

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08G 63/80

C08G 63/88 C08J 3/12

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199528.9

[43]公开日 1999年2月3日

[11]公开号 CN 1207111A

[22]申请日 96.12.31 [21]申请号 96199528.9

[30]优先权

[32]96.1.5 [33]US[31]08/583,365

[86]国际申请 PCT/US96/20931 96.12.31

[87]国际公布 WO97/25364 英 97.7.17

[85]进入国家阶段日期 98.7.3

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 J·M·斯托菲尔 E·N·布兰查尔德

K·W·勒佛

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)的生产

[57]摘要

在此所公开的是低分子量聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)的一种新晶形。此新晶形可通过材料快速热传递的方式由熔融态或玻璃态低分子量聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)材料而产生。聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)组合物适宜用作固相聚合的起始原料以生产较高分子量的聚合物。

## 权 利 要 求 书

1. 一种组合物，该组合物包括由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大的改性或未改性聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)。
2. 如权利要求 1 中叙述的组合物，其中所述平均表观微晶尺寸约为 11.0 nm 或更大。
3. 如权利要求 1 中叙述的组合物，其中所述平均表观微晶尺寸约为 12.0 nm 或更大。
4. 如权利要求 1 中叙述的组合物，其中该组合物的 DP 至少为 4 且特性粘度小于 2.0 dl/g。
5. 如权利要求 1 中叙述的组合物，其中所述改性聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)包括多至百分之 5 的其它重复单元。
6. 如权利要求 1 中叙述的组合物，其中所述改性聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)包括来源于选自间苯二酸、三甘醇、1, 4-环己烷二甲醇、对苯二酸、己二酸、上述物质的酯、二甘醇和它们的混合物的共聚单体的重复单元。
7. 改性或未改性聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的颗粒，其由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大。
8. 如权利要求 7 中的颗粒，其平均直径为 0.05 cm 至 2cm。
9. 如权利要求 7 或 8 中叙述的颗粒，其中所述平均表观微晶尺寸为约 11.0 nm 或更大。
10. 如权利要求 7 或 8 中叙述的颗粒，其中所述平均表观微晶尺寸为约 12.0 nm 或更大。
11. 如权利要求 7 或 8 中叙述的颗粒，该颗粒基本由量超过 10 kg 的颗粒组成。
12. 如权利要求 7 或 8 中叙述的颗粒，其中所述颗粒具有 0.05 至 2 dl/g 的特性粘度。
13. 如权利要求 7 或 8 中叙述的颗粒，其中颗粒的形状为球形、半球形、圆柱形或类扁平形。
14. 结晶聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的方法，该方法包括以足够冷却熔融聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的速度冷却或以足够加热玻璃态聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的温度至约 130°C 到约 250°C 的速度加热，以生产结晶聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)，其由  $\bar{1}10$  反

射测得的平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大, 聚合度 (DP) 至少约为 4, 特性粘度约小于 0.4 dl/g.

15. 如权利要求 14 中叙述的方法, 其中所述温度为约 140°C 至约 230°C.

5 16. 如权利要求 14 中叙述的方法, 其中由  $\bar{1}10$  反射和所述结晶聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 测得的所述平均表观微晶尺寸为约 11.0 nm 或更大.

17. 如权利要求 14 中叙述的方法, 其中结晶以约 5 分钟或更短时间完成.

10 18. 如权利要求 14 中叙述的方法, 其中所述聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 是以颗粒的形式生产的.

19. 如权利要求 14 中叙述的方法, 该方法包括另外的固相聚合所述聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 步骤.

15 20. 固相聚合聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 的方法, 该方法包括加热聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 颗粒至高于它们的 T<sub>g</sub> 但低于它们的熔点, 改进包括以聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 颗粒开始, 该颗粒具有 10.0 nm 或更大的由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸, 至少约为 4 的聚合度 (DP) 及约小于 0.4 dl/g 的特性粘度, 其中固相聚合一直进行到聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 达到 0.5 至 2.0 dl/g 的特性  
20 粘度.

21. 如权利要求 20 中叙述的方法, 其中所述平均表观微晶尺寸为约 11.0 nm 或更大.

22. 如权利要求 20 中叙述的方法, 其中所述平均表观微晶尺寸为约 12.0 nm 或更大.

25 23. 固相聚合聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 的方法, 该方法包括:  
(a) 生产聚合度至少约为 4 且特性粘度约小于 0.4 dl/g 的 PEN 预聚物;

(b) 将步骤 (a) 的预聚物成形为粒料, 该粒料具有 10.0 nm 或更大的由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸;

30 (c) 在惰性气流或真空中加热聚 (2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 颗粒至高于它们的 T<sub>g</sub> 但低于它们的熔点, 以生产具有 0.5 至 2.0 dl/g 的特性粘度 (I. V.) 的聚合物.

24. 权利要求 23 的方法，其中通过酯交换反应或通过酯交换反应随后经缩聚反应来生产步骤(a)的预聚物。

25. 权利要求 23 的方法，其中步骤(a)的预聚物成形为熔融液滴并固化成具有 10.0 nm 或更大的由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸的组合物。

26. 权利要求 23 的方法，其中该粒料未经脱挥发分，并且于步骤(b)中形成粒料后未在步骤(c)之前退火以进一步结晶。

# 说明书

## 聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的生产

5

### 发明领域

本发明涉及低分子量聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的改进生产方法及其在固相聚合以获得较高分子量聚合物方面的应用。亦公开了聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的新晶形。

### 技术背景

10

聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯), 此处缩写为PEN, 在许多材料和产品中有用, 如薄膜、工业纤维、容器和包装材料。例如, 已发现由PEN制备的薄膜优于由此处缩写为PET的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)制备的薄膜, 因为由PEN制备的薄膜表现出改进了的拉伸性能、水解稳定性和抗渗性能。

