



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107057066 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201710111248.9

(22)申请日 2014.06.17

(30)优先权数据

1310837.8 2013.06.18 GB

(62)分案原申请数据

201480035146.8 2014.06.17

(71)申请人 杜邦帝人薄膜美国有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 史蒂芬·威廉·桑基 戴维·特纳

霍华德·科洪 史蒂芬·琼斯

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int. Cl.

C08G 73/16(2006.01)

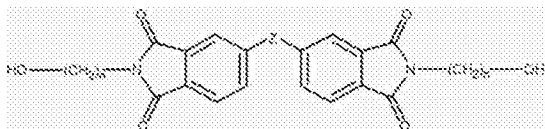
权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

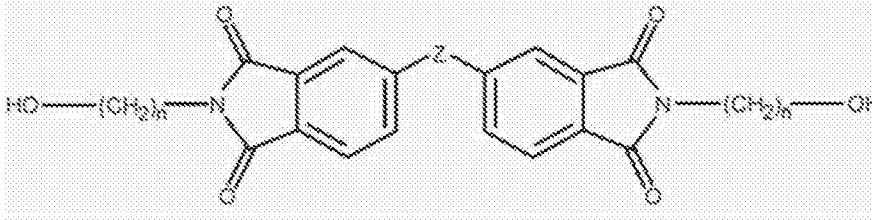
共聚酯酰亚胺和由其制备的膜

(57)摘要

本发明涉及共聚酯酰亚胺和由其制备的膜。本发明还涉及一种包含共聚酯的半晶体双轴取向膜,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和以下式(I)的单体的重复单元:(I)其中n=2,3或4,Z是C=O,以及其中共聚单体(I)构成所述共聚酯的二醇部分的一定比例,并且存在的量为所述共聚酯的二醇部分的至少约4mol%。



1. 一种共聚酯,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和以下式(I)的单体的重复单元:



(I)

其中 $n=2,3$ 或 $4$ ;Z是 $C=O$ ;共聚单体(I)构成所述共聚酯的二醇部分的一定比例,并且以约5至约15mol%的范围存在于所述共聚酯的二醇部分中;其中所述共聚酯是半晶体。

2. 根据权利要求1所述的共聚酯,其中所述共聚酯表现出至少约5%、优选地至少约10%、优选地至少约15%,以及优选地至少约20%的结晶度。

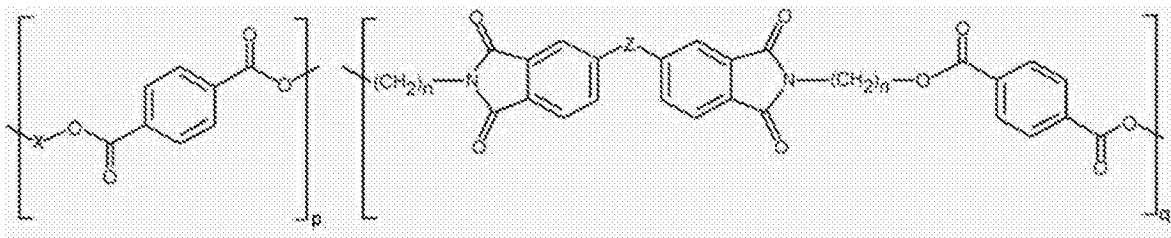
3. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酯,其中所述脂肪族二醇选自 $C_2$ 、 $C_3$ 或 $C_4$ 脂肪族二醇。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酯,其中所述脂肪族二醇为乙二醇。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酯,其中所述脂肪族二醇中的碳原子数目与共聚单体(I)中的数目 $n$ 相同。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酯,其中 $n=2$ 。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的共聚酯,其中所述共聚酯具有以下式(IV):



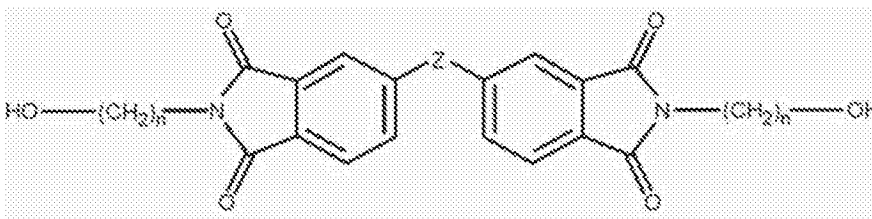
(IV)

其中:

基团X是所述脂肪族二醇的碳链;并且

p和q分别是含有所述脂肪族二醇的重复酯单元和含有所述单体(I)的重复酯单元的摩尔分数。

8. 一种半晶体共聚酯的制备方法,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和以下式(I)的单体的重复单元:



(I)

其中 $n=2,3$ 或 $4$ ;Z是 $C=O$ ;共聚单体(I)构成所述共聚酯的二醇部分的一定比例,并且以约5至约15mol%的范围存在于所述共聚酯的二醇部分中;

其中所述方法包括在晶体熔点 $T_m$ 以下 $20-80^{\circ}C$ 且高于玻璃化转变温度 $T_g$ 下进行退火,以提供式(I)的半晶体共聚酯。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中式(I)的所述共聚酯是通过缩聚或酯交换生产的。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述缩聚或酯交换发生在最高约 $310^{\circ}C$ 的温度。

11. 根据权利要求8至10中任意一项所述的方法,其中所述方法包括以下步骤:

i. 使所述脂肪族二醇与所述芳族二羧酸反应以形成芳族二羧酸的双(羟烷基)酯;

ii. 使所述芳族二羧酸的双(羟烷基)酯与单体(I)在存在催化剂的情况下在提高的温度和压力的条件下反应。

12. 根据权利要求8至11中任意一项所述的方法,其中所述退火温度在约 $160$ 至约 $220^{\circ}C$ 的范围内。

13. 根据权利要求8至12中任意一项所述的方法,其中所述退火时间在约30分钟至约4小时的范围内,优选地约1至约3小时,以及优选地约2小时。

14. 根据权利要求8至13中任意一项所述的方法,其中所述共聚酯的退火是在DSC加热循环过程中进行的。

## 共聚酯酰亚胺和由其制备的膜

[0001] 本申请为申请日为2014年6月17日,申请号为201480035146.8,发明名称为“衍生自N,N'-双(羟烷基)-二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酰亚胺的共聚酯酰亚胺和由其制备的膜”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及新聚酯和由其制备的膜、以及用于它们的合成的方法。具体地,本发明涉及新芳香族羧酸共聚物,尤其是聚(萘二甲酸二醇酯)的共聚物和聚(对苯二甲酸二醇酯)的共聚物,其表现出改善的耐热性和热机械稳定性。

### 背景技术

[0003] 玻璃化转变温度( $T_g$ )、晶体熔点( $T_m$ )和结晶度是确定聚酯的热机械性能的关键参数。先前的研究已成功地提高了热塑性聚合物,主要是均聚物的 $T_g$ ,但这通常伴随着 $T_m$ 的相应增高。 $T_m$ 的这种增高可以是不利的,因为热塑性聚合物还应保持熔融可加工(例如,在挤出机中),并且应优选地在经济的条件下保持这样(例如,低于约320°C,优选地低于约300°C,这允许常规挤出设备的使用)。在较高的加工温度下,聚合物挤出需要昂贵的专业设备以及大量的能量,并且通常还会产生降解产物。熔融加工温度应远低于聚合物的分解温度(例如,至少低约20°C)。在一些情况下,已将共聚单体引入聚合物以增高 $T_g$ 同时保持 $T_m$ ,但也导致了分解温度和 $T_m$ 的趋同(靠近,会聚,convergence),这导致熔融物中降解产物的产生。

[0004] 还做出了多种尝试,通过引入更具刚性的共聚单体以提高聚酯的玻璃化转变温度。然而,这些共聚单体还破坏了晶格中聚合物链的堆积,从而当 $T_g$ 增高时, $T_m$ 和结晶度两者通常随共聚单体的比例增加而降低,最终导致了无定形材料。为了从聚合物材料制作制品,通常重要的是聚合物表现结晶性以得到具有可接受的热机械性能的制品。

