



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257031 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 200980151044. 1

CO8G 63/672(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 17

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/338453 2008. 12. 18 US

CN 1673248 A, 2005. 09. 28, 说明书第 18 页 6 段 -19 页第 2 段, 24 页表 4 实施例 14.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

CN 1673248 A, 2005. 09. 28, 说明书第 18 页 6 段 -19 页第 2 段, 24 页表 4 实施例 14.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/006607 2009. 12. 17

JP 特开 2003-292593 A, 2003. 10. 15, 权利要求 1-12.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/080117 EN 2010. 07. 15

JP 特开 2004-67973 A, 2004. 03. 04, 权利要求 1-11.

审查员 姜方志

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 E. D. 克罗福特 G. W. 康奈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 李连涛

(51) Int. Cl.

CO8G 63/66(2006. 01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

包括螺二醇、环己烷二甲醇和对苯二甲酸的聚酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及包括至少一种聚酯的聚酯组合物, 该聚酯包括: (a) 二羧酸组分, 其包括: (i) 约 80- 约 100mol% 的对苯二甲酸残基; (ii) 约 0- 约 20mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基; 和 (b) 二醇组分, 其包括: (i) 约 1- 约 49mol% 的螺二醇残基; 和 (ii) 约 51- 约 99mol% 的至少一种二醇, 该二醇选自 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基中的至少一种; 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100mol%, 和其中该二醇组分的总 mol% 是 100mol%。

1. 包括至少一种聚酯的聚酯组合物,该聚酯包括:
 - (a) 二羧酸组分,其包括:
 - (i) 80-100mol%的对苯二甲酸残基;
 - (ii) 0-20mol%的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
 - (b) 二醇组分,其包括:
 - (i) 1-49mol%的螺二醇残基;和
 - (ii) 51-99mol%的至少一种二醇,该二醇选自 1,4- 环己烷二甲醇残基和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100mol%,
其中该二醇组分的总 mol% 是 100mol%,和
其中该聚酯组合物具有低于 2.5 的分子量分布,且该聚酯不含有乙二醇。
2. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该螺二醇是以 20-45mol%的量存在。
3. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该螺二醇是以 20-40mol%的量存在。
4. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该螺二醇是以 25-40mol%的量存在。
5. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯的特性粘度是 0.5-1dL/g。
6. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯的特性粘度是 0.60-0.75dL/g。
7. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯具有 95°C -140°C 的 T_g。
8. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯具有 95°C -120°C 的 T_g。
9. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯包括至少一种改性用二醇,该改性用二醇选自二乙二醇,1,2- 丙二醇,新戊二醇,聚丁二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇,对二甲苯二醇,1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或它们的混合物。
10. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基是包括 30-70mol%的顺式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基和 30-70mol%的反式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基的混合物。
11. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基是包括 40-60mol%的顺式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基和 40-60mol%的反式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基的混合物。
12. 共混物,该共混物包括权利要求 1 的聚酯组合物和包括选自于下列的至少一种聚合物:
聚(醚酰亚胺),聚苯醚,聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物,聚苯乙烯树脂,聚苯硫醚,聚苯硫醚/砜,聚(酯-碳酸酯),聚碳酸酯,聚砜;聚砜醚,聚(醚-酮),和它们的混合物。
13. 共混物,该共混物包括权利要求 1 的聚酯组合物和包括选自于下列的至少一种聚合物:除权利要求 1 的聚酯之外的聚酯。
14. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中该聚酯组合物包括选自着色剂,脱模剂,磷化合物,增塑剂,成核剂,紫外线稳定剂,填料,抗冲改性剂,或它们的混合物中的至少一种添加剂。
15. 权利要求 14 的聚酯组合物,其中所述填料为选自玻璃纤维和碳纤维中的至少一种。
16. 权利要求 1 的聚酯组合物,其中聚酯的 b* 色值是由 L*a*b* 色系测定的从 -12 到低于 12。

17. 包括权利要求 1 的聚酯组合物的制品,其包括膜或片材。

18. 包括权利要求 1 的聚酯组合物的制品,其包括热成形的膜或片材。

19. 制备聚酯的方法,该方法包括以下步骤:

(I) 将混合物在催化剂存在下、在 150-240℃ 的温度下、加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括:

(a) 二羧酸组分,其包括:

(i) 80-100mol% 的对苯二甲酸残基;

(ii) 0-20mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

(b) 二醇组分,其含有:

(i) 1-49mol% 的螺二醇残基;和

(ii) 51-99mol% 的至少一种二醇,该二醇选自 1,4- 环己烷二甲醇残基和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;

其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100mol%, 和

其中该二醇组分的总 mol% 是 100mol%;

(II) 将步骤 (I) 的该初始聚酯在 240-320℃ 的温度下加热 1-4 小时;和

(III) 除去任何未反应的二醇;

其中在该方法中,该聚酯的分子量分布低于 2.5,且该聚酯不含有乙二醇。

包括螺二醇、环己烷二甲醇和对苯二甲酸的聚酯组合物

发明领域

[0001] 本发明一般涉及从对苯二甲酸或其酯,和它们的混合物,螺二醇 (“SPG”) (如在本文中所述),和环己烷二甲醇制备的聚酯组合物。更具体地说本发明一般涉及从对苯二甲酸或其酯,和它们的混合物,螺二醇 (“SPG”) 和环己烷二甲醇或化学等同物制造的聚酯组合物,该组合物具有更好可加工性,良好颜色,在熔融方式的聚酯合成过程中小于 2.5、或小于或等于 2 的分子量分布,和大于 95°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 中两种或更多种的某些结合,涉及从该组合物制备的制品,和制造这些聚酯组合物的方法。

背景技术

[0002] PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 是工业上有价值的聚酯,因为它的优异机械性能和较低成本。例如, PET 已经广泛地用于各种应用如纤维,轮胎帘线,瓶子和膜中。然而,当 PET 被成形或注塑成厚的部件时,由于在制造步骤中的结晶,它的高结晶速率很可能引起在部件中变白。为了避免这一缺点, PET 能够用共聚用单体改性以降低结晶速率。用于改性 PET 的共聚用单体的例子是间苯二酸和 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)。这些改性 PET 树脂是可从市场上买得到的。

[0003] 然而,这些 CHDM 改性 PET 树脂具有低于 95°C 的 T_g,因此,它们在需要高耐热性的应用例如需要被放置于洗碗机中的注塑杯和碗或在热气候中的户外使用的标牌的用途,受到限制。

[0004] PET 的结晶速率能够通过各种共聚用单体来改性。当用作 PET 的共聚用单体时, SPG 有效地提高 T_g。然而,对于由 SPG 改性的 PET,美国专利 No. 6,447,859 表明:通过适当地选择 SPG 的添加量和添加时机、聚酯的分子量、聚合温度和添加剂,分子量分布能够被调节在 2.5-12.0 范围内。换句话说,在这些聚酯中形成的由分子量分布指示的支化度 (degree of branching) 是通过反应条件来控制的。因此,由于工艺条件上的变化,很难在 SPG 改性 PET 的生产过程中一致地控制支化度和因此的熔体粘度分布 (profile)。更希望通过使用被添加到聚酯中而不是就地形成的支化剂来控制支化。在这种情况下,支化度或分子量分布将与所添加的支化剂的量成正比,并且没有如当反应使用 SPG 进行以形成支化剂的情况一样受到反应条件严重影响。

[0005] 因为它在机械性能上的优势,PCT (聚对苯二甲酸环己二甲醇酯 (polycyclohexylene-dimethylene-terephthalate)) 也是工业上有价值的聚酯。例如,PCT 已经广泛用于各种应用如纤维和熔喷法非织造织物中。然而,象 PET 一样,当 PCT 被成形或注塑成厚部件时,由于在制造步骤中的结晶,它的高结晶速率将会引起在部件中变白。为了避免这一缺点,与 PET 一样,PCT 能够用共聚用单体来改性以降低结晶速率。用于改性 PCT 的共聚用单体的例子是间苯二酸和乙二醇。这些乙二醇或间苯二酸改性 PCT 是现有技术中已知的并且是可商购的。然而,这些改性 PCT 具有低于 95°C 的 T_g,因此,它们在需要高耐热性的应用例如需要被放置于洗碗机中的注塑杯和碗或在热气候中的户外标牌的用途,受到限制。

[0006] 现有技术中需要降低 PCT 的结晶速率,同时将 T_g 提高到高于 95°C。

[0007] 此外,在一个实施方案中,现有技术中仍然需要具有更好可加工性、良好颜色、在熔融方式的聚酯合成过程中小于 2.5、或小于或等于 2 或更低的分子量分布、大于 95°C 的 Tg 的聚酯,从该聚酯制备的制品 ;和制造这些聚酯组合物的方法。

发明内容

[0008] 可以相信,对于具有大于 95°C 的 Tg、良好的颜色和良好的澄清度而言,从对苯二甲酸、它的酯、和 / 或它们的混合物、SPG 和环己烷二甲醇形成的本发明的聚酯组合物优于某些现有的商购聚合物。在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够具有在熔融方式的聚酯合成过程中所产生的小于 2.5、或小于或等于 2 的分子量分布 ;本发明进一步包括从它制备的制品 ;和在其它实施方案中,本发明包括制造这些 SPG 改性的 PCT 组合物的方法,其中有大于 95°C 的 Tg、PCT 结晶速率的下降、和 / 或由大约 2 或低于 2 的分子量分布所指明的在熔融方式的聚合物合成过程中的几乎没有变化发生。

[0009] 在一个方面,本发明涉及包括至少一种聚酯的聚酯组合物,该聚酯包括 :

[0010] (a) 二羧酸组分,其包括 :

[0011] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基 ;

[0012] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 (up to) 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和

[0013] (b) 二醇组分,其含有 :

[0014] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基 ;和

[0015] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的至少一种二醇,该二醇选自 1,4- 环己烷二甲醇残基和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基中的至少一种 ;

[0016] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和

[0017] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%。

[0018] 在一个方面,本发明涉及包括至少一种聚酯的聚酯组合物,该聚酯包括 :

[0019] (a) 二羧酸组分,其包括 :

[0020] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基 ;

[0021] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和

[0022] (b) 二醇组分,其含有 :

[0023] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基 ;和

[0024] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的主要由至少一种的 1,4- 环己烷二甲醇残基和 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基组成的至少一种二醇 ;

[0025] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和

[0026] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%。

[0027] 在一个方面,本发明涉及制备聚酯的方法,包括以下步骤 :

[0028] (I) 将包括包含二酸组分和二醇组分的单体的混合物,在催化剂存在下,在 150-240°C 的温度下,加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括 :

[0029] (a) 二羧酸组分,其包含 :

