



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193042.4

[51]Int.Cl⁶

C08G 63/189

[43]公开日 1996年8月14日

[22]申请日 94.8.8

[30]优先权

[32]93.8.9 [33]US[31]08/103,645

[32]94.5.5 [33]US[31]08/238,557

[86]国际申请 PCT/US94/08972 94.8.8

[87]国际公布 WO95/04768 英 95.2.16

[85]进入国家阶段日期 96.2.9

[71]申请人 伊斯特曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 爱伦·司各脱·琼斯

大卫·伊尔·米尔斯

米切尔·爱兰·威尼克

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

C08G 69/44

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有萘甲酸的降低了荧光的聚合物组合物

[57]摘要

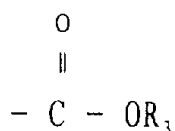
本发明涉及荧光被降低的含萘二甲酸酯的聚合物组合物。具体而言,该聚合物含有至少 0.1 摩尔百分的 2,6-萘二甲酸或 2,6-萘二甲酸酯,以及 0.1 至 5 摩尔百分可共聚合的芳香酮。这种聚合物可用于要求透明度和/或美观的包装方面。

权 利 要 求 书

1. 一种含萘二甲酸聚合物的组合物，其荧光被降低，该组合物包括以下的重复单位：
 - a) 含有至少0.1摩尔百分2,6-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸酯的二羧酸组份；
 - b) 二醇或二胺组份；和
 - c) 以100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇或二胺计为0.1至5摩尔百分的可共聚合的芳香酮，该芳香酮具有至少一个酰基直接连在芳香环上。

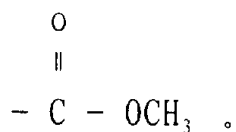
2. 一种含萘二甲酸聚合物的组合物，其荧光被降低，该组合物包括以下重复单位：
 - a) 一种二羧酸组份，它包括至少85摩尔百分的2,6-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸酯；
 - b) 一种二醇组份，它包括至少85摩尔百分乙二醇；和
 - c) 以100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇或二胺计为0.1至5摩尔百分的可共聚合的芳香酮，该芳香酮具有至少一个酰基直接连到芳香环上。

3. 一种含萘二甲酸聚合物的组合物，其荧光被降低，该组合物包括以下的重复单位：
 - a) 一种二羧酸组份，它包括0.1至50摩尔百分的2,6-萘二甲酸或其酯，以及50至99.9摩尔百分的对苯二酸或其酯；
 - b) 一种二醇组份；和
 - c) 按100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇计为0.1至5.0摩尔百分的可共聚合的芳香酮，该芳香酮具有至少一个酰基直接连在芳香环上。
4. 根据权利要求3所述的组合物，其中的组份(b)，即二醇组份为至少95摩尔百分乙二醇。
5. 根据权利要求1所述的组合物，其中的共聚合的芳香酮具有一个芳香环，该芳香环选自苯，萘和联苯。
6. 根据权利要求5所述的组合物，其中的芳香环含有至少两个可共聚合的基团，这些基团选自羧酸酯，脂族羟基，以及它们的结合物。
7. 根据权利要求6所述的组合物，其中的羧酸酯具有如下的通式：

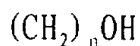


其中的 R_3 选自 C_1 - C_6 烷基和苯基。

8. 根据权利要求7所述的组合物，其中的羧酸酯是：



9. 根据权利要求6所述的组合物，其中的脂族羟基具有如下通式：



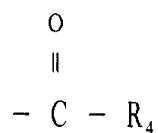
其中n是从1至6的整数。

10. 根据权利要求8所述的组合物，其中的脂族羟基是 $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 。

11. 根据权利要求6所述的组合物，其中含有的可共聚合基团的芳香环化合物选自对苯二酸，间苯二酸，2,6-萘二甲酸以及它们的酯衍生物。

12. 根据权利要求11所述的组合物，其中所述的含有可共聚合基团的芳香环化合物是2,6-萘二甲酸。

13. 根据权利要求5所述的组合物，其中所述的芳香环含有至少一个如下式的酰基：



其中的 R_4 选自 C_1 - C_{10} 烷基，苯基，萘基。

14. 根据权利要求13所述的组合物，其中的酰基选自乙酰基，苯甲酰基，1-或2-萘酰基，和丙酰基。
15. 根据权利要求14所述的组合其中的酰基是 C_6H_5CO- 。
16. 根据权利要求1所述的组合物，其中的可共聚合芳香酮选自二甲基苯甲酰对苯二甲酸酯，二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯，二甲基3-苯甲酰基2,6-萘二甲酸酯，二甲基4-苯甲酰基2,6-萘二甲酸酯，二甲基1-(2-萘酰基)2,6-萘二甲酸酯，二甲基苯甲酰间苯二甲酸酯，二甲基二苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯，以及它们的结合物。
17. 根据权利要求16所述的组合物，其中的可共聚合的芳香酮是二甲基苯甲酰对苯二甲酸酯。
18. 根据权利要求16所述的组合物，其中的可共聚合的芳香酮是二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯。
19. 根据权利要求16所述的组合物，其中的可共聚合的芳香酮是1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯。

