036] 本发明的另一个方面是使用该聚酯来制造模制的部件, 如, 连接件和筒管。

[0037] 本发明的另一个方面是使用该聚酯制造纤维和薄膜。

[0038] 附图简要说明

[0039] 图 1 示出了由聚酯组合物制成的模制部件的反射特性；

[0040] 图 2 示出了由聚酯组合物制成的模制部件在 260°C 加热 15 分钟之后的白色特性；

[0041] 图 3 示出了一个组成物图解，其中在此描绘出的梯形区域对应于这些聚酯组合物。

[0042] 发明详细说明

[0043] 本发明的另外的方面和其他特征将部分地在以下说明中给出并且对于本领域的普通技术人员而言将部分地通过检验下文而变得清楚或从实施本发明中而得知。本发明的优点可以如在所附权利要求中具体地指出的方式得以实现和获得。如应理解的，本发明能够有其他和不同的实施方案，并且其多个细节在不同的显而易见的方面能够进行变更，而所有这些均不背离本发明。本说明书在本质上应被认为是说明性的、而非限制性的。

[0044] 本发明的聚酯是至少一种芳香族羟基羧酸单体化合物、至少一种芳香族二羧酸单体化合物以及至少一种芳香族二醇单体化合物的缩聚产物。本发明的聚酯包括以下的结构单元：

[0045] 氢醌 (I)，

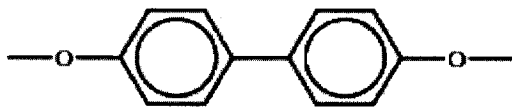
[0046]



(I)

[0047] 4,4' - 联苯酚 (II)，

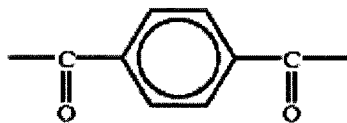
[0048]



(II)

[0049] 对苯二甲酸 (III)，

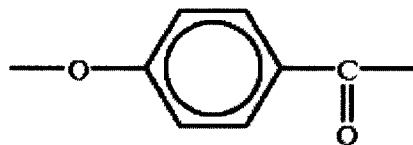
[0050]



(III)

[0051] 以及羟基苯甲酸 (V)，

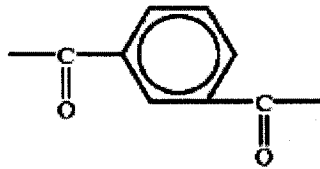
[0052]



(V)

[0053] 以及可任选地另外的间苯二甲酸 (IV)

[0054]

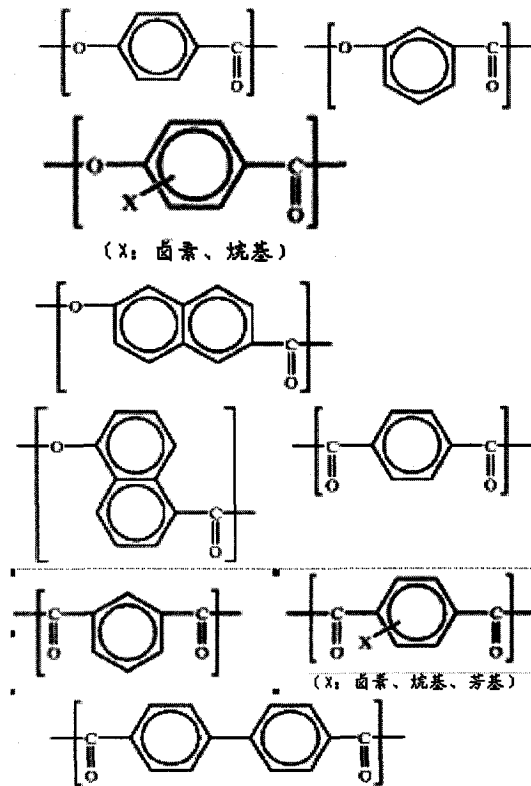


(IV)

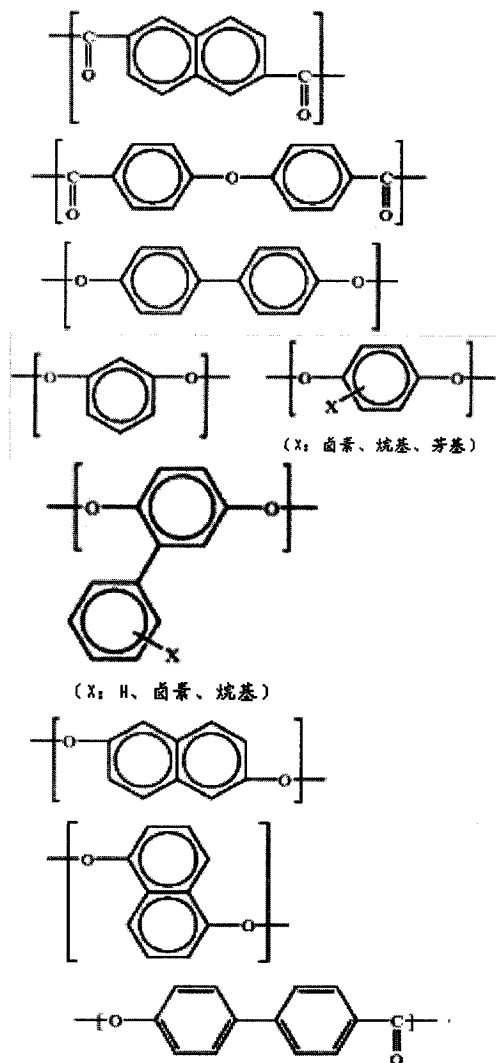
[0055] 本发明的聚酯可以进一步包括除对苯二甲酸以及间苯二甲酸之外的一种或多种其他芳香族或非芳香族的二羧酸单体单元,并且优先选自下组,其构成为:2,6-萘二羧酸、3,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,5-萘二羧酸、5-羟基间苯二甲酸、2,7-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、4,4'-二羧基联苯、以及它们的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素取代的衍生物。本发明的聚酯可以包括除4,4'-联苯酚以及氢醌之外的一个或多个芳香族二醇单体单元并且优先选自下组,其构成为:间苯二酚、3,3'-联苯酚、2,4'-联苯酚、2,3'-联苯酚、以及3,4'-联苯酚、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,4-二羟基萘、以及它们的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素取代的衍生物。在本发明的其他实施方案中,该聚酯可以进一步包括除对羟基苯甲酸之外的一种或多种羟基苯甲酸单体并且优先选自下组,其构成为:间羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、4'-羟基苯基-4-苯甲酸、3'-羟基苯基-4-苯甲酸、4'-羟基苯基-3-苯甲酸、2,6-羟基萘二甲酸、3,6-羟基萘二甲酸、3,2-羟基萘二甲酸、1,6-羟基萘二甲酸,以及2,5-羟基萘二甲酸、以及它们的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素取代的衍生物。

[0056] 本发明的聚酯可以任选地包括一种或多种以下结构单元:

[0057]



[0058]



[0059] 本发明的这些聚酯包括的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 处于以下的量值: 10-30 摩尔%的氢醌 (I) 与 4,4'-联苯酚 (II) 的一种混合物; 10-30 摩尔%的二酸 (包括对苯二甲酸 (III) 以及可任选地另外的间苯二甲酸 (IV)); 以及 40-80 摩尔%的对羟基苯甲酸 (V), 其中摩尔%是基于在聚酯中所存在的 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

[0060] 在另一个实施方案中, 本发明的聚酯包括的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 处于以下的量值: 13-28.5 摩尔%的氢醌 (I) 与 4,4'-联苯酚 (II) 的一种混合物; 13-28.5 摩尔%的二酸 (包括对苯二甲酸 (III) 以及可任选地另外的间苯二甲酸 (IV)); 以及 43-74 摩尔%的对羟基苯甲酸 (V), 其中摩尔%是基于在聚酯中所存在的 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

[0061] 在本发明的这些聚酯中衍生自间苯二甲酸的结构单元的摩尔数与衍生自对苯二甲酸的结构单元的摩尔数的摩尔比值是从 0 到小于或等于 0.1。本发明的聚酯可以任选地包括衍生自间苯二甲酸的结构单元。

[0062] 在本发明的聚酯中衍生自氢醌的结构单元的摩尔数与衍生自 4,4'-联苯酚的结

构单元的摩尔数的摩尔比值是从 0.1 至 1.50。优选地衍生自氢醌的结构单元的摩尔数与衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元的摩尔数的摩尔比值是从 0.2 至 1.25、0.4 至 1.00、0.6 至 0.8、或 0.5 至 0.7。

[0063] 在本发明的多个实施方案中,衍生自氢醌和 4,4'-联苯酚的结构单元与衍生自对苯二甲酸和间苯二甲酸的结构单元的摩尔比值优选是从 0.5 至 2,更优选从 0.85 至 1.15,还更优选从 0.95 至 1.05,最优选约 1.00。

[0064] 图 3 是一个组成图解,它示出了对应于本发明的一个方面的聚酯组合物的一个梯形区域,其中氧苯甲酰基单元与对苯二甲酸以及间苯二甲酸单元的总数的摩尔比值是在从约 1.33 : 1 至约 8 : 1 的范围内,即,这些组合物包括 60mol% 至 85mol% 的对羟基苯甲酸(相对于对羟基苯甲酸以及总的二醇的总数)并且进一步由 0% 至 0.09mol% 的间苯二甲酸含量(相对于衍生自间苯二甲酸以及对苯二甲酸的结构单元的摩尔总数)来限定。

