



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998485 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201280062659. 9

(22) 申请日 2012. 12. 18

(30) 优先权数据

1121826. 0 2011. 12. 19 GB

1121827. 8 2011. 12. 19 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2012/053173 2012. 12. 18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/093448 EN 2013. 06. 27

(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
威廉·A·麦克唐纳 戴维·特纳
霍华德·科洪 史蒂芬·米汉

(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 刘书芝

(51) Int. Cl.

C08G 63/189(2006. 01)

C08G 63/685(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4902771 A, 1990. 02. 20,

CN 101842423 A, 2010. 09. 22,

CN 102007173 A, 2011. 04. 06,

CN 102066087 A, 2011. 05. 18,

审查员 谢松

权利要求书1页 说明书13页

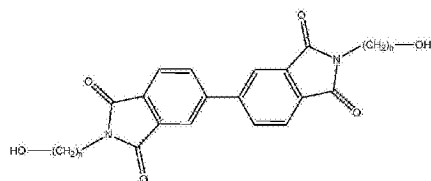
(54) 发明名称

具有高玻璃化转变温度的聚(萘二甲酸亚烷基二醇酯)的共聚酯酰亚胺和由其制成的膜

(57) 摘要

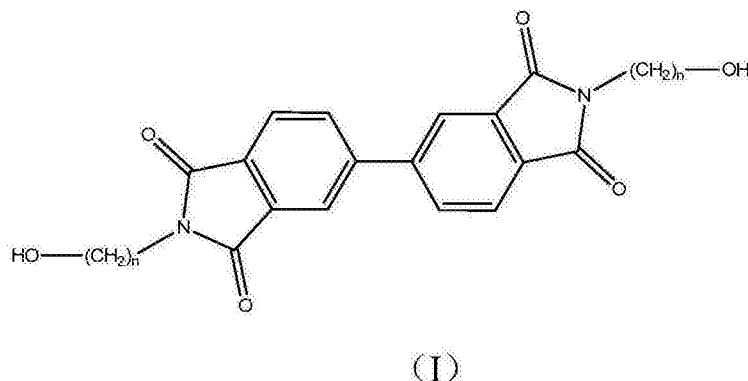
一种包含衍生于脂族二醇、萘二甲酸和结构式(I)的单体的重复单元的共聚酯,其中n=2、3或4,以及由其制成的膜、纤维、模塑组合物和模

塑制品。



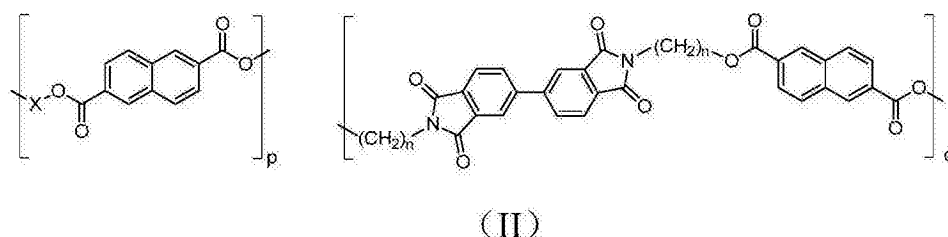
(I)

1. 一种共聚酯, 包含衍生于脂族二醇、萘二甲酸和结构式 (I) 单体的重复单元:



其中 $n = 2, 3$ 或 4 , 而其中共聚单体 (I) 构成所述共聚酯的一定比例的二醇部分。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚酯, 其具有结构式 (II):



其中:

$n = 2, 3$ 或 4 ;

基团 X 是所述脂族二醇的碳链; 而

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

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述单体 (I) 存在的含量范围为所述共聚酯的二醇部分的 $5\text{mol}\% \sim 50\text{mol}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述单体 (I) 存在的含量范围为所述共聚酯的二醇部分的至少 $8\text{mol}\%$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述萘二甲酸是 2, 6-萘二甲酸。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述脂族二醇选自 C_2 、 C_3 或 C_4 脂族二醇。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述脂族二醇是乙二醇。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中所述脂族二醇中的碳原子数与所述共聚单体 (I) 中的数目 n 相同。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其中 $n = 2$ 。

10. 一种聚酯膜, 包含根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的共聚酯。

11. 根据权利要求 10 所述的聚酯膜, 其是取向膜。

12. 根据权利要求 10 所述的聚酯膜, 其是双轴取向膜。

13. 一种纤维或模塑组合物或模塑制品, 包含根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的共聚酯。

具有高玻璃化转变温度的聚（萘二甲酸亚烷基二醇酯）的 共聚酯酰亚胺和由其制成的膜

技术领域

[0001] 本发明涉及新型聚酯和由其制成的膜，及其合成方法。具体而言，本发明涉及聚（萘二甲酸亚烷基二醇酯），尤其是聚（萘二甲酸乙二醇酯）(PEN) 的新型共聚物，其表现出改善的耐热性和热机械稳定性 (thermo-mechanical stability)。

背景技术

[0002] 玻璃化转变温度 (T_g)、结晶熔点 (T_m) 和结晶度是决定聚酯热机械性能的关键参数。以前的研究已经成功地提高了热塑性聚合物的 T_g ，主要是均聚物，但这通常伴随着所述 T_m 的相应升高。这种 T_m 升高可能是不利的，因为热塑性聚合物也应该保持可熔加工的（例如，在挤出机中），并应该优选保持在这样的经济条件下（例如，低于约 320℃，优选低于约 300℃，这允许使用常规的挤出设备）。在更高的加工温度下，聚合物挤出需要昂贵的专门设备和大量的能量，并且通常还会导致降解产物。所述熔体加工温度应该远低于（例如，至少低于约 20℃）聚合物的分解温度。在某些情况下，共聚单体已引入到聚合物中以提高 T_g 而同时维持 T_m ，但也会导致分解温度及其 T_m 的收敛，这导致熔体中产生降解产物。

[0003] 人们作了许多尝试而通过引入更刚性的共聚单体提高聚酯的玻璃化转变温度。然而，这样的共聚单体也扰乱了晶格中聚合物链的堆积，使得当所述 T_g 升高时， T_m 和结晶度通常随着共聚单体的比率增加而都降低，最终导致无定形材料。为了由聚合材料制作制品，往往至关重要是聚合物表现出结晶度才能实现制品具有可接受的热机械性能。