说明书

含有萘甲酸的 降低了荧光的聚合物组合物

发明领域

本发明涉及含萘二甲酸的降低了荧光的聚合物组合物。具体而言，聚合物含有至少 0.1 摩尔百分 2,6-萘二甲酸或 2,6-萘二甲酸酯，与 0.1 至 5 摩尔百分的一种可共聚合的芳香酮。这些聚合物可用于对透明度和/或美学有着要求的包装方面。

发明背景

萘二甲酸用于制备挤压成形和注模的树脂，因为萘二甲酸为基的聚合物具有良好的耐热性，较高的玻璃化转变温度以及阻隔空气的性质。含萘二甲酸的聚合物可制备各种工业及民用的物品，例如器具的部件，容器及汽车配件。然而，含萘二甲酸聚合物的一个主要缺点是其固有的兰色荧光。因此，用含萘二甲酸聚合物制备的物品就具有一种混浊和兰色的外观。这一现象在食品和饮料包装方面特别受到关注，因为放在由含萘二甲酸聚合物制成的容器内的食品和饮料看起来不自然。

被称作 PEN 的聚(乙烯 2,6-萘二甲酸酯)的均聚物是已知的。由于含萘二甲酸的聚合物的改良性质，则将少量的萘二甲酸加入到聚合物如聚(乙烯对苯二甲酸酯) (PET) 中是很理想的。然而，含少量萘二甲酸的共聚物

的荧光强度与 PEN 均聚物相似，并在有些情况下则更强。令人惊奇的是，用少于 1 摩尔百分的萘二甲酸共聚化所修饰的 PET 就具有很好的透明度。

荧光是一种发光现象，此时，原子或分子放出辐射并从较高电子态移到较低电子态。这一术语仅指这样一种现象，即从能量的放出到吸收之间的时间为极短(约 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ 秒)。共聚物和小分子的荧光发生在光子从被激发的单重态释放出时。对荧光进行淬灭处理，可以消除或降低光子的放出量，这是因为给激发态的能量提供了另外的通道，例如，振动或散热，或使在系统内跨越到被激发的三重态。

对 PEN 的荧光淬灭方法可见于 Chen Shangxian 等人的文章《Fluorescence Spectra of Poly (Ethylene-2,6-Naphthalene Dicarboxylate) 》，该文发表于 SCIENTIA SINICA, Vol. XXIV, No. 5, May 1981, 以及 CAO Ti 等人的文章《Intermolecular Excimer Interaction In Poly(Polytetramethylene Ether Glycol Aryl Dicarboxylate) 》，该文见于 ACTA CHIMICA SINICA, Vol. 42, No. 1, 1984。这两篇文章均揭示了用正-氯酚在氯仿溶液中对 PEN 进行淬灭的方法。然而，将 PEN 溶于氯仿溶液进行荧光淬灭是无法在工业化规模上进行的，因为只能配制出很稀的 PEN 溶液。此外，只有分子量很低的 PEN 可以溶于氯仿溶液。

与此相反，本发明的发明人意外地发现了将0.1至5摩尔百分的一种可共聚化的芳香酮加入到含萘二甲酸的共聚物中，可以在不影响该聚合物的物理性质的条件下降低其荧光。

发明概述

因此，本发明的目的之一是提供荧光被降低了的含萘二甲酸聚合物组合物。

本发明的另一目的是提供荧光被降低了的，并可用于要求有良好抗热性，玻璃转化温度高及隔气性能方面的含萘二甲酸聚合物组合物。

本发明的这些以及其它的目的均由含荧光被降低了的萘二甲酸聚合物组合物来实现，并且其具有以下所述的重复单位：

- (a) 二羧酸组份且含有至少0.1摩尔百分的2,6-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸酯；
- (b) 二醇或二胺组份；
- (c) 按100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇或二胺为准的0.1至5摩尔百分的可共聚的芳香酮，且其至少有一个酰基直接连到芳香环上。

发明详述

本发明的聚合物含有萘二甲酸和一种荧光淬灭化合物。该聚合物含有的重复单位是二羧酸，二醇或二胺，可共聚的芳香酮。二羧酸，即组份a，包括至少0.1摩尔百分的2,6-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸酯。二醇或二