[0065] 在本发明的上下文中,术语“单体单元”、“结构单元”、“聚合的单体单元”以及“衍生自……的结构单元”指的是以它们对应的缩聚形式存在于这些聚酯的化学结构中的化学单元。以上的化学式 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 示出了这些单元的结构。术语“单体化合物”指的是纯的芳香族二醇、芳香族二羧酸或芳香族羟基羧酸化合物(如它在经受醇/酸缩聚反应之前所存在的形式)。

[0066] 本发明的聚酯可以任选地包括高达 20 摩尔%的一种或多种聚合芳香族或非芳香族的结构单元,这些单元衍生自除对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌以及 4,4'-联苯酚之外的一种或多种化合物。

[0067] 在本发明的一个优选的实施方案中,该聚酯包括的聚合的结构单元含有一个或多个萘基的基团。例如,该聚酯可以包括以下的一种或多种:3-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、2-羟基萘-3,6-二羧酸、2,6-萘二羧酸、3,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,5-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,4-二羟基萘,以及它们的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或卤素取代的衍生物。

[0068] 优选地,本发明的聚酯仅包括以下结构单元,它们衍生自:对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌以及 4,4'-联苯酚,或仅包括以下结构单元,它们衍生自:对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、氢醌以及 4,4'-联苯酚,并且是一种全芳香性液晶聚酯。在本发明的背景下,本发明的聚酯包括由对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌以及 4,4'-联苯酚的一种混合物制得的缩聚反应产物,这些产物另外包括其他芳香族以及非芳香族的单体化合物,这些化合物是作为不可避免的或外来的杂质存在于这些芳香族单体化合物中。

[0069] 在优选的实施方案中,本发明的聚酯包含的聚合的单体单元(即,聚合的结构单元)处于以下的量值:50-70 摩尔%的对羟基苯甲酸(V);15 摩尔%至 25 摩尔%的二酸(包括对苯二甲酸(III)以及可任选地另外的间苯二甲酸(IV));以及 15-25 摩尔%的氢醌(I)和 4,4'-联苯酚(II)的一种混合物,其中摩尔%是基于 I、II、III、IV 和 V 的摩尔总数。在所说明的值之间的所有值以及子范围均明确地包含于此,如将其写出,例如,对羟基苯甲酸的聚合单元可以在 45-75 摩尔%、55-65 摩尔%、和约 60 摩尔%的范围内存在,二酸(包括对苯二甲酸(III)以及可任选地另外的间苯二甲酸(IV))的聚合结构单元能以 12.5-27.5 摩尔%、22.5-27.5 摩尔%、以及约 20 摩尔%的量存在;并且氢醌以及 4,4'-联苯酚的聚合结构单元的混合物能以 12.5-27.5 摩尔%、27.5-22.5 摩尔%、以及约 20 摩尔%的量存在。

在所说明的值之间的所有数字均明确地包括在此,如同将其写出,例如在示例性范围 22.5 摩尔%至 27.5 摩尔%之间的值包括 23 摩尔%、24 摩尔%、25 摩尔%、26 摩尔%、和 27 摩尔%。摩尔%是基于在聚酯中存在的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

[0070] 在优选的实施方案中,本发明的聚酯包括处于满足以下公式的量值的聚合的单体单元(即,聚合的结构单元):

$$[0071] \quad 45\% \leq \frac{V}{(I+II+III+IV+V)} \leq 75\% \quad (4)$$

$$[0072] \quad 0.1 \leq \frac{I}{II} \leq 1.50 \quad (5)$$

$$[0073] \quad 0 \leq \frac{IV}{III} \leq 0.08 \quad (6)$$

[0074] 其中, I、II、III、IV 和 V 代表在以上化学式 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 中所示的对应结构单元的摩尔量值。

[0075] 在另外的优选实施方案中,本发明的聚酯包括的聚合结构单元处于以下的量值: 55-65 摩尔%的对羟基苯甲酸; 16 摩尔%至 23 摩尔%的对苯二甲酸; 0 至 2 摩尔%的间苯二甲酸; 1.5 摩尔%至 14 摩尔%的氢醌; 和 7 摩尔%至 21 摩尔%的 4,4'-联苯酚。还更优选的实施方案是其中存在的聚合结构单元处于以下的量值: 58-62 摩尔%的对羟基苯甲酸; 18 摩尔%至 21 摩尔%的对苯二甲酸; 0.1 摩尔%至 1.0 摩尔%的间苯二甲酸; 3.2 摩尔%至 12.6 摩尔%的氢醌; 以及 7.5 摩尔%至 17.5 摩尔%的 4,4'-联苯酚。如以上指出,在所说明的这些值之间的所有数字均明确地包括在此,如同将其写出。在间苯二甲酸的情况下,明确地包括单体化合物的小数的量值,例如 0.1-5 摩尔%的范围包括 0.1 摩尔%、0.2 摩尔%、0.3 摩尔%、0.4 摩尔%、0.5 摩尔%、0.6 摩尔%、0.7 摩尔%、0.8 摩尔%、0.9 摩尔%、和 1.0 摩尔%,连同在 1.0 摩尔%与 5 摩尔%之间的任何小数的量。优选地间苯二甲酸的量是从 0 至 2.0 摩尔%;更优选间苯二甲酸的量是在 0 和 1.5 摩尔%之间。

[0076] 在进一步优选的实施方案中,本发明的聚酯包括的聚合结构单元处于以下量值: 1.5 摩尔%至 15 摩尔%的衍生自氢醌的结构单元 (I); 8 摩尔%至 23 摩尔%的衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元 (II); 18 摩尔%至 25 摩尔%衍生自对苯二甲酸的结构单元 (III); 0 至 2.5 摩尔%衍生自间苯二甲酸的结构单元 (IV); 以及 50-65 摩尔%的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元 (V); 其中摩尔%是基于在聚酯中所存在的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

[0077] 在另外的优选实施方案中,本发明的聚酯包括的聚合结构单元处于以下的量值: 0.8 摩尔%至 13.5 摩尔%的衍生自氢醌的结构单元 (I); 4 摩尔%至 20.5 摩尔%的衍生自 4,4'-联苯酚的结构单元 (II); 9 摩尔%至 22.5 摩尔%的衍生自对苯二甲酸的结构单元 (III); 0 至 2 摩尔%的衍生自间苯二甲酸的结构单元 (IV); 和 55-60 摩尔%的衍生自对羟基苯甲酸的结构单元 (V); 其中摩尔%是基于在聚酯中所存在的结构单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的摩尔总数。

[0078] 在另外的优选实施方案中,本发明的聚酯包括的聚合的单体单元(即,聚合的结构单元)处于满足以下公式的量值:

$$[0079] \quad 45\% \leq \frac{V}{(I + II + III + IV + V)} \leq 70\% \quad (7)$$

$$[0080] \quad 0.2 \leq \frac{I}{II} \leq 1.25 \quad (8)$$

$$[0081] \quad 0 \leq \frac{IV}{III} \leq 0.05 \quad (9)$$

[0082] 在一个优选的实施方案中,结构单元(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的摩尔总数是基于所有结构单元的摩尔总数的至少95摩尔%,优选至少96摩尔%、至少97摩尔%、至少98摩尔%、或至少99摩尔%。在一个相关的其他的优选实施方案中,本发明的聚酯包括至少95摩尔%,优选至少96摩尔%、至少97摩尔%、至少98摩尔%、或至少99摩尔%的结构单元,它们衍生自对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌和4,4'-联苯酚,其中大于5摩尔%、4摩尔%、3摩尔%、2摩尔%、1摩尔%的结构单元衍生自存在于芳香族单体化合物中的不可避免或外来的杂质。在一个特别优选的实施方案中,本发明的聚酯仅包括衍生自对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌和4,4'-联苯酚的结构单元。

[0083] 在其他实施方案中,本发明的聚酯包括至少50摩尔%,优选至少60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、或90摩尔%的衍生自对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、氢醌和4,4'-联苯酚的结构单元,而结构单元的余量代表其他芳香族或非芳香族单体结构单元。例如,本发明的聚酯可以优选地包括一种或多种脂环族的、脂肪的、芳香族的和/或非芳香族的结构单元,如在通过引用结合在此的公开物中所描述的结构单元。优选地,本发明的聚酯包括一种或多种脂环族的结构单元,它们衍生自1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、反式-1,4-环己烷二甲酸、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇、以及1,4-环己烷二甲醇的一种顺式、反式的混合物。

[0084] 在本发明的聚酯中,衍生自间苯二甲酸的结构单元的摩尔数与衍生自对苯二甲酸的结构单元的摩尔数的摩尔比值可以值得注意地是从0至0.08;它优选是从0.01至小于0.1,更优选0.02-0.5、0.03-0.4。如以上所说明的,分数以及小数的量被明确地包括在此,如同将其写出,例如,范围0.01-0.5包括0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.2、0.3、和0.4以及在所说明的值之间的任何分数、小数的值和子范围。

[0085] 在本发明的聚酯中,衍生自氢醌的结构单元的摩尔数与衍生自4,4'-联苯酚的结构单元的摩尔数的摩尔比值优选是0.2-1.20,更优选0.3-1.1、0.4-1.0、0.5-0.9、0.6-0.8、0.65-0.75。如以上所说明的,分数以及小数的量被明确地包括在此,如同将其写出,例如,范围0.2-0.1.15包括0.21-1.14、0.23-1.07、0.37-0.85以及在所说明的值之间的任何分数的、小数的值和子范围。