[0005] 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)是半晶体共聚物,具有78°C的玻璃化转变温度( $T_g$ )和260°C的晶体熔点( $T_m$ )。聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)是半晶体共聚物,相比PET,虽然它们的晶体熔点差别不大(对于PEN, $T_m=268^\circ\text{C}$ ),但具有更高的玻璃化转变温度( $T_g=120^\circ\text{C}$ )。PEN的热机械稳定性显著大于PET。做出的多种通过引入更具刚性的共聚单体以提高 $T_g$ 的尝试已经集中在比PEN显著更便宜的PET上。不存在商业可获得的、具有高于PEN的 $T_g$ 的半晶体聚酯。聚醚醚酮(PEEK)是少数的高 $T_g$ (大约143-146°C)半晶体热塑性聚合物实例之一,且已经成功地用于工程和生物医学应用。然而,PEEK仅适合于特定类型的制品;例如,其不适合于制造双轴取向的膜。PEEK还非常昂贵,并且具有高晶体熔点(约350°C)。

### 发明内容

[0006] 本发明的根本目的是提供,从具有高于相应的基础聚酯的 $T_g$ 的共聚酯制成的共聚酯制品(尤其是膜),而不显著增加 $T_m$ 至聚合物在经济条件下不再熔融可加工的点,尤其是不显著降低膜或制品的结晶度(以得到可接受的热机械性能),且优选地还不显著降低分解温度。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供表现改善的耐热性和热机械稳定性的聚酯。本发明的进一步的目的是提供具有较高或增高的 $T_g$ 的热塑性聚合物,而不增高 $T_m$ 至聚合物在经济条件下不再熔融可加工的点(即所述聚合物应在低于约 $320^\circ\text{C}$ ,优选地低于约 $300^\circ\text{C}$ 下保持熔融可加工)。本发明的进一步的目的是提供表现高 $T_g$ 以及高 $T_m$ 的半晶体聚酯。本发明的进一步的目的是增高聚酯的 $T_g$ 而不显著降低其 $T_m$ 和/或其结晶度,并且优选地不显著降低其分解温度。

[0008] 如本文所使用的,术语“不显著降低 $T_m$ ”是指 $T_m$ 降低不超过10%,优选地不超过5%。

[0009] 如本文所使用的,术语“不显著降低结晶度”是指聚酯保持了商业上可用的结晶度,优选地在约10%至约60%的范围内,优选地在约20至约50%的范围内。

[0010] 本发明的进一步的目的是提供具有高于相应基础聚酯的 $T_g$ 的共聚酯,而不显著降低其 $T_m$ 和/或其结晶度,并且优选地不显著降低其分解温度。

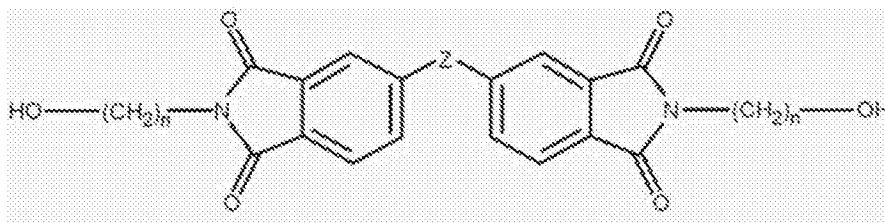
[0011] 本发明的进一步的目的是提供适合于部分替换常规聚酯中单体的共聚单体的使用,其增高了所述聚酯的 $T_g$ ,但不显著降低其 $T_m$ 和/或其结晶度,并且优选地不显著降低其分解温度。

[0012] 虽然本发明的目的不排除 $T_m$ 的增高,但是任何 $T_m$ 的增高必须不能太大从而使熔融加工成为不经济的并且使 $T_m$ 和分解温度趋同。

[0013] 如本文所使用的,术语“共聚酯”是指包含酯键并且衍生自三种或更多种类型的共聚单体的聚合物。如本文所使用的,术语“相应基础聚酯”是指包含酯键并且衍生自两种类型的,包含酯形成官能度的共聚单体的聚合物,并且所述聚合物用作衍生自包含相应基础聚酯的共聚单体的共聚酯的对比物。包含酯形成官能度的共聚单体优选地具有两个酯形成官能度。

[0014] 如本文所使用的,术语“半晶体”旨在意指,根据本文所述的测试所测量的至少约5%的结晶度,优选地至少约10%,优选地至少约15%,并且优选地至少约20%。

[0015] 因此,本发明提供了包含共聚酯的双轴取向膜,该共聚酯包含的重复单元衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸(优选地选自对苯二甲酸和萘二甲酸),和式(I)的单体:



[0016]

(I)

[0017] 其中:

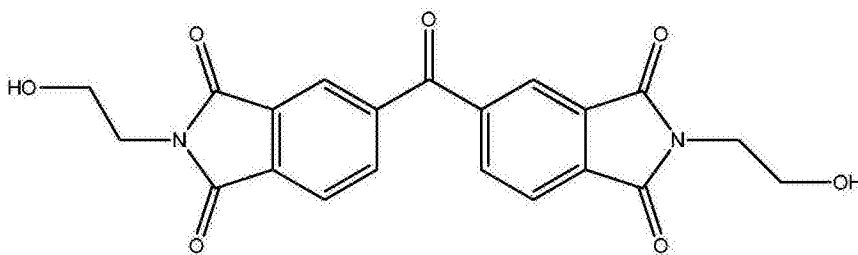
[0018]  $n=2,3$ 或 $4$ ,并且优选地其中 $n=2$ ;

[0019]  $Z$ 是 $\text{C}=\text{O}$ ;并且

[0020] 共聚单体(I)构成一定比例的共聚酯的二醇部分,且存在于共聚酯的二醇部分中的量为至少约4mol%。

[0021] 式(I)的单体在本文中是指 $N,N'$ -双(羟烷基)-二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酰亚胺(BTDI)。其中 $n=2$ ,所述单体具有式(II):

[0022]



## (II)

[0023] 出乎意料地,本发明人现已发现聚酯中特定的共聚单体(I)的结合不但会显著增高 $T_g$ ,而且会在不显著损害由其制成的膜或制品的结晶度的情况下做到这样。这是不显著增高 $T_m$ 而实现的。如本文中所描述的共聚酯是热塑性的。如本文中所描述的共聚酯和由其制成的膜或制品表现半晶体的性质。如本文中所描述的共聚酯可以容易地以高分子量获得。如本文中所描述的共聚酯可以在低于 $320^{\circ}\text{C}$ (优选地低于 $300^{\circ}\text{C}$ )下熔融加工成坚韧、高强度的膜或制品。在本文中,共聚酯还称为共(聚酯-酰亚胺)。

[0024] 共聚单体(I)构成一定比例的共聚酯的二醇部分。在优选的实施方式中,共聚单体(I)存在于共聚酯的二醇部分中的量不大于约 $50\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $40\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $30\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $20\text{mol}\%$ ,在一个实施方式中,不大于约 $15\text{mol}\%$ ,并且在进一步的实施方式中,不大于约 $10\text{mol}\%$ 。该共聚单体存在的量为共聚酯的二醇部分的至少约 $4\text{mol}\%$ (即 $4\text{mol}\%$ 或大于 $4\text{mol}\%$ ),优选地至少约 $5\text{mol}\%$ (即 $5\text{mol}\%$ 或大于 $5\text{mol}\%$ )。

[0025] 其中芳香酸是对苯二甲酸,共聚单体(I)优选地存在的量不大于共聚酯的二醇部分的约 $18\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $17\text{mol}\%$ ,并且优选地不大于约 $16\text{mol}\%$ 。

[0026] 其中所述芳香酸是萘二甲酸,共聚单体(I)优选地存在的量不大于共聚酯的二醇部分的约 $14\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $13\text{mol}\%$ ,优选地不大于约 $12\text{mol}\%$ ,并且在一个实施方式中不大于约 $11\text{mol}\%$ 。

[0027] 本发明人已观察到即使在较低的共聚单体(I)的摩尔分数下,仍观察到了小但是有价值的 $T_g$ 增高。例如,仅包含 $5\text{mol}\%$ 的 $n=2$ 的共聚单体(I)的共聚酯表现出 $T_g$ 的显著升高,同时保持了良好的结晶度。