胺，即组份b，可以是任何的二醇或二胺。可共聚的芳香酮，即组份c，含有0.1至5摩尔百分的可共聚芳香酮二酸，二酯或二醇，按100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇或二胺计算。优选的聚合物是一种聚酯，其所含的重复单位是0.1至100摩尔百分的2,6-萘二甲酸或2,6-萘二甲酸酯，0至99.9摩尔百分对苯二酸或对苯二酸二甲酯，以及至少90摩尔百分1,2-亚乙基二醇。

聚合物的二羧酸组份还可含有除2,6-萘二甲酸，2,6-萘二甲酸酯，对苯二酸和对苯二酸二甲酯以外的一种或多种不同的单体。这种另外的二羧酸包括芳香二羧酸，优选含8至14个碳原子，脂族二羧酸，优选含8至12个碳原子，或环脂族二羧酸，优选含8至12个碳原子。可与2,6-萘二甲酸或2,6-萘二羧酸酯所包括在一起的二羧酸的例子有：苯二甲酸，异苯二甲酸，环己二乙酸，二苯基-4,4'-二羧酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，富马酸，壬二酸，癸二酸，2,7-萘二甲酸，1,4-环己二甲酸，间苯二酚二乙酸，二乙醇酸，4,4'-氧代双苯甲酸，联苯二羧酸，1,12-十二双酸，4,4'-磺酰二苯甲酸，4,4'-亚甲基二苯甲酸，反-4,4'-茛二羧酸等等。应当理解的是，本文中所用术语“二羧酸”包括这些酸的酸酐，酯和其酰基氯。聚酯可由以上所述二羧酸或酯中的一种或多种来制备。

本发明中的组份(b)是一种二醇或二胺。适宜的二醇包括环脂二醇，优选具6-20个碳原子，脂肪二醇，优选具3至20个碳原子。二醇的例子有：1,2-亚乙基二醇，二甘醇，三甘醇，1,4-环己二甲醇，丙烷-1,3-二醇，丁烷-1,4-二醇，戊烷-1,5-二醇，己烷-1,6-二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,10-癸烷二醇，2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇，3-甲基戊二醇

-(2, 4), 2-甲基戊二醇-(1, 4), 2, 2, 4-三甲基戊二醇-(1, 3), 2-乙基己二醇-(1, 3), 2, 2-二乙基丙二醇-(1, 3), 己二醇-(1, 3), 1, 4-双-(羟乙氧基)-苯, 2, 2-双-(4-羟环己基)-丙烷, 2, 4-二羟-1, 1, 3, 3-四甲基-环丁烷, 2, 2-双-(3-羟基-乙氧苯基)-丙烷, 2, 2-双-(4-羟-丙氧基苯基)-丙烷。

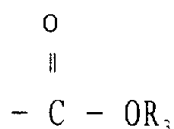
聚酯还可含有少量的三功能或四功能共聚用单体, 例如, 偏苯三酸酐, 三羟甲基丙烷, 1, 2, 4, 5-苯四酸二酐, 季戊四醇, 以及其它已知的形成聚酯用的多酸和二醇。

含萘二甲酸的酰胺可以由己二酸, 间苯二酸, 对苯二酸, 1, 3-或1, 4-环己二羧酸, 含6至12个碳原子的脂族二酸, 含6至12个碳原子的脂族氨基酸或内酰胺, 1, 6-己二胺, 间-或对-亚二甲苯基二胺, 1, 3-或1, 4-环己(双)甲基胺, 具4至12个碳原子的脂族二胺, 以及其它的多胺形成二酸或二胺等等来制备。聚合物可以由以上所述的二醇或二胺中的一种或多种来制备。

聚合物还可含有由碳酸衍生物与一种二醇如双酚A反应生成的聚碳酸酯重复单位。聚合物可以是以上所述的聚酯, 多胺, 聚碳酸酯或聚酰胺酯的混合物。

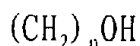
本发明的组份c是0.1至5摩尔百分，优选0.5至2摩尔百分的一种荧光淬灭化合物。使用5摩尔百分以上的荧光淬灭化合物会影响聚酯的结晶以致造成不良的物理性质。荧光淬灭化合物是共聚化的芳香酮，它是在聚合物的主链上发生共聚的。共聚化的芳香酮含有选自苯、萘和联苯的芳香环。

芳香环上连有至少两个可聚合基团。优选的是有两个可聚合基团连在芳香环上。可聚合基团是羧酸或酯和/或脂族羟基。羧酸酯具有如下的通式：



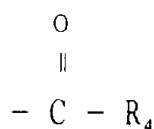
其中 R_3 是选自取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基，取代或未取代的苯基。由 R_3 所代表的 C_1 - C_6 取代或未取代的烷基基团包括直链及带支链的全部饱和的烃基基团，以及在其上发生由以下的一个或多个基团发生取代的烃基基团，所述的取代基团有： C_5 - C_7 环烷基，由一个或两个 C_1 - C_6 烷基， C_1 - C_6 烷氧基和卤取代的 C_5 - C_7 环烷基。取代的苯基指由一个或二个 C_1 - C_6 烷基取代的苯基。 R_3 优选为甲基。

