



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107266667 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201710457225.3

(22)申请日 2014.10.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107266667 A

(43)申请公布日 2017.10.20

(30)优先权数据

1317705.0 2013.10.07 GB

(62)分案原申请数据

201480054834.9 2014.10.03

(73)专利权人 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公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08G 63/685(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

D01F 6/84(2006.01)

(56)对比文件

US 2005/171326 A1, 2005.08.04, 全文.

US 3917892 A, 1975.11.04, 全文.

审查员 谢松

权利要求书3页 说明书17页

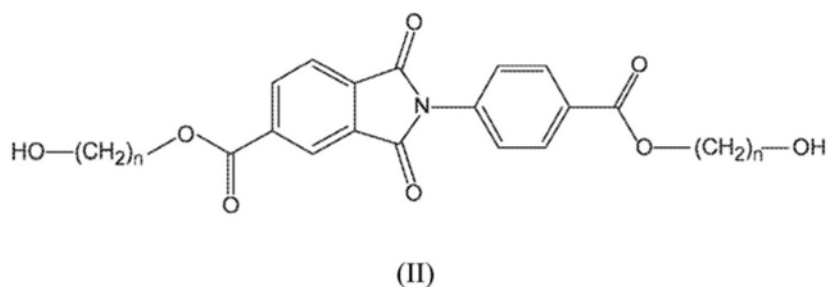
### (54)发明名称

衍生自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的共聚酯酰亚胺及由其制成的膜

### (57)摘要

本发明公开了衍生自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的共聚酯酰亚胺及由其制成的膜,具体地包含共聚酯的膜,其中,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳香族二羧酸和选自以下组成的组的共聚单体(M)的重复单元:N,N'-双-(2-羟基烷基)-二环-[2,2,2]-八-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酰亚胺(BODI)和2-羟基烷基-2-[对-(2-羟基乙氧基羰基)苯基]-1,3-二氧化-2H-异吡啶-5-羧酸酯(DOIC),其中,2-羟基烷基基团的碳原子数是2、3或4,并且其中,共聚单体(M)构成共聚酯的一定比例的二醇部分。

1. 一种包含共聚酯的膜,其中,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳香族二羧酸以及式(II)的共聚单体M的重复单元:



其中, $n=2,3$ 或 $4$ ,并且其中,共聚单体M构成所述共聚酯的一定比例的二醇部分,其中,所述共聚单体M以所述共聚酯的所述二醇部分的1至18mol%的范围存在,其中,所述共聚酯的所述二醇部分由共聚单体M和一种或多种选自 $C_2$ 、 $C_3$ 和 $C_4$ 脂肪族二醇中的脂肪族二醇组成,并且其中,所述共聚酯的酸部分由第一芳香族二羧酸和可选的一种或多种另外的芳香族二羧酸组成。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中,所述共聚单体M以不超过所述共聚酯的所述二醇部分的15mol%的量存在。

3. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述脂肪族二醇是乙二醇。

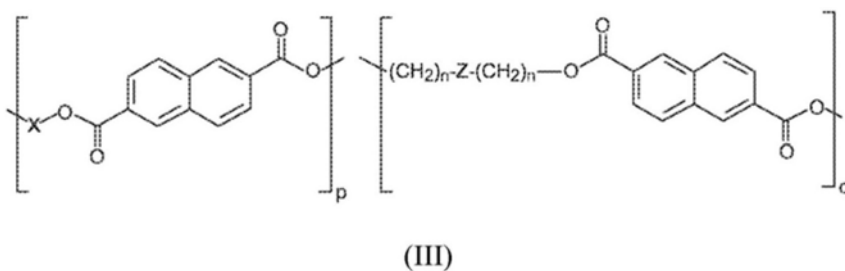
4. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述脂肪族二醇中的碳原子数与共聚单体M中的数目 $n$ 相同。

5. 根据权利要求1或2所述的膜,其中, $n=2$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述芳香族二羧酸选自萘二甲酸和对苯二甲酸。

7. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述芳香族二羧酸是2,6-萘二甲酸。

8. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述共聚酯具有式(III):

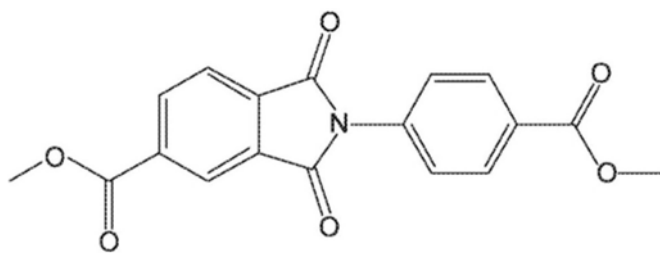


其中:

基团X是所述脂肪族二醇的碳链;

$p$ 和 $q$ 分别是包含所述脂肪族二醇的重复酯单元和包含所述单体M的重复酯单元的摩尔分数;并且

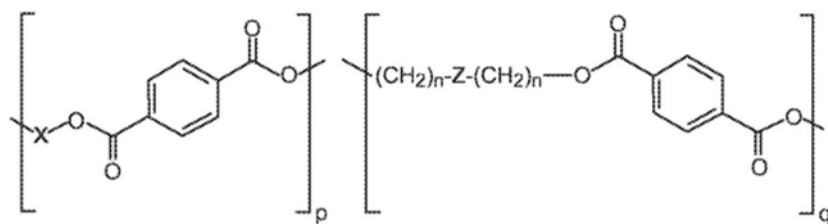
基团Z具有式(IIb):



(IIb)

9. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述芳香族二羧酸是对苯二甲酸。

10. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述芳香族二羧酸是对苯二甲酸并且所述共聚酯具有式(IV):



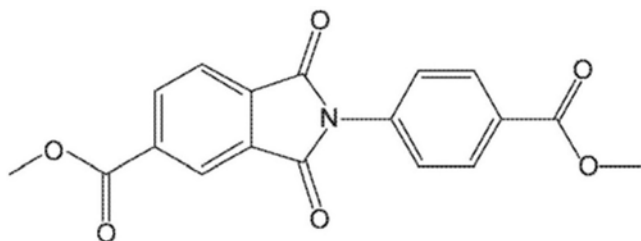
(IV)

其中:

基团X是所述脂肪族二醇的碳链;

p和q分别是包含所述脂肪族二醇的重复酯单元和包含所述单体M的重复酯单元的摩尔分数;并且

基团Z具有式(IIb):



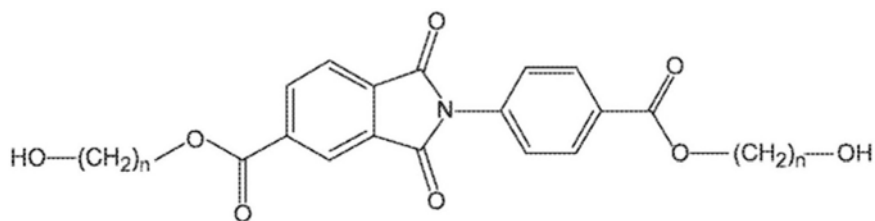
(IIb)

11. 根据权利要求1或2所述的膜,其是取向膜。

12. 根据权利要求11所述的膜,其是双轴取向膜。

13. 根据权利要求1或2所述的膜,其中,所述芳香族二羧酸是萘二甲酸并且所述膜的结晶度是至少10%,所述膜的结晶度由膜密度并基于1.325g/cm<sup>3</sup>的0%结晶度聚萘二甲酸乙二醇酯PEN的密度和1.407g/cm<sup>3</sup>的100%结晶度PEN的密度计算;或者其中,所述芳香族二羧酸是对苯二甲酸并且所述膜的结晶度是至少10%,所述膜的结晶度由膜密度并且基于1.335g/cm<sup>3</sup>的0%结晶度聚对苯二甲酸乙二醇酯PET的密度和1.455g/cm<sup>3</sup>的100%结晶度PET的密度计算。

14. 一种共聚酯,包含衍生自脂肪族二醇、芳香族二羧酸以及式(II)的共聚单体M的重复单元:



(II)