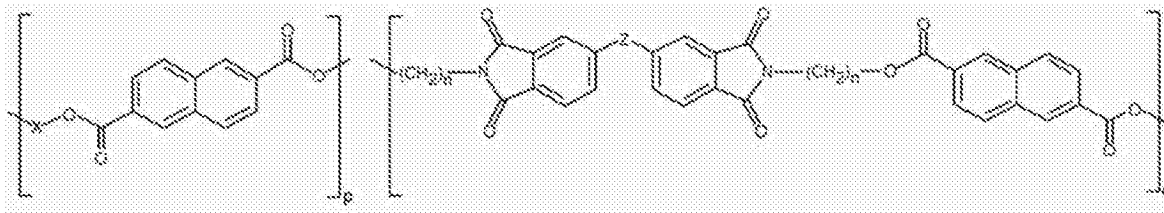
[0028] 所述芳族二羧酸优选地选自对苯二甲酸和萘二甲酸。其他在本发明中可以使用的芳香二羧酸包括间苯二甲酸和邻苯二甲酸(酞酸,phthalic acid)。所述萘二甲酸可以选自2,5-、2,6-或2,7-萘二甲酸,且优选地为2,6-萘二甲酸。

[0029] 所述脂肪族二醇优选地选自 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 或 $\text{C}_4$ 脂肪族二醇,更优选地选自乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇,更优选地选自乙二醇和1,4-丁二醇,且最优选为乙二醇。脂肪族二醇中碳原子的数目可以与共聚单体(I)中的数目( $n$ )相同或不同,但最优选地是相同的,以便保持结晶度,尤其是以便随着共聚单体的量的增加而保持结晶度。因此,脂肪族二醇优选地具有式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ ,其中 $m=n$ 。

[0030] 在一个实施方式中,脂肪族二醇是1,4-丁二醇并且 $n=4$ 。在优选的实施方式中,脂肪族二醇是乙二醇并且 $n=2$ 。

[0031] 其中的酸组分选自2,6-萘二甲酸的所述共聚酯可以通过下式(III)描述:

[0032]



(III)

[0033] 其中：

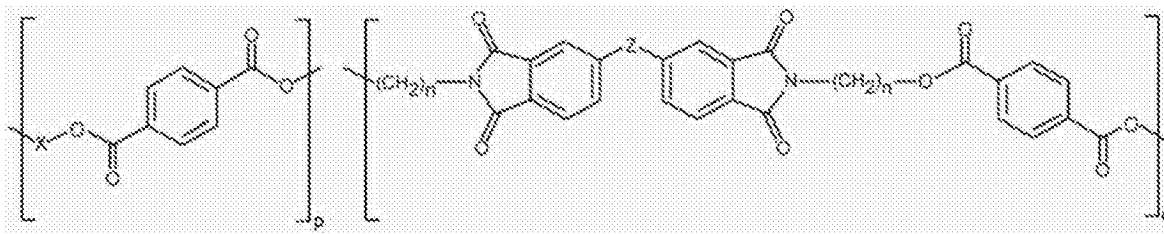
[0034] n和Z是根据如式(I)所定义的；

[0035] 基团X是所述脂肪族二醇的碳链；

[0036] 并且p和q分别是，如上文定义的含有脂肪族二醇的重复酯单元和含有单体(I)的重复酯单元的摩尔分数(即q优选地不大于50，并且 $p=100-q$ )。

[0037] 其中的酸组分选自对苯二甲酸的共聚酯可以通过下式(IV)描述：

[0038]



(IV)

[0039] 其中n、Z、X、p和q如上所述。

[0040] 所述共聚酯可以含有大于一种类型的上述脂肪族二醇，和/或大于一种类型的式(I)的单体(即具有不同n值的多种类型的单体)。然而，优选地，所述共聚酯包含单一类型的上述脂肪族二醇。优选地，所述共聚酯包含单一类型的式(I)的单体。优选地，所述共聚酯包含单一类型的上述脂肪族二醇，以及单一类型的式(I)的单体。在所述共聚酯含有多于一种类型的所述脂肪族二醇的情况下，则所述共聚酯优选地包含单一类型的所述脂肪族二醇的主要脂肪族二醇部分，以及一种或多种不同类型的所述脂肪族二醇的次要脂肪族二醇部分，其中所述一种或多种不同类型的所述脂肪族二醇构成不大于10mol%的总二醇部分，优选地不大于5mol%，优选地不大于1mol%。类似地，在所述共聚酯含有多于一种类型的所述式(I)的单体的情况下，则所述共聚酯优选地包含单一类型的所述式(I)的单体的主要部分，以及一种或多种不同类型的所述式(I)的单体的次要部分，其中所述一种或多种不同类型的所述式(I)的单体的次要部分构成不大于10mol%的总单体(I)部分，优选地不大于5mol%，优选地不大于1mol%。所述共聚酯可以含有少量其它二醇，并且在优选的实施方式中这种其它二醇构成总二醇部分的不大于10mol%，优选地不超过5mol%，优选地不超过1mol%，但是为了使性能最大化，优选所述二醇部分由如上所述的共聚单体(I)和所述脂肪族二醇构成。

[0041] 如本文中所描述的共聚酯可以含有多于一种类型的羧酸。在这个实施方式中，所述共聚酯包含第一芳族二羧酸，其优选地是如上文所述的对苯二甲酸或萘二甲酸，以及一

种或多种另外的羧酸。该另外的一种或多种羧酸存在的量较少(优选地不大于总酸部分的10mol%,优选地不大于5mol%,优选地不大于1mol%)且不同于所述第一芳香族羧酸。该另外的一种或多种羧酸优选地选自二羧酸,优选地为芳族二羧酸,例如包括对苯二甲酸(此时所述第一芳族二羧酸是萘二甲酸)、萘二甲酸(此时所述第一芳族二羧酸是对苯二甲酸)、间苯二甲酸、1,4-萘二甲酸和4,4'-联苯二甲酸。在这个实施方式中,所述第一芳族二羧酸可以是萘二甲酸的一个异构体,且所述另外的二羧酸可以选自萘二甲酸的其他异构体。

[0042] 然而,优选地,所述酸部分由单一如上文所述的芳族二羧酸构成。

[0043] 因此,如本文中所描述的共聚酯优选地仅含有脂肪族二醇、芳族二羧酸(优选地为对苯二甲酸或萘二甲酸)和上文定义的式(I)的单体。

[0044] 如本文中所描述的共聚酯可以根据用于通过缩聚或酯交换制造聚酯材料的常规方法合成,通常在最高约310°C的温度。缩聚可以包括固相聚合阶段(SSP)。固相聚合反应可以在流化床中,例如使用氮流化,或在真空流化床中使用旋转真空干燥器进行。合适的固相聚合技术在,例如EP-A-0419400中公开,将其公开通过引用结合于此。因此,SSP通常在低于所述聚合物的晶体熔点( $T_m$ )10-50°C,但高于其玻璃化转变温度( $T_g$ )的温度下进行。使用干氮或真空的惰性气氛以防止降解。在一个实施方式中,所述共聚酯是使用锆类催化剂制备的,其提供具有降低水平的污染物(诸如催化剂残余物)、不希望的无机沉淀物和其他聚合物制备的副产品的聚合材料。因此,在进一步的方面中,提供了用于制备如本文所定义的共聚酯的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0045] (i) 使所述脂肪族二醇与所述芳族二羧酸反应以形成所述芳族二羧酸的双(羟烷基)酯;并且

[0046] (ii) 使所述芳族二羧酸的双(羟烷基酯)与所述单体(I)在存在催化剂的情况下在提高的温度和压力的条件下反应。

[0047] 在一个实施方式中,如在以下方案(1)中举例说明的,使脂肪族二醇与对萘二甲酸反应以形成双(羟烷基)-对萘二甲酸酯,随后使其在存在催化剂的情况下在提高的温度和压力的条件下以所需的摩尔比与单体(I)反应。在进一步的实施方式中,如在以下方案(2)中举例说明的,使脂肪族二醇与对苯二甲酸反应以形成双(羟烷基)-对苯二甲酸酯,随后使其在存在催化剂的情况下在提高的温度和压力的条件下以所需的摩尔比与单体(I)反应。

[0048] 如上文所描述的方法有利地允许以高选择性和高产量制备共聚酯。所述方法还有利地提供了稳定且相对快速的反应,促成了可靠的且可再生产的聚合,并且允许以安全和经济的方式扩大,还改善了产品的一致性。

[0049] 如本文中所描述的共聚酯特别适合用于涉及暴露于高温的应用和要求高热机械性能的应用。如本文中所描述的共聚酯相比PEEK的一个优点是它们表现接近PEEK的 $T_g$ 值,而具有显著较低的 $T_m$ 。