脂族羟基基团具有的通式如下：



其中 n 是1至6之间的整数，优选 n 是2。优选的含可聚合基团芳香环化合物是对苯二酸，间苯二酸和2,6-萘二甲酸。最优选的是2,6-萘二甲酸。

除了可共聚合基团之外，芳香环还含有至少一个如下所示的酰基基团：



其中 R_4 选自未取代的或取代的 C_1 - C_{10} 烷基，未取代的或取代的苯基，未取代的或取代的萘基。 R_4 所代表的未取代的或取代的 C_1 - C_{10} 烷基包括直链的及带支链的完全饱和的烃基团，以及在其上由一个或多个下述基团发生取代的烃基： C_5 - C_7 环烷基，被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基或卤所取代的 C_5 - C_7 烷基。除了另有具体规定外，以上所述的取代的苯基指由一个或多个 C_1 - C_6 烷基取代苯基。 R_4 上的烷基，苯基和萘基均可含有其它的取代，只要这些取代不对可共聚合芳香酮的荧光淬灭功能产生有害作用即可。酰基包括，例如，乙酰基，苯甲酰基，1-或2-萘酰基，丙酰基。优选的酰基是苯甲酰基和1-或2-萘酰基。最优选的酰基是苯甲酰基($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$)。

酰基可以连到芳香环上的任何不饱和位置。优选的可共聚合芳香酮包括二甲基苯甲酰对苯二甲酸酯(或苯甲酰基对苯二甲酸)，二甲基1-苯甲酰基2,6-萘二甲酸酯，二甲基3-苯甲酰基2,6-萘二甲酸酯，二甲基4-苯甲酰基2,6-萘二甲酸酯，二甲基1-(2-萘酰基)2,6-萘二甲酸酯，二甲基二苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯，二甲基苯甲酰基间苯二甲酸酯。最优选的可共聚合芳

香酮是二甲基苯甲酰对苯二甲酸酯，二甲基苯甲酰-2,6-萘二甲酸酯，二甲基二苯甲酰-2,6-萘二甲酸酯。

在本发明的组合物中还可加入许多其它成份以提高聚酯的功能。例如，表面润滑剂，稳定剂，抗氧化剂，紫外吸收剂，脱模剂，金属去活剂，色素如黑铁氧化物及碳黑，成核剂，磷酸盐稳定剂，沸石，填充剂等均可加入到组合物中。所有这些添加剂及其使用方法均是已知的。这些化合物中的任何一种均可用于本发明，只要它不影响本发明所要达到的目的即可。

带有荧光淬灭化合物的含萘二甲酸的聚合物是用众所周知的常规缩聚方法制备的，一般包括熔相及固态聚合。熔相指含萘二甲酸的聚合物在初级聚合过程中的熔化状态。初级聚合过程包括萘二甲酸与二醇或二胺的直接缩合，以及用萘二甲酸酯进行酯交换完成的直接缩合。例如，二甲基-2,6-萘二甲酸酯是在升温条件下，有可共聚合芳香酮和催化剂存在下发生酯交换而得到的。熔相以将萘二甲酸聚合物挤压成为条状或粒状为终止。另外，可共聚合芳香酮也可与含萘二甲酸聚合物熔混于一起。

带荧光淬灭化合物的含萘二甲酸聚合物也可在固态聚合。固态聚合包括在高于200℃但又远低于晶熔点的温度下，在惰性气流中或在真空中对聚合物的颗粒进行加热以去除二醇。一般需要数小时才能使固态聚合的单位达到所需的分子量。

典型的可用的催化剂包括钛醇，二丁锡化双月桂酸酯，锌、锰、乙酸镁或苯甲酸酯与氧化锑或三乙酸锑的混合物。

含萘二甲酸聚合物的固有粘度是0.3至1.5dL/g。优选的是0.5至0.9dL/g，测定的条件是温度为25℃，在每100ml由60%重量苯酚和40%重量四氯乙烷组成的溶剂中含0.50克聚合物。

含萘二甲酸聚合物的组合物对任何模制品的生产都是优良的起始材料。含萘二甲酸聚合物还可以同其它的聚合物相混。具体的使用包括食品包装方面，例如，瓶子，盘子，盖子及膜，医疗器具，家用器具，汽车配件，工具箱盒，娱乐用品及水、电配件。本发明的模制品组合物特别适用于需要透明的模制品的地方。此外，这些聚合物可以用于挤压成薄膜来用在热成型方面。聚合物可被挤压成薄膜或被加工成单层或多层的食品及饮料的容器。可能的容器的生产方法包括：(1)一步或二步的喷注拉伸吹塑方法，(2)喷注吹塑法，(3)挤压吹塑法，(4)管道挤压法，(5)共注塑或共挤压法，其中的聚合物可根据最终用途而成为结构层或阻隔层。从这些聚合物还可制造出纤维，熔吹网，挤压成型的薄片，抽真空的盘或器具，注模部件，挤压涂覆的线材。