其中,  $n=2, 3$  或  $4$ ; 其中, 共聚单体M构成所述共聚酯的一定比例的二醇部分; 其中, 所述共聚单体M以所述共聚酯的所述二醇部分的1至18mol%的范围存在; 其中, 所述共聚酯的酸部分由第一芳香族二羧酸和可选的一种或多种另外的芳香族二羧酸组成; 并且其中, 所述二醇部分由共聚单体M和一种或多种选自C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>和C<sub>4</sub>脂肪族二醇中的脂肪族二醇组成。

15. 根据权利要求14所述的共聚酯, 其中, 所述共聚酯如权利要求2至10中任一项所定义。

16. 一种包含根据权利要求14或15所述的共聚酯的纤维或模制组合物或模制品。

## 衍生自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的共聚酯酰亚胺及其制成的膜

[0001] 本申请是申请日为2014年10月3日、发明名称为“衍生自芳香族二羧酸和脂肪族二醇的共聚酯酰亚胺及其制成的膜”的中国专利申请号201480054834.9的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及新型聚酯和由其制成的膜、以及用于它们的合成的方法。具体地，本发明涉及芳香族羧酸的新型共聚物，具体是聚(萘二甲酸亚烷基酯)的共聚物和聚(对苯二甲酸亚烷基酯)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] 在确定聚酯的热机械性质中，玻璃化转变温度( $T_g$ )、晶体熔点( $T_m$ )和结晶度是关键参数。先前的研究已成功地增高了热塑性聚合物，主要是均聚物的 $T_g$ ，但这一般伴随着 $T_m$ 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条件(例如，低于约320℃，优选地低于约300℃，其允许使用常规的挤出设备)下保持这样。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，并且一般还会产生降解产物。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℃)。在一些情况下，已将共聚单体引入聚合物以在保持 $T_m$ 的同时增高 $T_g$ ，但还导致了分解温度和 $T_m$ 趋同，其导致熔融物中产生降解产物。

[0004] 还做出了多种尝试，通过引入更具刚性的共聚单体来增强聚酯的玻璃化转变温度。然而，这些共聚单体还破坏晶格中聚合物链的堆积，从而当 $T_g$ 增高时， $T_m$ 和结晶度两者一般随共聚单体的比例增加而降低，最终导致无定形材料。为了由聚合物材料制造制品，往往关键是聚合物表现出结晶性以实现具有可接受的热机械性质的制品。

[0005] 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)是半结晶共聚物，具有78℃的玻璃化转变温度( $T_g$ )和260℃的晶体熔点( $T_m$ )。聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)是半结晶共聚物，相对于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高于PET的热机械稳定性。做出的许多通过引入更具刚性的共聚单体以增强 $T_g$ 的尝试集中在比PEN显著便宜的PET上。不存在商业上可获得的具有高于PEN的 $T_g$ 的半结晶聚酯。聚醚醚酮(PEEK)是高 $T_g$ (大约143–146℃)半结晶热塑性聚合物的几个实例中的一种，并已被成功用于工程和生物应用。然而，PEEK仅适用于某些类型的制品；例如，其不适用于双轴取向膜的制造。PEEK还非常昂贵，并且具有高晶体熔点(大约350℃)。

### 发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供表现出改善的耐热性和热机械稳定性的聚酯。本发明的进一步目的是提供具有高或增高的 $T_g$ ，而没有增高 $T_m$ 至聚合物不再在经济条件下熔融可加工的点(即所述聚合物应在低于约320℃，优选地低于约300℃下保持熔融可加工)的热塑性

聚合物。本发明的进一步目的是提供表现出高 $T_g$ 以及高 $T_m$ 的半结晶聚酯。本发明的进一步目的是增高聚酯的 $T_g$ ,而不显著降低它的 $T_m$ 和/或它的结晶度,并且优选地是不显著降低它的分解温度。

[0007] 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%,优选不超过5%。

[0008] 如本文所使用的,术语“不显著降低结晶度”是指聚酯保留商业有用的结晶度,优选在约10%至约60%的范围内,优选约20%至约50%。

[0009] 本发明的进一步目的是提供具有高于对应的基础聚酯的 $T_g$ ,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的共聚酯。

[0010] 本发明的进一步目的是提供适用于部分取代常规聚酯中单体的共聚单体的用途,其增高所述聚酯的 $T_g$ ,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。

[0011] 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而使熔融加工变得不经济并且使 $T_m$ 和分解温度趋同。

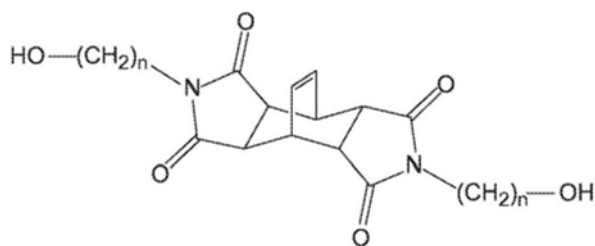
[0012] 本发明的上述目的作为它们的潜在目标提供了由共聚酯制成的共聚酯制品,以及具体的共聚酯膜,所述共聚酯具有高于对应的基础聚酯的 $T_g$ ,而没有将 $T_m$ 显著增加至聚合物在经济条件下不再可熔融加工的点,具体是没有显著降低制品的结晶度(为了实现可接受的热-机械性质),并优选地也没有显著降低分解温度。

## 具体实施方式

[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“对应的基础聚酯”是指以下聚合物,其包含酯键并且衍生自两种类型的包含形成酯的官能团的共聚单体,并且其用作衍生自包含对应的基础聚酯的共聚单体的共聚酯的对比物。包含形成酯的官能团的共聚单体优选地具有两个形成酯的官能团。

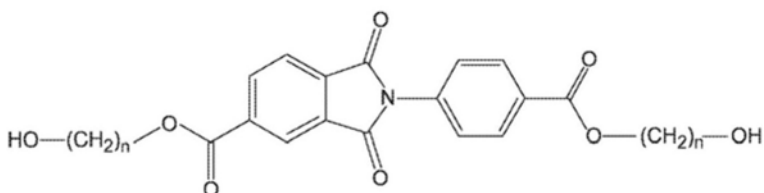
[0014] 如本文所描述的,术语“半结晶的”意在指根据本文所描述的测试测得的至少约5%,优选至少约10%,优选至少约15%,以及优选至少约20%的结晶度。

[0015] 因此,本发明在一个方面提供了包含共聚酯的膜,其中,所述共聚酯包含衍生自脂肪族二醇、芳香族二羧酸(优先选自对苯二甲酸和萘二甲酸)和选自由式(I)的单体和式(II)的单体组成的组的共聚单体(M)的重复单元:



(I)

[0016]



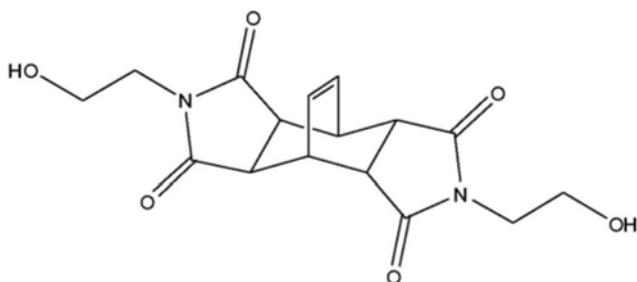
(II)

[0017] 其中：

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

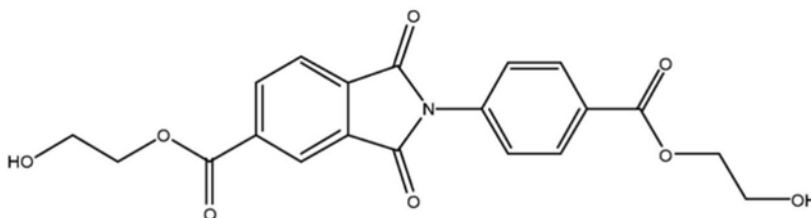
[0019] 所述共聚单体(M)构成所述共聚酯的一定比例的二醇部分。

[0020] 式(I)的单体在本文中称为N,N'-双-(2-羟基烷基)-二环-[2,2,2]-八-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酰亚胺(BODI)。包含式(I)的单体的共聚酯也可以称作共(聚酯-酰亚胺)。其中, $n=2$ ,式(I)的单体具有式(Ia)：



(Ia)