[0050] 出乎意料地,本发明人现已发现将特定的共聚单体(I)结合入芳香族聚酯(优选地对苯二甲酸酯或萘二甲酸酯)不仅会大幅增高 $T_g$ ,而且会在不显著损害由其制成的膜或制品结晶度的情况下做到这样。这是不显著增高 $T_m$ 而实现的。由如本文中所描述的共聚酯制成的膜或制品表现出预料不到的优异半晶体性质。

[0051] 根据如本文中所描述的密度法测量的,本发明的半晶体膜表现出至少约5%的结晶度,优选地至少约10%,优选地至少约15%,优选地至少约20%,且优选地至少约25%,优

选地至少约30%，优选地至少约35%，优选地至少约40%。因此，本发明提供了膜，其中所述芳族二羧酸(或如本文所定义的第一二羧酸)是萘二甲酸，且基于0%晶体的聚萘二甲酸乙二酯(PEN)的密度是 $1.325\text{g}/\text{cm}^3$ ，以及100%晶体的PEN的密度是 $1.407\text{g}/\text{cm}^3$ ，由所述膜的密度计算的膜的结晶度为至少约5% (优选地10%，优选地15%，优选地20%，优选地25%，优选地30%，优选地35%，优选地40%)；并且进一步提供了膜，其中所述芳族二羧酸(或如本文所定义的第一二羧酸)是对苯二甲酸，且基于0%晶体的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的密度是 $1.335\text{g}/\text{cm}^3$ ，以及100%晶体的PET的密度是 $1.455\text{g}/\text{cm}^3$ ，由所述膜的密度计算的膜的结晶度为至少约5% (优选地10%，优选地15%，优选地20%，优选地25%)。

[0052] 本发明的双轴取向膜作为用于磁记录介质的基底膜是有用的，尤其是需要表现减少的磁道偏移以允许狭窄但稳定的磁道间距并且允许记录更高密度或容量的信息的磁记录介质，例如，适合作为服务器备份/数据储存的磁记录介质，诸如LTO(线性磁带开放)格式。本发明的双轴取向膜还适合用在其中热机械稳定的底板在制造成品时是关键的光电装置(尤其是其中该膜需要是柔性的)，例如在制造电致发光(EL)显示装置，尤其是有机发光显示器(OLED)装置、电泳显示器(电子纸)、光伏(PV)电池和半导体装置(通常诸如有机场效应晶体管、薄膜晶体管和集成电路)，尤其是柔性的这类装置中。

[0053] 包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和上文定义的式(I)的单体的重复单元的共聚酯优选地是膜的主要组分，且按膜的总重量计，组成至少50%，优选地至少65%，优选地至少80%，优选地至少90%，且优选地至少95%。所述共聚酯是唯一适合用于所述膜的聚酯。

[0054] 所述膜的形成可以通过本领域公知的常规挤出技术进行。一般地，所述方法包括以下步骤：在适当的温度范围(例如，在约280至约300°C的范围)内的温度下，挤出熔融聚合物层，使挤出物骤冷并使骤冷的挤出物取向。取向可以通过本领域中已知的生产取向膜的任何方法进行，例如，管型膜或平面膜方法。双轴取向是通过在膜平面中以两个互相垂直的方向牵引以实现满意的机械和物理性能的组合来进行的。在管型方法中，双轴取向可以同时通过挤出热塑性聚酯管进行，随后将该热塑性聚酯管骤冷、再加热并且然后通过内部气压膨胀以引起横向取向，并且以将引起纵向取向的速率牵引。在优选的平面膜方法中，通过狭缝式模头(slot die)将膜形成聚酯挤出，并在冷铸料筒上快速骤冷以确保聚酯骤冷至无定形态。然后，在高于所述聚酯的玻璃化转变温度的温度下，通过在至少一个方向上拉伸所述骤冷的挤出物来进行取向。顺序取向可以通过首先在一个方向上拉伸平的骤冷挤出物(通常为纵向方向，即通过拉膜机向前的方向)，然后以横向方向拉伸来进行。挤出物的向前拉伸方便地在—组转辊上或在两对夹辊(nip roll)间进行，然后在拉幅装置中进行横向拉伸。通常进行拉伸，从而取向膜在每一拉伸方向上的尺寸是其原始初始尺寸的2至5倍，更优选2.5至4.5倍。通常，拉伸是在高于聚酯的 $T_g$ 的温度下进行的，优选地高于 $T_g$ 约15°C。在纵向(机器方向, machine direction)和横向做同等的拉伸不是必需的，但是如果期望平衡的性能，这是优选的。

[0055] 拉伸膜可以是并且优选地是，在高于所述聚酯的玻璃化转变温度但低于其熔融温度的温度下，在空间支撑下通过热固化而尺寸稳定的，以引起聚酯所期望的结晶。在热固化期间，可以通过称为“内倾(toe-in)”的流程在横向方向(TD)上进行少量尺寸松弛(dimensional relaxation)。内倾可以涉及约2至4%等级的尺寸收缩，但是在工艺中或纵

向(MD)上类似的尺寸松弛是难以实现的,因为需要低线张力并且膜的控制和缠绕变得有问题。实际的热固化(heat set)温度和时间将基于膜的组成及其期望的最终热收缩而改变,但是不应选择该温度和时间,从而使所述膜的韧性性能如抗撕裂性大幅降低。在这些限制内,通常约150至245°C(一般至少180°C)的热固化温度是所期望的。热固化后,通常使膜快速骤冷以引起聚酯所期望的结晶度。

[0056] 在一个实施方式中,还可以通过使用轴向松弛(in-line relaxation)阶段使膜进一步稳定。可替换地,可以离轴(off-line)进行松弛处理。在此另外的步骤中,在低于热固化阶段的温度下加热所述膜,并且使用低的多的MD和TD张力。膜经受的张力是低张力,并且通常小于5kg/m,优选地小于3.5kg/m,更优选在1kg/m至约2.5kg/m的范围内,并且通常在膜宽度的1.5kg/m至2kg/m的范围内。对于控制膜速度的松弛过程,膜速度的降低(以及因此的应变松弛)通常在0至2.5%,优选地在0.5%至2.0%的范围内。在热稳定步骤过程中,膜的横向尺寸未增加。用于热稳定步骤的温度可基于所期望的最终膜的组合性能的组合而改变,且较高温度给出较好的(即较低)的剩余收缩(residual shrinkage)性能。通常135至250°C,优选地150至230°C,更优选地170至200°C的温度是所期望的。加热持续时间将取决于所使用的温度,但是通常在10至40秒的范围内,且20至30秒的持续时间是优选的。该热稳定工序可通过多种方法进行,包括平面和垂直构造,且是“离轴”的,作为独立工序,或是“轴向”的,作为膜制造方法的后续。由此加工的膜将表现比在不存在这种热固化后松弛而生产的膜更小的热收缩。

[0057] 所述膜可以进一步包含在聚酯膜的制造中常用的任何其它添加剂。因此,如合适的话可以加入以下试剂,诸如抗氧化剂、UV吸收剂、水解稳定剂、交联剂、染料、填料、颜料、空隙剂、润滑剂、自由基清除剂、热稳定剂、阻燃剂和消焰剂(inhibitor)、防结块剂、表面活性剂、滑动助剂、光泽改进剂、降解助剂、粘度调节剂和分散稳定剂。可以将这些组分以常规方式引入到所述聚合物中。例如,通过与成膜聚合物衍生自的单体反应物混合,或者可以通过翻转或干混或者通过在挤出机中混合将所述组分与聚合物混合,随后冷却并通常粉碎成粒料或碎片。还可以采用母料制备(masterbatching)技术。所述膜具体地可以包含颗粒填料,其可以在制造过程中改善处理性和可缠绕性,并且可以用于调节光学性能。所述颗粒填料可以是,例如颗粒无机填料(例如,金属或类金属氧化物,诸如氧化铝、二氧化钛、滑石和二氧化硅(特别是沉淀二氧化硅或硅藻土和硅胶)、煅烧磁土和碱金属盐,诸如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。