15

PEN的大多数应用要求较高分子量的聚合物。工业上通过熔融或固相聚合提高有时被称作预聚物或低聚物的低分子量聚合物的分子量而制备这类聚合物。然而, 由于一些原因, PEN熔融聚合以达到高分子量比PET更困难。给定特性粘度(I.V.)的PEN的熔体粘度远高于PET的, 使其加工更困难。一般地, PEN熔融聚合至I.V.为约0.50至0.70, 20 然后如果要求更高的I.V., 则固相聚合。

伴随PEN熔融聚合的另一个问题是熔融相的显色很快。熔体中形成的降解产物可在最终的聚合物中产生颜色。降解产物如DEG(二甘醇)也可降低最终产品的物理性能。

25

通常, 熔融聚合要求较高的温度, 这更可能引起聚合物分解并要求昂贵的设备。相反, 固相聚合通常在稍微低些的温度进行。与熔融聚合相比, 固相聚合也有此优点, 即可更容易得到很高的分子量, 否则熔体粘度会非常高。然而, 在工业应用中, 固相聚合也许会较慢。美国专利4, 963, 644; 5, 449, 701; 5, 331, 082和5, 391, 694描述了固相聚合的各种特性和/或用于固相聚合的PEN的制备。

30

PEN的固相聚合也比PET更困难。固相聚合通常要求较低分子量的无定形聚合物以颗粒或粒料的形式在进行固相聚合之前经历较长的结晶过程。该结晶过程通常是通过将较低分子量的聚合物加热到高于玻璃

化转变温度  $T_g$ 、但低于聚合物的熔点  $T_m$  的温度而完成的。

然而，PEN 不易以常规方式结晶。PEN 以比 PET 更慢的速度及更高的温度结晶，这增加了费用和难度。而且，在结晶过程期间，低分子量 PEN 颗粒释放挥发性产物，如果结晶之前未通过脱挥发分步骤则可产生“爆玉米花”似的颗粒。例如，见美国专利 4, 963, 644。

鉴于以上情况，需要新的改进方法聚合 PEN。

Q. Shijie 和 Z. Guien, Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng “聚合材料科学与工程” (Polymeric Materials Science and Engineering), 第 6 卷, 第 5 期, 32-36 页 (1990); Z. Jumu 等在四川大学学报 (Journal of Sichuan University), 第 2 期, 58-62 页 (1986); 及日本公开特许公报昭 61[1986]-78863 都报道了各种 PEN 聚合物的性能, 特别是结晶性能。这些参考文献没有一篇公开或讲授通过本方法生产并于此所要求的 PEN 的新结晶形式, 及其伴随的性能。

#### 发明概述

本发明涉及包括由  $\bar{1}10$  反射测得平均表观微晶尺寸至少为 10.0 nm 的聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的组合物。

本发明也涉及结晶聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的方法, 该方法包括以足以降低熔融聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)物质的温度的速度冷却或者以足以提高玻璃态聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)物质的温度至约 130 °C 至到约 250 °C 的速度加热, 以生产由  $\bar{1}10$  反射测得平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大的结晶聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)。更特别地, 于此公开的是聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)粒料的结晶方法, 包括:

于规定的最大时间期间内加热玻璃态聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)物质至整体平均温度在 130 °C 至约 250 °C 的范围, 而且将该物质在此整体平均温度保持规定的最短时间期间; 或

冷却聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)的熔融物质以致使液滴或结晶粒料的整体平均温度于规定的最大时间期间内变至 130 °C 至约 250 °C 的范围, 而且将该结晶粒料在此整体平均温度保持规定的最短时间期间。

在优选实施方案中, 玻璃态物质可以是颗粒或粒料的形式或者熔融

物质可以是小部分 (portions) 或液滴的形式。

本发明也涉及聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯)固相聚合的方法, 其中改进包括以具有由  $\bar{1}10$  反射测得平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大、聚合度 (DP) 至少为 4 及特性粘度 (I.V.) 小于约 0.4 dl/g 的聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 开始。最后, 公开了固相聚合方法的 PEN 聚合物产品, 其由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大, 特性粘度 (I.V.) 至少为约 0.5 dl/g。

#### 附图简述

图 1 为根据本发明生产的 PEN 聚合物样品的广角 X-射线衍射图谱的说明。

图 2 为图 1 所示衍射图谱的重要区域的说明。

图 3 为图 2 的广角 X-射线衍射图谱经分解成 Pearson VII 峰后的说明。

#### 发明详述

此处公开了生产聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯), 也被称作 PEN 的新方法。也公开了以某些结晶形态和其它希望的特性为特征的 PEN 的新组合物。在此 PEN 或聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 意味着聚(2, 6-萘二甲酸乙二醇酯) 可用少量, 小于 10 摩尔百分比, 更优选小于 5 摩尔百分比的共聚单体 (或“共重复单元”) 的聚合物重复单元改性, 只要该聚酯的结晶行为与 PEN “均聚物” 基本相同。

本 PEN 具有的由  $\bar{1}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸为约 10.0 nm 或更大, 优选 11.0nm 或更大, 更优选约 12.0 nm 或更大, 特别优选约 13.0 nm 或更大。平均表观微晶尺寸是通过广角 X-射线粉末衍射测量的, 其方法或步骤如下。

用于 X-射线测量的均一厚度的 PEN 聚合物样品是通过在 SPEX 冷冻器/磨机 (Metuchen, NJ) 里于液氮中低温研磨 30 秒, 然后将 PEN 压成约 1 mm 厚、直径 32 mm 的圆片而制备的。虽然优选在  $25.5 - 28.5^\circ 2\theta$  的范围采集样品的图谱 (如图 2 所示), 某些情况下可在  $5 - 35^\circ 2\theta$  的范围采集样品的图谱, 如所得到的某些样品的图谱 (如图 1 所示)。用自动 Philips 衍射仪以透射方式 (CuK $\alpha$  射线, 曲线衍射束单色仪, 固定步长方式 (0.05 $^\circ$ /步), 65 秒/步, 1 $^\circ$  狭缝, 样品旋转) 工作以采集衍射数据。将 Lorentz 偏振校正应用于每一粉末图谱。