[0022] 式(II)的单体在本文中称作2-羟基烷基-2-[对-(2-羟基乙氧基羰基)苯基]-1,3-二氧代-2H-异吲哚-5-羧酸酯(DOIC)。其中, $n=2$ ,式(II)的单体具有式(IIa)：



(IIa)

[0024] 出人意料地,本发明人已经发现掺入特定的共聚单体(M)至聚酯中不仅显著增高了 $T_g$ 而且确实没有显著地损害由其制成的制品的结晶度。这是在没有显著增加 $T_m$ 的情况下实现的。根据本发明的共聚酯是热塑性的。本文所描述的共聚酯及由其制成的制品表现出

半结晶性质。可以容易得到高分子量的根据本发明的共聚酯。根据本发明的共聚酯可以在低于320℃(优选低于300℃)下熔融加工成坚韧、高强度的制品。

[0025] 共聚单体(M)构成共聚酯的一定比例的二醇部分。在一个优选的实施方式中,共聚单体(M)以不多于共聚酯的二醇部分的约50mol%,优选不多于约40mol%,优选不多于约30mol%,优选不多于约20mol%,优选不多于约18mol%,优选不多于约17mol%,在一个实施方式中不多于约15mol%以及在一个进一步的实施方式中不多于约10mol%的量存在。优选地,共聚单体以共聚酯的二醇部分的至少约1mol%,更优选至少约3mol%,更优选至少约4mol%的量存在。

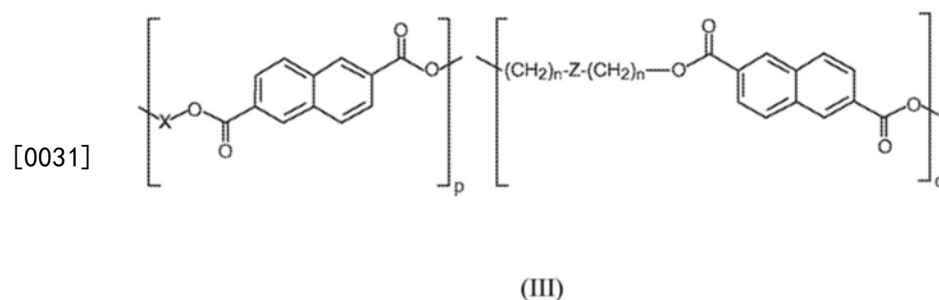
[0026] 本发明人已经观察到即使在低的共聚单体(M)的摩尔分数下,仍观察到了小但是有价值的 $T_g$ 增高。例如,仅包含5mol%的其中 $n=2$ 的共聚单体(I)的共聚酯表现出 $T_g$ 的显著升高,同时保持了良好的结晶度。

[0027] 芳香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族二羧酸包括间苯二甲酸和酞酸(邻苯二甲酸,phthalic acid)。所述萘二甲酸可以选自2,5-、2,6-或2,7-萘二甲酸,且优选地是2,6-萘二甲酸。

[0028] 脂肪族二醇优选地选自 $C_2$ 、 $C_3$ 或 $C_4$ 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,并且最优选地是乙二醇。脂肪族二醇中的碳原子数可以与共聚单体(M)中的数目( $n$ )相同或不同,但是最优选地是相同的以保持结晶性,具体是以通过增加共聚单体量保持结晶性。因此,脂肪族二醇优选地具有式 $H_0(CH_2)_mOH$ ,其中 $m=n$ 。

[0029] 在一个实施方式中,脂肪族二醇是1,4-丁二醇并且 $n=4$ 。在一个优选的实施方式中,脂肪族二醇是乙二醇并且 $n=2$ 。

[0030] 其中的酸组分选自2,6-萘二甲酸的共聚酯可以通过下式(III)描述:



[0032] 其中:

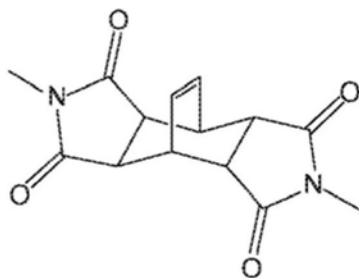
[0033]  $n$ 如以上所定义;

[0034]  $p$ 和 $q$ 如上文所定义分别是含脂肪族二醇的重复酯单元和含单体(M)的重复酯单元的摩尔分数(即, $q$ 优选不超过50,并且 $p=100-q$ );

[0035] 基团 $X$ 是所述脂肪族二醇的碳链;并且

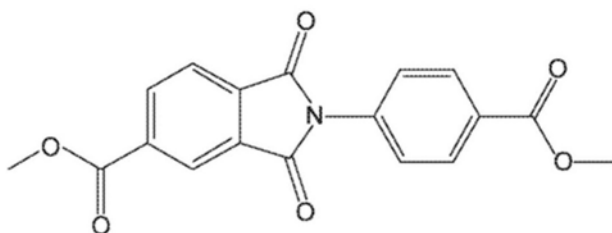
[0036]  $Z$ 选自由式(Ib)和式(IIb)组成的组:





(Ib)

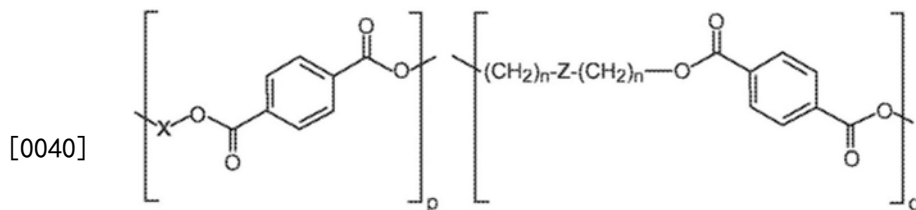
[0037]



(IIb)

[0038] 将要了解的是从式 (Ib) 分子的每个末端处的N原子绘制的单线和从式 (IIb) 分子的每个末端处的O原子绘制的单线表示至式 (III) 中  $(CH_2)_n$  基团的单键。

[0039] 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：



[0040]

(IV)

[0041] 其中,  $n$ 、 $Z$ 、 $X$ 、 $p$  和  $q$  是如上针对式 (III) 所描述的。

[0042] 所述共聚酯可以包含多于一种类型的上述脂肪族二醇。然而, 优选地, 所述共聚酯包含单一类型的上述脂肪族二醇。当所述共聚酯包含多于一种类型的所述脂肪族二醇时, 那么优选地所述共聚酯包含主要脂肪族二醇部分的单一类型的所述脂肪族二醇和次要脂肪族二醇部分的一种或多种不同类型的所述脂肪族二醇, 其中, 所述一种或多种不同类型的所述脂肪族二醇构成总的二醇部分的不大于 10mol%, 优选不大于 5mol%, 优选不大于 1mol%。

[0043] 所述共聚酯包含共聚单体 (M), 其优选地包含式 (I) 的单体或式 (II) 的单体。

[0044] 所述共聚酯可以包含多于一种类型的式 (I) 的单体 (即,  $n$  值不同的多种类型的单体 (I))。当共聚酯包含多于一种类型的所述式 (I) 的单体时, 那么优选地共聚酯包含主要部分的单一类型的所述式 (I) 的单体和次要部分的一种或多种不同类型的所述式 (I) 的单体, 其中, 所述次要部分的一种或多种不同类型的式 (I) 的单体构成总的单体 (I) 部分的不大于 10mol%, 优选不大于 5mol%, 优选不大于 1mol%。优选地, 共聚酯包含单一类型的式 (I) 的单体。

[0045] 类似地,所述共聚酯可以包含多于一种类型的式(II)的单体(即,n值不同的多种类型的单体(II))。当共聚酯包含多于一种类型的所述式(II)的单体时,那么优选地所述共聚酯包含主要部分的单一类型的所述式(II)的单体和次要部分的一种或多种不同类型的所述式(II)的单体,其中,所述次要部分的一种或多种不同类型的式(II)的单体构成总的单体(II)部分的不大于10mol%,优选不大于5mol%,优选不大于1mol%。优选地,共聚酯包含单一类型的式(II)的单体。

[0046] 优选地,所述共聚酯包含单一类型的上述脂肪族二醇和单一类型的式(M)的共聚单体。因此将要理解的是,本发明优选的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)的单体或单一类型的式(II)的单体。共聚酯可以包含次要量的其他二醇,并且在一个优选的实施方式中,这种其他二醇构成总的二醇部分的不大于10mol%,优选不大于5mol%,优选不大于1mol%,但是为了最大化性能,优选的是二醇部分由以上描述的共聚单体(M)和所述脂肪族二醇组成。