所示结果的材料及实验步骤具体如下：

荧光强度是用Perkin-Elmer LS5B光谱仪测定的，该仪器在最大峰值时测定其相对荧光强度。

对聚合物的组份是用H-NMR分光仪测定的(JEOL 270 Mhz)。溶液(2.5%重量/体积)为70/30的 $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$ ，并被测定256次。使用了10秒钟的滞后，脉冲谱宽是3.4微秒(5.0微秒，90℃)。

对玻璃转变温度(T_g)，熔化时间(T_m)及半结晶时间($t_{1/2}$)是用差异扫描量热器(DSC)测定的，并使用了Perkin-Elmer DSC II仪器。当样品被加热至 T_m 以上及被淬火至 T_g 以下时，按20℃/分的扫描速率确定出其 T_g 和 T_m 值。对 $t_{1/2}$ 的测定如下：样品在氮气中被加热至300℃并被保持2分钟，然后将样品移出DSC并立即被冷却至-20℃。将DSC降温至50℃，再将样品放回到DSC中，按320℃/分的升温速率使DSC的温度达到测试温度190℃，210℃，230℃，在每一测试温度时，使样品等温结晶，则半结晶时间($t_{1/2}$)就是在结晶放热曲线上达到峰值所需的时间。

测定固有粘度(I. V.)时，使用的温度为25℃，在每100ml由60%重量苯酚和40%重量四氯乙烷组成的溶剂中含0.50克聚合物。

为测定荧光强度，先将聚酯样品碾磨为3-4毫米，然后用分析级碾磨机对样品进行超微粉碎使其通过120目的筛子。用140℃温度使粉末干燥24小时。将约0.5克的粉末装入样品盛放器内，然后按反射比测定，除了另有说明外，则激发波长为350nm，最大发射为428-432nm。测定值按对聚(乙烯-2,6-萘二甲酸酯)(荧光强度为100)为标准而报导。聚(乙烯-2,6-萘二甲酸酯)的荧光强度重复了10次，标准偏差为5.0。对每一个其它的样品均进行了两次测量，其平均值列于表I。

本发明将由以下的实施例给予进一步的说明，这些实施例均是举例性的。除了另有说明外，这些实施例中的百分数及比例数均以重量为基准。

实施例1

聚(乙烯2, 6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的500ml聚合反应器中放入二甲基2, 6-萘二甲酸酯(0.5摩尔, 122克), 乙二醇(1.0摩尔, 62克)和催化金属。在200℃将该混合物搅拌加热2小时。升温至220℃并保持1小时。再用约20分钟将温度升至290℃, 当达到290℃时, 终止氮气流并抽真空。在真空(0.1-0.3mmHg)下搅拌该聚合物50分钟。将该聚合物冷却并碾磨粉碎。聚合物的荧光强度和I. V. 均列于表I, 而Tg, Tm以及 $t_{1/2}$ 则列于表 II。

实施例2

共聚有0.5摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2, 6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2, 6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中, 放入二甲基2, 6-萘二甲酸酯(0.124摩尔, 30.35克), 二甲基1-苯甲酰基-2, 6-萘二甲酸酯(0.00063摩尔, 0.22克), 乙二醇(0.25摩尔, 15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I. V. 均列于表I, $t_{1/2}$ 列于表II。

实施例3

共聚有1.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.124摩尔,30.35克),二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.00125摩尔,0.44克),乙二醇(0.25摩尔,15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I, $t_{1/2}$ 则列于表II。

实施例4

共聚有2.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.123摩尔,29.98克),二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.0025摩尔,0.87克),乙二醇(0.25摩尔,15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I, T_g 和 T_m 列于表II。

实施例5

共聚有5.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.119摩尔,28.98克),二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.00625摩尔,2.18克),乙二醇(0.25摩尔,15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I,T_g列于表II。

实施例6

共聚有1.2摩尔百分二甲基苯甲酰基对苯二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的500ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.495摩尔,120.78克),二甲基苯甲酰基对苯二甲酸酯(0.0058摩尔,1.74克),乙二醇(1.0摩尔,62.0克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I,t_{1/2}列于表II。

实施例7

共聚有2.0摩尔百分二甲基苯甲酰基对苯二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的500ml聚合反应器中，放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.49摩尔，119.56克)，二甲基苯甲酰基对苯二酸酯(0.10摩尔，2.98克)，乙二醇(1.0摩尔，62.0克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I， $t_{1/2}$ 列于表II。