[0058] 所述膜的厚度可以在约1至约500 $\mu\text{m}$ 的范围内,通常不大于约250 $\mu\text{m}$ ,并且通常不大于约150 $\mu\text{m}$ 。具体地,当本发明所述的膜用于磁记录介质中时,多层膜的厚度适合地在约1至约10 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选地约2至约10 $\mu\text{m}$ ,更优选地约2至约7 $\mu\text{m}$ ,更优选地约3至约7 $\mu\text{m}$ ,并且在一个实施方式中,约4至约6 $\mu\text{m}$ 。当所述膜在如本文所描述的电子和显示装置中用作层时,多层膜的厚度通常在约5至约350 $\mu\text{m}$ 的范围内,优选地不大于约250 $\mu\text{m}$ ,并且在一个实施方式中不大于约100 $\mu\text{m}$ ,并且在进一步的实施方式中,不大于约50 $\mu\text{m}$ ,并且通常至少12 $\mu\text{m}$ ,更通常地至少约20 $\mu\text{m}$ 。

[0059] 根据本发明的进一步的方面,提供了包含如本文中所描述的双轴取向膜的电子或光电装置,具体的电子或光电装置诸如电致发光(EL)显示装置(具体地,有机发光显示器(OLED)装置)、电泳显示器(电子纸)、光伏(PV)电池和半导体装置(通常诸如有机场效应晶

体管、薄膜晶体管 and 集成电路), 尤其是柔性的这类装置。

[0060] 根据本发明的进一步的方面, 提供了磁记录介质, 其包含如本文所描述的双轴取向膜作为基底膜, 并且进一步包含在其一个表面上的磁性层。所述磁记录介质包括, 例如线性磁轨系统的数据存储磁带, 如QIC或DLT, 以及进一步更高容量类型的SDLT或LTO。基底膜由于温度/湿度变化的尺寸变化较小, 因此可以提供适合于引起较少磁道偏移的高密度和大容量的磁记录介质, 即使是在磁道间距狭窄以确保磁带的高容量时。

[0061] 根据本发明的进一步的方面, 提供了包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和式(I)的单体的重复单元的共聚酯, 其中共聚单体(I)构成该共聚酯的二醇部分的一定比例, 且以该共聚酯的二醇部分的约1至约50mol%的范围存在; 并且其中该芳族二羧酸选自萘二甲酸。上文对共聚酯的概括和具体描述同样适用于本发明的此方面的共聚酯。优选地, 所述共聚单体存在的量为所述聚酯的二醇部分的至少约4mol%, 优选地至少约5mol%, 并且优选地不大于20mol%, 优选地不大于15mol%。

[0062] 根据本发明的进一步的方面, 提供了包含衍生自脂肪族二醇、芳族二羧酸和式(I)的单体的重复单元的共聚酯, 其中共聚单体(I)构成共聚酯的二醇部分的一定比例, 并且以共聚酯的二醇部分的约1至约50mol%的范围存在, 并且其中所述共聚酯是半晶体。上文对共聚酯的概括和具体描述同样适用于本发明的此方面的共聚酯。本发明的半晶体共聚酯包含的共聚单体(I)优选地存在的量为所述聚酯的二醇部分的至少约4mol%, 优选地至少约5mol%, 并且优选地不大于20mol%, 优选地不大于15mol%。根据如本文中所述的标准DSC方法测量的, 本发明的半晶体共聚酯表现出至少约5%的结晶度, 优选地至少约10%, 优选地至少约15%, 并且优选地至少约20%。可以通过退火或SSP技术增加结晶度。退火是在低于所述聚合物的晶体熔点( $T_m$ )且高于其玻璃化转变温度( $T_g$ )下进行的, 并且优选地在 $T_m$ 以下20-80°C, 并且优选地为约160至约230°C。对于其中所述芳香族羧酸(或所述第一二羧酸)是对苯二甲酸的共聚酯, 优选的退火温度在约160至约220°C的范围内。对于其中所述羧酸(或所述第一二羧酸)是对萘二甲酸的共聚酯, 优选的退火温度在约180至约230°C的范围内。退火时间优选地为约30分钟在约4小时, 优选地约1至约3小时, 并且优选地约2小时。退火是在优选为干氮的惰性气氛下进行的。

[0063] 如本文中所述描述的共聚酯还可以用于制作, 其中已经使用PEEK的应用中的物品, 包括机械构件(诸如支架(轴承, bearings)、活塞部件、泵和压缩机平板阀); 电缆绝缘体; 用于超高真空应用的构件; 先进生物材料(包括医疗植入物); 以及其他航空航天、机动车、通信(teletronic), 和化学加工工业中的应用。如本文中所述描述的共聚酯, 特别是PET类共聚酯还可以用于制造瓶, 特别是可消毒的和可再利用的瓶。因此, 根据本发明的进一步的方面, 提供了纤维或模制组合物或者模制品, 其包括包含衍生自在上文中定义的脂肪族二醇、对苯二甲酸和式(I)的单体的重复单元的共聚酯。所述纤维、模制组合物或模制品可以根据本领域中的常规方法生产。如在本文中使用的术语“模制品”包括瓶。

[0064] 以下测试方法用于表征本文中公开的新化合物的性能。

[0065] (i) 通过差式扫描热法(DSC), 使用TA Instruments DSC Q2000测量玻璃化转变温度( $T_g$ ); 冷结晶温度( $T_{cc}$ )、晶体熔点( $T_m$ )和结晶度( $X_c$ )。除非另有说明, 否则测量是根据以下基于ASTM E1356-98所描述的方法的标准测试方法进行的。在扫描期间, 将样品维持在干氮气气氛下。使用50ml  $\text{min}^{-1}$ 的流速和 $T_{zero}$  A1盘。首先将均聚物和相关共聚物的样品(5mg)以20

$^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 从 $20^{\circ}\text{C}$ 加热至 $350^{\circ}\text{C}$ ,以消除先前的热经历(thermal history)(第一次加热扫描)。在 $350^{\circ}\text{C}$ 下等温保持2min后,将样品以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 冷却至 $20^{\circ}\text{C}$ (第一次冷却扫描)。然后将样品以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 再加热至 $350^{\circ}\text{C}$ (第2次加热扫描)。从第2次加热扫描获得 $T_g$ 、 $T_{cc}$ 和 $T_m$ 的值,而 $T_c$ 是从第1次冷却扫描获得的。

[0066] 如ASTM E1356-98中所描述的,将 $T_g$ 值确定为在DSC扫描(热流(W/g)对温度( $^{\circ}\text{C}$ ))上所观察到的玻璃化转变的推测起始温度。

[0067]  $T_c$ 、 $T_{cc}$ 和 $T_m$ 的值是作为DSC扫描的、它们的相应转化的放热或吸热曲线峰确定的。

[0068] 在本文中,所述聚合物的结晶度是对已经在 $200^{\circ}\text{C}$ 下退火2小时的样品测量的。样品的退火是在DSC加热循环过程中,在氮气氛下,根据以下基于ASTM E1356-98所描述的方法的测试方法,使用TA Instruments DSC Q2000进行的。使用 $50\text{ml min}^{-1}$ 的流速和 $T_{\text{zero}}$  A1盘。首先将样品(5mg)以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 从 $20^{\circ}\text{C}$ 加热至 $350^{\circ}\text{C}$ ,以消除先前的热经历(第一次加热扫描)。在 $350^{\circ}\text{C}$ 下等温保持2min后,将样品以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 冷却至 $200^{\circ}\text{C}$ 并保持在此温度2h,之后以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 冷却至 $20^{\circ}\text{C}$ (第一次冷却扫描)。然后将样品以 $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 再加热至 $350^{\circ}\text{C}$ (第2次加热扫描)。从第2次加热扫描获得熔化焓的实验值( $\Delta H_m$ )。

[0069] 根据以下等式计算结晶度( $X_c$ ):

$$[0070] \quad X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^{\circ}$$

[0071] 其中:

[0072]  $\Delta H_m$  = 由熔融吸热的积分计算的实验熔化焓;

[0073]  $\Delta H_m^{\circ}$  = 100%结晶度时,相应的聚(羧酸二醇酯)均聚物(即没有式(I)的共聚单体)的理论熔化焓。因此,根据文献(B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York, (1976))定义的,对于包含衍生自乙二醇、萘二甲酸和式(I)的共聚单体的重复单元的本发明的共聚酯, $\Delta H_m^{\circ}$ 是100%晶体PEN聚合物的理论熔化焓(103J/g),并且对于包含衍生自乙二醇、对苯二甲酸和式(I)的共聚单体的重复单元的本发明的共聚酯, $\Delta H_m^{\circ}$ 是100%晶体PET聚合物的理论熔化焓(140J/g)。