为了从每一粉末图谱的  $25.5^\circ - 28.5^\circ 2\theta$  区域除去局部背景散射，确定并扣除了从  $25.5^\circ$  延伸到  $28.5^\circ 2\theta$  的直线，如图 2 所示。已发现该衍射图谱区域在约  $27.0^\circ 2\theta$  处包含结晶反射，Mencik, Z. 在 Chem. Prum., 第 17 卷，第 2 期，78 页 (1976) 中将其定义为  $\bar{1}10$  反射。

5 图 1 和 2 显示了分别在  $2\theta$  为  $5 - 35^\circ$  和  $25.5 - 28.5^\circ$  的范围采集经如以上详述校正的衍射图谱。除了重要反射的 Miller 系数，还显示了  $25.5^\circ$  和  $28.5^\circ 2\theta$  间被标记为 “b” 并如上描述的局部 “模拟” (“artificial”) 背景。

10  $25.5 - 28.5^\circ$  的区域然后被分解成对应于结晶反射的 Pearson VII 峰，求出峰的位置、宽度、高度和 Pearson VII 指数拟合参数。见 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992) 为结晶学国际联合会 (The International Union of Crystallography) 出版的由 A. J. C. Wilson 编辑的标准参考文献 International Tables For Crystallography, C 卷中第 67 页的公式 2.3.3.16。该分解的实例示于图 3 中。在分解的峰  
15 下画出了偏差，即观察到的负计算强度作为角度的函数。用 Scherrer 公式从反射位置和半高宽计算  $\bar{1}10$  反射的表观微晶尺寸 (在此有时也简单地称作表观微晶尺寸)， $ACS_{\bar{1}10}$ ，按例如 L. E. Alexander 在 聚合物科学中的 X-射线衍射方法 (X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science)，355 页以及下列等等 (John Wiley & Sons, 纽约, 1969)  
20 中的描述：

$$ACS_{\bar{1}10} = \frac{K\lambda}{\beta_{\bar{1}10} \cos \theta_{\bar{1}10}}$$

其中  $ACS_{\bar{1}10}$  为晶体的平均尺寸，K 假定为 1.0， $\lambda$  为波长， $\beta$  为分布图的半高宽，以弧度表示， $\theta$  为其通常的意义。

25 对于表观微晶尺寸 “平均” 一词的意思是对同一批聚合物的一次或多次 (优选 3 或更多) 测量的数均值。可使用这种多次测量以保证重复性，因为在 X-射线测量中使用的样品尺寸较小。

如果 PEN 没有明显的预熔吸热亦是优选的。“预熔吸热” 意味着 DSC 曲线中归因于熔融吸热的吸热峰比主要熔融吸热峰在更低的温度 (之前)。“明显” 意味着熔融发生于  $70^\circ\text{C}$  或更小的温度范围，优选  
30 小于  $50^\circ\text{C}$ 。“没有明显的预熔吸热” 意味着如果检测到一个或多个这种吸热，总的熔融热小于  $1 \text{ J/g}$ ，优选小于  $0.5 \text{ J/g}$ 。据信预熔吸热是

小的和/或相对不完善的微晶的象征，当预熔吸热存在时，加热时 PEN 颗粒可以具有更容易与其它颗粒粘结的趋势，通常在预熔吸热的温度或其附近，这在固相聚合中是很不希望的。

本发明的 PEN 作为聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)固相聚合的起始原料，具有由  $\bar{I}10$  反射测得的 10.0 nm 或更大的平均表观微晶尺寸，聚合度 (DP) 至少为 4，优选至少为 5，特性粘度 (I. V.) 小于约 0.4 dl/g，优选小于约 0.3 dl/g。最后，公开了固相聚合方法的 PEN 聚合物产品，该产品由  $\bar{I}10$  反射测得的平均表观微晶尺寸为 10.0 nm 或更大，特性粘度 (I. V.) 至少为 0.5，优选约 0.6 至 2.0 dl/g。特性粘度 (I. V.) 用来确定 PEN 大多数重要范围的分子量 (特指粘均分子量  $M_v$ )。经 NMR 端基分析测定的 DP 用来确定在 PEN 分子量范围较低端的分子量 (特指数均分子量  $M_n$ )，因为在很低的分子量时 I. V. 的准确性较低。由于 PEN 端基的信噪比低，在 PEN 分子量范围较高端不能使用从 NMR 测定 DP 的测量方法。“聚合度”或 DP 意味着统计平均，因为这类聚合物或低聚物的分子量通常具有分子量的分布。

可以通过快速加热玻璃态 PEN 至特定温度范围或通过冷却熔融 PEN 至相同的温度范围而生产本发明的 PEN。“玻璃态 PEN”意味着在其  $T_g$  之下含有少于约 10 重量百分比，优选少于约 5 重量百分比，最优选少于 1 重量百分比的结晶 PEN 的 PEN。存在的结晶 PEN 的量可通过使用 DSC 测定存在的微晶的熔融热并与“纯”结晶 PEN 的熔融热比较的标准方法测定。“熔融 PEN”意味着 PEN 为液体 (非玻璃态) 状态。优选它含有少于 10 重量%，更优选少于 5 重量%，最优选少于 1.0 重量%的结晶 PEN。如果熔融 PEN 的初始温度为约 290°C 或更高是优选的，优选约 300°C 或更高，因为这近似处于或高于 PEN 通常的熔点。为了获得大的平均表观微晶尺寸，优选起始 PEN 具有尽可能小的结晶度。

已发现所要求的 PEN 结晶形态可以通过快速加热或冷却非晶态 PEN 至预选的温度范围而形成，此加工步骤可被称作热骤变结晶。已发现产生所要求结果的温度范围为 130°C 至约 250°C，优选约 140°C 至约 230°C。优选的温度范围可依赖于要结晶的 PEN 或分子量或 DP。例如，DP 为 6 (I. V. 为 0.12) 的 PEN 的优选温度范围为 130 至 230°C，而 I. V. 为 0.4 的 PEN 的优选温度范围为 170 至 250°C。在每一情况中，此范围位于最大结晶速率点或  $T_c$  的中央。见 S. Buchner 等的“聚 2.6.-萘