[0047] 共聚酯可以包含多于一种类型的羧酸。在该实施方式中,所述共聚酯包含第一芳香族二羧酸和一种或多种另外的羧酸,所述第一芳香族二羧酸优选地是上文所描述的对苯二甲酸或萘二甲酸。另外的一种或多种羧酸以次要量(优选不大于总的酸部分的10mol%,优选不大于5mol%,优选不大于1mol%)存在并且与所述第一芳香族羧酸不同。该另外的一种或多种羧酸优选地选自二羧酸,优选地选自芳香族二羧酸,例如包括对苯二甲酸(其中第一芳香族二羧酸是萘二甲酸)、萘二甲酸(其中,第一芳香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。在该实施方式中,第一芳香族二羧酸可以是萘二甲酸的一种同分异构体,并且另外的二羧酸可以选自萘二甲酸的其他同分异构体。因此将要了解的是,共聚酯的酸部分优选地由第一芳香族二羧酸和可选地一种或多种另外的芳香族二羧酸组成。

[0048] 然而,优选地,所述酸部分由上文所描述的单一芳香族二羧酸组成。

[0049] 因此,共聚酯优选地仅包含上文所定义的脂肪族二醇(优选单种脂肪族二醇;优选乙二醇)、芳香族二羧酸(优选单种芳香族二羧酸;优选对苯二甲酸或萘二甲酸)和式(M)的单体。

[0050] 一般在最高约310℃的温度下,可以根据用于通过缩聚或酯交换制造聚酯材料的常规技术合成共聚酯。缩聚可以包括固相聚合阶段。固相聚合可以在流化床中,例如使用氮气流化,或在真空流化床中使用旋转真空干燥器进行。例如EP-A-0419400中公开了合适的固相聚合技术,通过引用将其公开内容结合于此。在一个实施方式中,使用锆类催化剂制备共聚酯,所述催化剂提供具有降低水平的诸如催化剂残留、不期望的无机沉积和其他聚合物制造副产物的污染的聚合材料。在一个实施方式中,如下文的方案(1)所举例说明的,脂肪族二醇与萘二甲酸反应形成双(羟基烷基)-萘酸酯,其然后在催化剂存在下于升高的温度和压力条件下与期望摩尔比的单体(M)反应。在一个进一步的实施方式中,如下文方案(2)所举例说明的,脂肪族二醇与对苯二甲酸反应形成双(羟基烷基)-对苯二甲酸酯,其然后在催化剂存在下于升高的温度和压力条件下与期望摩尔比的单体(M)反应。

[0051] 本文所描述的共聚酯具体适用于涉及暴露于高温的应用和要求高热机械性能的应用。本文所描述的共聚酯相比PEEK的一个优点是它们表现出接近PEEK的 $T_g$ 值的 $T_g$ 值,而表现出显著较低的 $T_m$ 。

[0052] 出人意料地,本发明人已经发现掺入特定的共聚单体(M)至芳香族聚酯(优选对苯二甲酸酯或萘酸酯聚酯)中不仅显著增高了 $T_g$ 而且没有显著地损害由其制成的膜的结晶度。这是在没有显著增加 $T_m$ 的情况下实现的。由本文所描述的共聚酯制成的膜表现出半结晶性质。由本文所描述的共聚酯制成的膜表现出预料不到的优异半结晶性质。本发明的半结晶膜表现出根据本文所描述的密度方法测得的至少约5%,优选至少约10%,优选至少约15%,优选至少约20%,以及优选至少约25%的结晶度。因此,本发明提供了以下膜,其中,芳香族二羧酸(或如本文所定义的第一二羧酸)是萘二甲酸并且所述膜的结晶度是至少约5%(优选10%,优选15%,优选20%,优选25%),其是由膜密度并基于 $1.325\text{g}/\text{cm}^3$ 的0%结晶度聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的密度和 $1.407\text{g}/\text{cm}^3$ 的100%结晶度PEN的密度计算的;并且进一步提供了以下膜,其中,芳香族二羧酸(或如本文所定义的第一二羧酸)是对苯二甲酸并且所述膜的结晶度是至少约5%(优选10%,优选15%,优选20%,优选25%),其是由膜密度并基于 $1.335\text{g}/\text{cm}^3$ 的0%结晶度聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的密度和 $1.455\text{g}/\text{cm}^3$ 的100%结晶度PET的密度计算的。

[0053] 本发明的膜优选地是取向膜,优选双轴取向膜。双轴取向膜作为用于磁记录介质的基础膜是尤其有用的,具体是需要表现出减少的磁道偏移以允许狭窄但稳定的磁道间距(track pitch)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)形式。本发明的膜(优选双轴向取向膜)也具体适用于其中热机械稳定的底板在成品制造期间至关重要的电子和光电设备(具体是其中膜需要灵活性),例如,在电致发光(EL)显示设备(具体是有机发光显示(OLED)设备)、电泳显示器(电子纸)、光伏(PV)电池和半导体设备(诸如通常的有机电场效应晶体管、膜晶体管和集成电路),尤其是柔性的这种设备的制造中。

[0054] 包含衍生自上文所定义的脂肪族二醇、芳香族二羧酸和式(M)的单体的重复单元的共聚酯优选地是膜的主要组分,并组成按膜的总重量计的至少50%,优选至少65%,优选至少80%,优选至少90%,以及优选至少95%。所述共聚酯是唯一适用于所述膜的聚酯。

[0055] 本领域众所周知常规的挤出技术可以影响膜的形成。通常,所述方法包括以下步骤:在适当的温度范围(例如,在约 $280^\circ\text{C}$ 至约 $300^\circ\text{C}$ 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。可以通过本领域中已知的生产取向膜的任何方法进行取向,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质的组合来进行的。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)挤出形成膜的聚酯,并在压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两组转辊上或在两对夹辊间进行,然后在拉幅装置中进行横向拉伸。通常进行拉伸使得取向膜的尺寸是它在拉伸方向或每个方向上的原始尺寸的2至5,更优选2.5至4.5倍。通常,拉伸在高于聚酯的 $T_g$ 的温度,优选地比 $T_g$ 高约 $15^\circ\text{C}$ 的温度下进行。如果需要仅在一个方向上的取向时,可以使用较大的牵引比(例如,高达约8倍)。在纵向和横向做同等的牵

引不是必需的,但是如果期望平衡的性质,同等牵引是优选的。

[0056] 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定型而尺寸稳定的,以引起聚酯所期望的结晶。在热定型期间,可以通过已知的“内倾(toe-in)”步骤在横向方向(TD)进行尺寸松弛。内倾可以带有约2%至4%量级的尺寸收缩,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卷绕变得有问题。实际的热定型温度和时间将根据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,而使所述膜的韧性性质(诸如抗撕裂性)大幅降低。在这些限制内,通常约150°C至245°C(一般至少180°C)的热定型温度是所期望的。热定型后,通常使膜快速骤冷以诱导聚酯所期望的结晶度。

[0057] 可以通过使用同轴松弛阶段进一步稳定所述膜。可替代地,可以离轴(off-line)进行松弛处理。在此另外的步骤中,在低于热定型阶段的温度下加热所述膜,并且使用低的多MD和TD张力。所述膜经受的张力是低张力并且一般低于膜宽度的5kg/m,优选低于3.5kg/m,更优选在1至约2.5kg/m的范围内,并且一般在1.5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(以及因此应变松弛(strain relaxation))一般在0至2.5%、优选在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以根据所期望的最终膜的性质的组合而改变,且较高温度给出较好的(即较低的)残余收缩(residual shrinkage)性质。通常135°C至250°C,优选150°C至230°C,更优选170°C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,但是一般在10至40秒的范围内,20至30秒的持续时间是优选的。可以通过多种方法进行热稳定过程,包括水平和垂直配置和“离轴”分离过程步骤或“单轴”后续膜制造过程。由此加工的膜将表现出比在不存在这种热定型后的松弛而生产的膜更小的热收缩。