[0030] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基 ;

[0031] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基 ;和

- [0032] (b) 二醇组分,其包含:
- [0033] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基;和
- [0034] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的至少一种二醇,该二醇选自 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;
- [0035] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和
- [0036] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%;
- [0037] (II) 将步骤 (i) 的该初始聚酯在 240-320°C 的温度下加热 1-4 小时;和
- [0038] (III) 除去任何未反应的二醇;
- [0039] 其中在该方法中,聚酯的分子量分布小于 2.5、或小于或等于 2。
- [0040] 在一个方面,本发明涉及制备聚酯的方法,包括以下步骤:
- [0041] (I) 将包括包含二酸组分和二醇组分的单体的混合物,在催化剂存在下,在 150-240°C 的温度下,加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括:
- [0042] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0043] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基;
- [0044] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
- [0045] (b) 二醇组分,其包含:
- [0046] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基;和
- [0047] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的至少一种二醇,该二醇选自 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;
- [0048] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和
- [0049] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%;
- [0050] (II) 将步骤 (i) 的该初始聚酯在 240-320°C 的温度下加热 1-4 小时;和
- [0051] (IV) 除去任何未反应的二醇;
- [0052] 其中该聚酯的分子量分布小于 2.5、或小于或等于 2。
- [0053] 在一个方面,本发明涉及制备聚酯的方法,包括以下步骤:
- [0054] (I) 将包括包含二酸组分和二醇组分的单体的混合物,在催化剂存在下,在 150-240°C 的温度下,加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括:
- [0055] (a) 二羧酸组分,其包含:
- [0056] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基;
- [0057] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和
- [0058] (b) 二醇组分,其包含:
- [0059] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基;和
- [0060] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的至少一种二醇,该二醇主要由 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基的至少一种组成;
- [0061] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和
- [0062] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%;
- [0063] (II) 将步骤 (i) 的该初始聚酯在 240-320°C 的温度下加热 1-4 小时;和
- [0064] (V) 除去任何未反应的二醇;
- [0065] 其中该聚酯的分子量分布小于 2.5、或小于或等于 2。

- [0066] 在一个方面,该螺二醇是以约 20- 约 45 mol% 的量存在。
- [0067] 在一个方面,该螺二醇是以约 20- 约 40 mol% 的量存在。
- [0068] 在一个方面,该螺二醇是以约 25- 约 40 mol% 的量存在。
- [0069] 在一个方面,该聚酯的特性粘度是 0.5 - 1 dL/g。
- [0070] 在一个方面,该聚酯的特性粘度是 0.60 - 0.75 dL/g。
- [0071] 在一个方面,该聚酯组合物,其中该聚酯不含有乙二醇。
- [0072] 在一个方面,该聚酯具有 95°C -140°C 的 Tg。
- [0073] 在一个方面,该聚酯具有 95°C -120°C 的 Tg。
- [0074] 在一个方面,该聚酯包括选自二乙二醇,1,2- 丙二醇,新戊二醇,聚丁二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇,对二甲苯二醇,1,3- 丙二醇和 1,4- 丁二醇或它们的混合物中的至少一种改性用二醇。
- [0075] 在一个方面,该聚酯包括 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基,其中该残基是包括 30-70 mol% 的顺式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基和 30-70 mol% 的反式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基的混合物。
- [0076] 在一个方面,该聚酯包括 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基,其中该残基是包括 40-60 mol% 的顺式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基和 40-60 mol% 的反式 -2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基的混合物。
- [0077] 在一个方面,本发明的聚酯组合物包括选自下列这些中的至少一种聚合物:聚(醚酰亚胺),聚苯醚,聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物,聚苯乙烯树脂,聚苯硫醚,聚苯硫醚/砜,聚(酯-碳酸酯),聚碳酸酯,聚砜;聚砜醚,聚(醚-酮),除本发明的那些聚酯之外的聚酯,和它们的混合物。
- [0078] 在一个方面,本发明的聚酯组合物包括选自着色剂,脱模剂,磷化合物,增塑剂,成核剂,紫外线稳定剂,玻璃纤维,碳纤维,填料,抗冲改性剂,或它们的混合物中的至少一种添加剂。
- [0079] 在一个方面,可用于本发明中的聚酯的b*色值是由L * a * b *色系测定的从-12到低于12。
- [0080] 在一个方面,该聚酯组合物可用于制品中,此类制品包括但不限于,挤塑、压延和/或模塑的制品类,包括但不限于,注射模塑制品,挤出制品,浇铸挤出制品,型材挤出制品,熔纺制品,热成形制品,挤出模塑制品,注射吹塑制品,注射拉伸吹塑制品(injection stretch blow molded article),挤出吹塑制品和挤出拉伸吹塑制品。这些制品能够包括,但不限于,膜,瓶子,容器,片材和/或纤维。
- [0081] 在一个方面,可用于本发明中的聚酯组合物能够用于各种类型的膜和/或片材中,其中包括但不限于挤出膜和/或片材,压延膜和/或片材,压缩模塑膜和/或片材,溶液浇铸膜和/或片材。制造膜和/或片材的方法包括但不限于挤出,压延,压缩模塑,和溶液流延。
- [0082] 在一个方面,本发明涉及包括本发明的聚酯和/或聚酯组合物的热成形膜和/或片材。
- [0083] 在一个方面,本发明涉及引入了本发明的热成形膜和/或片材的制品。在一个方面,本发明涉及引入了本发明的聚酯组合物的模制品。在一个方面,本发明涉及采用本发明

的聚酯组合物的粒料。

[0084] 在一个方面,本发明涉及从对苯二甲酸,或其酯,和它们的混合物,螺二醇 (“SPG”) 和环己烷二甲醇或化学等同物制造的聚酯,该聚酯具有更好可加工性,良好颜色,在熔融方式的聚酯合成过程中小于 2.5、或小于或等于 2 的分子量分布,和大于 95°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 中两种或多种的某些结合,涉及从该聚酯制备的制品,和制造这些聚酯组合物的方法。

[0085] 发明详述

[0086] 本发明可通过参考本发明的某些实施方案和工作实施例的下面详细说明来得到更容易地理解。根据本发明的目的,本发明的某些实施方案已描述在发明内容中并且进一步在以下描述。同样,这里描述本发明的其它实施方案。

[0087] 可以相信,从对苯二甲酸、它的酯、和 / 或它们的混合物、SPG 和 1,4- 环己烷二甲醇、和任选的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇、和 / 或它们的混合物所形成的本发明的某些聚酯和 / 或聚酯组合物,能够具有两种或多种的下列性能的独特组合:高的缺口艾佐德冲击强度,良好的耐热性,一定的特性粘度,一定的玻璃化转变温度 (T_g); 一定的挠曲模量,良好的澄清度,良好的熔体粘度,良好的可加工性,长的结晶半衰期,和良好的颜色。

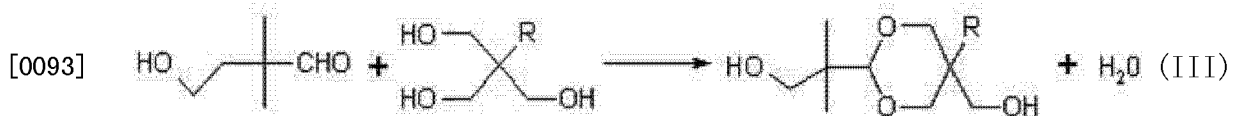
[0088] 美国专利 No. 2,945,008 描述含有由下式 I 表示的 3,9- 双 (1,1- 二甲基 -2- 羟乙基) -2,4,8,10- 四氧杂螺 [5.5] 十一烷 (以下简称 “SPG”) 的聚酯:



[0090] 根据本发明所使用的螺二醇和某些其它相关螺二醇,如以下面的反应式 III 中所示的那些,能够通过各种方法来制备。尤其有利的方法包括用季戊四醇处理羟基特戊醛 (hydroxypivaldehyde)。羟基特戊醛与季戊四醇的反应是由反应式 (II) 表示:

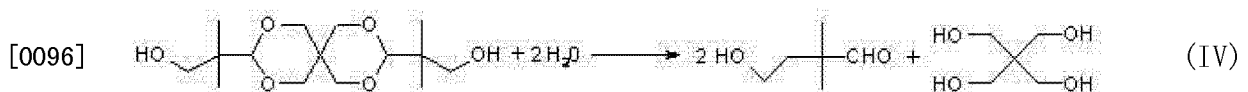


[0092] 这一反应是能够由反应式 (III) 表示的羟基特戊醛与各种 2- 羟甲基 -1,3- 丙二醇反应的特例:



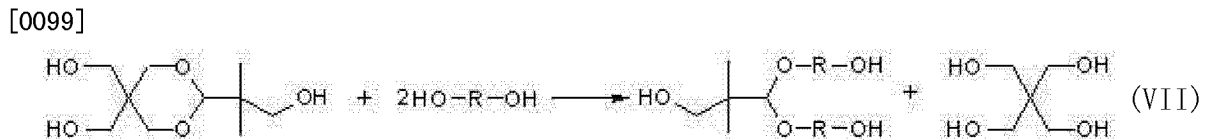
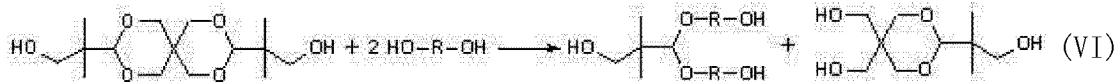
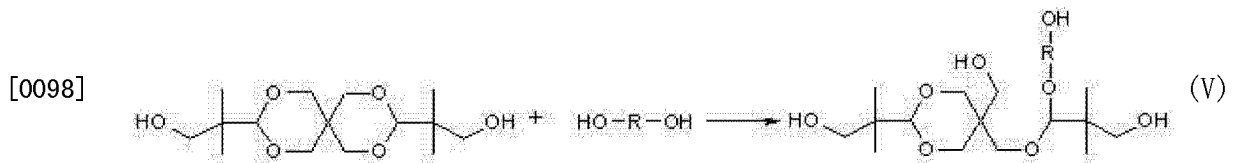
[0094] 其中 R 表示氢原子或具有 1 - 4 个碳原子的烷基。羟基特戊醛容易通过已知方法从异丁醛和甲醛制备。多羟基化合物容易通过已知方法从甲醛和乙醛或合适的醛制备。此类化合物的制备首先描述在美国专利 No. 2,945,008 中。