二甲酸乙二醇酯的结晶动力学和熔融形为” (“Kinetics of Crystallization and Melting Behavior of Polyethylene Naphthalene-2, 6-Dicarboxylate”), 聚合物, 1989, 30卷, 3月, 480-487页。

5 因此, 此方法中, 不仅必须在 PEN 和其外界之间施加温度梯度, 而且应该以较高的速度对聚合物移走或加入热量(或另一种合适的能量形式)。如果加热, 可使用从常规加热炉获得的传导和/或辐射热。例如, 可以使用主要经辐射和/或传导将其中的热量从外界流入 PEN 材料或颗粒的加热炉。

10 这要求 PEN 的外界或环境能快速传递热量。优选 PEN 的横截面不应过大以致 PEN 的温度变化在表面较快而在中央不足或太慢。

从熔融 PEN 结晶时, 为了在熔融 PEN 中获得快速的热量传递, 优选 PEN 与具有较高的总热容(来自其质量和其实际热容)和热导率的热传递材料接触良好。于此目的金属特别有用, 特别是热传递系数高的金属。然而, 在结晶期间也可使用涂敷的金属、塑料和其它材料将热量传递到熔融 PEN。

20 熔融 PEN 的表面可暴露于联合的热传递材料中, 例如, 部分表面可暴露于金属表面, 另一部分表面可暴露于例如气体。尽管可使用气体将热传递至 PEN 或从 PEN 中传出热, 但气体的热容较低, 这样通过其自身如此冷却会更困难。在适宜的温度也可使用液体, 但较不优选, 因为可发生污染的关系及因为需要从 PEN 中分离该液体。因此, 优选至少部分通过与热传导固体的接触冷却熔融 PEN。

相反地, 当用玻璃态 PEN 代替熔融 PEN 开始时, 应快速加热玻璃态 PEN 以代替冷却。实现此的一个方法是将玻璃态 PEN 在很高的温度环境, 约 300°C 至 800°C 或更高暴露最多达约 120 秒。一般而言, 被处理 PEN 的温度越高或横截面越小, 需要的时间越少。在通过加热或冷却形成所需要的 PEN 晶形时, 优选全部结晶过程, 即加热或冷却及晶体形成, 于小于 5 分内完成, 更优选小于 3 分, 更优选小于 2 分, 最优选约 3 至约 60 秒。当结晶熔融 PEN 时, 可将颗粒在结晶温度保持更长的时间。然而, 结晶玻璃态 PEN 时, 在结晶温度延长暴露可损害所希望的结果。

颗粒中任何一点到其表面的最大线性距离在确定 PEN 整体被加热

或冷却的快慢方面是重要的。一般而言，优选被加热或冷却的 PEN 颗粒的该最大线性距离为约 1 cm 或更小，更优选约 0.6 cm 或更小。

5 结晶 PEN 的形状可以变化，并且可为各种形状的薄膜、带状物、颗粒等。在一个优选实施方案中，PEN 为颗粒形（或更确切地，在熔融 PEN 情况中为小的不连续的单元、块状物、或液滴）。颗粒形状的结晶 PEN 在固相聚合中特别有用。一般，颗粒或粒料优选具有 0.05 cm (500 μm) 至 2 cm 的平均直径。优选的颗粒形状和/或尺寸为直径 0.05 cm 至 0.3 cm 的球形颗粒、直径 0.1 cm 至 0.6 cm 的半球形颗粒、或直径 0.05 cm 至 0.3 cm 且长度 0.1 cm 至 0.6 cm 的正圆柱体。如果形成如薄膜或条带状物的形状，那么如果需要，它们稍后可被研磨、切割、或其它方法分裂成颗粒，如适宜用作固相聚合者。由于优选以经济优势的工业规模生产这种粒料，应优选以大于 10 kg 的工业量连续生产和收集这种粒料，更优选大于 50 kg。这种粒料可在同一工厂中制造后立即使用、储存待以后使用、或被包装以运输，均以商业量。

15 到达稳定形状前，熔融或结晶着的 PEN 在凝固前可受到它能流动进入的或它被限制于其中的成形装置的影响，无论该装置使用物理的或其它动力。

在根据本发明的方法的结晶过程中用作起始原料的玻璃态 PEN 可通过将合适分子量的熔融 PEN 非常快速地冷却至低于 PEN 的玻璃化转变温度而制造。这可以整批或当形成 PEN 颗粒时完成。PEN 本身可从本领域技术人员已知的适宜方法制造。例如，聚合此类聚酯的方法见 B. Elvers 等编辑的 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A21 卷，232 - 237 页 (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992)。获得 PET 聚合物的方法某种程度上可应用于 PEN。这种玻璃态聚合物可被储存或运输（优选在相对干燥的状态）以便以后聚合至较高的分子量，不管是固相聚合、熔融聚合、还是其它工艺过程。

25 在从单体原料生产 PEN 的一体化工厂中，低分子量 PEN 通常是作为熔融材料得到的。因此，优选以熔融 PEN 开始，然后冷却的直接方法。如果 PEN 形成为“颗粒”恰好在用冷却熔融 PEN 以形成所要求的结晶形态之前或基本同时是方便的，因此是优选的。该颗粒优选的最后尺寸和形状如以上所述。

熔融 PEN 可用各种方法形成颗粒（或者，如果是熔融态，也许更确

切地为 PEN 的“部分”或“液滴”),包括铸锭(pastillation), (例如见美国专利 5,340,509 或共同未决的共同转让的申请 U. S. S. N. \_\_ (CR-9623) 和 U. S. S. N. \_\_ ( 备审案件目录号 (docket no.) CR-9638), 两个申请在此全部引入作为参考), 造粒如许多专利例  
5 如美国专利 4,165,420 中的描述, 熔融切割, 滴液(见以下的实施例 1), 或挤出。