[0074] (ii) 特性粘度( $\eta_{\text{inh}}$ )是在 $25^{\circ}\text{C}$ 下对0.1%w/v的所述聚合物的 $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$ (2:1)溶液,使用Schott-GeräteCT-52自动粘度计,使用53103号毛细管确定的。固有粘度计算如下:

$$[0075] \quad \eta_{\text{inh}} = \ln[(t_2/t_1)/c]$$

[0076] 其中:

[0077]  $\eta_{\text{inh}}$  = 固有粘度(dL/g)

[0078]  $t_1$  = 溶剂流动时间(s)

[0079]  $t_2$  = 聚合物溶液的流动时间(s)

[0080]  $c$  = 聚合物的浓度(g/dL)

[0081] 优选地,如本文中所描述的共聚酯的固有粘度至少为0.7dL/g。这种粘度是使用SSP技术可容易地获得的。

[0082] (iii) 通过测量密度测量膜的结晶度。使用控制在恒定 $23^{\circ}\text{C}$ 的校准的硝酸钙/水密度柱(density column),使用水套(water jacket),使用以下方法测量膜样品的密度。制备两种已知密度的860ml的硝酸钙溶液,过滤并在真空中脱气2h,之后在流体静力学平衡下同时泵入有刻度的柱形管。该两种已知密度的硝酸钙溶液是低和高浓度溶液,其在柱内形成密度范围,以包括本发明的半晶体膜的预计密度(对应约0至约60%的结晶度,如文献所定

义的0和100%均聚物的如下所示的PET和PEN均聚物的密度)。因此基于聚合物中的芳族二羧酸(或使用多于一种二羧酸的情况下,基于如本文中定义的第一芳族二羧酸)选择每种溶液的浓度,且使用的溶液如下。

[0083] PET:低浓度溶液:1.28g/cm<sup>3</sup> (240.80g硝酸钙;860mL水;对于硝酸钙,1.71M摩尔浓度)。

[0084] 高浓度溶液:1.43g/cm<sup>3</sup> (369.80g硝酸钙;860mL水;2.62M硝酸钙)。

[0085] PEN:低浓度溶液:1.32g/cm<sup>3</sup> (275.20g硝酸钙;860mL水;1.95M硝酸钙)。

[0086] 高浓度溶液:1.41g/cm<sup>3</sup> (352.60g硝酸钙,860mL水;2.50M硝酸钙)。

[0087] 使用八个已知密度的管校准密度柱,将其在硝酸钙溶液中洗涤,之后置于有刻度的柱中。对于每个置于柱中的管,在悬浮物达到恒定水平时(4至5小时后),记录柱的容量高度。对于每个管,采取独立测量,以生成容量高度对密度的校准曲线。对于每个膜试样(尺寸3×5mm)重复该测量方法,且将三个样品用于每个膜样本以生成测量的容量高度的平均值,由此从校准曲线获得测量的密度( $\rho_{\text{recorded}}$ )。然后使用等式(1)对每个样本计算结晶度( $x_c$ ):

$$[0088] \quad x_c(\%) = 100 \left( \frac{\rho_{\text{recorded}} - \rho_{\text{amorphous}}}{\rho_{\text{crystalline}} - \rho_{\text{amorphous}}} \right) \quad (1)$$

[0089] 其中

[0090]  $x_c$  = 结晶度(%)

[0091]  $\rho_{\text{recorded}}$  = 记录的聚合物密度(g cm<sup>-3</sup>)