[0086] 本发明中包括那些包含本发明的聚酯的组合物。本发明还包括那些包含如在此所详述的本发明的全芳香性聚酯的组合物。本发明还包括那些包含如在以下详述的由本发明的制造方法所制造的聚酯的组合物。所有这些组合物可以包括任何量的本发明的聚酯(或另外两种所引用的聚酯)。优选的组合物包括多种材料的混合物,在这些材料中聚酯是仅有的有机热塑性材料并且它存在的量基于该组合物的总重量是按重量计至少50%。

[0087] 可以在包括该聚酯的组合物中存在的其他组分的实例包括纤维状、薄片状或颗粒

状的填充剂和 / 或加强物。纤维状填充剂和 / 或加强物包括玻璃纤维、氧化硅 - 氧化铝纤维、氧化铝纤维、碳纤维以及芳族聚酰胺纤维。薄片状或颗粒状的纤维和 / 或加强物的实例可以包括滑石、云母、石墨、硅灰石、碳酸钙、白云石、粘土、玻璃片、玻璃珠、矿棉、硫酸钡以及二氧化钛。具有高的热传导性的颗粒填充剂是优选的。

[0088] 填充剂和 / 或加强物在本发明的聚酯组合物中存在的量是按重量计以每 100 重量份的聚酯中 0.1-200 重量份, 优选 10-100 重量份。如果纤维和 / 或加强物的量是大于 200 重量份, 所产生的聚酯树脂组合物的可模制性倾向于降低或模制装置的缸筒或模具的烧蚀倾向于增加。

[0089] 如果希望的话, 根据本发明的含聚酯的组合物可以进一步包括一种或多种添加剂, 这些添加剂典型地用于树脂组合物。例如, 可以混合模制润滑剂, 如, 更高的脂肪酸、更高的脂肪族酯、更高的脂肪族酰胺、更高的脂肪酸金属盐 (其中术语“更高”是指此种材料的一个单体单元具有从 10 到 25 个碳原子)、聚硅氧烷以及氟烷树脂; 着色剂, 如, 染料以及颜料; 抗氧化剂; 热稳定剂; UV 吸收剂; 抗静电剂; 以及表面活性剂。这些添加剂在本发明的聚酯树脂组合物中可以存在的量为以每 100 重量份的聚酯中 0.005-1 重量份, 优选 0.01-0.5 重量份。

[0090] 模制润滑剂 (如, 更高的脂肪酸、更高的脂肪族酯、更高的脂肪酸金属盐) 或氟烷型表面活性剂可以加入液晶聚酯树脂或聚酯的粒料中, 这是在使粒料经受模制过程之前以便使试剂粘合在粒料的外表面上。

[0091] 可任选地, 含聚酯的组合物包括一种或多种热稳定剂、增白剂或光学增亮剂。优选的热稳定剂包括单酚类, 例如像, 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4,6-二甲苯酚、2,6-二十八烷基-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚、以及它们的混合物; 烷硫基甲基苯酚类, 例如, 2,4-二辛基硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫基甲基-6-乙基苯酚、2,6-二十二基硫基甲基-4-壬基苯酚; 氢醌和烷基化的氢醌类, 例如, 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-联苯-4-十八烷基氧基苯酚、2,6-二叔丁基-氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟苯基硬脂酸酯、以及双-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)己二酸酯; 一种香豆酮衍生物, 例如,  $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚、以及它们的混合物; 羟基化的硫代联苯醚类, 例如, 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代-双(3,6-二仲戊基苯酚)、4,4'-双-(2,6-二甲基-4-羟苯基)二硫化物; 亚烷基双苯酚类, 例如, 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔

丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷、-乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)双环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫基丁烷、1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-戊烷;0-、N-和S-苄基化合物类,例如,3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基苄基醚、十八烷基-4-羟基-3,5-二甲基苄基-巯基乙酸酯、十三烷基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基-巯基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代邻苯二甲酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-巯基乙酸酯;羟基苄基(maloates),例如,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)二十八烷基(maloates)、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)双十八烷基硫基乙基(maloates)、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)(maloatebis)[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基];一种羟基苄基芳香族化合物,例如,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚;三嗪化合物类,例如,2,4-双辛基硫基-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2-辛基硫基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)六氢化-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯;苄基磷酸酯类,例如,2,5-二叔丁基-4-羟基苄基二甲基磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基二乙基磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基二十八烷基磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基二十八烷基磷酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基单乙基磷酸酯的钙盐;酰氨基苯酚类,例如,月桂酸-4-羟基苄基胺、硬脂-4-羟基苄基胺、辛基-N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-氨基甲酸酯;以下单或多元醇与 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸(propionate)的一种酯,这种醇的实例是:甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟基乙基)琥珀酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷-2,6,7-三噁二环[2,2,2]辛烷;以下的单或多元醇与 $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的一种酯,这种醇的实例是:甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟基乙基)琥珀酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、

4-羟基甲基-1-磷-2,6,7-三噁二环[2,2,2]辛烷;以下的单或多元醇与 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的一种酯,这种醇的一个实例是:甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟基乙基)琥珀酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷-2,6,7-三噁二环[2,2,2]辛烷;以下的单或多元醇与 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙酸(acetate)的一种酯,这种醇的实例是:甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟基乙基)琥珀酸二酰胺、3-硫代十一烷醇、3-硫代十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟基甲基-1-磷-2,6,7-三噁二环[2,2,2]辛烷; $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酰胺,例如,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)胍;一种基于胺的抗氧化剂,例如,N,N'-二异丙基-对亚苯基二胺、N,N'-二-仲丁基-对亚苯基二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对亚苯基二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对亚苯基二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对亚苯基二胺、N,N'-二环己基-对亚苯基二胺、N,N'-联苯-对亚苯基二胺、N,N'-双(萘基)-对亚苯基二胺、N-异丙基-N'-苯基-对亚苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对亚苯基二胺、N-环己基-N'-苯基-对亚苯基二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)联苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对亚苯基二胺、联苯胺、N-烯丙基联苯胺、4-异丙氧基联苯胺、N-苯基-1-萘基胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺;辛基化的联苯胺,例如,p,p'-二-叔丁基辛基联苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-(butyllyl)氨基苯酚、4-壬酰氨基苯酚、4-十二烷酰氨基苯酚、4-八十二烷酰氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-d-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基联苯甲烷、4,4'-二氨基联苯甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基联苯甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔-辛基化的N-苯基-1-萘基胺、单以及二烷基化的叔丁基/叔辛基联苯胺的一种混合物、单以及二烷基化的叔丁基/叔壬基联苯胺的一种混合物、单以及二烷基化的叔丁基/叔十二烷基联苯胺的一种混合物、单以及二烷基化的异丙基/异己基联苯胺的一种混合物、单以及二烷基化的叔丁基联苯胺的一种混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻二嗪、吩噻嗪、单以及二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的一种混合物、单以及二烷基化的叔丁基辛基吩噻嗪的一种混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四甲基-1,4-二氨基-o-2-丁烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基-哌啶(piperidine)-4-醇;2-(2'-羟基苯基)苯并三唑,例如,2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基-苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛基氧基苯基)苯并三

唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α-二甲基苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、以及它们的一种混合物、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、以及2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛基氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、以及2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-苯酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的一个酯化产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ (化学式为R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基);2-羟基二苯甲酮,例如,4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛基氧基-、4-癸基氧基-、4-十二烷基氧基-、4-苄基氧基-、4,2,4-三羟基-、和2'-羟基-4,4'-二甲氧基-的衍生物;苯甲酸一个取代的或非取代的酯,例如,4-叔丁基苯基水杨酸酯、苯基水杨酸酯、辛基苯基水杨酸酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯基、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯基;一种受阻胺-,例如,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基(piperidyl))癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基(maloates)(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、1-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-叔辛基-氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、氮川三乙酸三(nitrylotriacetictris)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)、1,1'-(1,2-亚乙基乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基(piperadinone))4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂基氧基2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三唑螺环(triazaspyro)[4,5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛氧基2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛基氧基2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-双(4-n-丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三唑螺环[4,5]硅烷-2,4-酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)乙酰苯肼-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)乙酰苯肼-2,5-酮、4-十六烷基氧基-以及4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的一种混合物、-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-环己基氨基-2,6-二-氯-1,3,5-三嗪的一种缩合产物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的一个缩合产物、以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四

甲基-4-哌啶 (CAS Reg. No. [136504-96-6])、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧-螺 (spyro) [4,5] 癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧-螺 (spyro) [4,5] 癸烷与环氧氯丙烷的反应产物;2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪,例如,2,4,6-三(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙基氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛基氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷基氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁基氧基丙基氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2[2-羟基-4-(2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙基氧基)苯基)-4,6-双(-2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基]-4,6-双(2-,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷基氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-联苯)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-联苯-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪-、2-(2-羟苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪;一种亚磷酸酯或一种亚膦酸酯,例如,亚膦酸三苯酯、二苯基亚膦酸烷基酯、苯基亚膦酸二烷基酯、亚膦酸三壬基苯基酯、亚膦酸月桂基酯、亚膦酸三十八烷基酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、亚膦酸三(2,4-二叔丁基-苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二-异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-乙基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4,6-三-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-二亚苯基亚磷酸酯、6-异辛基氧基2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯[d,g]-1,3,2-二噁磷杂环辛烯(dioxaphosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、以及亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。在它们之中,三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯是优选的。