[0095] 用于支化剂 (季戊四醇) 的形成的一种可能途径 (如反应式 IV 所示) 是 SPG 水解回到季戊四醇和羟基特戊醛。



[0097] 用于支化剂形成的其它途径,方程式 V、VI 和 VII,是在二醇如乙二醇与 SPG 之间

的反应。在反应式 V-VII 中的全部产物在分子上具有 3 个或更多个羟基,并因此用作支化剂。存在这些反应的其它变型,可导致支化剂的形成。



[0100] 在一个实施方案中,可用于本发明中的这些聚酯能够具有在熔融方式的聚酯合成过程中产生的低于 2.5、或等于或低于 2 的分子量分布;本发明的其它实施方案进一步包括从其制备的制品;和在其它实施方案中,本发明包括制造由 SPG 改性的这些 PCT 聚酯组合物的方法,其中有以下的至少一种:改进的耐热性,与 PCT 相比结晶速率的下降,和由低于 2.5、或等于或低于 2 的分子量分布所表明的在熔融方式的聚合物合成过程中几乎没有发生支化。在一个实施方案中,可用于本发明中的这些聚酯能够具有低于 2.5、或等于或低于 2 的分子量分布;本发明的其它实施方案进一步包括从其制备的制品;和在其它实施方案中,本发明包括制造由 SPG 改性的这些 PCT 聚酯组合物的方法,其中有以下的至少一种:改进的耐热性,与 PCT 相比结晶速率的下降,和通过在聚合物合成过程中或在分离的聚合物组合物中低于 2.5、或等于或低于 2 的分子量分布所表明的在熔融方式的聚合物合成过程中几乎没有发生支化。

[0101] 在一个实施方案中,制造可用于本发明中的聚酯的方法能够包括间歇方法或连续方法。

[0102] 在一个实施方案中,制造可用于本发明中的聚酯的方法包括连续方法。

[0103] 在一个实施方案中,该术语“主要由...组成”是指,可用于本发明中的聚酯能够仅仅在一定程度上含有改性用二醇(不是 SPG 或 CHDM),该程度使得聚酯的性能与仅仅含有 SPG 和 CHDM 的本发明聚酯相比没有显著改变。

[0104] 在这里使用的术语“聚酯”拟包括“共聚酯”并且被理解为指由一种或多种双官能羧酸和/或多官能羧酸与一种或多种双官能羟基化合物和/或多官能羟基化合物例如支化剂的反应制备的合成聚合物。典型地,该双官能羧酸能够是二羧酸和该双官能羟基化合物能够是二羟醇(dihydric alcohol),例如二醇(glycols)和二醇(diols)。在这里使用的术语“二醇”包括但不限于,二醇(diols),二醇(glycols),和/或多官能羟基化合物,例如支化剂。另外地,该双官能羧酸可以是羟基羧酸,例如对-羟基苯甲酸,和该双官能羟基化合物可以是带有两个羟基取代基的芳香核例如氢醌。在这里使用的术语“残基”指通过缩聚和/或酯化和/或酯交换反应从相应单体引入到聚合物中的任何有机结构。在这里使用的术语“重复单元”指具有经由羰基氧基基团链接的二羧酸残基和二醇残基的有机结构。因此,例如二羧酸残基可以从二羧酸单体或其相关的酰卤,酯,盐,酸酐,和/或它们的混合物

衍生而来。此外,在这里使用的术语“二酸”包括多官能酸,例如支化剂。因此在这里使用的术语“二羧酸”用来包括可与二醇用于反应过程中以制备聚酯的二羧酸和二羧酸的任何衍生物,其中包括其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酐和/或它们的混合物。因此在这里使用的术语“对苯二甲酸”拟包括可与二醇用于反应过程中以制备聚酯的对苯二甲酸本身和它的残基以及对苯二甲酸的任何衍生物,其中包括其相关的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐和/或它们的混合物或它们的残基。在这里使用的术语“分子量分布”是指重均分子量与数均分子量的比率并且可以称作多分散指数。

[0105] 用于本发明中的聚酯典型地从二羧酸和二醇制备,两者按照基本上相等的比例进行反应并且作为它们的相应残基被引入到聚酯聚合物中。因此本发明的聚酯能够含有基本上相等的摩尔比例的酸残基(100 mol%)和二醇(和/或多官能羟基化合物)残基(100 mol%),使得重复单元的总摩尔等于100 mol%。所以,在本公开物中给出的摩尔百分数可以是以酸残基的总摩尔数、二醇残基的总摩尔数、或重复单元的总摩尔数为基础的。例如,含有10 mol%间苯二酸(基于总的酸残基)的聚酯指该聚酯含有总共100 mol%酸残基中的10 mol%间苯二酸残基。因此,在每100摩尔的酸残基中有10摩尔的间苯二酸残基。在另一个实例中,含有30 mol% SPG(基于总二醇残基)的聚酯指该聚酯含有总共100 mol%二醇残基中的30 mol% SPG残基。因此,每100摩尔的二醇残基当中有30摩尔的SPG残基。

[0106] 在本发明的其它方面,可用于本发明的聚酯组合物中的聚酯的T_g能够是下列范围中的至少一种:95-150℃;95-145℃;95-140℃;95-135℃;95-130℃;95-125℃;95-120℃;95-115℃;95-110℃;95-105℃;95-100℃;100-150℃;100-145℃;100-140℃;100-135℃;100-130℃;100-125℃;100-120℃;100-115℃;100-110℃;105-150℃;105-145℃;105-140℃;105-135℃;105-130℃;105-125℃;105-120℃;105-115℃;105-110℃;110-150℃;110-145℃;110-140℃;110-135℃;110-130℃;110-125℃;110-120℃;110-115℃;115-150℃;115-145℃;115-140℃;115-135℃;115-130℃;115-125℃;115-120℃;120-150℃;120-145℃;120-140℃;120-135℃;120-130℃;125-150℃;125-145℃;125-140℃;125-135℃;130-150℃;130-145℃;130-140℃;130-135℃;135-150℃;135-145℃;和135-140℃。

[0107] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:1-49 mol% SPG和51-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-45 mol% SPG和55-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-40 mol% SPG和60-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-35 mol% SPG和65-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-30 mol% SPG和70-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-25 mol% SPG和75-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-20 mol% SPG和80-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-15 mol% SPG和85-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;1-10 mol% SPG和90-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇;和1-5 mol% SPG和95-99 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0108] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:5-49 mol% SPG和51-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-45 mol% SPG和55-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-40 mol% SPG和60-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-35 mol% SPG和65-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-30 mol% SPG和70-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-25 mol% SPG和75-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-20 mol% SPG和80-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;5-15 mol% SPG和85-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇;和5-10 mol% SPG

和 90-95 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0109] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:10-49 mol% SPG 和 51-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-45 mol% SPG 和 55-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-40 mol% SPG 和 60-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-35 mol% SPG 和 65-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-低于 35 mol% SPG 和大于 65-90 % 1,4-环己烷二甲醇;10-30 mol% SPG 和 70-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-25 mol% SPG 和 75-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;10-20 mol% SPG 和 80-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇;以及 10-15 mol% SPG 和 85-90 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0110] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:15-49 mol% SPG 和 51-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;15-45 mol% SPG 和 55-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;15-40 mol% SPG 和 60-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;15-35 mol% SPG 和 65-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;15-30 mol% SPG 和 70-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;15-25 mol% SPG 和 75-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇;以及 15-24 mol% SPG 和 76-85 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0111] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:20-49 mol% SPG 和 51-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇;20-45 mol% SPG 和 55-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇;20-40 mol% SPG 和 60-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇;20-35 mol% SPG 和 65-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇;20-30 mol% SPG 和 70-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇;以及 20-25 mol% SPG 和 75-80 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0112] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:25-49 mol% SPG 和 51-75 mol% 1,4-环己烷二甲醇;25-45 mol% SPG 和 55-75 mol% 1,4-环己烷二甲醇;25-40 mol% SPG 和 60-75 mol% 1,4-环己烷二甲醇;25-35 mol% SPG 和 65-75 mol% 1,4-环己烷二甲醇;以及 25-30 mol% SPG 和 70-75 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0113] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:30-49 mol% SPG 和 51-70 mol% 1,4-环己烷二甲醇;30-45 mol% SPG 和 55-70 mol% 1,4-环己烷二甲醇;30-40 mol% SPG 和 60-70 mol% 1,4-环己烷二甲醇;30-35 mol% SPG 和 65-70 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0114] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:35-49 mol% SPG 和 51-65 mol% 1,4-环己烷二甲醇;35-45 mol% SPG 和 55-65 mol% 1,4-环己烷二甲醇;35-40 mol% SPG 和 60-65 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0115] 在本发明的其它方面,可用于本发明中的聚酯的二醇组分包括但不限于下列范围组合的至少一种:40-49 mol% SPG 和 51-60 mol% 1,4-环己烷二甲醇;以及 40-45 mol% SPG 和 55-60 mol% 1,4-环己烷二甲醇。

[0116] 对于本发明的某些实施方案,可用于本发明中的聚酯可以具有下列特性粘度范围中的至少一个,其是在 60/40(wt/wt) 苯酚 / 四氯乙烷中在 0.25 g/50 ml 的浓度下于 25°C 测定的:0.50-1.2 dL/g;0.50-1.1 dL/g;0.50-1 dL/g;0.50-低于 1 dL/g;0.50-0.98 dL/g;0.50-0.95 dL/g;0.50-0.90 dL/g;0.50-0.85 dL/g;0.50-0.80 dL/g;0.50-0.75 dL/g;0.50-低于 0.75 dL/g;0.50-0.72 dL/g;0.50-0.70 dL/g;0.50-低于 0.70 dL/g;