[0058] 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(voiding agent)、润滑剂、自由基清除剂、热稳定剂、阻燃剂和消焰剂(inhibitor)、防粘剂、表面活性剂、助滑剂、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,通过与形成膜的聚合物衍生自其的单体反应物混合,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。所述膜尤其可以包含在制造期间可以改善操作性和卷绕性,并且可以用于调节光学性质的粒状填料。粒状填料可以是例如粒状无机填料(例如金属或类金属(metalloid)氧化物,诸如氧化铝、二氧化钛、云母(滑石,talc)和二氧化硅(尤其是沉淀的或含硅藻的二氧化硅和硅胶)、煅烧磁土和碱金属盐,诸如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐。

[0059] 膜厚度可以在约1至约500 $\mu\text{m}$ 的范围内,一般不大于约250 $\mu\text{m}$ ,并且一般不大于约150 $\mu\text{m}$ 。具体地,当本发明所述的膜用于磁记录介质中时,多层膜的厚度适合在约1至约10 $\mu\text{m}$ ,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 $\mu\text{m}$ 的范围内。当将所述膜用作本文所描述的电子和显示设备中的层时,多层膜的厚度一般在约5至约350 $\mu\text{m}$ 的范围内,优选不大于约250 $\mu\text{m}$ ,并且在一个实施方式中不大于约100 $\mu\text{m}$ ,并且在一个进一步的实施方式中,不大于约50 $\mu\text{m}$ ,并且一般是至少12 $\mu\text{m}$ ,更一般是至少约20 $\mu\text{m}$ 。

[0060] 根据本发明的第二方面,提供了包括本文所描述的膜(具体是双轴取向膜)的电子或光电设备,具体是诸如以下的电子或光电设备:电致发光(EL)显示设备(具体是有机发光显示(OLED)设备)、电泳显示器(电子纸)、光伏(PV)电池和半导体设备(诸如通常的有机电场效应晶体管、膜晶体管和集成电路),具体是柔性的这种设备。

[0061] 根据本发明的第三方面,提供了包括本文所描述的膜(具体是双轴取向膜)作为基底膜并在其一个表面上进一步包括磁性层的磁记录介质。所述磁记录介质包括例如线性磁轨系统的数据存储磁带,诸如QIC或DLT,以及进一步更高容量类型的SDLT或LT0。基底膜由于温度/湿度变化的尺寸变化较小,因此即使是在磁道间距狭窄以确保磁带的高容量时,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。

[0062] 根据本发明的第四方面,提供了包含衍生自上文所定义的脂肪族二醇、芳香族二羧酸和选自由式(I)的单体和式(II)的单体组成的组的共聚单体(M)的重复单元的共聚酯,其中, $n=2,3$ 或 $4$ ,其中,共聚单体(M)构成共聚酯的一定比例的二醇部分,并且其中,所述共聚酯是半结晶的。上文对共聚酯的概括和特定描述同样适用于本发明的第四方面的共聚酯。本发明的半结晶共聚酯优选地包含共聚单体(M),其以聚酯的二醇部分的至少约 $3\text{mol}\%$ ,优选至少约 $4\text{mol}\%$ ,优选至少约 $5\text{mol}\%$ ,并且优选不大于 $20\text{mol}\%$ ,优选不大于 $18\text{mol}\%$ ,优选不大于 $17\text{mol}\%$ ,优选不大于 $16\text{mol}\%$ 以及优选不大于 $15\text{mol}\%$ 的量存在。本发明的半结晶共聚酯表现出根据本文所描述的标准DSC方法测得的至少约 $5\%$ ,优选至少约 $10\%$ ,优选至少约 $15\%$ ,以及优选至少约 $20\%$ 的结晶度。可以通过退火或SSP技术增加结晶度。退火是在低于聚合物的晶体熔点( $T_m$ )和高于玻璃化转变温度( $T_g$ )进行的,并且优选地在 $T_m$ 以下 $20-80^\circ\text{C}$ ,并且优选地在约 $160^\circ\text{C}$ 至约 $230^\circ\text{C}$ 。对于其中所述芳香族羧酸(或第一二羧酸)是对苯二甲酸的共聚酯,优选的退火温度在约 $160^\circ\text{C}$ 至约 $220^\circ\text{C}$ 的范围内。对于其中羧酸(或第一二羧酸)是萘二甲酸的共聚酯,优选的退火温度在约 $180^\circ\text{C}$ 至约 $230^\circ\text{C}$ 的范围内。退火时间优选地是约30分钟至约4小时,优选约1至约3小时,并且优选约2小时。退火是在优选干氮的惰性气氛下进行的。

[0063] 根据本发明的第五方面,提供了包含衍生自上文所定义的脂肪族二醇、芳香族二羧酸和选自由式(I)的单体和式(II)的单体组成的组的共聚单体(M)的重复单元的共聚酯,其中, $n=2,3$ 或 $4$ ,其中,共聚单体(M)构成共聚酯的一定比例的二醇部分,其中,共聚酯的酸部分由第一芳香族二羧酸和可选的一种或多种另外的芳香族二羧酸组成,并且其中,二醇部分由共聚单体(M)和一种或多种脂肪族二醇组成。本发明的第五方面的共聚酯另外和根据上文对本发明的第一方面的共聚酯的描述所定义的一样。本发明的第五方面的共聚酯优选地是半结晶的,并且上文对半结晶共聚酯的第四方面的描述同样适用于本发明的第五方面的共聚酯,包括优选的共聚单体量、结晶度和退火过程。

[0064] 在其中已经使用PEEK的应用中,本发明的第五方面的共聚酯可以用于制造物品,包括机械组件(诸如轴承(bearings)、活塞部件、泵和压缩机平板阀(plate valves));电缆绝缘层;用于超高真空应用的组件;先进的生物材料(包括医药移植物);以及在航空航天、机动车、电子和化学加工业上的其他应用。本发明的第五方面的共聚酯可以用于纤维形式或模制组合物。本发明的第五方面的共聚酯,具体是PET类共聚酯,还可以用于制造瓶子,具体是可灭菌和可再利用的瓶子。因此,根据本发明的第五方面,提供了包含本发明的第五方面的共聚酯的纤维或模制组合物或模制品。根据本领域的常规技术可以生产纤维、模制组

合物或模制品。如本文所使用的,术语“模制品”包括瓶子。

[0065] 以下测试方法用于表征本文公开的新型化合物的性质。

[0066] (i) 通过差示扫描量热法 (DSC) 使用TA仪器DSC Q2000测量玻璃化转变温度 ( $T_g$ ); 冻结结晶的温度 ( $T_{cc}$ )、晶体熔点 ( $T_m$ ) 和结晶度 ( $X_c$ )。

[0067] 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氛下。使用50ml  $\text{min}^{-1}$ 的流率和 $T_{\text{zero}}$  A1盘。为了删去先前的热史 ( $1^{\text{st}}$ 加热扫描),以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 将均聚物和相关的共聚物的样品 (5mg) 从20 $^{\circ}\text{C}$ 初始加热至350 $^{\circ}\text{C}$ 。在350 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温的保持持续2min之后,以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 将样品冷却至20 $^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\text{st}}$ 冷却扫描)。然后将样品以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 再加热至350 $^{\circ}\text{C}$  ( $2^{\text{nd}}$ 加热扫描)。从 $2^{\text{nd}}$ 加热扫描得到 $T_g$ 、 $T_{cc}$ 和 $T_m$ 的值,然而从 $1^{\text{st}}$ 冷却扫描得到 $T_c$ 。

[0068] 如ASTM E1356-98所描述的,将 $T_g$ 值确定为在DSC扫描(热流(W/g)对温度( $^{\circ}\text{C}$ ))上所观察到的外推的玻璃化转变发生温度。