[0092] 光学增亮剂包括双苯并噻唑、苯基香豆素类以及双硬脂基联苯,特别是苯基香豆素以及特别优选三嗪苯基香豆素,作为 Tinopal™ (Ciba-Geigy, Basle, Switzerland)、或 Hostalux™ KS (Clariant, Germany)、或 Eastobrite™ OB-1 (Eastman) 是可商购的。在本发明的一个优选的实施方案中,含聚酯的组合物进一步包括至少一种光学增亮剂。

[0093] 本发明的含聚酯的组合物可以包括一种或多种另外的树脂组分。另外的树脂组分的实例包括热塑性树脂(如,聚酰胺、聚酯、聚亚苯基硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚亚苯基醚以及它们的变性的衍生物、聚砜、聚醚砜以及聚醚酰亚胺)以及热固性树脂(例如苯酚树脂、环氧树脂以及聚酰亚胺树脂)。另外的树脂组分的量不受限制,而是可以根据所要实现的特性而确定。典型地,此类另外的树脂能够加入聚醚树脂组合物中的量值为按照每 100 重量份的聚醚树脂中 1-200 重量份,优选 10-100、20-80、30-70、40-60 以及约 50 重量份。

[0094] 本发明的含聚酯的组合物可以通过在聚酯树脂中加入填充剂、加强物以及其他的

树脂组分并且使用捏合机（例如 Banbury 混合机、捏合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或类似物）熔化捏合该混合物而获得。

[0095] 本发明的含聚酯的组合物可以使用常规的熔体模制过程进行模制，优选注塑模制、压缩模制、挤出模制以及吹气模制。根据本发明所获得的模制物品特别是用于制造电和电子器件、机器和汽车的部件。

[0096] 本发明的聚酯是有利地通过将包含单体化合物对苯二甲酸；对羟基苯甲酸；4,4'-联苯酚；以及氢醌的一种单体混合物进行缩聚而获得；值得注意的是该单体混合物可以进一步包括间苯二甲酸。该单体混合物典型地包括的单体化合物处于以上对于本发明的聚酯说明的相对比值。

[0097] 因此，本发明的一个方面是针对一种用于制造一种聚酯的方法，包括：

[0098] 形成一种初始单体混合物，该混合物包括 40-80 摩尔%的对羟基苯甲酸、10 摩尔%至 30 摩尔%的由氢醌和 4,4'-联苯酚所构成的一种二醇混合物，以及 10 摩尔%至 30 摩尔%的由对苯二甲酸以及可任选地另外的间苯二甲酸所构成的二酸，其中摩尔%是基于在初始的单体混合物中所存在的对羟基苯甲酸、氢醌、4,4'-联苯酚、对苯二甲酸以及间苯二甲酸的摩尔总数；

[0099] 其中氢醌与 4,4'-联苯酚的摩尔比是从 0.1 至 1.5；

[0100] 其中间苯二甲酸与对苯二甲酸的摩尔比是从 0 至 0.1；并且

[0101] 其中该初始单体混合物的所有单体的至少 80 摩尔%是芳香族的单体化合物；

[0102] 将该初始单体混合物中的这些单体进行反应以形成该聚酯。

[0103] 通过本发明的方法制成的聚酯有利地是如以上所详述的聚酯，或如以下所详述的全芳香性聚酯。

[0104] 在本发明的方法中，(氢醌+4,4'-联苯酚)/(对苯二甲酸+间苯二甲酸)的摩尔比值有利的是从 0.5 至 2，优选从 0.95 至 1.05。

[0105] 该缩聚作用优选地通过首先使该单体混合物经受一个酰化的反应而进行。典型地，酰化反应包括将单体化合物的羟基基团（例如氢醌、4,4'-联苯酚以及羟基苯甲酸的酚羟基基团）与一种酰化剂（例如乙酸酐）进行反应。

[0106] 因此，本发明的方法优选地进一步包括：

[0107] 将该初始单体混合物与一种酰化剂进行混合以形成一种酰化混合物；

[0108] 其中该反应包括：

[0109] 将该酰化混合物加热到一个第一温度以形成一种酰化的单体混合物；并且

[0110] 加热该酰化的单体混合物到一个第二温度以进行该酰化的单体混合物的固态缩聚反应。

[0111] 该酰化剂有利地是一种单羧酸的酸酐，优选一种 C<sub>2</sub> 至 C<sub>4</sub> 单羧酸的酸酐，更优选乙酸酐。

[0112] 该酰化剂有益地以至少化学计量的量加入。

[0113] 优选地，存在于该酰化反应混合物中的氢醌的全部量是用一种酰化试剂来进行酰化。更优选，4,4'-联苯酚以及氢醌两者的全部量在酰化混合物中完全被酰化。甚至更优选地，4,4'-联苯酚、氢醌以及羟基苯甲酸的全部量在酰化混合物中完全被酰化。

[0114] 在用于制造本发明的聚酯的方法的一个实施方案中，含羟基基团的单体化合物被

单独地酰化,例如与其他的单体化合物分离开。在含羟基的单体化合物分别进行酰化之后,该酰化的单体化合物与其他单体化合物进行混合并且随后经受缩聚反应。

[0115] 在本发明的其他实施方案中,将一种或多种含羟基的单体分别进行酰化,然后在缩聚反应之前与其他单体化合物进行混合。例如,一种或多种含羟基的单体可以分别进行酰化,例如,将氢醌、4,4'-联苯酚、对羟基苯甲酸或它们的组合分别进行酰化,然后在进行缩聚反应之前与这些单体化合物的任何一种(酰化的和/或未酰化的)进行混合。

[0116] 在一个最优选的实施方案中,将所有的单体化合物与催化剂在一个批次中或以连续的方式混合在一起,然后与一种酰化剂进行混合,由此所有的含羟基的单体化合物均完全被酰化。完全酰化的含羟基的单体化合物是其中所有连接到单体化合物上的羟基均与酰化剂进行了反应的化合物。优选地,单体混合物与酰化剂进行反应以形成一种混合物,其中氢醌、4,4'-联苯酚以及对羟基苯甲酸上的所有羟基基团均被酰化。

[0117] 酰化完成之后,优选将酰化过程中形成的乙酸除去。

[0118] 酰化作用的进行是通过将酰化剂(例如,乙酸酐)与单体混合物以及催化剂进行混合以形成一种固体、半液体或液体混合物,将其加热到从约130°C的温度到160°C的温度,优选135-155°C,最优选约145°C在搅拌下持续10分钟到10小时、最优选1小时,以此形成一种酰化的混合物。

[0119] 优选地,在酰化反应中所使用的酰化剂的量值至少是单体化合物混合物中的所有羟基基团的化学计量的当量。例如,如果单体化合物混合物包含1摩尔的氢醌、1摩尔的4,4'-联苯酚以及1摩尔的对羟基苯甲酸,则酰化剂(例如乙酸酐)的摩尔总数是5摩尔。优选地,酰化作用的进行是通过用对化学计量过量的酰化剂,例如酰化剂的用量基于在单体混合物中所存在的芳香族羟基基团的摩尔总数可以是0-30摩尔%、0-20摩尔%、更优选0-15摩尔%的过量。优选地,将单体混合物中存在的所有羟基基团进行酰化并且在酰化的单体混合物中存在不小于10%摩尔的过量酰化剂,优选小于9%摩尔、8%摩尔、7%摩尔、6%摩尔、5%摩尔、4%摩尔、3%摩尔、2%摩尔、1%摩尔、0.5%摩尔、0.1%摩尔、0.05%摩尔、0.01%摩尔的过量酰化剂。

[0120] 酰化的混合物的缩聚反应优选地通过增加热量输入来蒸馏掉羧酸副产物而进行。反应混合物的温度经过约五小时从145°C增加至310°C。

[0121] 在优选的实施方案中,将预聚合物混合物在氮气下在进行酰化反应的反应容器中冷却,或者首先转移到一个冷却容器中并且然后允许进行冷却并且形成一种固体的酰化反应产物。然后将冷却的固体产物切成碎片或压碎以提供处于颗粒或粉末形式的酰化的混合物。

[0122] 然后在惰性气氛下(例如,氮气下)通过在升高的温度下加热该固体的酰化产物使所产生的固体酰化的混合物经受一个固态缩聚反应。

[0123] 固态缩聚反应优选是在大于250°C,优选在250°C-350°C的温度范围内进行1至24小时。在一个最优选的实施方案中,在缩聚反应的整个过程中,固态缩聚反应在小于所希望的聚酯的熔化温度下进行。

[0124] 酰化和/或缩聚步骤可以在一种催化剂的存在下进行。优选地,在缩聚反应以及酰化作用中均使用催化剂。一个优选的缩聚反应的变体描述于U.S. 专利号4,742,149中(通过引用将其全文结合在此),它包括在树脂的制备过程中加入一种盐,具体是一种碱土

金属盐或一种碱金属盐,例如,一种有机或无机的锂、钠、钾、铍、镁、钙、钡的盐以及它们的混合物,优选一种碱土金属的羧酸盐,例如,乙酸盐,优选硫酸钾,并且特别是在最终的产物进展到到所希的聚合度之前加入该预聚合物熔体。如在 U. S. 专利号 4,639,504 中所述的掺入有稳定作用的量值的亚磷酸酯也是有利的。催化剂可以包括一种有机锡化合物(如二烷基氧化锡,优选二丁基氧化锡)、钛化合物(如钛的醇化物以及二氧化钛)、金属氧化物(如三氧化二锑)、烷氧基钛的硅酸盐类、以及金属磷酸二氢盐类(如磷酸二氢钠、磷酸二氢钾以及磷酸二氢锂)。在 US 专利号 5,089,594 中所描述的催化剂(通过引用将其全文结合在此)可以用在本发明的方法中。当在缩聚反应过程中存在时,催化剂存在的量优选是以基于单体的总量从 10 至 5,000ppm,更优选 20-200ppm。