0.50-0.68 dL/g;0.50- 低于 0.68 dL/g;0.50-0.65 dL/g;0.55-1.2 dL/g;0.55-1.1 dL/g;0.55-1 dL/g;0.55- 低于 1 dL/g;0.55-0.98 dL/g;0.55-0.95 dL/g;0.55-0.90 dL/g;0.55-0.85 dL/g;0.55-0.80 dL/g;0.55-0.75 dL/g;0.55- 低于 0.75 dL/g;0.55-0.72 dL/g;0.55-0.70 dL/g;0.55- 低于 0.70 dL/g;0.55-0.68 dL/g;0.55- 低于 0.68 dL/g;0.55-0.65 dL/g;0.58-1.2 dL/g;0.58-1.1 dL/g;0.58-1 dL/g;0.58- 低于 1 dL/g;0.58-0.98 dL/g;0.58-0.95 dL/g;0.58-0.90 dL/g;0.58-0.85 dL/g;0.58-0.80 dL/g;0.58-0.75 dL/g;0.58- 低于 0.75 dL/g;0.58-0.72 dL/g;0.58-0.70 dL/g;0.58- 低于 0.70 dL/g;0.58-0.68 dL/g;0.58- 低于 0.68 dL/g;0.58-0.65 dL/g;0.60-1.2 dL/g;0.60-1.1 dL/g;0.60-1 dL/g;0.60- 低于 1 dL/g;0.60-0.98 dL/g;0.60-0.95 dL/g;0.60-0.90 dL/g;0.60-0.85 dL/g;0.60-0.80 dL/g;0.60-0.75 dL/g;0.60- 低于 0.75 dL/g;0.60-0.72 dL/g;0.60-0.70 dL/g;0.60- 低于 0.70 dL/g;0.60-0.68 dL/g;0.60- 低于 0.68 dL/g;0.60-0.65 dL/g;0.65-1.2 dL/g;0.65-1.1 dL/g;0.65-1 dL/g;0.65- 低于 1 dL/g;0.65-0.98 dL/g;0.65-0.95 dL/g;0.65-0.90 dL/g;0.65-0.85 dL/g;0.65-0.80 dL/g;0.65-0.75 dL/g;0.65- 低于 0.75 dL/g;0.65-0.72 dL/g;0.65-0.70 dL/g;0.65- 低于 0.70 dL/g;0.68-1.2 dL/g;0.68-1.1 dL/g;0.68-1 dL/g;0.68- 低于 1 dL/g;0.68-0.98 dL/g;0.68-0.95 dL/g;0.68-0.90 dL/g;0.68-0.85 dL/g;0.68-0.80 dL/g;0.68-0.75 dL/g;0.68- 低于 0.75 dL/g;0.68-0.72 dL/g。

[0117] 需要考虑的是,除非另有说明,可用于本发明中的组合物能够具有这里所述的特性粘度范围当中的至少一个、和这里所述的组合物的单体范围当中的至少一个。也需要考虑的是,可用于本发明中的组合物能够具有这里所述的 Tg 范围当中的至少一个、和这里所述的组合物的单体范围当中的至少一个,除非另有说明。也需要考虑的是,可用于本发明中的组合物能够具有这里所述的特性粘度范围当中的至少一个,这里所述的 Tg 范围当中的至少一个,和这里所述的组合物的单体范围当中的至少一个,除非另有说明。

[0118] 在一个实施方案中,对苯二甲酸可以用作起始原料。在另一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯可以用作起始原料。在又一个实施方案中,对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的混合物可以用作起始原料和 / 或用作中间原料。

[0119] 在某些实施方案中,对苯二甲酸或它的酯,例如对苯二甲酸二甲酯,或对苯二甲酸残基和其酯的混合物,能够构成用于形成可用于本发明中的聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。在某些实施方案中,对苯二甲酸残基能够构成用于形成可用于本发明中的聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。在某些实施方案中,能够使用较高量的对苯二甲酸以生产更高冲击强度的聚酯。为了本公开的目的,术语“对苯二甲酸”和“对苯二甲酸二甲酯”在这里互换使用。在一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯是制备用于本发明中的聚酯所用的二羧酸组分的一部分或全部。在本发明的聚酯的某些实施方案中,可以使用 70-100 mol%;或 80-100 mol%;或 90-100 mol%;或 99-100 mol%;或 100 mol% 的对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸二甲酯和 / 或它们的混合物的用量范围。

[0120] 除对苯二甲酸之外,可用于本发明中的聚酯的二羧酸组分还能够包含至多 20 mol%,至多 10 mol%,至多 5 mol%,或至多 1 mol% 的一种或多种改性用芳族二羧酸。又一个实施方案含有 0 mol% 的改性用芳族二羧酸。因此,如果存在,需要考虑的是一种或多种改性用芳族二羧酸的量能够是任何前述端点值组成的范围,包括例如 0.01-20 mol%,0.01-10

mol%, 0.01-5 mol% 和 0.01-1 mol%。在其它实施方案中,可用于本发明中的聚酯的二羧酸组分能够包括 1-20 mol%, 或 5-20 mol%, 或 10-20 mol%, 或 15-20 mol%; 或 1-10 mol% 或 1-5 mol% 一种或多种改性用芳族二羧酸。在一个实施方案中,可用于本发明中的改性用芳族二羧酸包括,但不限于,具有至多 20 个碳原子的那些,并且它们能够是线性的、对位取向的(para-oriented)、或对称的。可用于本发明中的改性用芳族二羧酸的例子包括,但不限于,间苯二酸,4,4'-联苯二羧酸,1,4-,1,5-,2,6-,2,7-萘二羧酸,和反式-4,4'-芪二羧酸,和它们的酯。在一个实施方案中,改性用芳族二羧酸是间苯二酸。

[0121] 可用于本发明中的聚酯的羧酸组分能够进一步用至多 20 mol%, 如至多 10 mol%, 如至多 5 mol% 或至多 1 mol% 的一种或多种含有 2-16 个碳原子的脂族二羧酸来改性,该脂族二羧酸例如环己烷二羧酸,丙二酸,丁二酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸和十二烷二羧酸。某些实施方案还可以包括 0.01-10 mol%, 如 0.1-10 mol%, 1 或 10 mol%, 5-10 mol% 的一种或多种改性用脂族二羧酸。在其它实施方案中,可用于本发明中的聚酯的二羧酸组分能够包括 1-20 mol%, 或 5-20 mol%, 或 10-20 mol%, 或 15-20 mol%; 或 1-10 mol% 或 1-5 mol% 一种或多种改性用脂族二羧酸。又一个实施方案含有 0 mol% 的改性用脂族二羧酸。二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%。在一个实施方案中,己二酸和 / 或戊二酸被提供在本发明的改性用脂族二羧酸组分中。

[0122] 可以使用对苯二甲酸的酯、和其它改性用二羧酸或它们的相应酯和 / 或盐,代替该二羧酸。二羧酸酯的合适例子包括,但不限于,该二甲基酯,二乙基酯,二丙基酯,二异丙基酯,二丁基酯,和二苯基酯。在一个实施方案中,该酯选自至少一种的下列酯:甲基酯,乙基酯,丙基酯,异丙基酯,和苯基酯。

[0123] 对于所需的聚酯,顺式 / 反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔比率能够从各自异构体的纯形式到它们的混合物来变化。在某些实施方案中,顺式和 / 或反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔百分数是大于 50 mol% 顺式和低于 50 mol% 反式;或大于 55 mol% 顺式和低于 45 mol% 反式;或 30-70 mol% 顺式和 70-30 mol% 反式;或 40-60 mol% 顺式和 60-40 mol% 反式;或 50-70 mol% 反式和 50-30 mol% 顺式;或 50-70 mol% 顺式和 50-30 mol% 反式;或 60-70 mol% 顺式和 30-40 mol% 反式;或大于 70 mol% 顺式和低于 30 mol% 反式;其中顺式-和反式-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的总摩尔百分数等于 100 mol%。在另外的实施方案中,顺式 / 反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔比率能够在 50 / 50 到 0 / 100 范围内,例如在 40 / 60 到 20 / 80 之间变化。

[0124] 该环己烷二甲醇可以是顺式,反式,或它们的混合物,例如 60:40 到 40:60 的顺式 / 反式比率或 70:30 到 30:70 的顺式 / 反式比率。在另一个实施方案中,该反式-环己烷二甲醇能够以 60-80 mol% 的量存在和该顺式-环己烷二甲醇能够以 20-40 mol% 的量存在,其中顺式-环己烷二甲醇和反式-环己烷二甲醇的总百分数等于 100 mol%。在具体的实施方案中,该反式-环己烷二甲醇能够以 60 mol% 的量存在和顺式-环己烷二甲醇能够以 40 mol% 的量存在。在具体的实施方案中,该反式-环己烷二甲醇能够以 70 mol% 的量存在和顺式-环己烷二甲醇能够以 30 mol% 的量存在。环己烷二甲醇的任何 1,1-,1,2-,1,3-,1,4-异构体或它们的混合物可以存在于本发明的二醇组分中。对于 1,1-环己烷二甲醇不存在顺式和反式异构体。

[0125] 在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯包括 SPG 和 1,4-环己烷二甲醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够包括 SPG,1,4-环己烷二甲醇和 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇。顺式 / 反式 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比率能够在 50 / 50 到 0 / 100 范围内,例如在 40 / 60 到 20 / 80 之间变化。

[0126] 在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分能够含有 48 mol% 或更低的一种或多种不是 SPG 或环己烷二甲醇的改性用二醇;在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分能够含有 25 mol% 或更低的一种或多种不是 SPG 或环己烷二甲醇的改性用二醇;在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯组合物的聚酯部分的二醇组分能够含有 20 mol% 或更低的一种或多种不是 SPG 或环己烷二甲醇的改性用二醇;在一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯可含有低于 15 mol% 或更低的一种或多种改性用二醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够含有 10 mol% 或更低的一种或多种改性用二醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够含有 5 mol% 或更低的一种或多种改性用二醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够含有 3 mol% 或更低的一种或多种改性用二醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够含有 2 mol% 或更低的一种或多种改性用二醇。在另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯能够含有 0 mol% 改性用二醇。

[0127] 在一个实施方案中,乙二醇不存在或基本上不存在于聚酯中;“基本上不存在”是指乙二醇仅仅以一种不会在聚酯合成过程中引起支化的量存在,或换句话说,将在熔融方式的聚酯合成过程中具有小于 2.5、或小于或等于约 2 的分子量分布。

[0128] 可用于本发明的聚酯中的改性用二醇是指,除 SPG 和环己烷二甲醇以外的二醇,并且能够含有 2-16 个碳原子。合适的改性用二醇的例子包括,但不限于,二乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,新戊二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,对二甲苯二醇,聚丁二醇,和它们的混合物。在另一个实施方案中,改性用二醇包括,但不限于,1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇的至少一种。在一个实施方案中,至少一种改性用二醇是二乙二醇。在一个实施方案中,该二乙二醇没有作为单独的单体来添加,而是在聚合过程中形成的。

[0129] 可用于本发明中的聚酯能够包括,基于二醇或二酸残基的总摩尔百分数,0-10 mol%,例如分别地 0.01-5 mol%,0.01-1 mol%,0.05-5 mol%,0.05-1 mol%,或 0.1-0.7 mol% 的一种或多种的具有 3 个或更多个羧基取代基、羟基取代基或它们的组合的支化单体(在这里称作支化剂)残基。在某些实施方案中,支化单体或支化剂可以在聚酯的聚合反应之前和 / 或过程中和 / 或之后添加。可用于本发明中的聚酯因此能够是线性或支化的。可以理解的是,当在本发明的聚酯的聚合过程中存在支化剂时,聚酯将具有大于 2.5 的分子量分布。