[0004] PEN 是一种相对于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET, $T_g = 78^\circ\text{C}$) 具有更高的玻璃化转变温度 ($T_g = 120^\circ\text{C}$) 的半结晶共聚物，但其结晶熔点相差不大 (PEN 的 $T_m = 268^\circ\text{C}$ 而 PET 的 $T_m = 260^\circ\text{C}$)。PEN 的热机械稳定性显著大于 PET 的热机械稳定性。人们通过引入更刚性的共聚单体增强 T_g 作了许多尝试，都集中于比 PEN 显著便宜的 PET。还没有 T_g 高于 PEN 的市售半结晶聚酯。聚醚醚酮 (PEEK) 是高 T_g (约 143 ~ 146℃) 半结晶热塑性聚合物的少数几个实例之一，并已成功地用于工程和生物医学应用。然而，PEEK 只适合某些类型的制品；例如，它不适合于制作双轴取向薄膜。PEEK 也非常昂贵，并具有高结晶熔点（约 350℃）。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是提供一种表现出改进的耐热性和热机械稳定性的聚酯。本发明进一步的目的是提供一种具有高的或升高的 T_g 而未提高 T_m 到聚合物在经济条件下不再可熔体加工的点（即，聚合物应该在低于约 320℃，优选低于约 300℃ 保持可熔体加工）的热塑性聚合物。本发明进一步的目的是提供表现出高 T_g 以及高 T_m 的半结晶聚酯。本发明进一步的目的是提高聚酯的 T_g 而未显著降低其 T_m 和 / 或其结晶度，并优选未显著降低其分解温度。

[0006] 作为本文所用的术语“未显著降低 T_m ”是指 T_m 降低不超过 10%，优选不超过 5%。

[0007] 作为本文所用的术语“未显著降低结晶度”是指聚酯保持了商业有用的结晶度，优

选处于约 10%~约 60%，优选约 20%~约 50%的范围。

[0008] 本发明进一步的目的是提供一种 T_g 比相应基础聚酯高而未显著降低其 T_m 和 / 或其结晶度并优选未显著降低其分解温度的共聚酯。

[0009] 本发明进一步的目的是提供一种适于部分替代常规聚酯中单体的共聚单体，其提高所述聚酯的 T_g 而并未显著降低其 T_m 和 / 或其结晶度并优选不显著降低其分解温度。

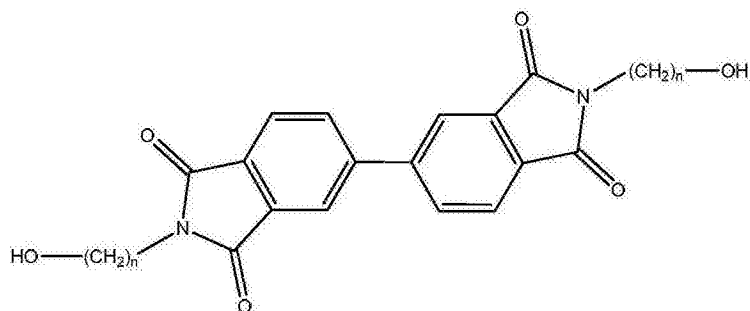
[0010] 尽管本发明的目的并不排除提高 T_m ，但 T_m 任何增大一定不能如此之大而使熔体加工变得不经济以及使 T_m 和分解温度收敛 (converge)。

[0011] 作为本文所用的术语“共聚酯”是指一种包含酯连接基并衍生于三种或更多种共聚单体的聚合物。作为本文所用术语“相应基础聚酯”是指一种包含酯连接基并衍生于两种类型包含成酯官能度的共聚单体同时起到衍生于包含相应基础聚酯的共聚单体的共聚单体的共聚酯的比较物之用的聚合物。包含成酯官能度的共聚单体优选具有两个成酯官能度 (functionalities)。

[0012] 作为本文所用术语“半结晶”预想是指根据本文中描述的试验法测定至少约 5%，优选至少约 10%，优选至少约 15%，优选至少约 20%的结晶度。

[0013] 因此，本发明提供了一种包含衍生于脂族二醇的重复单元、萘二甲酸和结构式 (I) 的单体的共聚酯：

[0014]



(I)

[0015] 其中 $n = 2, 3$ 或 4 ，并优选其中 $n = 2$ 。

[0016] 令人惊讶的是，本发明人现在已经发现，将特定的共聚单体 (I) 引入萘二甲酸聚酯中不仅大大提高了 T_g 而且如此而为并没有显著降低 T_m 且并未显著损害结晶度。根据本发明的共聚酯是热塑性的。本文中所述的共聚酯表现出半结晶性质。根据本发明的共聚酯能够易于在分子量下获得。根据本发明的共聚酯能够在低于 320°C （优选低于 300°C ）下熔体加工成坚韧的高强度制品。共聚酯在本文中也称为共（聚酯-酰亚胺）。

[0017] 共聚单体 (I) 占共聚酯一定比例的二醇部分。在优选的实施方式中，共聚单体 (I) 存在的含量范围为共聚酯的二醇部分的约 $1\text{mol}\%$ ~约 $50\text{mol}\%$ ，优选约 $1\text{mol}\%$ ~约 $40\text{mol}\%$ ，优选约 $1\text{mol}\%$ ~约 $30\text{mol}\%$ ，优选至少约 $5\text{mol}\%$ ，更优选至少约 $8\text{mol}\%$ ，优选不超过约 $25\text{mol}\%$ ，优选不超过约 $22\text{mol}\%$ ，而在一种实施方式中处于约 $10\text{mol}\%$ ~约 $20\text{mol}\%$ 的范围内。在进一步优选的实施方式中，共聚单体 (I) 存在的含量范围为共聚酯的二醇部分的约 $5\text{mol}\%$ ~约 $25\text{mol}\%$ ，优选约 $5\text{mol}\%$ ~约 $20\text{mol}\%$ ，优选约 $5\text{mol}\%$ ~约 $15\text{mol}\%$ 。本发明人已经观察到，甚至低摩尔分数的共聚单体 (I)，也观察到小而有价值的 T_g 增大。例如，