[0092]  $\rho_{\text{amorphous}}$  = 无定形同聚物(0%结晶度)的已知密度

[0093]  $\rho_{\text{crystalline}}$  = 100%晶体均聚物的已知密度。

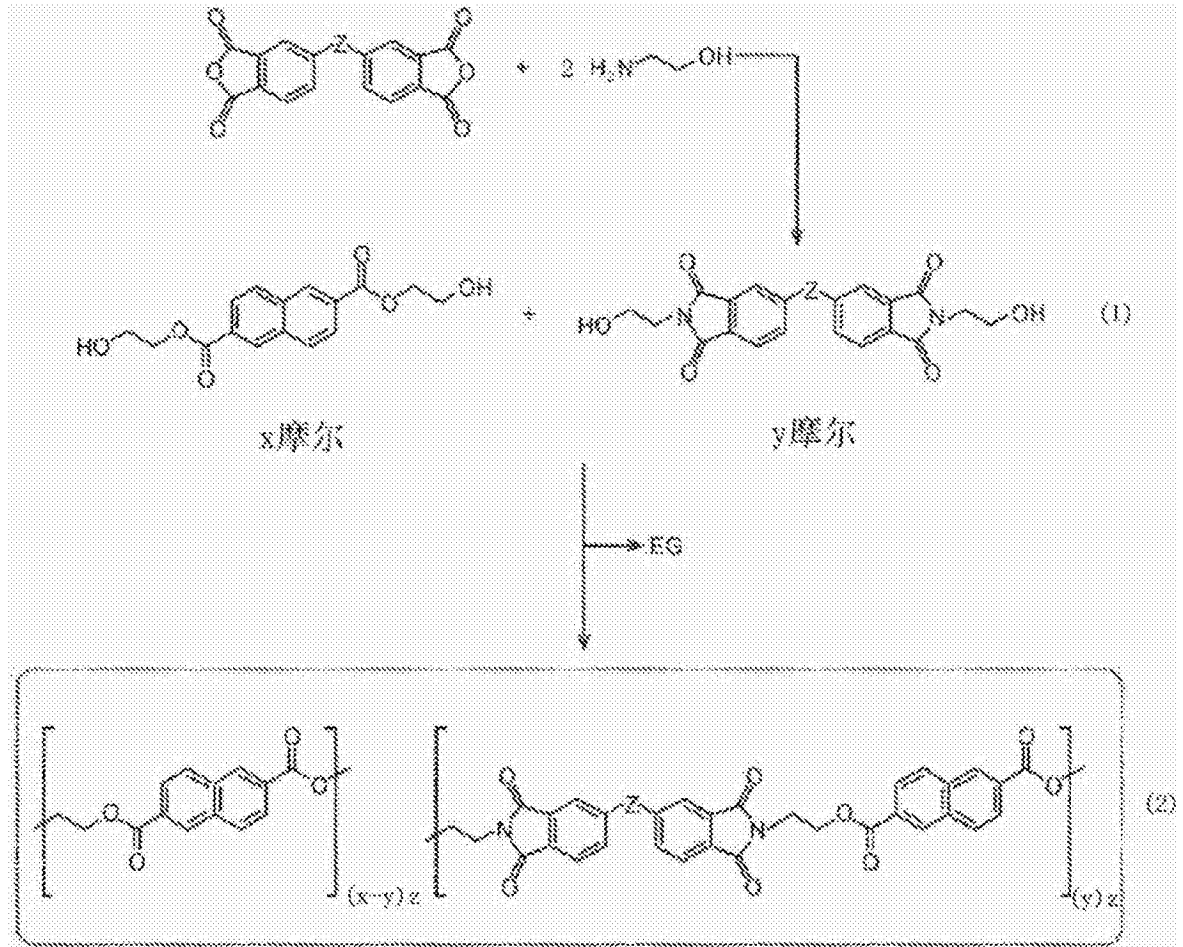
### 具体实施方式

[0094] 通过以下实施例,将进一步说明本发明。将理解实施例仅是出于说明的目的,并且不旨在限制如上所述的发明。在不背离本发明的范围的情况下可以对细节进行改变。

#### [0095] 实施例

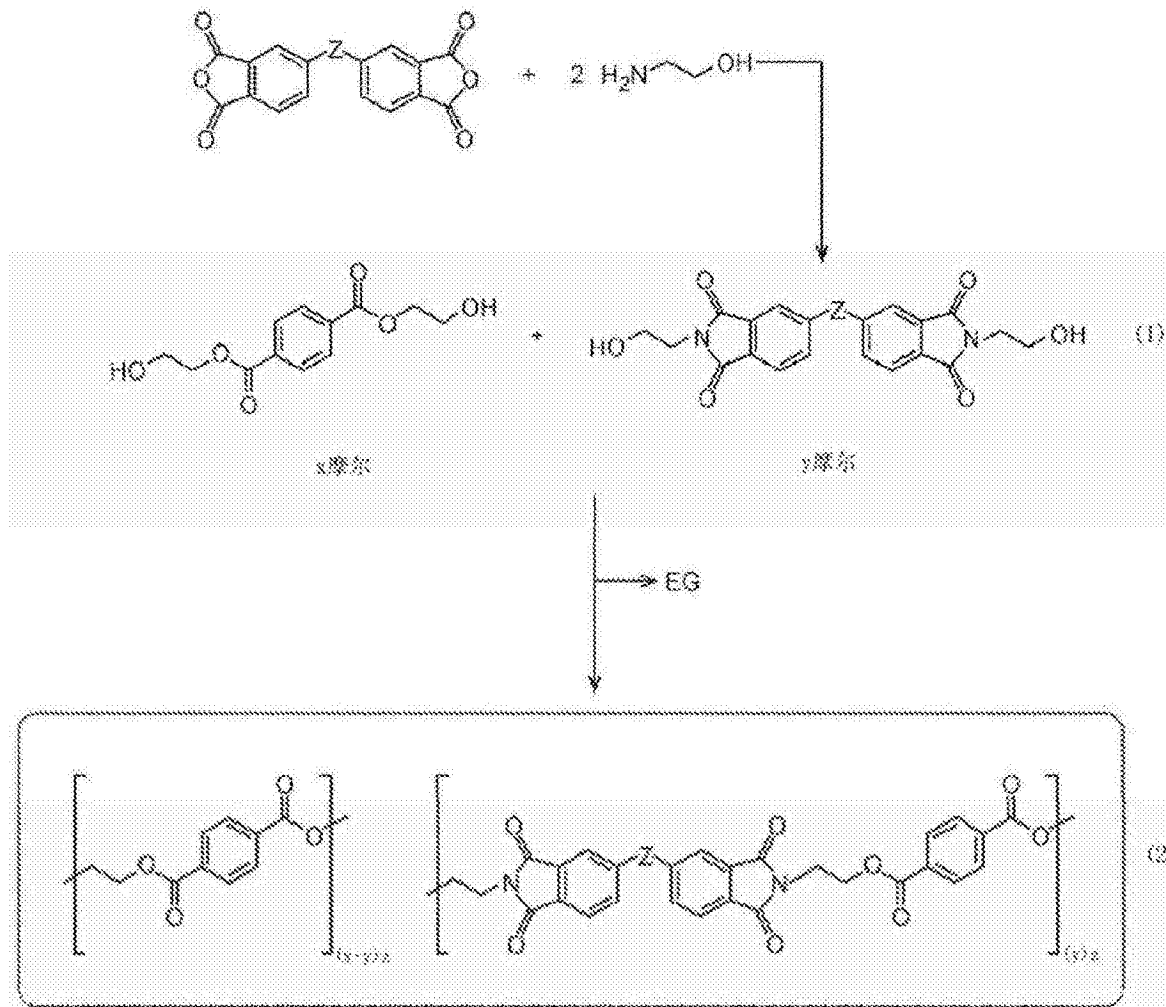
[0096] 在以下方案1和2中示出了制备本发明的共聚酯的反应方案。

[0097]



[0098] 方案1. 共聚单体1的合成及其与双(2,6-萘二甲酸羟乙酯)的共聚以给出共(聚酯-酰亚胺) (2) 的家族(其中方案1中的z是整体共聚物的聚合度)。

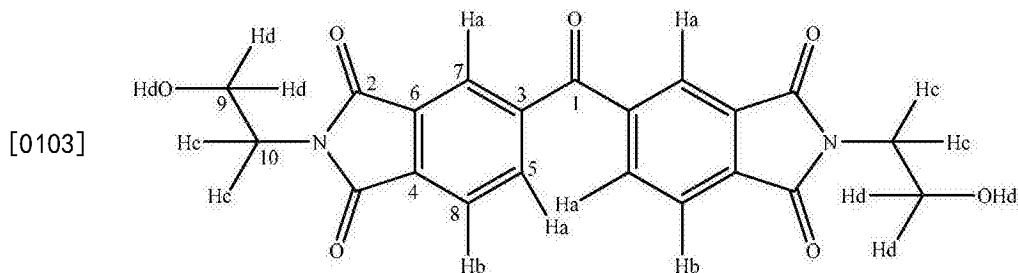
[0099]



[0100] 方案2.共聚单体1的合成及其与双(2,6-对苯二甲酸羟乙酯)的共聚以给出共(聚酯-酰亚胺)(2)的家族(其中方案1中的z是整体共聚物的聚合度)

[0101] 实施例1:(式1的单体)的合成

[0102] 将氨乙醇(2.87g,47.00mmol)逐滴加入搅拌的二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐(7.50g,23.28mmol)的DMF(100mL)溶液。溶液开始为浅黄色并在溶液加热至110-120℃时变暗至深红。留下溶液以过夜回流16h。停止回流并冷却反应至室温,然后将其加入蒸馏水,其中形成橙色固体沉淀物。通过过滤收集BTDI产物(5.61g,59%),在90℃下在真空中干燥24h并磨成砖红色细粉。将产物使用下述标准分析技术表征。



[0104] m.p. (DSC) = 213℃.MS m/z = 409.1030 [M+H], 计算值409.0958. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, d<sup>6</sup>-DMSO) δ<sub>H</sub> (ppm) 8.32 (4H, m, Ha), 8.17 (2H, m, Hb), 4.69 (4H, t, J = 5.03Hz, Hc), 4.24 (6H, m,

H<sub>d</sub>) . <sup>13</sup>C NMR (100MHz, d<sup>6</sup>-DMSO) δ<sub>c</sub> (ppm) 195.16 (C<sub>1</sub>) , 169.13 (C<sub>2</sub>) , 141.59 (C<sub>3</sub>) , 136.66 (C<sub>4</sub>) , 134.89 (C<sub>5</sub>) , 131.67 (C<sub>6</sub>) , 125.17 (C<sub>7</sub>) , 124.61 (C<sub>8</sub>) , 64.77 (C<sub>9</sub>) , 36.90 (C<sub>10</sub>) . IR (ν<sub>max</sub>cm<sup>-1</sup>) : 3510 (O-H拉伸) , 2990 (C-H拉伸) , 1700 (C=O拉伸) .

[0105] 实施例2至11:共聚酯的合成

[0106] 通过双-(2-羟乙酯)对苯二甲酸(BHET)或双-(2-羟乙酯)-2,6-萘二甲酸(BHEN)和式(I)的共聚单体的缩聚,合成两个系列的新线型聚(酯-酰亚胺),共聚单体的摩尔量为约5至约25mol%。使用Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂获得含有不同量的共聚单体的共聚物。一般的聚酯流程如下,其中使用的反应物的量在表1和2中提供。将搅拌的酯共聚单体、二酰亚胺共聚单体(I)和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.10g,0.34mmol)的混合物倒入PC配套管(rig tube)。使用Stanley刀在PC配套管的颈部上轻微刻痕以确保安全的挤出和加热器内部的夹紧。在配备缩聚头(condensation head)、搅拌器引导件、空气搅拌器、进料侧臂(delivery side arm)、冰块填充的杜瓦瓶内部的蒸馏管、热电偶、可视转数计(optical revolution counter),并连接至集气总管后,在氮气吹洗下,在1h内将温度上升至235℃。然后是8.5psi的压力启动空气搅拌器,并将温度维持在235℃下30min。然后停止氮气吹洗,此时系统处于真空中。随着以1℃min<sup>-1</sup>的速率将温度增至280-290℃,逐渐降低压力至<5mm Hg<sup>-1</sup>。一旦合成聚合物的粘度已经升高至足以降低搅拌器的转速约20-30rpm,判断共聚作用完成。缓慢地使用氮气吹洗替换真空,使得合成的共聚物被挤出并进入冰水浴(1:1)中骤冷。将形成的共聚物带留在大气条件中干燥。下表3中总结了实施例的表征数据。对样品是根据如实施例2至11所描述的流程合成,但是没有包括所述共聚单体的纯PET或PEN。

[0107] 表1:PET共聚物

[0108]