[0125] 酰化反应在 140°C 发生从约 0 至约 6 小时的一段时间。然后将反应混合物以每小时 20°C 至约 80°C 的速率加热到约 240°C 至约 320°C,并且在约 240°C 至约 320°C 持续大约几分钟到约另外 4 小时。然后将所获得的低分子量聚合物在固态通过加热到从约 250°C 至约 350°C 的一个温度(如以上所描述)持续从约一至约 24 小时的时间而进展到所要求的高分子量。

[0126] 固态缩聚反应完成之后,将所产生的聚酯在氮气下进行冷却。优选地,通过关闭烘箱并且在氮气下冷却反应容器来使聚酯迅速冷却。

[0127] 本发明的聚酯具有低的颜色(达到高的白色保留性)、易于处理并且在高温下具有优异的机械特性。

[0128] 本发明的聚酯的熔点( $T_m$ ) 优选小于 400°C 并且大于 300°C,更优选小于 390°C 并且大于 325°C,尤其优选约 375°C。词语“约”用来指可以在所说明的温度  $\pm 20^\circ\text{C}$  左右变化的温度。因此,“约”375°C 的温度包括温度 365°C、366°C、367°C、368°C、369°C、370°C、371°C、372°C、373°C、374°C、375°C、376°C、377°C、378°C、379°C、380°C、381°C、382°C、383°C、384°C、和 385°C。在一个优选的实施方案中,本发明的聚酯具有的熔点为 370°C -380°C 或 360°C -385°C。

[0129] 本发明的聚酯显示出突出的特性平衡。

[0130] 与常规的聚酯以及 LCP 相比,本发明的聚酯通常具有改进的颜色特性。这些改进的颜色特性可以由多种白色光反射测量来表达,与常规的树脂和化合物相比,其中每一种都可以对所观察到的本发明的树脂和化合物的更高白色以及更低的黄色进行量化。这些测量对于本领域普通技术人员来说是已知的。本发明聚酯的白色度是通过计算在 D6500 照射的存在下、在精细研磨的树脂粉末与使用根据 CIELAB  $\Delta E^*$  (Delta E) 方程命名的白色参比片之间的色差根据 ASTM E308-06 来确定的。具有相对更低  $\Delta E^*$  的树脂表示改进的白色度。优选地,本发明的聚酯具有小于 25 的  $\Delta E^*$ ,更优选小于 24、23、22、21,或 20 或 19、18、17、16、15、14、13、12、11,或 10,尤其优选的是本发明的聚酯具有小于 22 的  $\Delta E^*$ 。

[0131] 本发明的聚酯优选根据 ASTM D648 在 264psi 压力水平或 ISO 75 在 1.82MPa 压力水平下具有的热变形温度为至少 280°C,优选至少 290°C,最优选至少 300°C 并且更高。一个更高的热变形温度表示一种树脂在高温下趋于表现出刚度以及更小的松弛度。

[0132] 对于模制部件应用和处理是有利的延展性的特性可以用本领域普通技术人员已知的不同试验方法进行评估。例如,在断裂时的拉伸伸长度应力和应变以及在断裂时的挠曲应力和应变是对于聚酯树脂和化合物的延展性的有用的测量。本发明的聚酯优选根据

ASTM D790 在 0.05"/min 的应变速率或根据 ISO 178 以 2mm/min 应变速率下具有至少 1.0% 的断裂挠曲应变以及至少 10,000psi 的断裂挠曲应力。

[0133] 本发明的聚酯根据本领域普通技术人员已知的毛细管流变学测量在 380°C 在 100sec<sup>-1</sup> 的剪切速率下具有从 500 至 2500 泊的熔体粘度（即，足以形成纤维的分子量）。

[0134] 通过本发明的聚酯表现的如以上所详述的优越的特性平衡是以前从未实现过的。因此，本发明的另一个具体方面是针对一种全芳香性聚酯（在下文中，“本发明的全芳香性聚酯”），具有：

[0135] 使用 D6500 照明与具有分别为 100.01±0.03、-0.04±0.08 和 0.03±0.06 的 L\*、a\* 和 b\* 值的一个白色参比片相比的一个 22 或更小的 CIELAB ΔE\*，以及根据 ASTM D648 在 264psi 下所测量的 300°C 或更大的一个热变形温度 (HDT)。

[0136] 本发明的全芳香性聚酯优选具有使用 D6500 照明度与具有分别为 100.01±0.03、-0.04±0.08 和 0.03±0.06 的 L\*、a\* 和 b\* 值的一个白色参比片相比的一个 20 或更小（更优选 19 或更小）的 CIELAB ΔE\*。

[0137] 本发明的全芳香性聚酯优选具有如根据 ASTM D648 测量的至少 305°C 的 HDT，更优选至少 310°C，还更优选至少 315°C。其 HDT 可以甚至是 320°C 或更高，如以下例如在实例 3 中所示。

[0138] 本发明的全芳香性聚酯有利地具有如根据 ASTM D790 所测量的断裂挠曲应力为至少 10,000psi，优选至少 12,000psi，更优选至少 15,000，还更优选至少 18,000，并且最优选至少 21,000。

[0139] 本发明的全芳香性聚酯有利地具有根据 ASTM D790 在 0.05"/min、2" 跨度和 23°C 下的断裂挠曲应变为至少 1%，优选至少 1.5%。

[0140] 本发明的全芳香性聚酯有利地满足如前详述的聚酯的任何特征以及它们的任何组合。

[0141] 以上对本发明的书面说明书提供了用于制造和使用它的一种方式和方法，这样本领域的任何普通技术人员能够制造和使用它，具体地对于所附的权利要求的主题中提供了这种可实施性，这构成了原始说明书的一部分。

[0142] 该聚酯或包括该聚酯的组合物还可以用于制造 LED 器件的一个或多个部件，例如散热片、连接材料或反射件。这种聚酯单独地或与其他材料组合还可以用做多种部件（例如，外壳或组件模版）的基质材料。特别有利的是使用这种聚酯或含这种聚酯的组合物来制造反射件。

[0143] LED 器件可以具有至少 1pA、至少 1nA、至少 1μA、至少 1mA 或至少 10mA 的电流强度；它可以具有最多 100A、最多 1000mA、最多 5000mA、最多 2000mA 或最多 1000mA 的电流强度。该 LED 器件有利地是一个低电流 LED 器件（即，一种特征为最大 20mA 的电流强度的 LED 器件）、一个高电流 LED 器件（即，一种特征为在 20mA 与 75mA 之间的电流强度的 LED 器件），或一个功率 LED 器件（即，一种特征为至少 75mA 的电流强度的 LED 器件）。非常有利的是使用该聚酯或含该聚酯的组合物来制造一个部件，尤其是一个高电流的 LED 器件或一个功率 LED 器件的反射件。该聚酯或含有该聚酯的组合物还更有利地用于制造一个部件，尤其是一个功率 LED 器件的反射件；所述功率 LED 器件可以是特征为至少 150mA、至少 300mA 或至少 500mA 的电流强度。

[0144] 使用含有本发明的聚酯组合物的反射件部件的 LED 器件（具体是功率 LED 器件）提供了比常规的 LED 器件实质性地更大的光输出，并且同时提供了更大的亮度效率以及更长的寿命，甚至当它运行在显著更高的温度和功率发射水平时，正如值得注意地在功率 LED 器件中所遇到的情况。

[0145] 如在此所使用的，短语“选自下组，其构成为：”、“选自”以及类似表述包括了所指明的材料的混合物。除非另外确切地指出，在此使用的术语如“包括”等等是开放性术语，意思是“至少包括”。在可以使用但并非将本发明限制在所列出的一些特定的材料、等等的那些材料实例之前使用了如“可以提及”等的短语。

[0146] 在此提及的所有引用文件、专利、申请、试验、标准、文件、公开物、文册、文本、文章、等等通过引用结合在此。当提及一个数值限制或范围时，两个端值被包括在内。同样，在一个数值限制或范围内的所有的值和子范围均确切地包括在内，如同将其明确写出。

[0147] 以上给出的说明是要使本领域的普通技术人员能制造和使用本发明，并且是在具体应用及其要求的背景下提供的。对于本领域的普通技术人员来说，对优选实施方案的不同修改是易于看清的，并且在此所定义的属类原则可适用于其他实施方案和应用而无须背离本发明的精神和范围。因此，本发明并非旨在被局限于所示出的实施方案，而是要符合与在此所披露的原则和特征相一致的最宽范围。就此而言，从宽的范围考虑，本发明的某些实施方案可能并未示出本发明的每个优点。

[0148] 实例

[0149] 试验程序

[0150] 在  $4 \times 5 \times 1$  cm 的比色杯中所装的树脂粉末的颜色根据 ASTM E 308-06 进行测量，这使用了具有 D6500 照明度、CIELAB 色标、 $2^\circ$  观察角（CIE 1931 标准观察器）、380 至 700nm 波长范围、10-nm 测量间隔的 Milton Roy Diano Color Products Scan II。将聚合物进行研磨并且通过一个 20 目的筛子进行筛分以给出 850 微米的最大粒径。使用 CIELAB  $\Delta E^*$  (Delta E) 方程来计算树脂粉末与白色参比片的色差。对于  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值，白色参比片 (S/N 4DD1202002) 的值分别是  $100.01 \pm 0.03$ 、 $-0.04 \pm 0.08$  和  $0.03 \pm 0.06$ 。