实施例8

共聚有3.5摩尔百分二甲基苯甲酰基对苯二酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的500ml聚合反应器中，放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.483摩尔，117.7克)，二甲基苯甲酰基对苯二酸酯(0.018摩尔，5.22克)，乙二醇(1.00摩尔，62.0克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I， $t_{1/2}$ 列于表II。

实施例9

共聚有5.0摩尔百分二甲基苯甲酰基对苯二酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的500ml聚合反应器中，放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.475摩尔，115.90克)，二甲基苯甲酰基对苯二酸酯(0.025摩尔，7.45克)，乙二醇(1.00摩尔，62.0克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I， $t_{1/2}$ 列于表II。

实施例10

共聚有0.5摩尔百分二甲基1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.124摩尔,30.35克),二甲基1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯(0.00063摩尔,0.25克),乙二醇(0.25摩尔,15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I, T_g和T_m列于表II。

实施例11

共聚有1.0摩尔百分二甲基1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的100ml聚合反应器中,放入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.124摩尔,30.20克),二甲基1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯(0.00125摩尔,0.50克),乙二醇(0.25摩尔,15.5克)以及催化金属。聚合物按实施例1中所述的程序来制备。聚合物的荧光强度和I.V.均列于表I, T_g和T_m列于表II。

表I

实施例号	芳香酮 (摩尔%)	I. V. (dL/g)	荧光强度 (430nm)
1	PEN 对照	0.42	100
2	PEN + 0.5% 1-苯甲酰-DMN ¹	0.48	47
3	PEN + 1.0% 1-苯甲酰-DMN ¹	0.47	33
4	PEN + 2.0% 1-苯甲酰-DMN ¹	0.43	26
5	PEN + 5.0% 1-苯甲酰-DMN ¹	0.45	13
6	PEN + 1.2% 苯甲酰-DMT ²	0.38	79
7	PEN + 2.0% 苯甲酰-DMT ²	0.42	62
8	PEN + 3.5% 苯甲酰-DMT ²	0.44	62
9	PEN + 5.0% 苯甲酰-DMT ²	0.39	43
10	PEN + 0.5% 1-(2-萘酰基)-N ³	0.35	40
11	PEN + 1.0% 1-(2-萘酰基)-N ³	0.39	28

¹ = 二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二酸酯

² = 二甲基苯甲酰对苯二酸酯

³ = 1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯

表I中的结果清楚地表明, 当聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)组合物中含有的作为荧光淬灭剂的芳香酮在严格的范围内并且共聚于PEN主链上时, 则其荧光就大大低于不含荧光淬灭剂的PEN组合物。此外, 表I中的数据还指明, 按严格的要求来使用荧光淬灭剂时, 就不会对聚酯的固有粘度产生不利影响。

表II

实施例	芳香酮 (摩尔%)	T _g (°C)	T _m (°C)	t _{1/2} 190°C	t _{1/2} 210°C	t _{1/2} 230°C
1	PEN对照	123	268	2.5	1.5	2.5
2	PEN+0.5% 1-苯甲酰基-DMN ¹	-	-	5.7	3.7	5.8
3	PEN+1.0% 1-苯甲酰基-DMN ¹	-	-	6.0	4.2	7.9
4	PEN+2.0% 1-苯甲酰基-DMN ¹	123	262	-	-	-
5	PEN+5.0% 1-苯甲酰基-DMN ¹	126	-	-	-	-
6	PEN+1.2% 苯甲酰基-DMT ²	-	-	3.0	1.9	3.1
7	PEN+2.0% 苯甲酰基-DMT ²	-	-	3.9	2.6	4.9
8	PEN+3.5% 苯甲酰基-DMT ²	-	-	3.8	2.8	6.3
9	PEN+5.0% 苯甲酰基-DMT ²	-	-	4.0	3.3	8.8
10	PEN+0.5% 1-(2-萘酰基)-N ³	122	266	-	-	-
11	PEN+1.0% 1-(2-萘酰基)-N ³	124	266	-	-	-

¹ = 二甲基1-苯甲酰-2,6-萘二甲酸酯

² = 二甲基苯甲酰基对苯二甲酸酯

³ = 1-(2-萘酰基)-2,6-萘二甲酸酯

表II中的结果给出了共聚在聚(乙烯-2,6-萘二甲酸酯)主链上的作为荧光淬灭剂的芳香酮的严格范围。其中的数据指明, 0.1至5摩尔百分的芳香酮可降低聚酯的荧光而又不对其物理性质产生不利影响。相反, 组合物中的芳香酮含量高于5摩尔百分时, 就会使其结晶速率慢的无法接受。