基于 PEN 的共聚酯仅仅包含 5mol% 其中 $n = 2$ 的共聚单体 (I) 表现出 T_g 升高约 9°C 。在以上所提及的更高摩尔分数的共聚单体 (I) 下, T_g 进一步有利地增大, 而这会伴随着较高值的 T_m 和结晶度, 尽管以上提及的在超过约 320°C 下熔体加工聚合物一般成本会更高, 但这能够赋予有用的性质。

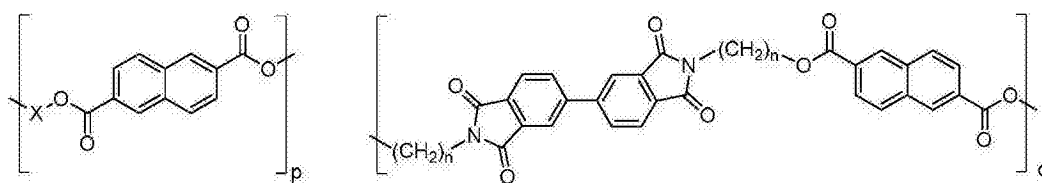
[0018] 共聚酯的萘二甲酸组分能够选自 2, 5-、2, 6- 或 2, 7- 萘二甲酸, 并优选 2, 6- 萘二甲酸。

[0019] 脂族二醇优选选自 C_2 、 C_3 或 C_4 脂族二醇, 更优选乙二醇、1, 3- 丙二醇和 1, 4- 丁二醇, 更优选乙二醇和 1, 4- 丁二醇, 而最优选乙二醇。脂族二醇中碳原子数可以与共聚单体 (I) 中的数目 (n) 相同或不同, 但其最优选是相同的, 以便保持结晶度, 尤其是为了随着共聚单体量的增加而保持结晶度。因此, 脂族二醇优选具有结构式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, 其中 $m = n$ 。

[0020] 在一种实施方式中, 脂族二醇是 1, 4- 丁二醇而 $n = 4$ 。在优选的实施方式中, 脂族二醇是乙二醇而 $n = 2$ 。

[0021] 其中酸组分选自 2, 6- 萘二甲酸的共聚酯能够通过以下结构式 (II) 描述:

[0022]



(II)

[0023] 其中:

[0024] N 为如对于结构式 (I) 的定义;

[0025] 基团 X 是所述脂族二醇的碳链;

[0026] 而 p 和 q 分别是含脂族二醇的重复酯单元和含单体 (I) 的重复酯单元的摩尔分数, 即, q 为 $1 \sim 50$ (而优选至少 8), 且 $p = 100 - q$ 。

[0027] 在一种实施方式中, 共聚酯可以包含多于一种类型的脂族二醇, 和 / 或多于一种类型的萘二甲酸, 和 / 或多于一种类型结构式 (I) 的单体。然而, 优选共聚酯包含单种类型的脂族二醇。优选共聚酯包含单种类型的萘二甲酸。优选共聚酯包含单种类型的结构式 (I) 的单体。优选共聚酯包含单种类型的脂族二醇, 以及单种类型的萘二甲酸和单种类型的结构式 (I) 的单体。

[0028] 共聚酯可以包含少量的其它二醇而在优选的实施方式中这种其它二醇占总二醇分数不超过 10mol%, 优选不超过 5mol%, 优选不超过 1mol%, 但为了最大化性能, 优选二醇部分由以上所述的共聚单体 (I) 和所述脂族二醇组成。

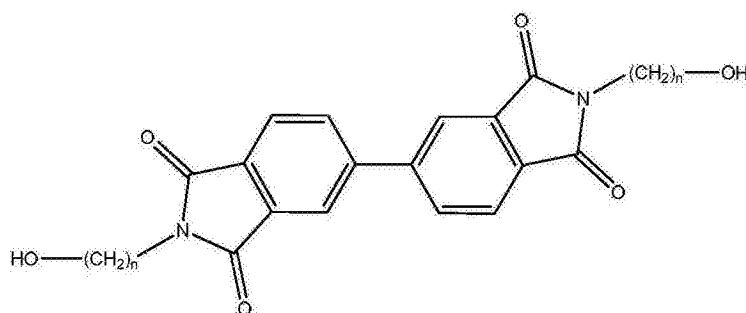
[0029] 本发明的共聚酯可以包含少量的 (优选不超过总酸分数的 10mol%, 优选不超过 5mol%, 优选不超过 1mol%) 一种或多种其它二羧酸 (优选芳族二羧酸), 例如, 包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、1, 4- 萘二甲酸、4, 4'- 联苯二甲酸、1, 4- 环己烷二甲酸和 1, 6- 环己二醇。然而, 优选酸部分由萘二甲酸组成。

[0030] 因此, 本发明的共聚酯优选仅仅包含脂族二醇、萘二甲酸和本文中以上定义的结构式 (I) 的单体。

[0031] 本发明的共聚酯能够根据通过通常在温度高达约 310℃ 下缩合或酯交换生产聚酯材料的传统技术进行合成。缩聚可以包括固相聚合阶段。固相聚合可以在流化床中进行,例如用氮气流化,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公开于,例如,EP-A-0419400 中,其公开内容结合于本文中作为参考。在一种实施方式中,共聚酯使用锆系催化剂进行制备,其提供具有污染物如催化剂残余物、不良无机沉积物和聚合物生产的其它副产物水平降低的聚合物材料。在一种实施方式中,脂族二醇化合物与萘二甲酸反应而形成双(羟烷基)-萘二甲酸酯,其随后在催化剂存在下按照所需摩尔比在升高的温度和压力的条件下与单体(I)反应,如本文以下图解方案(1)中的例举说明。

[0032] 根据本发明进一步的方面,提供了结构式(I)的化合物:

[0033]



(I)

[0034] 其中 $n = 2, 3$ 或 4 , 而优选 $n = 2$ 。

[0035] 根据本发明进一步的方面,提供了一种合成结构式(I)化合物的方法,包括以下步骤:将 4,4'-联苯四甲酸二酐(也称为 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA))和结构式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (其中 $n = 2, 3$ 或 4) 的烷醇胺在溶剂中接触并加热混合物(优选至在约 110 ~ 约 140℃ 范围内的温度,约 6 ~ 约 15h 范围内的一段时间)。合适的溶剂包括 DMAc 和甲苯的混合物。水副产物在反应过程期间合适地从反应区中,例如通过共沸蒸馏除去。在合成和分离过程中进一步的步骤一般包括:

[0036] (i) 在加热步骤后,将热反应混合物加入到体积大致相等的水中,然后将其搅拌,过滤,洗涤(例如用水而随后用甲醇)和干燥;

[0037] (ii) 在水中煮沸干燥的固体物料而除去残留的溶剂,然后热过滤,用甲醇洗涤,并干燥。

[0038] 本发明的共聚酯尤其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。共聚酯可以用于制作 PEEK 已经使用的应用中的项目,包括机械部件(如轴承,活塞部件,泵和压缩机盘阀);电缆绝缘层;超高真空应用的部件;高级生物材料(包括医疗植入物);和航空航天、汽车、通信电子 (teletronic) 和化工过程工业中的其它应用。本发明共聚酯优于 PEEK 的优点是它们表现出相当的 T_g 值,但具有显著较低的 T_m 。本发明的共聚酯能够以纤维的形式或在模塑组合物中使用。

[0039] 根据本发明进一步的方面,提供了一种包含含有衍生于脂族二醇、萘二甲酸和如本文以上定义的结构式(I)的单体的重复单元的共聚酯的纤维或模塑组合物或模塑制品。纤维、模塑组合物或模塑制品可以根据本领域的常规技术进行生产。

[0040] 本发明的共聚酯也适用于膜制作。双轴取向膜尤其适用于作为磁记录介质的基础膜,尤其是需要展现磁轨偏差降低以便容许窄而稳定的轨道间距和允许记录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,如 LTO(线性磁带开放)格式。本发明的共聚酯也适用于制作适用于其中在成品的制作期间,例如在电致发光(EL)显示器件(尤其是有机发光显示器(OLED)器件),电泳显示器(电子纸),光伏(PV)电池和半导体器件(通常例如有机场效应晶体管,薄膜晶体管和集成电路),尤其是柔性的这种装置的制作中,要求热机械稳定的背板要求严格的电子和光电子器件(尤其是其中膜需要是柔性的)的膜(优选双轴取向膜)。

[0041] 根据本发明进一步的方面,提供了一种包含含有衍生于脂族二醇、萘二甲酸和如本文以上定义的结构式(I)的单体的重复单元的共聚酯的膜。膜优选是取向膜,优选双轴取向膜。所述共聚酯优选是膜的主要组分,而占膜总重量至少 50wt%,优选至少 65wt%,优选至少 80wt%,优选至少 90wt%,而优选至少 95wt%。共聚酯适宜地是膜中使用的仅有聚酯。

[0042] 当本发明的共聚酯形成膜或其它制品时,聚酯中共聚单体(I)的优选用量在以上对于聚酯本身所述的优选范围内,并优选范围为共聚酯的二醇部分的约 5mol%~约 25mol%,优选约 5mol%~约 20mol%,优选约 5mol%~约 15mol%。

[0043] 膜的形成可以通过现有技术领域中众所周知的常规挤出技术进行实施。一般而言,所述方法包括以下步骤:在合适温度范围内,例如约 280~300℃的范围内的温度下挤出熔融聚合物的层,骤冷挤出物和取向该骤冷的挤出物。取向可以通过本领域中已知用于生产取向膜的任何工艺,例如管状或平板膜工艺进行实施。双轴取向通过在膜平面内两个相互垂直的方向上拉伸以实现机械性能和物理性能的满意组合而进行实施。在管式工艺中,同时双轴取向可以通过挤出热塑性聚酯管,其随后骤冷,再加热,而随后通过内部气压膨胀引起诱导横向取向,并以将会诱导纵向取向的一定速率控制而进行实施。在优选的平板膜工艺中,成膜聚酯通过狭缝模头挤出并迅速在冷铸模转鼓上骤冷而保证聚酯骤冷至无定形态。然后通过至少在至少一个方向上在超过聚酯玻璃化转变温度的温度下拉伸骤冷的挤出物而进行取向。顺序取向可以通过首先在一个方向上,通常是纵向方向,即,正方向上,然后在横向方向上拉伸平板骤冷的挤出物通过膜拉伸机而进行实施。正向拉伸挤出物在一组旋转辊之上或两对压料辊之间很方便实施,随后在展幅装置中实施横向拉伸。通常经过实施拉伸而使取向膜的尺寸是在该或每一拉伸方向上原始尺寸的 2~5,更优选为 2.5~4.5 倍。通常而言,拉伸在高于聚酯 T_g ,优选高于 T_g 约 15℃的温度下实施。如果需要仅仅一个方向上的取向,可以使用更大的拉伸比(例如,高达约 8 倍)。尽管在平衡性质是期望的之时优选在机器方向和横向等量拉伸,但这并不是必要的。

[0044] 拉伸的膜可以,并优选,通过在尺寸支架之下于超过聚酯玻璃化转变温度但低于其熔化温度的温度下进行热固化诱发聚酯的所需结晶而进行尺寸稳定化。在热固化期间,在横向方向(TD)通过已知为“前束(toe-in)”的方法进行少量尺寸松弛。前束可能涉及尺寸收缩 2%~4%但在这个过程中或机器方向(MD)上类似的尺寸松弛是难以实现的,因为低的线张力是必需的而膜的控制和卷绕变得问题重重。实际的热固化温度和时间将依赖于膜的组成及其期望的最终热收缩而变化,但不应该经过选择而使之大大降低膜的韧性性能如抗撕裂性。在这些限制内,约 180~245℃的热固化温度通常是合乎需要的。经过热固