[0069] 从DSC扫描以它们各自的转变的放热或吸热峰值来确定 $T_c$ 、 $T_{cc}$ 和 $T_m$ 的值。

[0070] 在本文中,针对已经在200 $^{\circ}\text{C}$ 下退火2小时的样品测量聚合物的结晶度。在DSC加热循环期间使用TA仪器DSC Q2000在氮气气氛下进行样品的退火。使用50ml  $\text{min}^{-1}$ 的流速和 $T_{\text{zero}}$  A1盘。为了删去先前热史 ( $1^{\text{st}}$ 加热扫描)以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 将共聚物样品 (5mg) 从20 $^{\circ}\text{C}$ 初始加热至350 $^{\circ}\text{C}$ 。在350 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温保持2分钟之后,以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 将样品冷却至200 $^{\circ}\text{C}$ 并且在以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 将样品冷却至20 $^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\text{st}}$ 冷却扫描)之前在此温度下保持2小时。然后将样品以20 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 再加热至350 $^{\circ}\text{C}$  ( $2^{\text{nd}}$ 加热扫描)。从 $2^{\text{nd}}$ 加热扫描得到实验性的热焓的熔合值 ( $\Delta H_m$ )。

[0071] 根据以下等式计算结晶度 ( $X_c$ ) :

$$[0072] \quad X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^{\circ}$$

[0073] 其中:

[0074]  $\Delta H_m$  = 由熔融吸热的积分计算的实验熔化焓;

[0075]  $\Delta H_m^{\circ}$  = 100%结晶度时,对应的聚(羧酸亚烷基酯)均聚物(即没有式(M)的共聚单体)的理论熔化焓。因此,如文献中所定义的(B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York, (1976)),对于包含衍生自乙二醇、萘二甲酸和式(M)的共聚单体的重复单元的本发明的共聚酯, $\Delta H_m^{\circ}$ 是100%结晶度PEN聚合物的理论熔化焓(103J/g),并对于包含衍生自乙二醇、对苯二甲酸和式(M)的共聚单体的重复单元的本发明的共聚酯, $\Delta H_m^{\circ}$ 是100%结晶度PET聚合物的理论熔化焓(140J/g)。

[0076] (ii) 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下对于聚合物在 $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (2:1) 中的0.1%w/v溶液使用具有毛细管No.53103的Schott-Geräte CT-52自动-粘度计确定固有粘度( $\eta_{\text{inh}}$ )。由以下计算固有粘度:

$$[0077] \quad \eta_{\text{inh}} = \ln[(t_2/t_1)/c]$$

[0078] 其中:

$$[0079] \quad \eta_{\text{inh}} = \text{固有粘度 (dL/g)}$$

$$[0080] \quad t_1 = \text{溶剂流动时间 (s)}$$

$$[0081] \quad t_2 = \text{聚合物溶液的流动时间 (s)}$$

$$[0082] \quad c = \text{聚合物的浓度 (g/dL)}$$

[0083] (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,以包括本发明的半结晶膜的预计密度(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香族二羧酸(或在使用多于一种二羧酸的情况下,基于本文所定义的第一芳香族二羧酸)选择每种溶液的浓度,且使用的溶液如下。

[0084] PET:低浓度溶液:1.28g/cm<sup>3</sup> (240.80g硝酸钙;860mL水;相对于硝酸钙1.71M摩尔浓度)。

[0085] 高浓度溶液:1.43g/cm<sup>3</sup> (369.80g硝酸钙;860mL水;2.62M硝酸钙)。

[0086] PEN:低浓度溶液:1.32g/cm<sup>3</sup> (275.20g硝酸钙;860mL水;1.95M硝酸钙)。

[0087] 高浓度溶液:1.41g/cm<sup>3</sup> (352.60g硝酸钙,860mL水;2.5M硝酸钙)。

[0088] 使用八个已知密度的导管校准密度柱,将其在硝酸钙溶液中洗涤,之后置于有刻度的柱中。对于放置在柱中的每个导管,当达到悬浮的恒定水平时(4至5小时之后)记录柱的柱高度。对于每个导管,采取独立测量,以生成体积高度对密度的校准曲线。对每个膜试样(尺寸3x5mm)重复测量方法,并将三个试样用于每个膜样品以生成测得的体积高度的平均值,从校准曲线由所述平均值得到测得的密度( $\rho_{\text{recorded}}$ )。然后使用等式(1)对每个样本计算结晶度( $x_c$ ):

$$[0089] \quad x_c (\%) = 100 \left( \frac{\rho_{\text{recorded}} - \rho_{\text{amorphous}}}{\rho_{\text{crystalline}} - \rho_{\text{amorphous}}} \right) \quad (1)$$

[0090] 其中,

[0091]  $x_c$  = 结晶度 (%)

[0092]  $\rho_{\text{recorded}}$  = 记录的聚合物密度 (g cm<sup>-3</sup>)

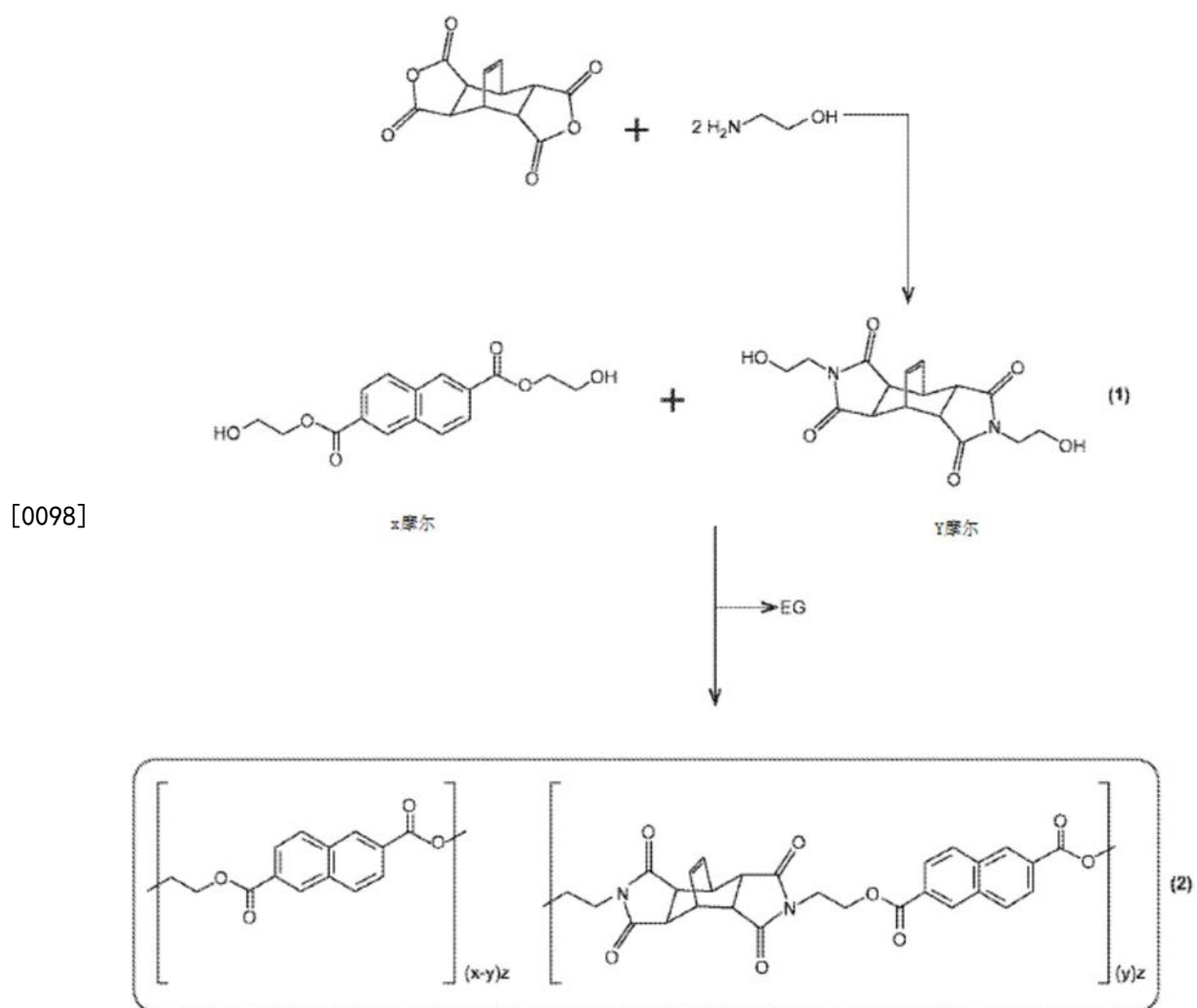
[0093]  $\rho_{\text{amorphous}}$  = 无定形均聚物 (0%结晶度) 的已知密度