概括而言的铸锭方法在本发明的优选实施方案中用于颗粒成形。铸锭一般使用在其圆柱表面具有许多环绕配置的孔的外层的、旋转的、圆柱形容器。在外层容器内是具有计量棒或管道的内层的、共轴的、  
10 圆柱形容器。外层容器上的许多孔被如此排列以便它们在外层容器旋转时会周期性地与内层容器上的计量棒或管道直线对准。

一般, 将熔融聚酯转移至铸锭器的内层容器, 当外层容器上的许多孔中的每一个与内层容器上的计量棒直线对准时, 于压力下将熔融聚酯以相同的量分配到表面例如传送带上, 形成液滴或未凝固的粒料。铸锭  
15 器可商购, 如 Sandvik Process Systems (Totowa, NJ) 生产的 ROTOFORMER® 成锭器。有关用铸锭器形成聚酯颗粒的更详细的情况见共同未决的共同转让并同时提交申请的申请系列号 \_\_ ( 备审案件目录号 CR-9623)。可改进常规类型的旋转成型器, 使其适合用于根据本发明的方法。

20 PEN 部分或颗粒可通过使它们与金属表面接触而方便地冷却, 优选在控制的温度环境, 例如保持在合适温度的传送带或移动盘以实现所要求的结晶形态。优选 PEN 最初当它仍基本熔融时与金属接触, 因为与液体接触通常要提供比与同样材料的固体接触更好的热传递。可在颗粒上通过稳定的惰性气流以增加总的冷却速率。

25 如上所指, PEN 块状物(或粒料)被带到的温度是整体平均温度, 定义为块状物(或粒料)的平均温度或块状物(或粒料)每一位置的温度的平均。例如, 为了确定粒料的整体平均温度, 整体平均的测量可按如下进行。从固体表面或气体中快速收集粒料的样品, 无论哪个均用于热骤变粒料。立即将粒料置于绝热容器, 优选真空容器。优选粒料几乎  
30 填满容器。插入热电偶。让容器达到平衡温度并记录它作为整体平均温度。

另一方面, 被加工的粒料的整体平均温度可计算如下。收集粒料样

品。立即将粒料置于预称重的绝热容器中的已知温度的预称量的蒸馏水里。重称总质量。观察平衡温度。基于以下公式计算粒料的整体平均温度：

$$(m_w)X(c_{pw})X(T_e - T_w) = (m_p)X(c_{pp})X(T_p - T_e)$$

5 其中  $m_w$  为水的质量， $c_{pw}$  为水的热容， $m_p$  为粒料的质量， $c_{pp}$  为粒料的热容， $T_e$  为平衡温度， $T_w$  为水的起始温度， $X$  代表倍增。可解此公式以确定粒料的整体温度  $T_p$ 。

10 由于会被本领域普通技术人员所理解，可基于标准热传递公式以合理的准确度和精度推算粒料在各种条件下的整体平均温度。技术熟练人员会熟悉此种计算，包括数值的和/或计算机技术以提高效率和准确度。

例如，如果知道环境的热传递系数和加工条件，然后可从此公式获得颗粒整体平均温度随时间变化的估计值：

$$Q = m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA(T_e - T_p)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{hA}{m_p c_p} (T_e - T_p)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = kT_e - kT_p$$

15

$$\text{其中 } k = \frac{hA}{m_p c_p}$$

$$\int_{T_{p0}}^{T_p} \frac{dT_p}{T_e - T_p} = \int_0^t k dt$$

$$-\text{Ln} \left( \frac{T_e - T_p}{T_e - T_{p0}} \right) = kt$$

$$T_e - T_p = (T_e - T_{p0}) (e^{-kt})$$

$$T_p = T_{p0} (e^{-kt}) + T_e (1 - e^{-kt})$$

20 此公式表明如果已知给定体系的热传递常数  $k$  以及颗粒的起始温度和环境温度，那么可计算作为时间函数的颗粒整体平均温度，其中  $m_p$  为粒料的质量， $c_p$  为粒料的热容， $t$  为时间， $h$  为使粒料经受处理的表面或气体的热传递系数， $T_e$  为使粒料经受处理的表面或气体的温度， $A$  为与热源接触或经受其处理的面积，不管热源是固体表面还是气体。

例如，滴落在钢带上的半球形颗粒可具有与带接触的平面面积  $A$ ，该面积可容易地推算为  $(\pi)(\text{半径}/2)^2$ 。或者，粒料样品的平均值  $A$  可经物理测量用于以上公式。这些公式可解出粒料的整体平均温度  $T_p$ 。

5 如上所述，可把热骤变施加于 PEN 粒料以便粒料经历的温度梯度发生于任一方向，即作为加热或冷却的结果。然而，优选粒料通过从熔体中冷却而结晶。这避免了再加热已冷却颗粒的需要并因此能量更有效。

在生产高分子量 PEN 的一体化过程中，具有上述形态的低分子量 PEN 可进一步聚合成较高的分子量。可将低分子量 PEN 熔融并熔融聚合，但在此描述的结晶 PEN 特别适合用于固相聚合。固相聚合对技术人员是熟知的，例如，见 F. Pilati 在 G. Allen 等编辑的 Comprehensive Polymer Science，第 5 卷，201-216 页 (Pergamon Press, Oxford 1989)，其在此引入作为参考。固相聚合对制造更高分子量 PEN 特别有用。一般，在惰性气流或真空中将 PEN 颗粒加热至低于熔点的温度。例如，通常可在连续操作中同时使干燥气体，通常是氮气通过颗粒周围或之上。在高温下，酯交换和缩聚反应进行，可使用该气体带走挥发性产物（为此目的可使用其它相似的方法，如使用真空），由此推动 PEN 的分子量更高。

20 过去，PEN 的固相聚合伴随着一些问题或困难。特别是要聚合的颗粒通常必须进行退火或结晶过程，以便当在固相聚合期间加热它们时不会部分熔融和互相粘结。另一方面，如果聚合发生在相对较低的温度以避免粘结，这会增加聚合时间，因为在较高的温度下提高分子量的反应进行得更快。