[0130] 支化单体的例子包括,但不限于,多官能酸或多官能醇如偏苯三酸,偏苯三酸酐,均苯四酸二酐,三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,柠檬酸,酒石酸,3-羟基戊二酸等等。在一个实施方案中,该支化单体残基能够包括 0.1-0.7 mol% 的选自至少一种的下列物质中的一种或多种残基:偏苯三酸酐,均苯四酸二酐,甘油,山梨糖醇,1,2,6-己烷三醇,季戊四醇,三羟甲基乙烷,和 / 或均苯三酸(trimesic acid)。该支化单体可以被添加到聚酯反应混合物中或以浓缩物的形式与聚酯共混,例如按照在美国专利 No 5,654,347 和 5,696,176 中所述,它们的有关支化单体的公开内容被引入这里供参考。“多官能”我们指支化单体不是单

官能或双官能的。

[0131] 本发明的聚酯能够包括至少一种链增长剂。合适链增长剂包括,但不限于,多官能(包括但不限于,双官能的)异氰酸酯,多官能环氧化物包括例如环氧基化线型酚醛清漆,和苯氧基树脂。在某些实施方案中,链增长剂可以在聚合过程结束时或在聚合过程之后添加。如果在聚合过程之后添加,则链增长剂能够通过配混或通过在转化过程如注射模塑或挤出的过程中添加来引入。链增长剂的用量能够根据所使用的具体单体组成和所需的物理性能来变化,但是一般是以聚酯总重量为基础的约 0.1 wt% 到约 10 wt%,如约 0.1 到约 5 wt%。

[0132] 可用于本发明中的聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 通过使用 Thermal Analyst Instrument 的 TA DSC 2920 在 $20^\circ\text{C} / \text{min}$ 的扫描速率下测定的。

[0133] 因为由用于本发明中的某些聚酯所显示出的在 170°C 下的长的结晶半衰期 (例如,大于 5 分钟),能够有可能生产制品,这些制品包括但不限于,注射模塑部件,注射吹塑制品,注射拉伸吹塑制品,挤出膜,挤出片材,挤出吹塑制品,挤出拉伸吹塑制品,和纤维。热可成形的片材是由本发明的某些实施方案提供的制品的例子。本发明的聚酯能够是无定形的或半结晶的。在一个方面,可用于本发明中的某些聚酯能够具有较低的结晶度。可用于本发明中的某些聚酯能够因此具有基本上无定形的形态,意指该聚酯包括聚合物的基本上无序的区域。

[0134] 在一个实施方案中,“无定形”聚酯能够在 170°C 下具有大于 5 分钟、或在 170°C 下大于 10 分钟、或在 170°C 下大于 50 分钟、或在 170°C 下大于 100 分钟的结晶半衰期。在本发明的一个实施方案中,结晶半衰期能够在 170°C 下大于 1,000 分钟。在本发明的另一个实施方案中,可用于本发明中的聚酯的结晶半衰期能够在 170°C 下大于 10,000 分钟。在这里使用的聚酯的结晶半衰期可通过使用本领域中技术人员公知的方法来测量。例如,聚酯的结晶半衰期, $t_{1/2}$,能够在温度控制的热台(hot stage)上,作为时间的函数,经由激光和光检测器测量样品的光透射率来测定。这一测量能够通过让聚合物暴露于温度 T_{max} 和然后冷却至所需温度来进行。样品能够通过热台保持在所需的温度,同时光透射率作为时间的函数进行测量。最初,样品能够以高的光透射率在视觉上透明,并且随着样品结晶变成不透明。结晶半衰期是光透射率处于初始透射率和最终透射率之间的中途(halfway)的时间。 T_{max} 被定义为熔化样品的结晶畴所需要的温度(如果存在结晶畴)。在结晶半衰期测量之前样品被加热至 T_{max} 以调理样品。对于各组合物,绝对 T_{max} 温度是不同的。例如 PCT 能够被加热至大于 290°C 的某温度以熔化该结晶畴。

[0135] 在一个实施方案中,可用于本发明的某些聚酯在视觉上是澄明的。该术语“视觉上透明的”在这里定义为,当视觉检查时明显不存在浑浊性、混浊性和/或污浊。在另一个实施方案中,当聚酯与聚碳酸酯(包括但不限于,双酚 A 聚碳酸酯)混合时,共混物在视觉上是透明的。

[0136] 在一个实施方案中,在有或没有调色剂存在下,可用于本发明中的聚酯和/或本发明的聚酯组合物能够具有如本文所述的色值 L^* , a^* 和 b^* ,它们能够通过使用由 Hunter Associates Lab Inc., Reston, Va 制造的 Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeter 来测定。该色测定值是从聚酯的粒料、或从该粒料注塑或挤出的板或其它制品上测量的色值的平均值。它们通过 CIE(International Commission on Illumination) (翻译版)的 L

* a * b * 色系测定的,其中 L * 表示亮度坐标,a * 表示红 / 绿坐标,和 b * 表示黄 / 蓝坐标。在某些实施方案中,可用于本发明中的聚酯的 b * 值能够是从 -12 到低于 12 和 L * 值能够是 50 到 90。在其它实施方案中,可用于本发明中的聚酯的 b * 值能够存在于下列范围中的一个范围中: 从 -10 至 10;-10 至低于 10;-10 至 9;-10 至 8;-10 至 7;-10 至 6;-10 至 5;-10 至 4;-10 至 3;-10 至 2;从 -5 至 9;-5 至 8;-5 至 7;-5 至 6;-5 至 5;-5 至 4;-5 至 3;-5 至 2;0 至 9;0 至 8;0 至 7;0 至 6;0 至 5;0 至 4;0 至 3;0 至 2;1 至 10;1 至 9;1 至 8;1 至 7;1 至 6;1 至 5;1 至 4;1 至 3;以及 1 至 2。在其它实施方案中,可用于本发明中的聚酯的 L * 值能够存在于下列范围中的一个范围中: 50 至 60;50 至 70;50 至 80;50 至 90;60 至 70;60 至 80;60 至 90;70 至 80;79 至 90。

[0137] 当磷被添加到该聚酯和 / 或聚酯组合物中、和 / 或制备本发明聚酯的方法中时,它以磷化合物形式添加,例如至少一种磷酸酯。被添加到本发明的聚酯、和 / 或本发明的聚酯组合物、和 / 或本发明的方法中的磷化合物 [例如至少一种磷酸酯] 的量,能够以在最终聚酯中存在的磷原子的形式测量,例如以 ppm (重量) 测量

[0138] 在聚合过程中和 / 或在制造之后添加的磷化合物的量能够包括但不限于:以聚酯组合物的总重量为基础,1 至 5000 ppm;1 至 1000 ppm,1 至 900 ppm,1 至 800 ppm,1 至 700 ppm,1 至 600 ppm,1 至 500 ppm,1 至 400 ppm,1 至 350 ppm,1 至 300 ppm,1 至 250 ppm,1 至 200 ppm,1 至 150 ppm,1 至 100 ppm;10 至 5000 ppm;10 至 1000 ppm,10 至 900 ppm,10 至 800 ppm,10 至 700 ppm;10 至 600 ppm,10 至 500 ppm,10 至 400 ppm,10 至 350 ppm,10 至 300 ppm,10 至 250 ppm,10 至 200 ppm,10 至 150 ppm,10 至 100 ppm。

[0139] 在一个实施方案中,在聚合过程中添加的磷酸酯的量选自下列这些: 1 至 5000 ppm;1 至 1000 ppm,1 至 900 ppm,1 至 800 ppm,1 至 700 ppm;1 至 600 ppm,1 至 500 ppm,1 至 400 ppm,1 至 350 ppm,1 至 300 ppm,1 至 250 ppm,1 至 200 ppm,1 至 150 ppm,1 至 100 ppm;1 至 60 ppm;2 至 5000 ppm;2 至 1000 ppm,2 至 900 ppm,2 至 800 ppm,2 至 700 ppm;2 至 600 ppm,2 至 500 ppm,2 至 400 ppm,2 至 350 ppm,2 至 300 ppm,2 至 250 ppm,2 至 200 ppm,2 至 150 ppm,2 至 100 ppm;2 至 60 ppm;2 至 20 ppm,3 至 5000 ppm;3 至 1000 ppm,3 至 900 ppm,3 至 800 ppm,3 至 700 ppm;3 至 600 ppm,3 至 500 ppm,3 至 400 ppm,3 至 350 ppm,3 至 300 ppm,3 至 250 ppm,3 至 200 ppm,3 至 150 ppm,3 至 100 ppm;3 至 60 ppm;3 至 20 ppm,4 至 5000 ppm;4 至 1000 ppm,4 至 900 ppm,4 至 800 ppm,4 至 700 ppm,4 至 600 ppm,4 至 500 ppm,4 至 400 ppm,4 至 350 ppm,4 至 300 ppm,4 至 250 ppm,4 至 200 ppm,4 至 150 ppm,4 至 100 ppm;4 至 60 ppm;4 至 20 ppm,5 至 5000 ppm;5 至 1000 ppm,5 至 900 ppm,5 至 800 ppm,5 至 700 ppm,5 至 600 ppm,5 至 500 ppm,5 至 400 ppm,5 至 350 ppm,5 至 300 ppm,5 至 250 ppm,5 至 200 ppm,5 至 150 ppm,5 至 100 ppm;5 至 60 ppm;5 至 20 ppm,6 至 5000 ppm;6 至 1000 ppm,6 至 900 ppm,6 至 800 ppm,6 至 700 ppm,6 至 600 ppm,6 至 500 ppm,6 至 400 ppm,6 至 350 ppm,6 至 300 ppm,6 至 250 ppm,6 至 200 ppm,6 至 150 ppm,6 至 100 ppm;6 至 60 ppm;6 至 20 ppm,7 至 5000 ppm;