[0094]  $\rho_{\text{crystalline}}$  = 100%结晶度均聚物的已知密度。

[0095] 通过以下实施例,将进一步说明本发明。将要了解的是,实施例仅是出于说明的目的,并不旨在限制以上所描述的本发明。在不背离本发明的范围的情况下可以对细节作出改变。

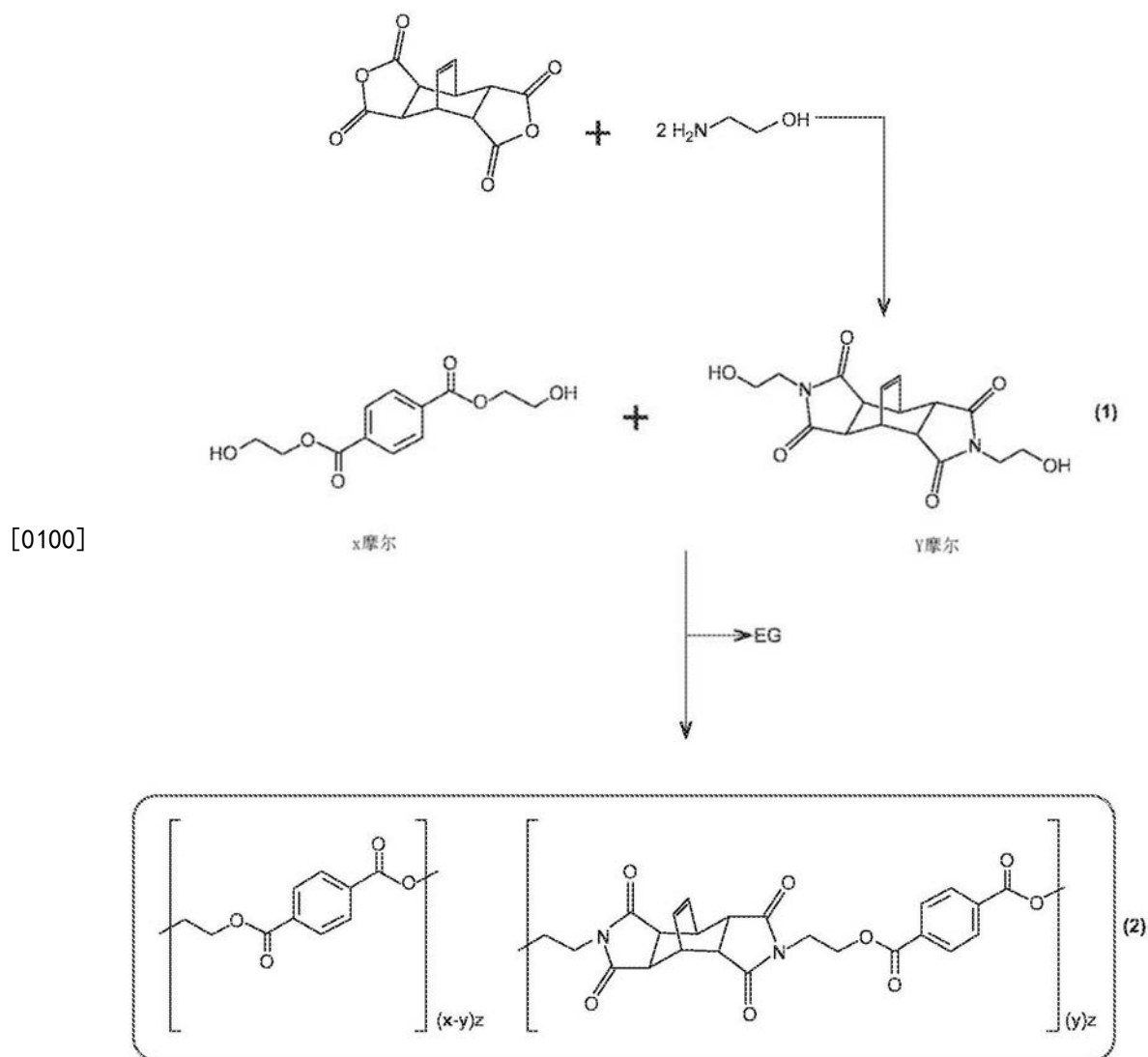
[0096] 实施例

[0097] 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,其中,共聚单体 (M) 选自单体 (I)。



[0099] 方案1.合成共聚单体(I) (1) 及其与双(羟乙基2,6-萘酸酯)的共聚给出一组共(聚酯-酰亚胺) (2) (其中,方案1中的z是整体共聚物的聚合度)。





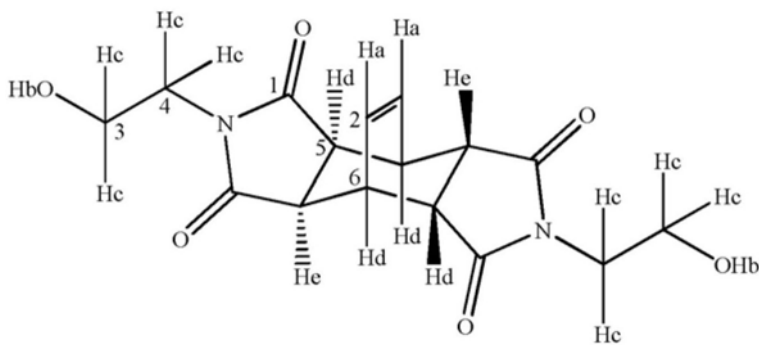
[0101] 方案2.合成共聚单体(I) (1) 及其与双(羟乙基2,6-对苯二甲酸酯)的共聚给出一组共(聚酯-酰亚胺) (2) (其中,方案2中的z是整体聚合物的聚合度)。

[0102] 本发明的共聚酯的制备遵循与以上方案1和2所示的途径类似的途径。因此,当已经根据以下所描述的合成步骤制备了共聚单体(II)得到对应于化合物1的化合物时,途径与以上方案1和2的途径类似。

[0103] 实施例1:式(I) (BODI) 的单体的合成

[0104] 将氨乙醇(11.76g,204mmol)逐滴添加至二环-[2,2,2]-八-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(24.00g,96.72mmol)在DMF(约250mL)中的搅拌溶液中。在1小时的时间段内将溶液加热至130℃并使其回流16小时。然后停止回流并在将其添加至其中形成浅白色沉淀的MeOH之前,将反应混合物冷却至0℃。通过过滤、在100℃下在真空中干燥24小时并研磨成精细的白色粉末来收集BODI产物(29.25g,91%)。使用以下详细描述DSC、质谱仪、NMR和IR光谱仪表征化合物。

[0105]

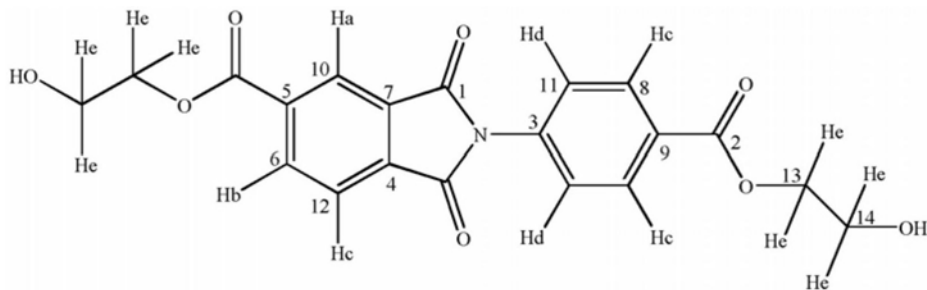


[0106] m.p. (DSC) = 287°C. MS  $m/z$  = 357.1050 [M+Na], 计算为 357.0986.  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) 5.98 (2H, m,  $\text{H}_a$ ), 4.81 (2H, br,  $\text{H}_b$ ), 3.50 (8H, m,  $\text{H}_c$ ), 3.33 (4H, m,  $\text{H}_d$ ), 3.15 (2H, m,  $\text{H}_e$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) 177.39 ( $\text{C}_1$ ), 130.49 ( $\text{C}_2$ ), 57.08 ( $\text{C}_3$ ), 42.12 ( $\text{C}_4$ ), 38.88 ( $\text{C}_5$ ), 33.23 ( $\text{C}_6$ ). IR ( $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3421 (O-H骨架), 1681 ( $\text{C}=\text{O}$ 骨架).