25 结晶前，PEN 一般也要求脱挥发分步骤，以除去聚合物吸附的气体，该气体通常在加热至接近或在结晶温度时放出。这些困难或问题趋于使固相聚合方法运行更昂贵。制造高分子量 PEN 的常规方法可包含六个或更多步骤（酯交换、缩聚、粒料形成、脱挥发分、结晶、及固相聚合）。例如，见美国专利 5, 449, 701。

30 有利且令人惊奇的是具有在此公开的结晶形态的 PEN 聚合物不需要脱挥发分和/或进一步的结晶步骤，并可更直接地聚合。由此可避免延长了总加工时间的脱挥发分步骤和冗长的退火步骤的必要。也因为本方法包括分子量相对较低的 PEN 的粒料，通常分开的酯交换和缩聚步骤可合并为本方法的一个实施方案。结果可避免使用两个独立的催化剂，

其中第一个或酯交换催化剂通常在使用第二个或缩聚催化剂之前用磷化合物去活化。最后，因为根据本方法可能合并粒料成形和结晶步骤，以上提及的六步常规方法可被减少到少至三个的基本步骤（第一步形成低分子量的 PEN，第二步包括合并了的粒料成形和结晶，第三步为固相聚合）。

5 根据本方法获得较高分子量 PEN 的方法包括在熔体中较短的聚合时间，因为该固相聚合可以用具有比常规方法中更低 DP 或 I. V. 的 PEN 粒料开始反应。由于熔融聚合通常在 280°C 以上进行而固相聚合一般在约 220°C 至 270°C 进行，固相聚合比熔融聚合更不可能产生降解产物。因此，用本方法可生产含有较少量降解产物的较高分子量的 PEN。这是一个重要的优点，因为 PEN 中的降解产物可对 PEN 的性能有明显的影响。例如，PEN 聚合物中的降解产物可对所要求的薄膜性能的加工有不利影响，该性能对双轴取向 PEN 薄膜特定的最终用途应用是必须的，如软钎焊期间的尺寸稳定性。

15 另外，至少在一些情况中，根据本方法生产的 PEN 颗粒可更耐磨损。这对在固相聚合装置中 PEN 颗粒倾向于互相或与装置本身磨损通常是会有利的。

20 在低分子量 PEN 成为较高分子量 PEN 的任何聚合中可存在普通的添加剂，如酯交换和缩聚的催化剂及磷化合物。它们可在形成低分子量 PEN 时就已经加入。常规催化剂和它们的相对活性由 S. S. Park 等公开于聚合物科学期刊：部分 A：聚合物化学 (*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*)，32 卷，2873 - 2881 页 (1994)。

25 在此申请和实施例中使用了某些分析步骤。除以上详细描述的 X-射线衍射外，这些步骤描述如下。在此参考的这些分析类型或其结果与这些示范的步骤相一致。

#### 特性粘度 (I. V.)

30 溶剂是通过混合一体积三氟乙酸和三体积二氯甲烷 (TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 25/75) 而制备的。在清洁干燥的小瓶中称入 0.25 g PEN，用容量移液管加入 25.0 ml 该溶剂。封闭小瓶 (防止溶剂蒸发) 并振荡 30 min 或直到 PEN 溶解。将溶液倒入置于 30°C 水浴的 # 50 佳能 - 芬斯科粘度计 (Cannon-Fenske 粘度计) 的大管中，使其平衡至该温度。然后测量上下刻度间的降落时间三次，相差应在 0.4 秒之内。在该粘度计中单独对

溶剂进行类似的测量。然后用以下公式计算 I.V.:

$$I.V. = \frac{\ln\left(\frac{\text{溶液时间}}{\text{溶剂时间}}\right)}{\text{浓度}}$$

### 用 $^1\text{H}$ NMR 测定分子量

用  $^1\text{H}$  NMR 光谱在氘代六氟异丙醇溶剂中估算聚(萘二甲酸乙二醇酯)低聚物的聚合度 (DP) 或数均分子量。通过比较芳香族萘二甲酸酯 (多重峰, 7.8-8.8 ppm, 6H)、内部  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  基团 (单峰, 4.8 ppm, 4H) 和  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  端基 (双重峰, 4.5 和 4.0 ppm, 4H) 的积分计算该估计值。例如, 理想的二聚体的芳香族: 内部脂肪族: 端基脂肪族的积分比例为 12H: 4H: 8H。理想的五聚体的积分比例为 30H: 16H: 8H。在此分析中没有考虑不大可能来自萘二甲酸二甲酯单体中未酯交换的  $-\text{OCH}_3$  端基的贡献。

### 熔点

用差示扫描量热法 (DSC) 测定熔点, 所有样品用 TA Instruments DSC 910 分析。仪器按照系统文件用铟校准。按收到的样品进行分析, 样品未预先研磨, 用量 5-10 mg +/- 0.005 mg。将样品封在铝盘中, 然后在氮气吹扫的环境中以 10°C/min 从室温加热至 300°C。用 TA Instrument 软件计算玻璃化转变温度、熔点温度和熔化热。报道的 DSC 峰熔化温度为主熔化吸热峰的对应该温度。

在以下实施例中, SSP 意味着固相聚合。

### 实施例 1

此实施例说明了根据本发明形成 PEN 预聚物及其热骤变结晶的方法。聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯) (PEN) 根据技术通报 (Technical Bulletin) GTSR-A, Amoco 化学公司, 芝加哥, IL, 1994 年 5 月 1 日中概述的步骤从 2,6-萘二甲酸二甲酯 (NDC) 和乙二醇 (EG) 熔融聚合。从 2,6-萘二甲酸二甲酯 (NDC) 制备 PEN 与由 DMT 制备 PET 相似。NDC 在酯交换催化剂的存在下于常压和高温与乙二醇 (EG) 进行酯交换以生产经 NMR 测定聚合度为 2-3 的低聚物。该体系被抽真空至 1 mm Hg, 产生聚合度为 5-6 且 I.V. 为 0.12 的低分子量预聚物。在熔体指数仪中于 290°C 加热该低分子量预聚物直到聚合物以其自重从孔 (直径 1 mm) 滴出。于熔体指数仪的孔下方 20 cm 处放置覆盖有 1.9 cm 厚的