7 至 1000 ppm, 7 至 900 ppm, 7 至 800 ppm, 7 至 700 ppm, 7 至 600 ppm, 7 至 500 ppm, 7 至 400 ppm, 7 至 350 ppm, 7 至 300 ppm, 7 至 250 ppm, 7 至 200 ppm, 7 至 150 ppm, 7 至 100 ppm; 7 至 60 ppm; 7 至 20 ppm, 8 至 5000 ppm; 8 至 1000 ppm, 8 至 900 ppm, 8 至 800 ppm, 8 至 700 ppm, 8 至 600 ppm, 8 至 500 ppm, 8 至 400 ppm, 8 至 350 ppm, 8 至 300 ppm, 8 至 250 ppm, 8 至 200 ppm, 8 至 150 ppm, 8 至 100 ppm; 8 至 60 ppm; 8 至 20 ppm, 9 至 5000 ppm; 9 至 1000 ppm, 9 至 900 ppm, 9 至 800 ppm, 9 至 700 ppm, 9 至 600 ppm, 9 至 500 ppm, 9 至 400 ppm, 9 至 350 ppm, 9 至 300 ppm, 9 至 250 ppm, 9 至 200 ppm, 9 至 150 ppm, 9 至 100 ppm; 9 至 60 ppm; 9 至 20 ppm, 10 至 5000 ppm; 10 至 1000 ppm, 10 至 900 ppm, 10 至 800 ppm, 10 至 700 ppm; 10 至 600 ppm, 10 至 500 ppm, 10 至 400 ppm, 10 至 350 ppm, 10 至 300 ppm, 10 至 250 ppm, 10 至 200 ppm, 10 至 150 ppm, 10 至 100 ppm, 10 至 60 ppm, 10 至 20 ppm, 50 至 5000 ppm, 50 至 1000 ppm, 50 至 900 ppm, 50 至 800 ppm, 50 至 700 ppm, 50 至 600 ppm, 50 至 500 ppm, 50 至 400 ppm, 50 至 350 ppm, 50 至 300 ppm, 50 至 250 ppm, 50 至 200 ppm, 50 至 150 ppm, 50 至 100 ppm; 50 至 80 ppm, 100 至 5000 ppm, 100 至 1000 ppm, 100 至 900 ppm, 100 至 800 ppm, 100 至 700 ppm, 100 至 600 ppm, 100 至 500 ppm, 100 至 400 ppm, 100 至 350 ppm, 100 至 300 ppm, 100 至 250 ppm, 100 至 200 ppm, 100 至 150 ppm; 150 至 5000 ppm, 150 至 1000 ppm, 150 至 900 ppm, 150 至 800 ppm, 150 至 700 ppm, 150 至 600 ppm, 150 至 500 ppm, 150 至 400 ppm, 150 至 350 ppm, 150 至 300 ppm, 150 至 250 ppm, 150 至 200 ppm, 200 至 5000 ppm, 200 至 1000 ppm, 200 至 900 ppm, 200 至 800 ppm, 200 至 700 ppm, 200 至 600 ppm, 200 至 500 ppm, 200 至 400 ppm, 200 至 350 ppm, 200 至 300 ppm, 200 至 250 ppm, 250 至 5000 ppm, 250 至 1000 ppm, 250 至 900 ppm, 250 至 800 ppm, 250 至 700 ppm, 250 至 600 ppm, 250 至 500 ppm, 250 至 400 ppm, 250 至 350 ppm, 250 至 300 ppm, 300 至 5000 ppm, 300 至 1000 ppm, 300 至 900 ppm, 300 至 800 ppm, 300 至 700 ppm, 300 至 600 ppm, 300 至 500 ppm, 300 至 400 ppm, 300 至 350 ppm, 350 至 5000 ppm, 350 至 1000 ppm, 350 至 900 ppm, 350 至 800 ppm, 350 至 700 ppm, 350 至 600 ppm, 350 至 500 ppm, 350 至 400 ppm; 这是以聚酯组合物的总重量为基础并且以在最终聚酯中磷原子的形式来测量的。

[0140] 缩合, 酯化和 / 或酯交换催化剂的量能够以任何量包括在本发明的方法或组合物中, 除非这里另外说明, 作为催化剂金属所测量并且以最终聚合物的重量为基础, 能够任选是 10 ppm-20,000 ppm 或 10-10,000 ppm, 或 10-5000 ppm 或 10-1000 ppm 或 10-500 ppm, 或 10-300 ppm 或 10-250 ppm。

[0141] 在一个实施方案中, 用于本发明的方法中制造可用于本发明中的聚酯的合适催化剂能够包括至少一种的有机基锌化合物, 锡化合物, 钛型催化剂, 或它们的混合物。在一个实施方案中, 该催化剂包括至少一种钛化合物。本发明的聚酯组合物也可包括可在本发明的方法中使用的至少一种的锡化合物。在一个实施方案中, 该催化剂包括至少一种有机铈化合物。在一个实施方案中, 该催化剂能够包括至少一种锡化合物和至少一种钛化合物的组合。在一个实施方案中, 该催化剂主要由至少一种锡化合物组成。在一个实施方案中, 该

催化剂主要由至少一种钛化合物组成。在一个实施方案中,该催化剂主要由至少一种钛化合物和至少一种锡化合物组成。在一个实施方案中,锡化合物和 / 或钛化合物能够用于酯化反应或缩聚反应或两种反应中。在一个实施方案中,该催化剂包括用于酯化反应的钛化合物。任选,在一个实施方案中,基于二羧酸或二羧酸酯的重量,该钛化合物催化剂的用量是约 0.005wt% 到约 0.2wt%。任选,在一个实施方案中,基于最终聚酯的总重量,低于约 700 ppm 元素钛能够作为残留物存在于聚酯中。

[0142] 当锡被添加到本发明的聚酯和 / 或聚酯组合物和 / 或制备本发明的聚酯的方法中时,它能够以锡化合物的形式被添加到制备聚酯的方法中。被添加到本发明的聚酯和 / 或本发明的聚酯组合物和 / 或本发明的方法中的锡化合物的量,能够以在最终聚酯中存在的锡原子的形式测量,例如以 ppm(重量)测量。

[0143] 当钛被添加到本发明的聚酯和 / 或聚酯组合物和 / 或制备本发明的聚酯的方法中时,它能够以钛化合物的形式被添加到制备聚酯的方法中。被添加到本发明的聚酯和 / 或本发明的聚酯组合物和 / 或本发明的方法中的钛化合物的量,能够以在最终聚酯中存在的钛原子的形式测量,例如以 ppm(重量)测量。

[0144] 当锌被添加到本发明的聚酯和 / 或聚酯组合物和 / 或制备本发明的聚酯的方法中时,它能够以有机锌化合物的形式被添加到制备聚酯的方法中。被添加到本发明的聚酯和 / 或本发明的聚酯组合物和 / 或本发明的方法中的锌化合物的量,能够以在最终聚酯中存在的锌原子的形式测量,例如以 ppm(重量)测量。

[0145] 在另一个实施方案中,本发明的聚酯能够通过将至少一种锡化合物用作催化剂来制备。例如,参见美国专利 No. 2,720,507,其中涉及锡催化剂的部分被引入这里供参考。这些催化剂是含有至少一个有机基的锡化合物。

[0146] 在一个实施方案中,用于本发明中的催化剂包括,但不限于,一种或多种的下列物质:三-2-乙基己酸丁基锡,二乙酸二丁基锡,二丁基锡氧化物,和二甲基锡氧化物。

[0147] 使用锡型催化剂制备聚酯的方法是大家所熟知的并且已描述在上述美国专利 No. 2,720,507 中。

[0148] 可用于本发明的含钛化合物包括含有钛的任何化合物,这些化合物包括但不限于:钛酸四乙酯,钛酸乙酰基三丙酯,钛酸四丙酯,钛酸四丁酯,聚钛酸丁基酯(polybutyl titanate),钛酸 2-乙基己酯,钛酸辛二醇酯,乳酸酯钛酸酯,三乙醇胺钛酸酯,乙酰丙酮酸酯钛酸酯(acetylacetonate titanate),乙基乙酰乙酸酯钛酸酯(ethylacetoacetic ester titanate),钛酸异硬脂基酯,钛酸乙酰基三异丙基酯,四异丙氧基钛,乙醇酸钛,丁氧基钛,钛酸己二醇酯,和钛酸四异辛基酯,二氧化钛,二氧化钛 / 二氧化硅共沉淀物,和二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物。本发明包括但不限于描述在美国专利 6,559,272 中的二氧化钛 / 二氧化硅共沉淀物催化剂。

[0149] 可用于本发明中的聚酯组合物的聚酯部分能够通过通过在熔体中的已知缩合、酯化或酯交换方法来制造。合适的方法包括,但不限于,让一种或多种二羧酸与一种或多种二醇在 100°C -315°C 的温度下在 0.1-760 mm Hg 的压力下进行反应达到一段足以形成聚酯的时间的步骤。对于生产聚酯的方法参见美国专利 No. 3,772,405,与该方法有关的公开内容被引入这里供参考。

[0150] 一般通过在惰性气氛中,二羧酸或二羧酸酯与二醇在这里所述的钛催化剂和 / 或

钛和锡催化剂存在下,在缩合过程中逐渐提高直至约 225°C -310°C 的升高温度下进行缩合,然后在缩合的后期阶段中在低压下进行缩合,来制备聚酯,按照在被引入这里供参考的美国专利 No. 2, 720, 507 中进一步详细描述的方法。

[0151] 在另一个方面,这些发明涉及制备本发明的共聚酯的方法。在一个实施方案中,该方法涉及制备包括对苯二甲酸, SPG 和 1, 4- 环己烷二甲醇的共聚酯。在一个方面,本发明涉及制备聚酯的方法,包括以下步骤:

[0152] (I) 将包括包含二酸组分和二醇组分的单体的混合物,在催化剂存在下,在 150-240°C 的温度下,加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括:

[0153] (a) 二羧酸组分,其包含:

[0154] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基;

[0155] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

[0156] (b) 二醇组分,其包含:

[0157] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基;和

[0158] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的选自 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;

[0159] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和

[0160] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%;

[0161] (II) 将步骤 (i) 的初始聚酯在 240-320°C 的温度下加热 1-4 小时;和

[0162] (III) 除去任何未反应的二醇。

[0163] 在另一个方面,本发明涉及制备本发明的共聚酯的方法。在一个实施方案中,该方法涉及制备包括对苯二甲酸、SPG 和 1, 4- 环己烷二甲醇的共聚酯。在一个方面,本发明涉及制备聚酯的方法,包括以下步骤:

[0164] (I) 将包括可用于本发明的聚酯当中的任何一种的单体的混合物,在催化剂存在下,在 150-240°C 的温度下,加热一段足以生产初始聚酯的时间,其中该混合物包括:

[0165] (a) 二羧酸组分,该包括:

[0166] (i) 约 80- 约 100 mol% 的对苯二甲酸残基;

[0167] (ii) 约 0- 约 20 mol% 的具有至多 20 个碳原子的芳族和 / 或脂族二羧酸残基;和

[0168] (b) 二醇组分,其含有:

[0169] (i) 约 1- 约 49 mol% 的螺二醇残基;和

[0170] (ii) 约 51- 约 99 mol% 的选自 1, 4- 环己烷二甲醇残基和 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇残基中的至少一种;

[0171] 其中该二羧酸组分的总 mol% 是 100 mol%, 和

[0172] 其中该二醇组分的总 mol% 是 100 mol%;