实施例	共聚物	BHET (g)	共聚单体 (I) (g)
2	PETcoBTDI-5	40.00	2.56 (BTDI)
3	PETcoBTDI-10	32.00	5.11 (BTDI)
4	PETcoBTDI-15	32.00	7.68 (BTDI)
5	PETcoBTDI-20	29.09	9.31 (BTDI)
6	PETcoBTDI-25	26.67	10.67 (BTDI)

[0109] 表2:PEN共聚物

[0110]

实施例	共聚物	BHEN (g)	共聚单体 (I) (g)
7	PENcoBTDI-5	40.00	2.68 (BTDI)
8	PENcoBTDI-10	36.36	4.87 (BTDI)
9	PENcoBTDI-15	33.33	6.70 (BTDI)
10	PENcoBTDI-20	33.33	8.93 (BTDI)
11	PENcoBTDI-25	30.77	10.31 (BTDI)

[0111] 表3:热学和粘度数据

[0112]

实施例	聚合物	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	粘度 $\eta_{inh}$ (dL g <sup>-1</sup> )
对照	PET	75	160	257	44	31	-
2	PETcoBTDI-5	91	173	242	49	35	0.49
3	PETcoBTDI-10	98	-	-	36	26	0.35
4	PETcoBTDI-15	105	-	-	12	9	0.39
5	PETcoBTDI-20	111	-	-	-	-	0.40
6	PETcoBTDI-25	116	-	-	-	-	0.36
对照	PEN	119	191	267	36	35	-
7	PENcoBTDI-5	128	-	255	47	46	0.37
8	PENcoBTDI-10	134	-	-	34	33	0.35
9	PENcoBTDI-15	139	-	-	-	-	0.39
10	PENcoBTDI-20	144	-	-	-	-	0.29
11	PENcoBTDI-25	146	-	-	-	-	0.41

[0113] 表3中的熔化焓和结晶度数据是使用上文所描述的退火DSC循环获得的,并出乎意料地展示了良好的结晶度在预料不到的高共聚单体的摩尔量下是可实现的。

[0114] 可以通过热拉至它们的原始尺寸的数倍以对共聚物取向。例如,可以在加热样品之后在热盘上牵引纤维,从而展示热塑性行为和拉伸能力。

[0115] 实施例12

[0116] 使用上述合成方法以更大的规模(使用5加仑反应器)制造PETcoBTDI-10聚合物,然后干燥一夜(150°C下8小时),并双轴取向由其制造的膜。通过NMR确定共聚物中共聚单体(I)的量。同时制备100%PET膜作为对照。

[0117] 使用这种聚合物制造双轴取向膜。将聚合物在275至300°C温度范围内进料至挤出机(单螺杆;螺杆转速约80rpm)。生产流延膜(cast film),将其通过静电钉在并穿在流延鼓(casting drum)周围,并越过向前牵引的顶部,在废料卷绕机(scrap winder)上。在定位后,以一定的流延鼓速度范围(2、3和5m/min)收集流延样品以给出一定的厚度范围。随后使用Long拉伸机(Stretcher)(由T.M.Long Co.,Somerville,New Jersey提供)牵引该流延膜。该Long拉伸机包括在具有可掀开盖的加热烘箱内部安装的液动拉伸头(stretching head)。该拉伸机构的运作是基于两对牵引杆(一个固定的和一个可移动的,彼此垂直安装)的相对运动。牵引杆附接至液压油缸,其控制施加的拉伸的量(牵伸比)和速度(牵引速率)。每个牵引杆上安装有附接至比例绘图系统的气动样品夹。样品荷载系统用于将样品放置于气动夹内。将切成特定尺寸的流延样品(11.1×11.1cm)对称地置于附接至臂端部的真空吸附板上。将臂伸入烘箱并放低样品从而在该夹之间。使用氮气压力关闭该夹以固定膜,并将装载臂取出。将烘箱通过两个片式加热器加热至特定温度。放下盖并使空气加热器迅速将样品带至特定温度。在合适的预热时间(通常25-30秒,且在这个实施例中,30秒)后,由操作者手动发起牵引。通常使用约2cm/秒至约5cm/秒的牵引速率,并在此实施例中使用2.54cm/秒的牵引速率。在这些实施例中使用同时在垂直方向的双轴牵引。下表4给出了合适的加工条件,且在这个实施例中,空气加热器和片式加热器的温度都是120°C。

[0118] 表4

[0119]	样品	近似 牵引 率	空气加热 器温度 (°C)	片式加热 器温度 (°C)
	PEN 类膜	3.5x3.5	155	150
	PET 类膜	3.5x3.5	100-120	100-120

[0120] 然后将在Long拉伸机上生产的膜使用实验室结晶套组(Laboratory Crystallization Rig)结晶化并在如下表5和6所描述的特定温度(通常150至240°C)下保持特定的时间(通常2至100秒)。在此设备中,将样品夹在支架中,该支架气动下降并保持在加热的台板之间特定的时间,之后通过落入水中迅速骤冷。

[0121] 使用如本文中所描述的密度法计算膜样品的结晶度。

[0122] 使用PEN的密度和结晶度的已知值,基于以下文献数据计算PEN类膜样品的结晶度:

[0123] 0%结晶度的PEN密度=1.325g/cm<sup>3</sup>

[0124] 100%结晶度的PEN密度=1.407g/cm<sup>3</sup>

[0125] 使用PET的密度和结晶度的已知值,基于以下文献数据计算PET类膜样品的结晶度:

[0126] 0%结晶度的PET密度=1.335g/cm<sup>3</sup>

[0127] 100%结晶度的PET密度=1.455g/cm<sup>3</sup>

[0128] 下表5和6中示出了膜的密度和结晶度结果。

[0129] 表5:100%PET对照膜

[0130]

样品	结晶条件	密度(g\cm <sup>3</sup> )	%结晶度
1	无	1.3529	14.94
2	2s在220°C	1.3944	49.48
3	10s在220°C	1.3969	51.57
4	100s在220°C	1.3913	46.93
5	2s在230°C	1.3903	46.06
6	10s在230°C	1.3888	44.85
7	100s在230°C	1.3910	46.66
8	2s在240°C	1.3597	20.59
9	10s在240°C	1.3959	50.74
10	100s在240°C	熔化	熔化

[0131] 对于非热固化的双轴取向膜,PET对照膜表现14.94%的结晶度,且在热固化过程中另外的结晶之后,其增至约50%。在结晶过程中,膜样品在240°C下开始熔化。

[0132] 表6:PETcoBTDI-10膜(实施例12)

[0133]

样品	结晶条件	密度(g\cm <sup>3</sup> )	%结晶度
1	无	1.3670	26.63

2	2s在150°C	1.3667	26.41
3	2s在160°C	1.3723	31.11
4	10s在160°C	1.3805	37.96
5	100s在160°C	1.3697	28.90
6	2s在170°C	1.3716	30.50
7	10s在170°C	1.3810	38.31
8	100s在170°C	1.3850	41.67

[0134] 表5和6中的数据证明了本发明的共聚物可以在常规的膜产线上使用的通常拉幅机条件下,制备成晶体的双轴取向膜,且这样制造的膜表现极好的结晶度。由于实施例12的相对低熔点,双轴取向晶体膜的制造适当地在拉幅机中相对较低的热固化(结晶)温度下进行。

[0135] 实施例13和14

[0136] 使用固态聚合技术制备PETcoBTDI-10(实施例13)和PENcoBTDI-10(实施例14)共聚酯亚胺,使用以类似于以上实施例3和8所描述的方式制备起始聚合物。将重约5g的起始聚合物样品在热块(hot block)中置于Schlenk管中。然后将样品在200°C下在真空中(<0.1毫巴)加热16h。在SSP流程前后,通过DSC分析聚合物以在SSP之后直接测量更高分子量聚合物的结晶度(即不消除其热经历)。下表6中的数据证明了如本文中所描述的聚合物是可结晶至出乎预料的高结晶度的,尤其是考虑到起始聚合物实际上的无定形本质。PEN共聚酯亚胺表现出乎意料的优于PET类似物的结晶度。

[0137] 表6

[0138]

实施例	SSP 前			SSP 后		
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )	χ <sub>c</sub> (%)

[0139]

<b>13: PETcoBTDI10</b>	-	-	-	232	33.48	24
<b>14: PENcoBTDI10</b>	-	3.29	3	245	39.12	38

6