[0151] 混合的树脂的颜色由 2.5" 直径和 0.040" 厚度的模制盘、根据 ASTM E308-06、使用具有 400 至 700nm 波长范围以及 20nm 间隔、无光谱通带校正、 $10^\circ$  观察角（CIE 1964 补充标准观察者）、D65 照明度和分别为 30mm and 36mm 测量和照明面积的 BYK-Gardner Color-Sphere 仪器来获得。这些盘与白色参比片的色差用 CIELAB  $\Delta E^*$  (Delta E) 方程来计算。对于  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值，白色参比片 (S/N 870007) 的值分别是  $98.86 \pm 0.01$ 、 $-0.17 \pm 0.01$  和  $0.38 \pm 0.01$ 。

[0152] BYK-Gardner Color-Sphere 仪器还用来在 400 至 700nm 的波长范围上以 20-nm 的间隔来测量这些盘的百分比反射率。反射率按 ASTM E308-06、使用漫射照明度 (D65) 以及  $8^\circ$  观测 ( $d/8$ ) 用所包括镜面部件、无光谱通带校正并且分别具有 30mm 和 36mm 测量和照明面积进行测量。

[0153] 断裂挠曲应变和断裂应力根据以下方法测量：

[0154] 1. ASTM D790 以  $0.05''$  /MIN、2" 跨度和  $23^\circ\text{C}$  下。

[0155] 2. ISO 178、2mm/min；ISO 790

[0156] 断裂拉伸应变和断裂应力根据 ISO 527-2 用 5mm/min 的测试速度进行测量。拉伸

模量（弦向模量，0.05%至0.025%）根据 ISO-527-2 用 1mm/min 的测试速度测量。

[0157] 热挠曲温度 (HDT) 以 °C 报告并且根据以下两种方法之一进行测量：

[0158] 1. ASTM D648, 在应力水平 264 PSI、样品大小 5.0”乘 0.5”乘 0.25”；根据 ASTM D-5183 进行调整。

[0159] 2. ISO 75, 在应力水平 1.82Mpa 下。

[0160] 热转变  $T_m$  和  $T_c$  使用 TA 仪器差示扫描热量仪（型号 Q20 或 Q1000）或类似的仪器进行测量。每个样品通过一个第一加热斜度、跟随了一个一分钟的等温加热、一个冷却斜度以及一个第二加热斜度来进行评估。样品以 20°C /min 从室温加热到 400°C 或 420°C 并且保持一分钟；然后将样品以 20°C /min 冷却到 30°C 并且以 20°C /min 再加热到 400°C 或 420°C。峰结晶温度  $T_c$  是从冷却循环中确定的。峰熔化温度  $T_m$ （也表示为  $T_{m2}$ ）是从第二加热斜度中确定的。

[0161] 粘度是在 380°C 下使用具有 LC 9kN、2000lb、熔体时间 250 秒的一个 Kayeness Galaxy V 流变仪（型号 8052DM）来测量。将聚合物研磨并且使用 20 筛目的筛进行筛分以产生 850 微米的最大粒径。样品在试验之前在 150°C 下干燥 15 分钟。

[0162] ASTM 拉伸和挠曲棒是用未填充的样品使用 11-Ton Mini-Jector Wasp Model 55 进行模制。桶温度的范围是从 355°C 至 385°C 并且模制温度的范围是从 175°C 至 190°C。

[0163] 根据以下实例合成的纯净的树脂产物的混合是按照以下方式完成：将树脂、一种金红石二氧化钛（从 DuPont 可商购）和一种碎的玻璃纤维加强物（从 PPG 可商购）通过多个单独的重量损失送料器按以下表 1 中所指明的重量比递送到包括 12 个桶的 Coperion ZSK-26 双螺杆挤出机中。该聚酯和  $TiO_2$  被送到桶 1，随后在桶 7 之前将混合物进行熔化和分散。可任选地，同样在桶 1 中送入抗氧化剂和热稳定剂。在一台侧填料器桶 7 处引入玻璃纤维。

[0164] 纤维玻璃在挤出机的桶 8 和 9 中被分布为遍及熔化的混合物。新的混合物在挤出机的桶 10 中通过真空进行脱气。将这些新混合物在桶 11 和 12 中进行压缩和冷却。

[0165] 挤出机的热分布特性 (profile) 是：在桶 1 中无热量 / 在桶 2 至 5 中为 360°C / 在桶 6 和 7 中为 350°C / 在桶 8 中为 330°C / 在桶 9 中为 320°C / 在桶 10 和 11 中为 310°C 并且在桶 12 中为 300°C。螺杆速度是 350rpm。将来自桶 12 的挤出物冷却并且使用常规的设备制粒。以下表 6 中描述了根据本发明的混合的组合物。

[0166] 表 1 混合参数

[0167]

	实例
在桶 1 中：	
聚酯	54
金红石二氧化钛	24
抗氧化剂 / 热稳定剂	1

在桶 5 中 (延迟加入):	
玻璃纤维	21

[0168] 使用一个 Toyo 55T 注塑模制机器来模制这些化合物, 加热器区设定到至 640 °F (在喷嘴处)、630 °F、620 °F 和 605 °F (在进料处)。产品颜色盘和 ISO 拉伸棒如以上说明进行试验。

[0169] 树脂合成

[0170] 表 2 单体和结构单元的标记

[0171]

单体	标记	结构单元
对羟基苯甲酸	A	V
对苯二甲酸	B	III
间苯二甲酸	C	IV
氢醌	D	I
4,4'-联苯酚	E	II

[0172] 除以上单体之外, 对本领域的普通技术人员来说已知的酰化剂和催化剂被用在本发明的树脂合成中。

[0173] 实例 1

[0174] 将量值为 505.9g 的 A、270.6g 的 B、5.8g 的 C、85.4g 的 D 和 165.3g 的 E 的这些单体与催化剂装填到配备有一个电加热套、顶部机械搅拌器、回流冷凝器、旋塞接头以及蒸馏物接收器的一个 2 升的反应器容器中。反应器使用氮气吹扫并且然后加入乙酸酐。混合物被不断地搅拌并加热到 145°C 的温度并且在回流下保持另外一小时。当外部温度以 0.5°C/min 的速率升高到 280°C 时, 开始将乙酸从反应中蒸馏出。然后加热速率逐步地到 0.75°C/min 到 310°C 以形成一种预聚合物。当反应达到 310°C 时将加热罩关闭并且移开以便进行更快的冷却。待反应器冷却到环境温度之后, 将预聚合物移出并且研磨到约 1-2mm 的粒径。在预聚合物产物上进行固态聚合反应, 这是通过在 12 小时中将温度从室温升高到 310°C 并且然后在 310°C 下、在连续的氮气流下保持 3.75 小时。

[0175] 对这种聚酯实例的差示扫描热量 (DSC) 测量表明 329°C 的结晶温度  $T_c$  以及 370°C 的熔化温度  $T_m$ 。在 380°C、100sec<sup>-1</sup> 的剪切率下的粘度是 890 泊。

[0176] 实例 2

[0177] 本实例遵循与实例 1 相同的程序。用于实例 2 的成分的量值是: 对羟基苯甲酸 (pHBA) 642.1g、对苯二甲酸 (TA) 197.2g、间苯二甲酸 (IA) 10.9g、氢醌 (HQ) 68.5g、4,4'-联苯酚 (BP) 117.2g。固态聚合反应在 310°C 进行 13 分钟。DSC 分析给出了结晶温度  $T_c$  = 338°C 以及熔化温度  $T_m$  = 382°C。在 380°C、100sec<sup>-1</sup> 的剪切率下熔体粘度是 1551 泊。

[0178] 实例 3

[0179] 本实例遵循与实例 1 相同的程序。用于实例 3 的成分的量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 568.3g、对苯二甲酸 (TA) 227.8g、氢醌 (HQ) 30.2g、4,4'-联苯酚 (BP) 204.3g。

[0180] 固态的进展是在 310°C 进行 4.5 小时。DSC 给出了结晶温度  $T_c = 335^\circ\text{C}$  以及熔化温度  $T_m = 372^\circ\text{C}$ 。在 380°C、 $100\text{sec}^{-1}$  的剪切率下的熔体粘度是 690 泊。

[0181] 实例 4

[0182] 本实例遵循与实例 1 相同的程序。用于实例 4 的成分的量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 568.3g、对苯二甲酸 (TA) 218.7g、间苯二甲酸 (IA) 9.1g、氢醌 (HQ) 30.2g、4,4'-联苯酚 (BP) 204.3g。

[0183] 固态的进展是在 310°C 进行 4.5 小时。DSC 给出了结晶温度  $T_c = 330^\circ\text{C}$  以及熔化温度  $T_m = 368^\circ\text{C}$ 。在 380°C、 $100\text{sec}^{-1}$  的剪切率下熔体粘度是 600 泊。

[0184] 实例 5

[0185] 本实例遵循与实例 1 相同的程序。用于实例 5 的成分的量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 535.1g、对苯二甲酸 (TA) 256.2g、间苯二甲酸 (IA) 7.1g、氢醌 (HQ) 86.1g、4,4'-联苯酚 (BP) 149.5g。