实施例12

共聚有1.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的工业性制备

在氮气条件下的带有双叶螺旋搅拌器的10加仑体积的钢体聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(28.1摩尔,6.86公斤),二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.28摩尔,96.6克)乙二醇(56.3摩尔,3.49公斤)和催化金属。混合物在200℃搅拌加热2小时。升温至220℃并保持2小时。再升温至285℃。当温度达到285℃时,终止氮气流,抽真空。在真空(0.5mmHg)下搅拌该混合物50分钟。将该混合物挤压到水浴中并成粒。无晶形聚合物被转移到真空炉中以80℃干燥3小时。在180℃的滚动结晶器中以3小时完成结晶。此时聚合物的I.V.是0.59dL/g。

为了增大聚合物的分子量,采用了固态聚合。将晶形聚合物装入配有氮气流稳定床固态单位内。对聚合物加热至230℃。在有氮气吹动下保持此温度24小时。在此阶段的聚合物的I.V.是0.71dL/g。此聚合物的荧光强度为50,而以相似方法制备的不含荧光淬灭剂的PEN的荧光强度则为135。

实施例13

使用两步拉伸吹塑法制备2升的瓶子。在Cincinnati Milacron注塑机上用310℃模塑温度生产出毛坯。毛坯在进行吹塑前先放置24小时。用石

英灯对毛坯再次加热，再用拉伸吹塑法或吹塑法制成瓶子。毛坯被加热至稍微高于聚合物的T_g温度，然后加压将其吹入瓶子模具内。

视觉检查发现，用不含荧光淬灭剂的PEN制出的瓶子就比用共聚有1.0摩尔二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的PEN制出的瓶子多出很多的兰色荧光。

实施例14

二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的制备

将2,6-二甲基萘(100克, 0.64摩尔), 氯化铝(89.3克, 0.67摩尔), 二硫化碳(600毫升), 亚甲基氯(200毫升)加入到带有机机械搅拌的2升3颈锥形瓶中。用1小时将苯甲酰氯(94.2克, 0.67摩尔)滴加进去。在此滴加过程以及整个反应中使温度保持在低于10℃。将反应混合物搅拌6小时, 并倒入冰/盐酸使其分解。有机层用水洗5次, 然后用硫酸钠干燥12小时。有机层浓缩至粘油状, 用甲醇处理, 沉淀出浅白色的固体1-苯甲酰基-2,6-二甲基萘。收集1-苯甲酰基-2,6-二甲基萘(105克, 63%)并干燥。用气相色谱法确定其为纯净物且熔点是81-82℃。用FDMS确认了其分子量为260。

1-苯甲酰-2,6-二甲基萘用以下步骤被氧化为1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸。

在1升的高压蒸发器内加入1-苯甲酰基-2,6-二甲基萘(60克, 0.23摩尔), 重铬酸钠(185克, 0.621摩尔)和500毫升水。在250℃搅拌进行高压

氧化6小时。过滤除去氧化铬。用盐酸对滤出物进行酸化，得到沉淀出的淡黄色物质(67克，90%)。这一物质不经进一步的纯化即用于下一步骤。1-苯甲酰-2,6-萘二甲酸的熔点高于315℃ 且用FDMS确认了其分子量为320。

用下述的方法将1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸转换为其二甲酯。

将1-苯甲酰-2,6-萘二甲酸(100克，0.313摩尔)和甲醇(600毫升)加入到带有磁搅拌的1升高压蒸发器中。在250℃及搅拌的条件下进行高压酯化2小时。反应混合物浓缩至干，得到淡褐色固体。用甲醇重结晶，再用活性炭在丙酮中处理三次，(经浓缩)得到几乎是白色的二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯75克(69%)。用气相色谱确认该二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯是纯体且熔点为135-137℃。用FDMS确认了其分子量为348，且H-NMR谱与所述的结构相一致。

实施例15

共聚有5摩尔百分二甲基2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中，加入二甲基对苯二酸酯(0.713摩尔，138.2克)，二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.0375摩尔，9.15克)乙二醇(1.5摩尔，93.0克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃，终止氮气流并抽真空。真空下

(0.3mmHg) 搅拌该混合物30分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.43dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例16

共聚有5摩尔百分二甲基2,6-萘二甲酸酯和1.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中, 加入二甲基对苯二酸酯(0.705摩尔, 136.7克), 二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.0375摩尔, 9.15克), 乙二醇(1.5摩尔, 93.0克), 二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.0075摩尔, 2.40克), 和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃, 终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg) 搅拌该混合物25分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.40dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例17

共聚有25摩尔百分二甲基2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中, 加入二甲基对苯二酸酯(0.563摩尔, 109.1克), 二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.187摩尔, 45.7克), 乙二醇(1.5摩尔, 93.0克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃, 终止氮气流并抽真空。真空下