化,膜通常进行迅速骤冷以便诱发聚酯的所需结晶度。

[0045] 在一种实施方式中,膜可以进一步通过使用在线松弛阶段(in-line relaxation stage)进行稳定化。另外,松弛处理能够离线实施。在这个额外的步骤中,膜在低于热固化阶段的温度下加热,而大大降低了MD和TD张力。膜所经受的张力是低张力而通常小于5kg/m,优选小于3.5kg/m,更优选处于膜宽度1~约2.5kg/m的范围,而通常处于膜宽度1.5~2kg/m的范围内。对于控制膜速度的松弛方法,膜速度的降低(而因此应变松弛)通常处于0~2.5%,优选0.5~2.0%的范围。在热稳定化步骤期间膜的横向尺寸并没有增加。适用于热稳定化步骤的温度能够根据最终膜的所需性能组合而变化,更高的温度会提供更好,即,更低的残余收缩性能。135~250℃的温度通常是合乎需要的,优选150~230℃,更优选170~200℃。加热的持续时间将取决于所用的温度,但通常处于10~40秒的范围内,而优选20~30秒的持续时间。热稳定化过程能够通过各种方法,包括平面和立式构造设计结构,以及作为独立工艺过程步骤的“离线”或作为膜制作工艺过程延续的“在线”工艺方法进行实施。因此,处理过的膜将表现出比没有这种后热固化松弛而生产的膜更小的热收缩率。

[0046] 膜可以进一步包含任何常用于聚酯膜制作中的其它添加剂。因此,这些助剂,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、阻燃剂和抑制剂、抗粘连剂、表面活性剂、增滑剂、光泽改良剂、促降解剂(prodegradent)、粘度调节剂和分散稳定剂都可以适当掺入。这种组分可以按照常规方式引入到聚合物中。例如,通过与成膜聚合物衍生的单体反应物混合,或组分可以通过翻滚或干混或通过挤出机中复合,随后冷却,并通常粉碎成颗粒或片块而与聚合物进行混合。也可以采用母料技术。所述膜可以,具体而言,包含能够改善制作期间的可处理性和可卷绕性的粒状填料,并能够用于调节光学性质。粒状填料可以,例如,是一种粒状无机填料(例如,金属或非金属氧化物,如氧化铝、二氧化钛、滑石和硅氧化硅(尤其是沉淀的或硅藻土和硅胶)、煅烧高岭土和碱金属盐,如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。

[0047] 膜的厚度可以处于约1~约500μm的范围内,通常不超过约250μm,而通常不超过约150μm。尤其是在本发明的膜用于磁记录介质的情况下,多层膜的厚度合适地处于约1~约10μm,更优选约2~约10μm,更优选约2~约7μm,更优选约3~约7μm的范围内,而在一种实施方式中处于约4~约6μm的范围内。在膜用作如本文所述的电子和显示器件中的一个层的情况下,多层膜的厚度通常处于约5~约350μm的范围内,优选不超过约250μm而在一种实施方式中不超过约100μm,并在一个进一步的实施方式中不超过约50μm,而通常至少12μm,更典型地至少约20μm。

[0048] 根据本发明进一步的方面,提供了一种包含本文中所述的膜(尤其是双轴取向膜)的电子或光电子器件,尤其是诸如电致发光(EL)显示器件(尤其是有有机发光显示(OLED)器件),电泳显示器(电子纸),光伏(PV)电池和半导体器件(例如,通常是有机场效应晶体管,薄膜晶体管和集成电路)的电子或光电子器件,尤其是柔性的这种器件。

[0049] 根据本发明进一步的方面,提供了一种包括本文中所述的膜(尤其是双轴取向膜)作为基础膜并进一步包括在其一个表面上的磁性层的磁记录介质。磁记录介质包括,例如,线性轨道系统数据存储磁带如QIC或DLT,以及,更高容量型的SDLT或LTO。基础膜由于温度/湿度变化的尺寸变化较小,而因此甚至在磁轨间距变窄以确保磁带高容量时也

能够提供适合于高密度和高容量而导致磁轨偏差更少的磁记录介质。

[0050] 以下测试方法用于表征本文中公开的新型化合物的性质。

[0051] (i) 玻璃化转变温度 (T_g) ; 冷结晶的温度 (T_{cc}), 结晶熔点 (T_m) 和结晶度 (X_c) 都采用差示扫描量热法 (DSC) 使用 Universal V4.5A 机 (TA Instruments), 根据以下测试方法和另外根据 ASTM E1356-98 中所述的方法进行测定。样品在扫描持续时间 (约 1.5 ~ 3 小时) 内保持于干燥的氮气气氛之下。样品 (4 ~ 6mg) 以 20°C /min 的速率从 20°C 加热到 300°C, 在 300°C 下保持 5min, 而然后以 20°C /min 的速率冷却至 20°C, 并随后以 10°C /min 从 20°C 加热到 350°C。对第二次加热扫描记录热性质。

[0052] T_g 的值获取为 DSC 扫描 (热流 (W/g) 对温度 (°C)) 上观察到的玻璃化转变的外推起始温度, 如 ASTM E1356-98 中描述的那样。

[0053] 由 DSC 扫描获得 T_{cc} 和 T_m 的值为各个转化中观察到峰值热流时的温度。

[0054] 结晶度 (X_c) 是根据下式进行计算:

$$[0055] X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^\circ$$

[0056] 其中:

[0057] ΔH_m = 根据熔融吸热积分计算的实验熔化焓;

[0058] ΔH_m° = 相应聚(萘二甲酸亚烷二醇酯)均聚物(即, 无结构式(I)共聚单体)在 100% 结晶度下的理论熔化焓。因此, 对于包含衍生于乙二醇、萘二甲酸和结构式(I)共聚单体的重复单元的本发明共聚酯, ΔH_m° 是正如文献 (B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Academic Press, New York, (1976)) 中所定义的 100% 结晶 PEN 聚合物理论熔化焓 (103J/g)。

[0059] 本文中, 对 200°C 下退火 2 个小时的样品测定结晶度。样品的退火在 DSC 加热循环期间进行实施。这些结晶度测定的完整加热循环如下:

[0060] (i) 以 20°C /min 从 20°C 加热到 300°C

[0061] (ii) 在 300°C 下保持 5 分钟

[0062] (iii) 以 20°C /min 冷却至 20°C

[0063] (iv) 以 20°C /min 加热到 200°C

[0064] (v) 在 200°C 下保持 120 分钟

[0065] (vi) 冷却至 20°C

[0066] (vii) 以 10°C /min 从 20°C 加热至 400°C。

[0067] 对最后一次加热扫描记录热性质。

[0068] (ii) 特性粘度 (η_{inh}) 在 25°C 下对于 0.1w/v% 聚合物在 $CHCl_3$ /TFA (2:1) 中的溶液使用 Schott- **Geräte** CT-52 自动粘度计采用毛细管 No. 53103 进行测定。特性粘度计算为:

$$[0069] \eta_{inh} = \ln[(t_2/t_1)/c]$$

[0070] 其中:

[0071] η_{inh} = 特性粘度 (dL/g)

[0072] t_1 = 溶剂流动时间

[0073] t_2 = 聚合物溶液的流动时间

[0074] c = 聚合物的浓度 (g/dL)

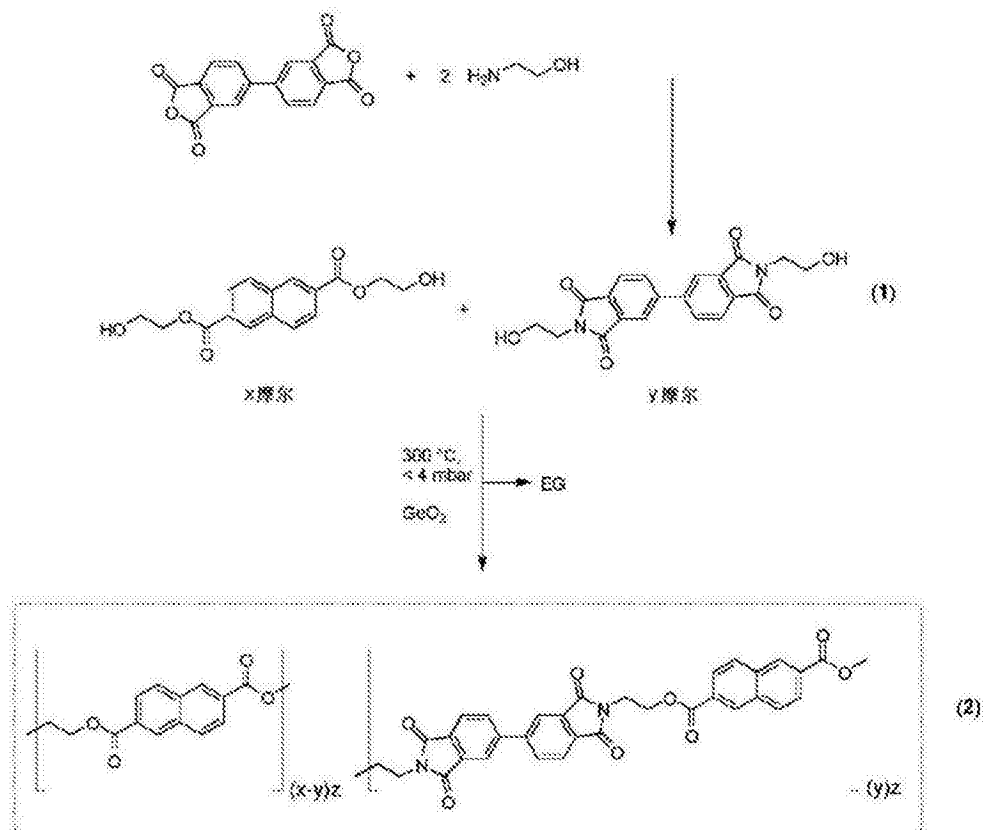
[0075] 本发明进一步通过以下实施例进行举例说明。应该理解的是,这些实施例仅用于举例说明目的,而并非预想限制如上所述的本发明。细节可以进行修改而不脱离本发明的精神和范围。

具体实施方式

[0076] 实施例

[0077] 制备本发明的共聚酯的反应图解方案如下图解方案 1 所示。

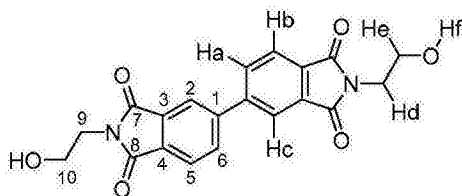
[0078]



[0079] 图解方案 1. 单体 1 的合成及其与双 (2,6- 萘二甲酸羟乙酯) 共聚提供一种共 (聚酯- 酰亚胺) (2) (其中图解方案 1 中的 z 是整个聚合物的聚合度)

[0080] 实施例 1: N, N' - 二 - (2- 羟乙基) - 4, 4' - 联邻苯二甲酰亚胺 (单体 1) 的合成

[0081]



[0082] 4,4'- 联苯四甲酸二酐 (5.65g, 19.20mmol)、乙醇胺 (2.4mL, 39.37mmol)、DMAC (40mL) 和甲苯 (35mL) 装入 250mL 圆底烧瓶中, 并加热至 130℃ 过夜。迪安 - 斯达克 (Dean-Stark) 装置用于共沸蒸馏除去水副产物。热反应混合物随后加入到水 (~ 400mL) 中, 在其上形成白色沉淀物。这随后搅拌 6 小时, 过滤, 用水 (2×40mL) 和 MeOH (2×40mL) 洗涤并在 100℃ 下真空烘箱中干燥过夜。随着产品在水 (40mL) 煮沸 4h 除去残留的溶剂, 然后

趁热过滤,用 MeOH(2×25mL) 洗涤,过滤并在真空烘箱中 80℃干燥过夜。分离的产物为白色粉末。(6.21g,81%),m.p.(DSC)286℃,¹H NMR(400MHz,DMSO)(ppm)8.22(m,4H_{b+c}),7.97(d,J = 8.16Hz,2H_a),4.85(t,J = 11.96Hz,2H_f),3.67(t,J = 11.28Hz,4H_d),3.59(m,4H_f),¹³C NMR(400MHz,DMSO)167.48(C₇₊₈),144.00(C₁),137.17(C₆),132.75(C₄),131.42(C₃),123.53(C₅),121.68(C₂),57.90(C₉),40.42(C₁₀),IR:3445,2944,1763,1684,1384,1011,739cm⁻¹。