[0107] 实施例2: 式(II) (DOIC) 的单体的合成

[0108] 将1,2,4-苯三羧酸二酐 (24.53g, 0.128mol)、4-氨基苯甲酸 (17.50g, 0.128mol) 在 DMF (约250mL) 中的溶液在2.5h内加热至130°C。在将溶液倒入其中形成黄色沉淀的蒸馏水中之前, 将其冷却至室温。通过过滤、在80°C下在真空中干燥24小时并研磨成精细的粉末来收集中间DOIC产物 (16.60g, 42%)。将中间DOIC产物 (16.45g, 52.85mmol) 和  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.10g, 0.40mmol) 在乙二醇 (约250mL) 中的溶液加热回流4h。在将溶液倒入其中形成黄色沉淀的蒸馏水中之前, 将其冷却至室温。通过过滤、在80°C下在真空中干燥24小时并研磨成精细的黄色粉末来收集DOIC产物 (11.61g, 55%)。使用以下详细描述DSC、质谱仪、NMR和IR光谱仪表征化合物。

[0109]



[0110] m.p. (DSC) = 266°C. MS  $m/z$  = 400.1028 [M+H], 计算为 400.0954.  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) 8.86 (1H, s,  $\text{H}_a$ ), 8.64 (1H, s,  $\text{H}_b$ ), 8.23 (3H, m,  $\text{H}_c$ ), 7.59 (2H, m,  $\text{H}_d$ ), 4.70 (8H, m,  $\text{H}_e$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) 163.10 ( $\text{C}_1, \text{C}_2$ ), 137.15 ( $\text{C}_3$ ), 135.56 ( $\text{C}_4$ ), 134.80 ( $\text{C}_5$ ), 131.25 ( $\text{C}_6$ ), 129.54 ( $\text{C}_7$ ), 126.84 ( $\text{C}_8$ ), 126.56 ( $\text{C}_9, \text{C}_{10}$ ), 125.89 ( $\text{C}_{11}$ ), 124.78 ( $\text{C}_{12}$ ), 67.38 ( $\text{C}_{13}$ ), 62.16 ( $\text{C}_{14}$ ). IR ( $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3367 (O-H骨架), 2953 (C-H骨架), 1707 ( $\text{C}=\text{O}$ 骨架), 1217 (C-O骨架).

[0111] 实施例3至13: 共聚酯的合成

[0112] 通过双-(2-羟乙基)-对苯二甲酸酯 (BHET) 或双-(2-羟乙基)-2,6-萘酸酯 (BHEN) 和式(I) 或式(II) 的共聚单体之间以约5mol%至约25mol%的共聚单体的摩尔量共聚合成四组新型的线性共聚酯。使用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  作为催化剂得到包含改变量的共聚单体 (M) (即, 共聚单体(I) 或共聚单体(II) 的共聚物。通常的酯化聚合步骤如下, 其中, 在以下表1和2中提供了使用的反应物的量。将BHET或BHEN和共聚单体 (M) 的搅拌混合物和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0.10g, 0.34mmol)

倒入PC配套管中。使用Stanley刀在配套管干部上轻微刻痕以确保安全的挤出和夹紧在加热器内部。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,在氮气吹扫下,在1h内将温度上升至235℃。然后以8.5psi的压力将空气搅拌器起动,温度保持在235℃持续30min。然后停止氮气吹扫,此时系统处在真空下。随着温度以1℃min<sup>-1</sup>的速率增加至280-290℃,压力逐渐降低至<5mm Hg<sup>-1</sup>。一旦合成聚合物的粘度已经升高至足以将搅拌器的转速降低约20-30rpm,则判断共聚完成。缓慢地使用氮气吹扫替换真空,使得挤出合成的共聚物并使其进入冰水浴(1:1)中骤冷。将形成的共聚物带留在大气条件中干燥。以下表3中总结了实施例的表征数据。

[0113] 表1:PET共聚物

[0114]

实施 例	共聚物	BHET (g)	共聚单体 (M) (BODI 或 DOIC) (g)
3	PETcoBODI-5	40.00	2.62
4	PETcoBODI-10	35.00	4.59
5	PETcoBODI-15	35.00	6.88
6	PETcoBODI-20	30.00	7.86
7	PETcoDOIC-5	28.54	2.24
8	PETcoDOIC-10	35.00	5.48

[0115] 表2:PEN共聚物

[0116]

实施 例	共聚物	BHEN (g)	共聚单体 (M) (BODI 或 DOIC) (g)
9	PENcoBODI-5	40.00	2.19
10	PENcoBODI-10	35.00	3.83
11	PENcoBODI-15	35.00	5.75
12	PENcoBODI-20	35.00	7.67
13	PENcoDOIC-5	40.00	2.61

[0117] 表3:热和粘度数据

[0118]

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> )
C1	PET	75	160	257	44	31	-
3	PET <sub>co</sub> BODI-5	90	-	244	51	36	0.50
4	PET <sub>co</sub> BODI-10	101	-	227	43	31	0.45
5	PET <sub>co</sub> BODI-15	105	-	-	16	11	0.43
6	PET <sub>co</sub> BODI-20	111	-	-	-	-	0.40
7	PET <sub>co</sub> DOIC-5	88	-	242	55	39	0.35
8	PET <sub>co</sub> DOIC-10	90	-	225	45	32	0.43
C2	PEN	119	191	267	36	35	-
9	PEN <sub>co</sub> BODI-5	125	-	253	49	48	0.43
10	PEN <sub>co</sub> BODI-10	132	-	239	40	39	0.49
11	PEN <sub>co</sub> BODI-15	139	-	-	23	22	0.41
12	PEN <sub>co</sub> BODI-20	143	-	-	-	-	0.45
13	PEN <sub>co</sub> DOIC-5	126	-	255	53	51	0.35

[0119] 对照样品 (C1) 和 (C2) 是根据针对实施例3至13所描述的步骤合成但不含共聚单体的纯PET或PEN。

[0120] 可以通过热拉至共聚物样品的原始尺寸的数倍来取向共聚物样品。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牵引能力。

[0121] 可以由以上所描述的共聚物制造双轴取向膜。将聚合物在275°C至300°C温度范围内进料至挤出机(单螺杆;螺杆转速约80rpm)。生产铸塑膜,将其静电束缚并且在铸塑筒周围上螺纹以及前向的顶部上吸引至废弃的卷轴上。在定位后,以一定的铸塑鼓速度范围(2、3和5m/min)收集铸塑样品以给出一定的厚度范围。随后使用Long拉伸机(由T.M.Long Co., Somerville, New Jersey供应)拉伸该铸塑膜。该Long拉伸机包括安装在具有可掀开盖的加热烘箱内部的液动拉伸头(stretching head)。该拉伸机构的操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(牵引比)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。样品负载系统用于将样品定位于气动夹内。将切成特定尺寸的铸塑样品(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使其在该夹之间。使用氮气压力关闭该夹以固定膜,并将负载臂取出。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。在适当的预热时间(通常25-30秒)之后,通过操作员手动地发起牵引。通常使用约2cm/秒至约5cm/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。在以下表4中给出了合适的加工条件。

[0122] 表4

[0123]	样品	大致牵引比	空气加热器 温度 (°C)	板式加热器 温度 (°C)
	PEN类膜	3.5x3.5	155	150
	PET类膜	3.5x3.5	100-120	100-120

[0124] 然后使用实验室结晶装备 (Rig) 将在长的延伸器上生产的膜结晶并且保持在规定温度 (一般150°C至240°C) 持续规定时间 (一般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, 之后通过落入冰水中迅速骤冷。

[0125] 使用控制在恒定23°C的校准的硝酸钙/水密度柱 (density column), 使用水套 (water jacket) 测量膜样品的密度。

[0126] 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:

[0127] 0%结晶度PEN的密度=1.325g/cm<sup>3</sup>

[0128] 100%结晶度PEN的密度=1.407g/cm<sup>3</sup>

[0129] 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:

[0130] 0%结晶度PET的密度=1.335g/cm<sup>3</sup>

[0131] 100%结晶度PET的密度=1.455g/cm<sup>3</sup>。