[0173] (II) 将步骤 (i) 的该初始聚酯在 240-320°C 的温度下加热 1-4 小时;和

[0174] (III) 除去任何未反应的二醇。

[0175] 在一个实施方案中,在所述方法中,聚酯的分子量分布低于 2.5、或等于或低于 2, 由描述在实施例中的 GPC(凝胶渗透色谱法)所测定。

[0176] 在一个实施方案中,聚酯的分子量分布低于 2.5、或等于或低于 2, 由描述在实施例中的 GPC(凝胶渗透色谱法)所测定。

[0177] 酯化步骤 (I) 的反应时间取决于选择的温度, 压力, 以及二醇与二羧酸的原料摩尔比。

[0178] 在一个实施方案中, 步骤 (I) 能够一直进行到 50wt% 或更多的 SPG 已经反应为止。步骤 (I) 可以在 0 psig 到 100 psig 的压力下进行。与可用于本发明中的任何催化剂相关联使用的术语“反应产物”指在催化剂与用于制备聚酯的任何单体之间的缩聚或酯化反应的任何产物、以及在催化剂和任何其它类型的添加剂之间的缩聚或酯化反应的产物。

[0179] 典型地, 步骤 (II) 和步骤 (III) 能够同时进行。这些步骤能够通过所属技术领域已知的方法, 如通过将反应混合物置于从 0.002 psig 到低于大气压力的范围内的压力下, 或通过向混合物上吹入热氮气来进行。

[0180] 在用于制造可用于本发明中的聚酯的本发明方法当中的任何一种方法中, 至少一种磷化合物和 / 或它们的反应产物、以及它们的混合物能够在酯化 (步骤 (I))、缩聚 (步骤 (II))、或两者中添加和 / 或它能够在聚合后添加。在一个实施方案中, 可用于本发明的任何一个方法中的磷化合物能够在酯化过程中添加。在一个实施方案中, 如果可用于本发明中的磷化合物在酯化和缩聚两个过程之后添加, 它以基于最终聚酯的总重量的 0.01-2 wt% 的量添加。在一个实施方案中, 该磷化合物能够包括至少一种磷酸酯。在一个实施方案中, 该磷化合物能够包括在酯化步骤中添加的至少一种磷化合物。在一个实施方案中, 该磷化合物能够包括至少一种磷酸酯, 例如, 它在酯化步骤中添加。

[0181] 据信, 制造聚酯的任何普通方法可用于制造任何可用于本发明中的聚酯。

[0182] 本发明这些方法中的任何一种方法的酯化步骤 (I) 的反应时间取决于选择的温度, 压力, 以及二醇与二羧酸的原料摩尔比。

[0183] 在制备可用于本发明中的聚酯的方法实施方式当中的任何一个中, 步骤 (II) 的加热时间可以是 1-5 小时或 1-4 小时或 1-3 小时或 1.5-3 小时或 1-2 小时。在一个实施方案中, 步骤 (II) 的加热时间能够是 1.5-3 小时。

[0184] 在一个实施方案中, 本发明的聚酯、聚酯组合物和 / 或方法当中的任何一种可以包括至少一种钛化合物。

[0185] 在一个实施方案中, 本发明的聚酯、聚酯组合物和 / 或方法当中的任何一种可以包括至少一种锡化合物。

[0186] 在一个实施方案中, 本发明的聚酯、聚酯组合物和 / 或方法当中的任何一种可以包括至少一种钛化合物和至少一种磷化合物。

[0187] 在一个实施方案中, 聚酯、聚酯组合物和 / 或制造本发明聚酯的方法当中的任何一种可以包括至少一种锡化合物和至少一种钛化合物。

[0188] 在一个实施方案中, 聚酯、聚酯组合物和 / 或制造本发明聚酯的方法当中的任何一种可以包括至少一种锡化合物、至少一种钛化合物和至少一种磷化合物。

[0189] 在一个实施方案中, 本发明的聚酯、聚酯组合物和 / 或方法当中的任何一种可以包括至少一种有机锌化合物。

[0190] 在一个实施方案中, 在可用于本发明中的聚酯中锡原子的量能够是基于最终聚酯的重量 0 到 400 ppm 锡原子。

[0191] 在一个实施方案中, 在可用于本发明中的聚酯中锡原子的量能够基于最终聚酯的重量是 15 到 400 ppm 锡原子。

[0192] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中钛原子的量能够是,基于最终聚酯的重量 0 到 400 ppm 钛原子。

[0193] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中钛原子的量能够是,基于最终聚酯的重量 15 到 400 ppm 钛原子。

[0194] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中磷原子的量能够是,基于最终聚酯的重量 1 到 500 ppm 磷原子。

[0195] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中锡原子的量能够是基于最终聚酯的重量的 1-400 ppm 锡原子,以及在可用于本发明中的最终聚酯中磷原子的量能够是基于最终聚酯的重量的 1 - 500 ppm 磷原子。

[0196] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯的磷原子的量能够是基于最终聚酯重量的 1-500 ppm 磷原子,以及在该聚酯中钛原子的量能够是基于最终聚酯的重量的 1 - 400 ppm 钛原子。

[0197] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中的磷原子的量能够是基于最终聚酯重量的 1-500 ppm 磷原子,以及在该聚酯中钛原子的量能够是基于最终聚酯的重量的 1 - 100 ppm 钛原子。

[0198] 在一个实施方案中,在可用于本发明中的聚酯中磷原子的量能够是基于最终聚酯重量的 1-500 ppm 磷原子,在可用于本发明中的聚酯中的锡原子的量能够是基于最终聚酯重量的 1-400 ppm 锡原子,以及在该聚酯中钛原子的量能够是基于最终聚酯的重量的 1 - 100 ppm 钛原子。

[0199] 本发明进一步涉及由如上所述的方法制备的聚酯组合物。

[0200] 本发明进一步涉及聚合物共混物。该共混物的某些实施方案包括:

[0201] (a) 5-95 wt% 的至少一种的如上所述的聚酯;和

[0202] (b) 5-95 wt% 的至少一种的聚合物组分。

[0203] 该共混物的某些实施方案包括:

[0204] (a) 5-95 wt% 的至少一种的如上所述的聚酯;和

[0205] (b) 5-95 wt% 的至少一种的聚合物组分。

[0206] 其中该聚合组分选自尼龙;与这里所述的聚酯不同的聚酯;聚酰胺;聚苯乙烯;聚苯乙烯共聚物;苯乙烯丙烯腈共聚物;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;聚(甲基丙烯酸甲酯);丙烯酸类共聚物;聚(醚-酰亚胺);聚苯醚;聚(2,6-二甲基苯醚);聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物;聚苯硫醚;聚苯硫醚/砜;聚(酯-碳酸酯);聚碳酸酯;聚砜;聚砜醚;和芳族二羟基化合物的聚(醚-酮);或它们的混合物。

[0207] 聚合组分的合适例子包括,但不限于,尼龙;与这里所述的聚酯不同的聚酯;聚酰胺如 DuPont 的 ZYTEL®;聚苯乙烯;聚苯乙烯共聚物;苯乙烯丙烯腈共聚物;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;聚(甲基丙烯酸甲酯);丙烯酸类共聚物;聚(醚-酰亚胺)如 ULTEM®(General Electric 的聚(醚-酰亚胺));聚苯醚如聚(2,6-二甲基苯醚)或聚(苯醚)/聚苯乙烯共混物如 NORYL 1000®(General Electric 的聚(2,6-二甲基苯醚)和聚苯乙烯树脂的共混物);聚苯硫醚;聚苯硫醚/砜;聚(酯-碳酸酯);聚碳酸酯如 LEXAN®(General Electric 的聚碳酸酯);聚砜;聚砜醚;和芳族二羟基化合物的聚(醚-酮);或上述聚合物当中的任何种的混合物。该共混物能够通过现有技术中已知的普

通加工技术如熔融共混或溶液共混来制备。在一个实施方案中,聚碳酸酯不存在于聚酯组合合物中。如果聚碳酸酯用于在本发明的聚酯组合合物中的共混物之中,则该共混物在视觉上是透明的。然而,可用于本发明中的聚酯组合合物也考虑聚碳酸酯的排除以及聚碳酸酯的包含。

[0208] 另外,本发明的聚酯组合合物和聚合物共混物组合物任选地含有任何用量(例如占总组合合物的 0.01-25wt%)的常用添加剂,如着色剂,调色剂,染料,脱模剂,阻燃剂,增塑剂,成核剂,稳定剂(包括但不限于,紫外线稳定剂,热稳定剂和/或它们的反应产物),填料,和抗冲改性剂。现有技术中公知的和可用于本发明的典型商购抗冲改性剂的例子包括,但不限于,乙烯/丙烯三元共聚物,官能化聚烯烃如含有丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯的那些,苯乙烯型嵌段共聚物抗冲改性剂,以及各种丙烯酸系核/壳型抗冲改性剂。此类添加剂的残基也考虑作为聚酯组合合物的一部分。

[0209] 另外,使聚合物着色的某些试剂能够添加到熔体中。在一个实施方案中,上蓝调色剂被添加到熔体中,以降低所得到的聚酯聚合物熔融相产物的 b^* 值。该上蓝剂包括蓝色无机和有机调色剂。另外,红色调色剂也能够用于调节 a^* 色值。能够使用有机调色剂(例如,蓝色和红色有机调色剂)如描述在美国专利 No 5,372,864 和 5,384,377 中的那些调色剂,它们以全部内容被引入这里供参考。有机调色剂可以作为预混合组合物加入。预混合组合物可以是红色和蓝色化合物的净共混物,或该组合物可以预溶解在聚酯的原料的一种中或在其中制成淤浆。

[0210] 所添加的调色剂组分的总量当然取决于在基础聚酯中固有黄色的量和调色剂的效力。一般,使用至多约 15 ppm 的合并有机调色剂组分的浓度以及约 0.5 ppm 的最低浓度。上蓝添加剂的总量典型地是约 0.5-约 10 ppm。

[0211] 调色剂能够被添加到酯化区段中或添加到缩聚区段中。优选,调色剂被添加到酯化区段中或添加到缩聚区段的早期阶段中,如添加到预聚合反应器中。

[0212] 增强材料可以用于本发明的组合物中。该增强材料包括,但不限于,碳丝(carbon filaments),硅酸盐,云母,粘土,滑石,二氧化钛,硅灰石,玻璃碎片,玻璃珠和纤维,以及聚合物纤维和它们的组合。在一个实施方案中,该增强材料包括玻璃,例如玻璃纤维丝,玻璃和滑石的混合物,玻璃和云母的混合物,以及玻璃和聚合物纤维。