[0186] 固态的进展是在 310°C 进行 2.75 小时。DSC 分析给出了结晶温度  $T_c = 333^\circ\text{C}$  以及  $T_m = 367^\circ\text{C}$ 。在 380°C  $100\text{sec}^{-1}$  的剪切率下熔体粘度是 1200 泊。

[0187] 对比实例 1

[0188] 以下配方是基于四种单体的新聚酯合成的一个对比实例：对羟基苯甲酸 (pHBA)、对苯二甲酸 (TA)、间苯二甲酸 (IA)、氢醌 (HQ)、4,4'-联苯酚 (BP)。温度达到 280°C 之后，以  $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率进行加热。还使用了更小过量的乙酸酐。用于 CE1 成分的量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 541.2g、对苯二甲酸 (TA) 248.6g、间苯二甲酸 (IA) 17.8g、氢醌 (HQ) 117.7g、4,4'-联苯酚 (BP) 112.8g。

[0189] 固态的进展是在 310°C 进行 23 分钟。DSC 分析给出了结晶温度  $T_c = 338^\circ\text{C}$  以及熔化温度  $T_m = 387^\circ\text{C}$ 。在 380°C 以及  $100\text{sec}^{-1}$  的剪切速率下熔体粘度是 1900 泊。

[0190] 对比实例 2

[0191] 本对比实例遵循与对比实例 1 相同的程序，但是保持  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  的温度速率直至合成结束。还使过量乙酸酐被加倍并且降低了催化剂的量。用于 CE2 成分的量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 555.5g、对苯二甲酸 (TA) 167g、间苯二甲酸 (IA) 55.7g、未使用氢醌 (HQ)、4,4'-联苯酚 (BP) 249.6g。

[0192] 固态的进展是在 310°C 进行 30 分钟。DSC 分析给出了结晶温度  $T_c = 310^\circ\text{C}$  以及熔化温度  $T_m = 361^\circ\text{C}$ 。在 370°C 以及  $100\text{sec}^{-1}$  的剪切速率下熔体粘度是 1800 泊。

[0193] 表 3 总结了对于实例 1 至 5 以及对比实例 1 和 2 引入酰化反应器中的单体单元的相对比值。

[0194] 表 3 聚酯树脂的组成、结构单元的摩尔含量

[0195]

实例	mol% V, pHBA	I/II, HQ/BP	IV/III, I/T	I, mol% HQ	mol% II, BP	mol% IV, IPA	mol% III, TPA
实例 1	52.4%	0.87	0.021	11.1%	12.7%	0.5%	23.3%
实例 2	65.0%	0.99	0.055	8.7%	8.8%	0.9%	16.6%
实例 3	60.0%	0.25	0.000	4.0%	16.0%	0.0%	20.0%
实例 4	60.0%	0.25	0.040	4.0%	16.0%	0.8%	19.2%
实例 5	55.0%	0.99	0.028	11.1%	11.5%	0.6%	21.9%
对比实例 1	55.0%	1.76	0.071	15.0%	8.5%	1.5%	21.0%
对比实例 2	60.0%	0	0.333	0.0%	20.0%	5.0%	15.0%

[0196] 对于在这些实例中形成的树脂的熔化温度 ( $T_m$ ) 以及结晶温度 ( $T_c$ ) 在表 4 中示出。

[0197] 表 4 聚酯树脂的熔点和结晶点

[0198]

实例	$T_m$ , °C	$T_c$ , °C
实例 1	370	329
实例 2	382	338
实例 3	372	335
实例 4	368	330
实例 5	367	333
对比实例 1	387	338
对比实例 2	361	310

[0199] 物理的和颜色的特性总结在表 5 中。

[0200] 表 5 由纯净的聚酯树脂模制的试验棒的物理特性

[0201]

实例	树脂粉末、 CIELAB $\Delta E^*$	ASTM、断裂挠 曲应变	ASTM、断裂挠曲 应力、psi	热变形温度, °C
实例 1	20	3.7%	21300	315
实例 2	19	2.0%	15600	315
实例 3	22	3.3%	18800	310
实例 4	21	3.8%	21900	323
实例 5	20	3.7%	18700	306
对比实例 1	18	2.0%	8160	276
对比实例 2	24	3.8%	19300	249

[0202] 将本发明的聚酯样品与增强填充剂以及颜料（如， $TiO_2$ ）进行混合。混合树脂和化合物的成分在表 6 中示出。

[0203] 表 6 聚酯树脂化合物的组成

[0204]

化合物	树脂、单体摩尔比： A/B/C/D/E	$T_m, ^\circ C$	树脂* wt%	玻璃纤维 wt%	颜料（金红石 $TiO_2$ ）、wt%
实例 I-A	60/19.2/0.8/7.5/12.5	363	55%	21%	24%
对比实例 II-A	60/15/5/0/20	349	55%	21%	24%
对比实例 II-B	55/21/1.5/15/8.5	372	55%	21%	24%

[0205] \* 包括 1% 的抗氧化剂 / 热稳定剂

[0206] 包括在实例 I-A 的化合物中的聚酯树脂的合成

[0207] 本实例遵循与实例 1 相同的程序。用于包括在实例 I-A 的化合物中的聚酯树脂的相对单体量值是：对羟基苯甲酸 (pHBA) 60 摩尔%、对苯二甲酸 (TA) 19.2 摩尔%、间苯二甲酸 (IA) 0.8 摩尔%、氢醌 (HQ) 7.5 摩尔%、以及 4,4'-联苯酚 (BP) 12.5 摩尔%。

[0208] 固态的进展是在氮气层下使用从 24°C 开始并且以最后三个小时 310°C 结束的阶段加热曲线来进行的持续 14.5 小时。DSC 分析给出了结晶温度  $T_c = 337^\circ C$  以及  $T_m = 367^\circ C$ 。在 380°C、 $100\text{sec}^{-1}$  的剪切率下包括在实例 I-A 的化合物内的聚酯树脂的熔体粘度为 1100 泊。其颜色由 CIELAB  $\Delta E^*$  参数在粉末上测量为 20。其 ASTM 挠曲应力为 20800MPa, 并且其 ASTM 挠曲应变为 4.7%。其 HDT 是 320°C 下 264psi (ASTM D648)。

[0209] 混合的实例的物理特性（表 7）和颜色特性（表 8）在以下示出。在图 1 和图 2 中还示出混合的样品 I-A 和 II-A 的反射率测量。

[0210] 表 7 由化合物所模制的试验棒的物理特性

[0211]

	ISO HDT, °C	ISO 拉伸 弦向模 量, Mpa	ISO 断裂 拉伸应 变, %	ISO 断 裂拉伸应 力, MPa	ISO 断 裂挠曲, %	ISO 断裂挠曲应力, MPa
实例 I-A	293	10200	0.74	59	1.6	103
对比实例 II-A	263	12600	0.99	88	1.6	137
对比实例 II-B	285	10400	0.37	40	0.68	64.8

[0212] 表 8 模制化合物的反射率和颜色特性

[0213]

	CIELAB $\Delta E^*$		在 460 nm 的反射率%		在 560 nm 的反射率%	
	模制的	160°C 老化 8 h	模制的	160°C 老化 8 h	模制的	160°C 老化 8 h
实例 I-A	7.4	7.03	81.1	81.6	89.0	88.5
对比实例 II-A	11.9	11.7	71.8	72.0	84.3	84.2
对比实例 II-B	8.10	8.95	79.6	77.7	88.0	86.9

[0214] 附加实例

[0215] 将本发明的聚酯样品进一步与金红石  $TiO_2$  颜料并且可任选地另外与如以下详述的不同的光学增亮剂进行混合：

[0216] -BLANKOPHOR®BBH 光学增亮剂, 从 BAYER 可商购, 它包括 4,4'-双{(4-苯胺基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)氨基}芪-2,2'-二磺酸二钠；

[0217] -CBS-127 光学增亮剂, 从 Jinan Subang Chemical Co.Ltd. 可商购, 它包括 4,4'-双[2-(2-甲氧苯基)乙烯基]1,1'-联苯

[0218] -CBS-X 光学增亮剂, 从 Jinan Subang Chemical Co.Ltd. 可商购, 它包括 4,4'-双(2-二磺酸苯乙烯基)1,1'-联苯

[0219] -EASTOBRITE®OB-1 光学增亮剂, 从 EASTMAN Chemicals 可商购, 它包括 2,2'-(2,5-噻吩二基)双(5-(1,1-二甲基乙基)-苯并噁唑

[0220] -EASTOBRITE®OB-3 光学增亮剂, 从 EASTMAN Chemicals 可商购, 它被认为包括一种或多种苯并噁唑衍生物

[0221] -HOSTALUX®KCB 光学增亮剂, 从 CLARIANT 可商购, 它包括 2,2'-(1,4-萘二基)双苯并噁唑

[0222] -HOSTALUX®KSB 光学增亮剂, 从 CLARIANT 可商购, 它被认为包括一种或多种苯并噁唑衍生物

[0223] -HOSTALUX®KSN 光学增亮剂, 从 CLARIANT 可商购, 它被认为包括一种或多种双苯并噁唑基芪衍生物

[0224] -LEUKOPUR®EGM 光学增亮剂, 从 SANDOZ 可商购, 它包括 7-(2H-萘并[1,2-d]三唑-2-基)-3-苯基香豆素

[0225] -PHORWITE®K-20G2, 从 MOBAY Chemical Corporation 可商购, 它被认为包括一种或多种吡唑啉衍生物

[0226] 表 9 至 11 示出了化合物的组成

[0227] 表 9 基于实例 2 的聚酯的化合物的组成

[0228]