[0083] 实施例 2: 含 5mol% 单体 1 的 PEN 的共聚物的合成

[0084] 将二-(2-羟乙基)-2,6-萘二甲酸酯(4.7498g,15.62mmol)、N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺(0.3128g,0.82mmol)和 GeO₂(5.2mg,0.04mmol)加入到装有橡胶密封搅拌器导向件和玻璃搅拌棒的舒伦克(Schlenk)管中。反应混合物在惰性氮气氛下通过使用管式炉在 30min 内加热至 200℃。1~2min 内逐渐施加 2.8 托(torr)的真空并经由机械搅拌器施加 300rpm 的搅拌速度,而反应混合物在 10min 内加热至 300℃。此温度保持 1.5 小时,此时熔体变得越来越粘稠。在此时间后氮气吹扫通过系统,搅拌器拆除,并将混合物放置冷却。反应管切断,而打破含有聚合物的玻璃管。聚合物从玻璃和搅拌器溶解到 CHCl₃/TFA(2:1)(约 50mL)的溶液中并滤出玻璃。棕色溶液在真空下浓缩至~10-15mL,并逐滴滴加到甲醇(~120mL)中。所得的白色聚合物珠粒经过过滤,用 MeOH(2×15mL)洗涤,并在真空烘箱中干燥过夜。T_g=128℃,T_{cc}=220℃,T_m=257℃,T_d=425℃,ΔH_m=35Jg⁻¹,η_{inh}=0.47dLg⁻¹。(T_d表示观察到 10%重量损失时的温度)。产物可完全溶于氯仿/三氟乙酸中和六氟丙-2-醇中。

[0085] 实施例 3: 含 10mol% 单体 1 的 PEN 的共聚物的合成

[0086] 二-(2-羟乙基)-2,6-萘二甲酸酯(4.5012g,14.79mmol)、N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺(0.6253g,1.64mmol)和 GeO₂(5.5mg,0.04mmol)加入到装有橡胶密封搅拌器导向件和玻璃搅拌棒的舒伦克(Schlenk)管中。反应混合物在惰性氮气氛下通过使用管式炉在 30min 内加热至 200℃。1~2min 内逐渐施加 3.3torr 的真空并经由机械搅拌器施加 300rpm 的搅拌速度,而反应混合物在 10min 内加热至 300℃。此温度保持 1.5 小时,在这种情况下熔体变得越来越粘稠。在此时间后氮气吹扫通过系统,搅拌器拆除,并将混合物放置冷却。反应管切断,而打破含有聚合物的玻璃管。聚合物从玻璃和搅拌器溶解到 CHCl₃/TFA(2:1)(~50mL)的溶液中并滤出玻璃。棕色溶液在真空下浓缩至~10-15mL,并逐滴滴加到甲醇(~120mL)中。所得的白色聚合物珠粒经过过滤,用 MeOH(2×15mL)洗涤,并在真空烘箱中干燥过夜。T_g=134℃,T_{cc}=227℃,T_m=270℃,ΔH_m=32Jg⁻¹,η_{inh}=0.41dLg⁻¹。产物可完全溶于氯仿/三氟乙酸中和六氟丙-2-醇中。

[0087] 实施例 4: 含 15mol% 单体 1 的 PEN 的共聚物的合成

[0088] 二-(2-羟乙基)-2,6-萘二甲酸酯(4.2507g,13.97mmol)、N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺(0.9374g,2.46mmol)和 GeO₂(5.1mg,0.04mmol)加入到装有橡胶密封搅拌器导向件和玻璃搅拌棒的舒伦克(Schlenk)管中。反应混合物在惰性氮气氛下通过使用管式炉在 30min 内加热至 200℃。1~2min 内逐渐施加 3.8torr 的真空并经由机械搅拌器施加 300rpm 的搅拌速度,而反应混合物在 10min 内加热至 300℃。此温度保持 3 小时,在这种情况下熔体变得越来越粘稠。在此时间后氮气吹扫通过系统,搅拌器拆除,并将混合物放置冷却。反应管切断,而打破含有聚合物的玻璃管。聚合物从玻璃和搅拌器溶解

到 $\text{CHCl}_3/\text{TFA}(2:1)$ ($\sim 50\text{mL}$) 的溶液中并滤出玻璃。棕色溶液在真空下浓缩至 $\sim 10\text{--}15\text{mL}$ ，并逐滴滴加到甲醇 ($\sim 120\text{mL}$) 中。所得的白色聚合物珠粒经过过滤，用 $\text{MeOH}(2\times 15\text{mL})$ 洗涤，并在真空烘箱中干燥过夜。 $T_g = 140^\circ\text{C}$ ， $T_{cc} = 234^\circ\text{C}$ ， $T_m = 278^\circ\text{C}$ ， $T_d = 471^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m = 33\text{Jg}^{-1}$ ， $\eta_{inh} = 0.61\text{dLg}^{-1}$ 。产物可完全溶于氯仿 / 三氟乙酸中和六氟丙 -2- 醇中。产品从熔体中结晶。

[0089] 实施例 5: 含 20mol% 单体 1 的 PEN 的共聚物的合成

[0090] 二-(2-羟乙基)-2,6-萘二甲酸酯 (4.0012g, 13.15mmol)、N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺 (1.2508g, 3.29mmol) 和 GeO_2 (5.2mg, 0.04mmol) 加入到装有橡胶密封搅拌器导向件和玻璃搅拌棒的舒伦克 (Schlenk) 管中。反应混合物在惰性氮气氛下通过使用管式炉在 30min 内加热至 200°C 。1 ~ 2min 内逐渐施加 0.7torr 的真空并经由机械搅拌器施加 300rpm 的搅拌速度，而反应混合物在 10min 内加热至 300°C 。此温度保持 3 小时，在这种情况下熔体变得越来越粘稠。在此时间后氮气吹扫通过系统，搅拌器拆除，并将混合物放置冷却。反应管切断，而打破含有聚合物的玻璃管。聚合物从玻璃和搅拌器溶解到 $\text{CHCl}_3/\text{TFA}(2:1)$ ($\sim 50\text{mL}$) 的溶液中并滤出玻璃。棕色溶液在真空下浓缩至 $\sim 10\text{--}15\text{mL}$ ，并逐滴滴加到甲醇 ($\sim 120\text{mL}$) 中。所得的白色聚合物珠粒经过过滤，用 $\text{MeOH}(2\times 15\text{mL})$ 洗涤，并在真空烘箱中干燥过夜。 $T_g = 143^\circ\text{C}$ ， $T_m = 286^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m = 26\text{Jg}^{-1}$ ， $\eta_{inh} = 0.61\text{dLg}^{-1}$ 。产物可完全溶于氯仿 / 三氟乙酸中和六氟丙 -2- 醇中。