[0213] 本发明进一步涉及包括本发明的聚酯组合合物和/或聚合物共混物的膜和/或片材。将聚酯和/或共混物成形为膜和/或片材的方法是本领域中公知的。本发明的膜和/或片材的例子包括,但不限于,挤出膜和/或片材,压延膜和/或片材,压塑模和/或片材,溶液浇铸膜和/或片材。制造膜和/或片材的方法包括但不限于挤出、压延、压缩模塑和溶液浇铸。

[0214] 从可用于本发明中的膜和/或片材制造的有潜力的制品的例子包括,但不限于:单轴拉伸膜,双轴拉伸膜,收缩膜(不论单轴或双轴拉伸),液晶显示器膜(包括但不限于,扩散器片材(diffuser sheet),补偿膜和保护膜),热成形片材,印刷制版胶片(graphic arts film),室外标牌,天窗,涂料,涂层制品,涂漆制品,层压材料,层压制品,和/或多壁膜或片材。

[0215] 多壁膜或片材表示作为型材挤出的片材,其由彼此经由垂直肋条连接的多个层组成。多壁膜或片材的例子包括但不限于户外掩蔽体(温室和商业遮篷)。

[0216] 含有可用于本发明的聚酯组合物的挤出制品的例子包括,但不限于,用于热成形片材,用于印刷制版应用的胶片、户外标牌、天窗,多层膜,用于塑料玻璃层压材料的塑料膜,和液晶显示器(LCD)膜,包括但不限于 LCD 的扩散器片材、补偿膜和保护膜。

[0217] 在一个实施方案中,本发明包括具有装饰材料包埋在其中的热塑制品,典型地呈现片材形式,该装饰材料包括这里所述的组合物中的任何种。

[0218] 下列实施例进一步举例说明如何制备和评价本发明的聚酯,并且被认为是本发明的纯粹举例并且不希望限制本发明的范围。除非另外指示,否则,份是重量份,温度是摄氏度或是室温,以及压力是大气压或接近大气压。

实施例

[0219] 测量方法

[0220] 聚酯的特性粘度是在 60/40 (wt/wt) 的苯酚 / 四氯乙烷中在 0.5g/100ml 的浓度下于 25°C 测定的,并以 dL/g 报道。

[0221] 除非另有说明,通过根据 ASTM D3418,使用 Thermal Analyst Instrument 的 TA DSC 2920 在 20°C /min 的扫描速率下测定玻璃化转变温度 (T_g)。

[0222] 该组合物的二醇含量和顺式 / 反式比率由质子核磁共振 (NMR) 谱测定。对于聚合物通过使用氯仿 - 三氟乙酸 (70-30 体积 / 体积),或对于低聚物样品通过使用为锁峰 (lock) 而添加了氘化氯仿的 60/40 (wt/wt) 苯酚 / 四氯乙烷,将全部的 NMR 谱记录在 JEOL Eclipse Plus 600MHz 核磁共振波谱仪上。2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇共振的峰归属是通过与 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇的单 - 和二苯甲酸酯模型对比来进行的。这些模型化合物紧密地接近于在聚合物和低聚物中发现的共振位置。

[0223] 这里报导的色值是,采用 Hunter Lab Ultrascan XE Spectrophotometer (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA) 的测量程序,用下列参数按照 ASTM D 6290-98 和 ASTM E308-99 方法测量的 CIELAB L*, a*, 和 b * 值:(1) D65 发光体,(2) 10 度观察者,(3) 包括反射角 (specular angle) 的反射模式,(4) 大面积观察,(5) 1" 口尺寸。除非另有说明,否则该测量程序是对于已磨细可通过 6 mm 筛网的聚合物颗粒进行的。根据 ASTM D-1003 在 4x4x1/8" 板上测量浊度。

[0224] 在含有 0.5 g/l 硝酸四乙基铵的由二氯甲烷和 HFIP 组成的 95/5 vol/vol 混合物中,在 1ml/ 分钟的流动速率下,在环境温度下进行 GPC 分析。通过将 4 mg 的聚合物溶解在添加了 10 μ L 甲苯作为流动速率标记物的 10ml 的 70/30 vol/vol 二氯甲烷 /HFIP 中来制备样品溶液。将 10 μ L 的各溶液注入到从 Polymer Laboratories 获得的由 5 μ m PLgel Guard 柱和 5 μ m PLgel Mixed-C 柱组成的柱组中。在 255 nm 的波长处通过 UV 吸光率进行检测。该色谱图用在 Eastman 编写的软件来收集和加工。该系统用一系列的几乎单分散的聚苯乙烯标准物在 580-4,000,000 g/mol 的分子量范围中进行校准,并且采用通用的校正程序。

[0225] 除非另作说明,否则,在下面实施例中 1, 4 环己烷二甲醇的顺式 / 反式比率是大约 30/70, 并且能够是 35/65 至 25/75。除非另作说明,否则,在下面实施例中使用的 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1, 3- 环丁烷二醇的顺式 / 反式比率是大约 50/50, 并且能够是 45/55 至 55/45。

[0226] 下列缩写在全部的工作实施例中适用：

[0227]

CHDM	1,4-环己烷二甲醇
EG	乙二醇
IV	特性粘度
T _g	玻璃化转变温度
TMCD	2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇
TPA	对苯二甲酸

[0228] 实施例 1

[0229] 本实施例举例说明含有 100 mol% 对苯二甲酸, 36 mol% 螺二醇, 和 64 mol% 1,4-环己烷二甲醇 (70/30 反式 / 顺式) 的聚酯的制备方法。将 58.2 g (0.30 mol) 对苯二甲酸二甲酯, 33.9 g 的 1,4-环己烷二甲醇 (0.24 mol), 28.7 g 的螺二醇 (0.09 mol), 和 50 ppm Ti (基于四异丙氧基钛) 的混合物加入到装有氮气入口管、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500 毫升烧瓶中。将该烧瓶放入到早已加热至 220°C 的伍德 (Wood's) 金属浴中, 和该烧瓶的内容物在 220°C 下加热 1.5 小时, 然后在 1 小时的期间被加热到 290°C。一旦在 290°C 下, 在下一个 10 分钟的期间, 逐渐地施加 0.3 mm Hg 的压力。全部的真空维持约 20 分钟的总时间, 以除去过量的未反应的二醇和提高熔体粘度。获得具有 110°C 的玻璃化转变温度和 0.68 dL/g 的特性粘度的高熔体粘度、澄明、无色的聚合物。由 GPC 测定的分子量分布是 1.96。经过研磨可透过 3 mm 筛网这一材料的 b* 值是 2.6。

[0230] 实施例 2

[0231] 本实施例举例说明了含有 100 mol% 对苯二甲酸, 26 mol% 螺二醇, 32 mol% 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇 (60/40 顺式 / 反式), 和 42 mol% 1,4-环己烷二甲醇 (70/30 反式 / 顺式) 的聚酯的制备方法。将 62.1 g (0.32 mol) 对苯二甲酸二甲酯, 22.3 g (0.16 mol) 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇, 19.4 g (0.13 mol) 的 1,4-环己烷二甲醇, 和 30.1 g 的螺二醇 (0.1 mol), 200 ppm Sn (以三(2-乙基-己酸)丁基锡为基础) 和 30 ppm P (以磷酸三苯基酯为基础) 的混合物加入到装有氮气入口管、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500 毫升烧瓶中。将该烧瓶放入到已经加热至 200°C 的伍德金属浴中, 该烧瓶的内容物在 200-210°C 下加热 1 小时, 然后被加热到 220°C 保持 1 小时, 和在 1.5 小时的期间加热至 275°C。一旦在 275°C 下, 在下一个 10 分钟的期间逐渐地施加 0.3 mm Hg 的压力。全部的真空维持约 80 分钟的总时间, 以除去过量的未反应的二醇和提高熔体粘度。获得具有 128°C 的玻璃化转变温度和 0.61 dL/g 的特性粘度的高熔体粘度、澄明、无色的聚合物。由 GPC 测定的分子量分布是 2.07。

[0232] 对比实施例 3

[0233] 本实施例举例说明了含有 100 mol% 对苯二甲酸, 45 mol% 螺二醇, 和 55 mol% 乙二醇的聚酯的制备。将 58.2 g (0.15 mol) 对苯二甲酸二甲酯, 27.9 g 的乙二醇 (0.45 mol), 45.7 g 的螺二醇 (0.15 mol), 和 50 ppm Ti (基于四异丙氧基钛) 的混合物加入到装有氮气入口管、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500 毫升烧瓶中。将该烧瓶放入到已加热至 200°C 的伍德金属浴中, 该烧瓶的内容物在 200-210°C 下加热 1 小时, 然后在 2 小时的期间被加热到 275°C。一旦在 275°C 下, 在下一个 15 分钟的期间逐渐地施加 0.5 mm Hg 的压力。全部的真空维持约 15 分钟的总时间, 以除去过量的未反应的二醇和提高熔体粘度。获得具有 110°C 的玻璃化转变温度和 0.76 dL/g 的特性粘度的高熔体粘度、澄明、黄色 / 棕色聚合物。由

GPC 测定的分子量分布是 4.93。

[0234] 对比实施例 4

[0235] 本实施例举例说明了含有 100 mol% 对苯二甲酸, 28 mol% 螺二醇, 和 72 mol% 乙二醇的聚酯的制备。将 77.6 g (0.40 mol) 对苯二甲酸二甲酯, 42.2 g 的乙二醇 (0.68 mol), 36.5 g 的螺二醇 (0.12 mol), 和 50 ppm Ti (基于四异丙氧基钛) 的混合物加入到装有氮气入口管、金属搅拌器和短蒸馏柱的 500 毫升烧瓶中。将该烧瓶放入到已加热至 200°C 的伍德金属浴中, 该烧瓶的内容物在 200-210°C 下加热 1 小时, 然后在 1.5 小时的期间被加热到 275°C。一旦在 275°C 下, 在下一个 15 分钟期间逐渐地施加 0.5 mm Hg 的压力。全部的真空维持约 18 分钟的总时间, 以除去过量的未反应的二醇和提高熔体粘度。获得具有 100°C 的玻璃化转变温度和 0.80 dL/g 的特性粘度的高熔体粘度、澄明、黄色 / 棕色的聚合物。由 GPC 测定的分子量分布是 4.61。经过研磨可透过 3 mm 筛网的这一材料的 b^* 值是 15.3。

[0236] 对于本领域中的那些技术人员显而易见的是, 在不脱离本发明的范围或精神情况下在本发明中能够作各种改进和变化。本发明的其它实施方案对于本领域中的那些技术人员来说在考虑这里所公开的说明书和本发明的实施之后将变得显而易见。希望说明书和实施例被认为是仅仅示例而已, 本发明的真正范围和精神能够由所附的权利要求来指定。