(0.3mmHg)搅拌该混合物24分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.36dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例18

共聚有25摩尔百分二甲基2,6-萘二甲酸酯和1.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基对苯二酸酯(0.555摩尔,107.6克),二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.187摩尔,45.7克)乙二醇(1.5摩尔,93.0克),二甲基1-苯甲酰-2,6-萘二甲酸酯(0.0075摩尔,2.40克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟,升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg)搅拌该混合物28分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.45dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例19

共聚有30摩尔百分1,4-环己烷二甲醇的聚(丁烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.5摩尔,122.0克),1,4-丁烷二醇(0.7摩尔,63.0克),1,4-环己烷二甲醇(0.15摩尔,21.6克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至260℃,终止氮气流并抽真空。真空

下(0.3-0.5mmHg)搅拌该混合物8分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.41dL/g I.V.。荧光数据列于表III。

实施例20

共聚有30摩尔百分1,4-环己烷二甲醇和1.0摩尔百分二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯的聚(丁烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.495摩尔,120.8克),1,4-丁烷二醇(0.7摩尔,63.0克),1,4-环己烷二甲醇(0.15摩尔,21.6克),二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯(0.005摩尔,1.60克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至260℃,终止氮气流并抽真空。真空下(0.3-0.5mmHg)搅拌该混合物8分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.42dL/g I.V.。荧光数据列于表III。

实施例21

聚(丁烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.5摩尔,122.0克),1,4-丁烷二醇(1.0摩尔,90.1克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃,终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg)搅拌该混合物5分钟。

将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.62dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例22

共聚有25摩尔百分二甲基对苯二酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.563摩尔,137.3克),二甲基对苯二酸酯(0.187摩尔,36.4克),乙二醇(1.5摩尔,93.0克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃,终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg)搅拌该混合物25分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.38dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例23

共聚有50摩尔二甲基对苯二酸酯的聚(乙烯2,6-萘二甲酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中,加入二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.375摩尔,91.5克),二甲基对苯二酸酯(0.375摩尔,72.7克),乙二醇(1.5摩尔,93.0克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃,终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg)搅拌该混合物30分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.39dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例24

聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中，加入二甲基对苯二酸酯(0.75摩尔，145.5克)，乙二醇(1.5摩尔，93.0克)，和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热60分钟。升温至215℃并保持60分钟。再升温至285℃，终止氮气流并抽真空。真空下(0.3-0.5mmHg)搅拌该混合物30分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.35dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

实施例25

共聚有1摩尔百分二甲基2,6-萘二甲酸酯的聚(乙烯对苯二酸酯)的制备

在氮气条件下的0.5升聚合反应器中，加入二甲基对苯二酸酯(0.743摩尔，144.1克)，二甲基2,6-萘二甲酸酯(0.0075摩尔，1.83克)，乙二醇(1.5摩尔，93.0克)和催化金属。在200℃对该混合物搅拌加热90分钟。升温至220℃并保持90分钟。再升温至285℃，终止氮气流并抽真空。真空下(0.3mmHg)搅拌该混合物40分钟。将聚合物冷却并碾磨粉碎。该聚合物为0.51dL/g I. V.。荧光数据列于表III。

表III

实施例号	聚合物组分	芳香酮 (摩尔%)	相对荧光强度	最大波长 (nm)
15	PET + 5% DMN	无	181	383
16	PET + 5% DMN	1% BzN	26	385
17	PET + 25% DMN	无	85	418
18	PBT + 25% DMN	1% BzN	26	419
19	PBN + 30% CHDM	无	64	421
20	PBN + 30% CHDM	1% BzN	29	431
21	PBN	无	74	428
22	PEN + 25% DMT	无	110	429
23	PEN + 50% DMT	无	102	431
24	PET	无	21	388
25	PET + 1% DMN	无	241	380

DMN = 二甲基2,6-萘二甲酸酯

BzN = 二甲基1-苯甲酰基-2,6-萘二甲酸酯

PBN = 聚(丁烯2,6-萘二甲酸酯)

CHDM = 1,4-环己二甲醇

PET = 聚(乙烯对苯二甲酸酯)

表III中的结果清楚地表明，含萘二甲酸的聚合物具有很明显的荧光强度，甚至当萘二甲酸只是很小的组份时也是如此。意外地是，共聚有仅仅为1摩尔百分的萘二甲酸酯的PET就具有比PEN均聚体更强的荧光强度。这些结果还表明，本发明的芳香酮添加剂可在很宽的含萘二甲酸聚合物的组合物的范围内有效地降低它们的荧光。

以上的描述可以向本行业的技术人员提出众多的变型。所有这些显而易见的修饰及改型均是在本发明的权利要求之内。