化合物编号	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
实例2的聚酯	60	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97
金红石二氧化钛	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BLANKOPHOR® BBH	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-127	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-X	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-1	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-3	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
HOSTALUX® KCB	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0
HOSTALUX® KSB	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0
HOSTALUX® KSN	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0
LEUKOPUR® EGM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0
PHORWITE® K-20G2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03

[0229] 表 10 基于实例 4 的聚酯的化合物的组成

[0230]

化合物编号	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
实例4的聚酯	60	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97
金红石二氧化钛	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BLANKOPHOR® BBH	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-127	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-X	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-1	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-3	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
HOSTALUX® KCB	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0
HOSTALUX® KSB	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0
HOSTALUX® KSN	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0
LEUKOPUR® EGM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0
PHORWITE® K-20G2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03

[0231] 表 11 基于实例 6 的聚酯的化合物的组成

[0232]

化合物编号	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
实例6的聚酯	60	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97	59.97
金红石二氧化钛	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BLANKOPHOR® BBH	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-127	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
CBS-X	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-1	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0
EASTOBRITE® OB-3	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
HOSTALUX® KCB	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0
HOSTALUX® KSB	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0
HOSTALUX® KSN	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0	0
LEUKOPUR® EGM	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0
PHORWITE® K-20G2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03

[0233] 根据实例 2、4 以及 6 合成的纯净的聚酯的混合是按照以下方式完成的：将聚酯树脂、一种金红石型二氧化钛（从 DuPont 可商购）、以及可任选另外的一种光学增亮剂通过多个单独的失重补偿送料器按以上表 9、10 以及 11 中所指明的重量比递送到具有 12 个桶区

域的 Coperion ZSK-40 同向啮合型双螺杆 40mm 挤出机中, 给出的 L/D 比例为 48。将该聚酯以及光学增亮剂 (当存在时) 递送到桶 1 中, 而金红石型二氧化钛递送到桶 2 中。在挤出机的桶 10 中将混合物通过真空进行脱气。在桶 11 和 12 中将它进行压缩并且进行冷却。

[0234] 挤出机的热曲线 (profile) 是: 桶 1 中 150°C / 桶 2 至 5 中 360°C / 桶 6 中 350°C / 桶 7 中 340°C / 桶 8 中 330°C / 桶 9 中 320°C / 桶 10 中 310°C // 桶 11 和 12 中 300°C。螺杆速度是 300rpm。

[0235] 将来自桶 12 的挤出物冷却并且使用常规的设备制粒。

初始反射率, %, 与波长

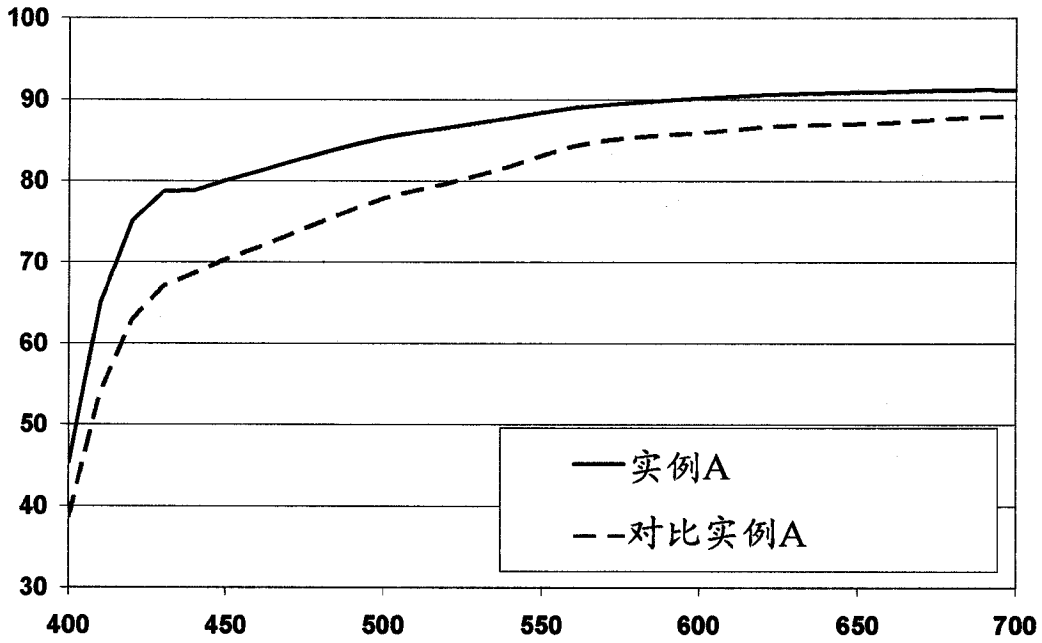


图 1

3×5min之后260°C下初始反射率, %, 与波长

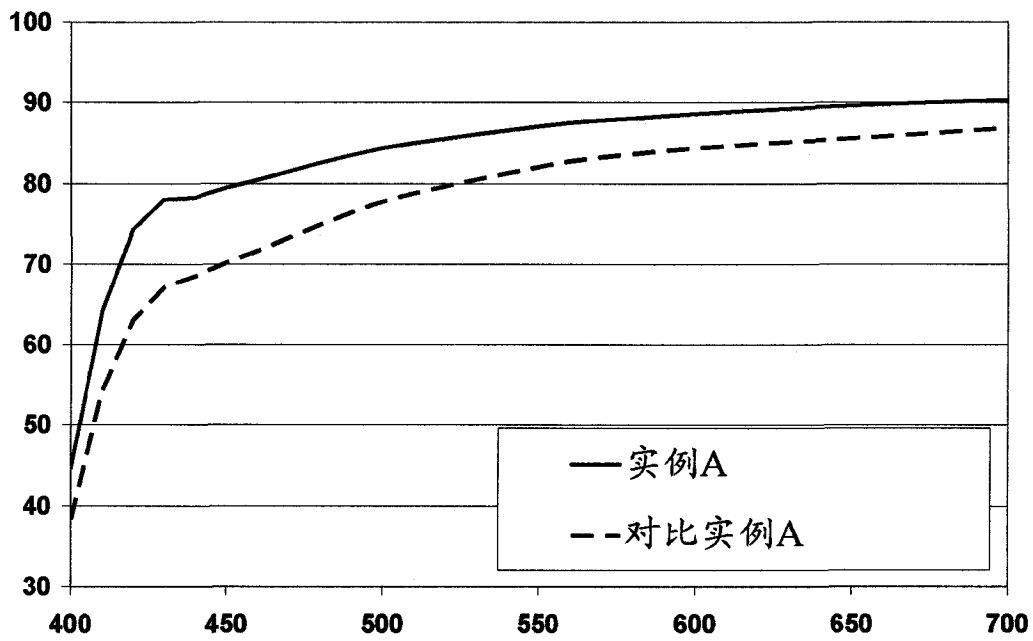


图 2

酸官能的单体: pHBA, TA, IA

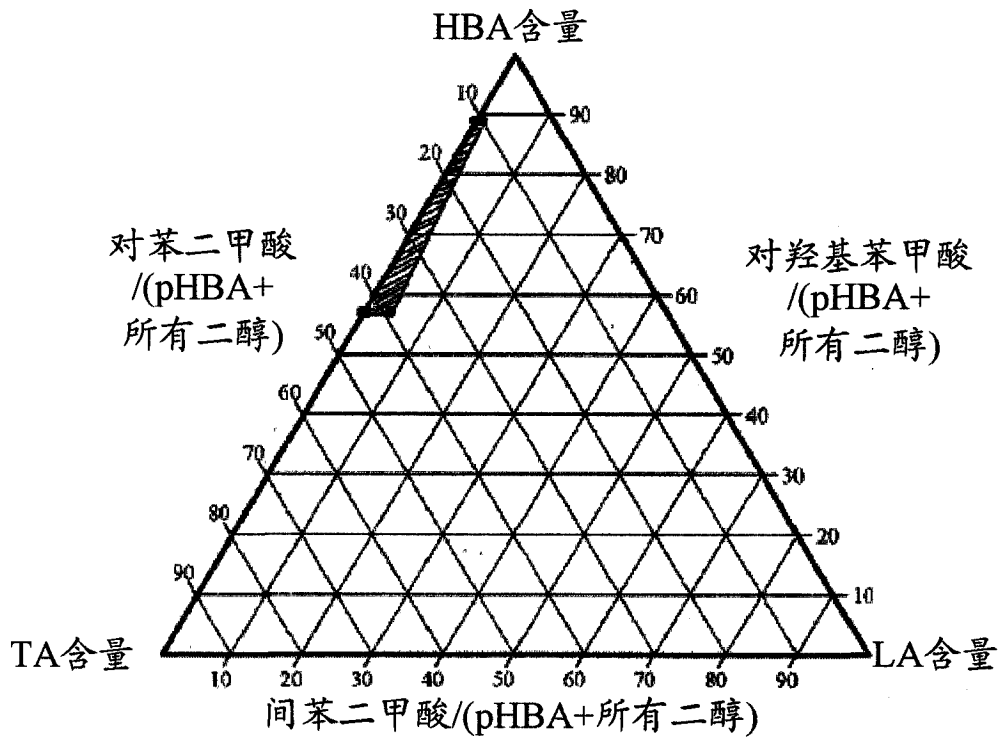


图 3