钢板的热板。用与钢板保持紧密接触的细丝热电偶监测温度。熔融聚合物滴在表面温度为 205°C 的热钢板上。通过观察透明的无定形液滴转变成不透明的固体而监控结晶。一旦它不透明将金属表面成倾斜至与水平一个角度，因此颗粒会滑落并冷至室温。颗粒成形为类球形帽（上部表面为圆形下部表面平的半球形），直径约 7 mm 且厚约 1.8 mm。结晶样品的 DSC 分析表明没有预熔吸热。熔化温度峰为 251°C。根据上述方法收集样品（下表 1 中的样品 1）的广角 X-射线衍射（WAXD）图谱。从  $\bar{1}10$  晶面的散射测定平均表观晶体尺寸（ACS）。ACS $_{\bar{1}10}$  为 13.8 nm。

### 实施例 2

10 此实施例说明了在低分子量预聚物固相聚合成较高分子量时经热骤变结晶产生的新结晶形态可被保持。约 30 实施例 1 的颗粒（样品 1）于 220°C 固相聚合 23 小时以生产较高分子量 PEN（样品 2）。SSP 间歇式单元由底部带有网筛的金属管（直径 23.5 mm，长 19 cm）组成。预热至设定温度的氮气加热管的外部并上升穿过筛加热颗粒。如下表 1  
15 中所示，ACS $_{\bar{1}10}$  为 13.2 nm，且 I.V. 为 0.35。

### 对比例 3-5

通过常规方法制备的不同分子量的三种样品表明它们不具有由本发明获得的新结晶形态。聚（2, 6-萘二甲酸乙二醇酯）（PEN）根据技术通报（Technical Bulletin）GTSR-A, Amoco 化学公司，芝加哥，  
20 IL, 1994 年 5 月 1 日中概述的步骤从 2, 6-萘二甲酸二甲酯（NDC）和乙二醇（EG）熔融聚合。NDC 与乙二醇（EG）的反应于酯交换催化剂的存在下以常压和高温在酯交换步骤进行，随后在缩聚催化剂存在下于更高的温度和高真空完成缩聚步骤。

25 样品 C3 聚合至 I.V. 为 0.58 dl/g 并结晶。样品 C4 是通过固相聚合样品 C3 聚合物至 I.V. 为 0.68 dl/g 而获得的。样品 C5 是通过进一步固相聚合样品 C3 聚合物至 I.V. 为 0.76 dl/g 而获得的。每一样品的平均表观微晶尺寸列于下表 1 中。对应于对比例的样品用前缀“C”表示。

表 1

<u>样品</u>	<u>I. V. ( dl/g)</u>	<u>ACS<sub>110</sub> ( nm)</u>
1	0.12	13.8
2	0.35	13.2
C3	0.58	7.1
C4	0.68	8.3
C5	0.76	7.9

说明书附图

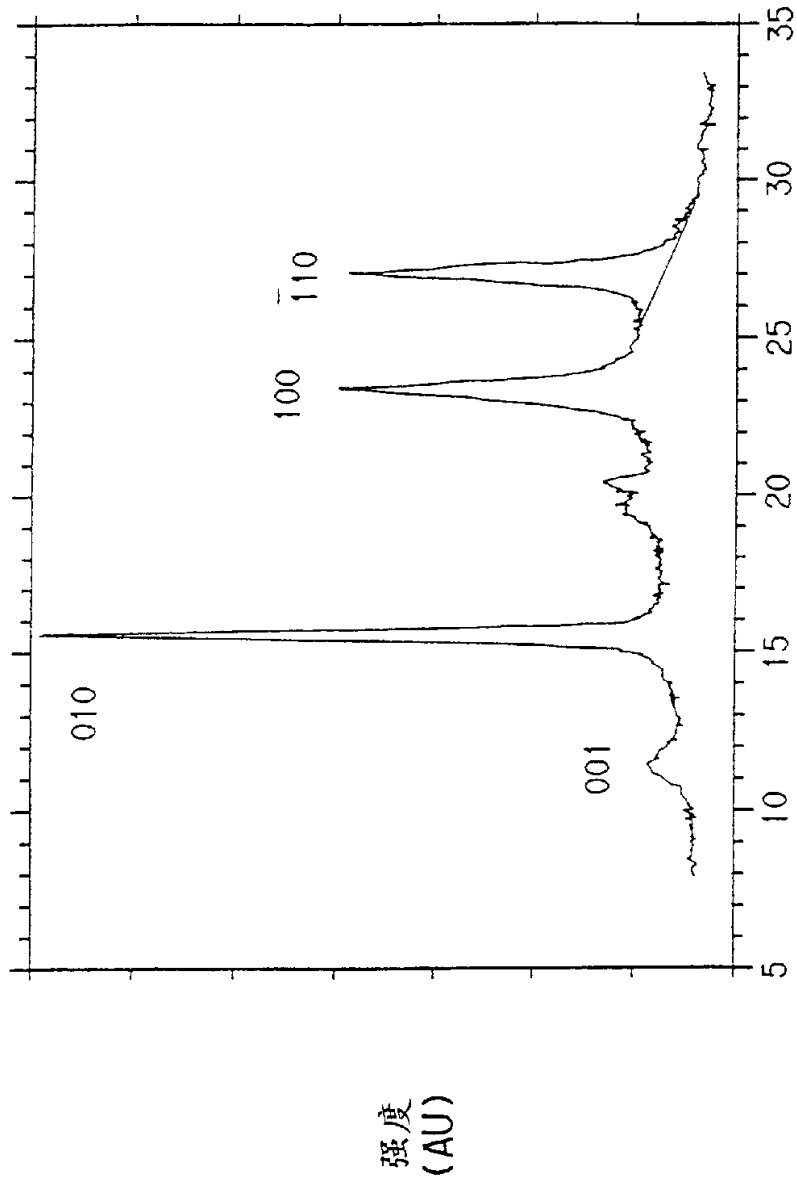
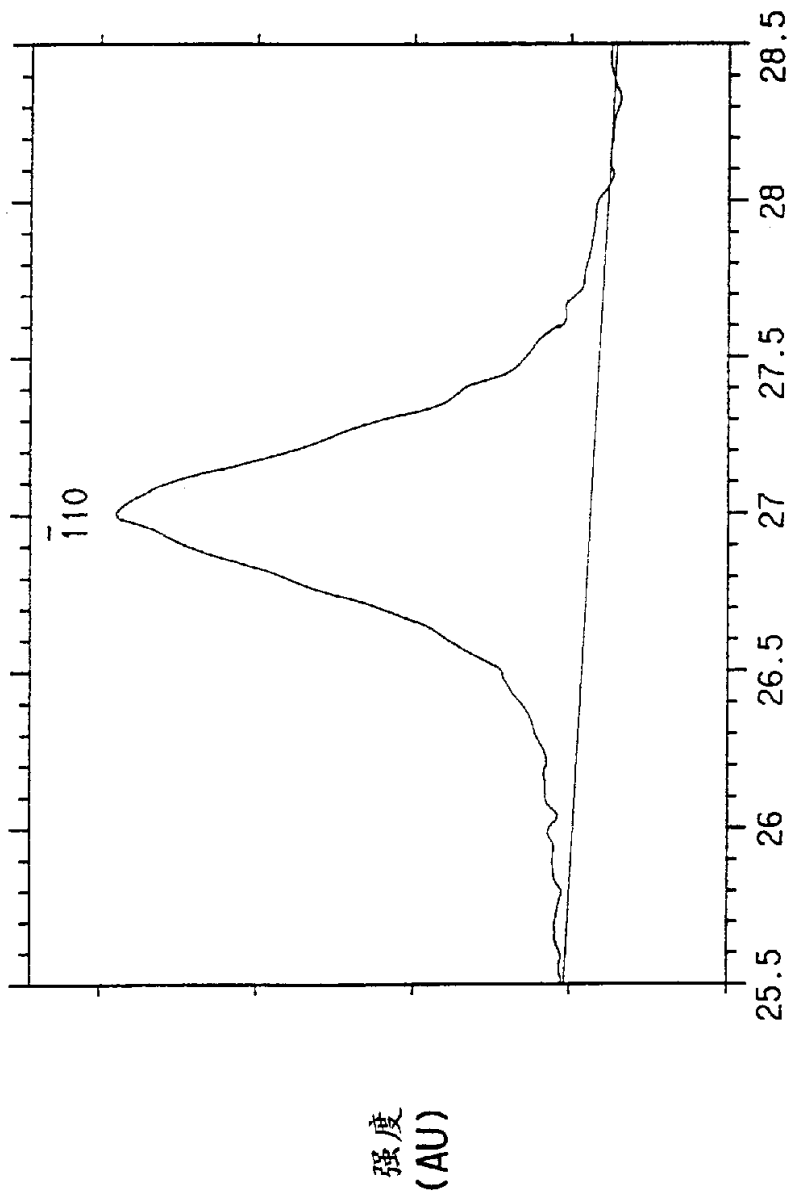


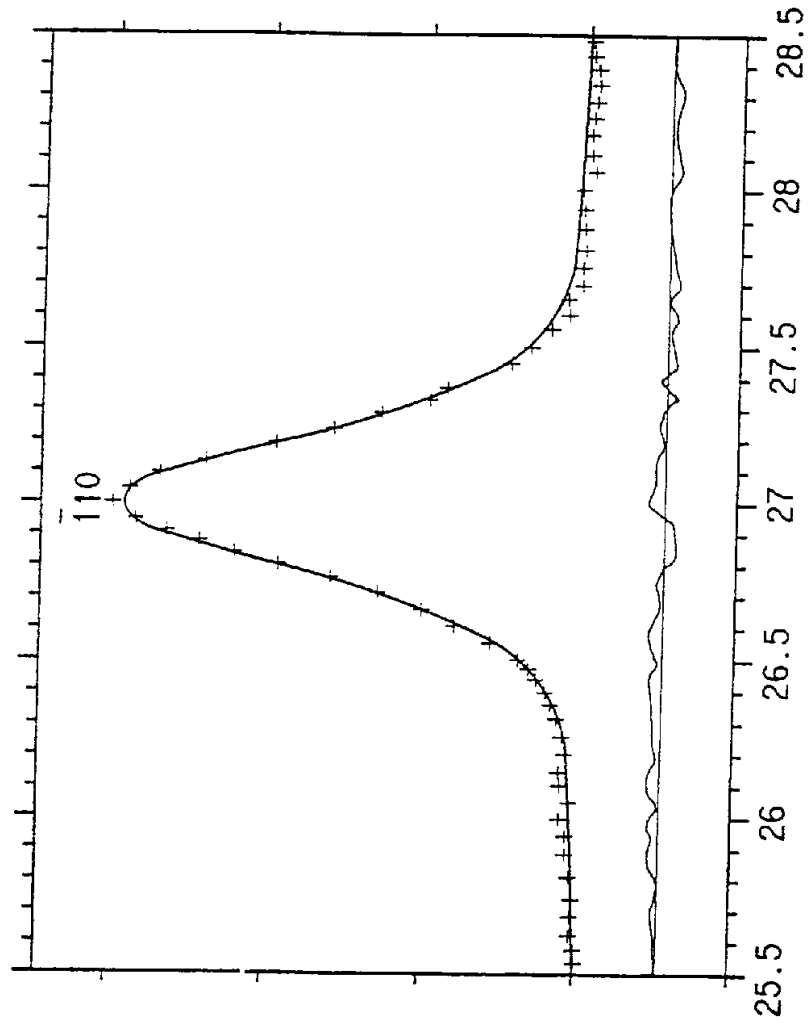
图 1 散射角 (°2θ)



散射角 (°2θ) 图 2

3

强度  
(AU)



散射角 (°2θ) 图 3