[0091] 实施例 6: 含 25mol% 单体 1 的 PEN 的共聚物的合成

[0092] 二-(2-羟乙基)-2,6-萘二甲酸酯 (3.7507g, 12.32mmol)、N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺 (1.5625g, 4.11mmol) 和 GeO_2 (5.1mg, 0.04mmol) 加入到装有橡胶密封搅拌器导向件和玻璃搅拌棒的舒伦克 (Schlenk) 管中。反应混合物在惰性氮气氛下通过使用管式炉在 30min 内加热至 200°C 。1 ~ 2min 内逐渐施加 4.0 托 (torr) 的真空并经由机械搅拌器施加 300rpm 的搅拌速度，而反应混合物在 10min 内加热至 300°C 。此温度保持 3 小时，在这种情况下熔体变得越来越粘稠。在此时间后氮气吹扫通过系统，搅拌器拆除，并将混合物放置冷却。反应管切断，而打破含有聚合物的玻璃管。聚合物从玻璃和搅拌器溶解到 $\text{CHCl}_3/\text{TFA}(2:1)$ ($\sim 50\text{mL}$) 的溶液中并滤出玻璃。棕色溶液在真空下浓缩至 $\sim 10\text{--}15\text{mL}$ ，并逐滴滴加到甲醇 ($\sim 120\text{mL}$) 中。所得的白色聚合物珠粒经过过滤，用 $\text{MeOH}(2\times 15\text{mL})$ 洗涤，并在真空烘箱中干燥过夜。 $T_g = 147^\circ\text{C}$ ， $T_m = 287^\circ\text{C}$ ， $\Delta H_m = 44\text{Jg}^{-1}$ ， $\eta_{inh} = 0.54\text{dLg}^{-1}$ 。产物可完全溶于氯仿 / 三氟乙酸中和六氟丙 -2- 醇中。

[0093] 这些实施例的实验数据总结于以下表 1 中。

[0094] 表 1

[0095]

样品	聚合物	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	H_m (J/g)	Xc (%)	粘度 (gdL^{-1})
对照	PEN	119	191	267	36	35	0.67
实施例 2	PEN 共 BPDI-5	128	220	257	35	34	0.47
实施例 3	PEN 共 BPDI-10	134	227	270	32	31	0.41
实施例 4	PEN 共 BPDI-15	140	234	278	33	32	0.61
实施例 5	PEN 共 BPDI-20	143	N/A	286	26	25	0.61
实施例 6	PEN 共 BPDI-25	147	N/A	287, 314	44	43	0.54

[0096] 对照样品是根据对于实施例 2 的方法与步骤但没包含 N,N'-二-(2-羟乙基)-4,4'-联邻苯二甲酰亚胺而合成的纯 PEN。

[0097] 以上实施例 2、3 和 5 的聚合物随后每一种进行熔融压制成薄而坚韧的膜（约 0.5mm 厚；约 2-3mm 宽，约 2cm 长），其能够通过热拉制至少其原始六倍的延展。实施例 2 和 5 作为在六氟异丙醇（HFIP）中的溶液也以 10% w/w 浇注于玻璃片上，其在蒸发后产生强而柔性的膜。

[0098] 实施例 7 和 8

[0099] 包含 6mol%（实施例 7），或 10mol%（实施例 8）的单体的共聚物使用上述的合成方法进行较大规模生产（使用 5 加仑的反应器），然后干燥过夜（8 小时，150℃）并由其制作双轴取向膜。100% PEN 膜也作为对照进行制备。

[0100] 根据共聚物，将聚合物在 275 ~ 300℃范围内的温度下进料到挤出机（单螺杆；螺杆转速约 80rpm）。生产挤塑，其静电固定并围绕挤塑转鼓穿过而过前拉顶部而达到废料卷取机上。一旦平稳，以提供厚度范围的挤塑转鼓速度（2、3 和 5m/min）范围收集挤塑样品。挤塑的膜随后采用 Long Stretcher（获自 T. M. Long Co.，萨默维尔，新泽西）进行拉制。Long Stretcher 包括安装于具有可升降盖的加热烘箱内的液压操作拉伸头。拉伸机械的操作基于两对拉伸杆（1 个固定而一个可移动，相互垂直安装）的相对运动。拉伸杆连接到用于控制施加拉伸量（拉伸比）和速度（拉伸速度）的液压缸。在每个拉杆上安装连接到缩放仪系统的气动样品夹。样品加载系统用于将样品定位于气动夹内。切割成特定尺寸（要么 7.1×7.1cm，要么 11.1×11.1cm）的挤塑样品对称定位于连接到臂末端的真空板上。臂快速进入烘箱中而样品降低，如此而使其处于气动夹之间。气动夹使用氮气压力而闭合以固定膜而装载臂撤回。烘箱通过两个板式加热器加热到 150℃。盖下降，而空气加热器迅速使样品高达指定的温度（通常为 160 ~ 170℃）。经过合适的预热时间（30 ~ 60 秒）后，拉制由操作者手动启动。使用这种装置，可达到 2.5 ~ 500mm/s 的大致范围内的拉制速率和高达 7× 的拉伸比。在这些实施例中除非另外指出，都采用垂直方向上的同时双轴拉伸。

[0101] 在 Long Stretcher 上生产的膜随后使用实验室结晶机（Laboratory Crystallisation Rig）进行结晶，并在指定的温度下保持指定的时间。在这种装置中，样品夹在气动下降的框上并保持于加热板之间指定的一段时间后通过下降进入冰冷水中而迅速骤冷。

[0102] 膜样品的密度使用校准的硝酸钙 / 水密度柱进行测定。基于以下文献数据，所有膜样品的结晶度使用已知值对 PEN 密度和结晶度进行计算：

[0103] 0% 结晶度 PEN 的密度 = 1.325g/cm³

[0104] 100% 结晶度 PEN 的密度 = 1.407g/cm³

[0105] 膜的密度和结晶度结果如下表 2、3 和 4 中所示。

[0106] 表 2：PEN 对照膜

[0107]

样品	结晶条件	密度	% 结晶度
A	2s@220℃	1.360	42.67

B	10s@220℃	1.361	43.82
C	100s@220℃	1.362	45.35
J	2s@220℃ *	1.361	43.43
D	2s@230℃	1.363	45.74
E	10s@230℃	1.362	45.60
F	100s@230℃	1.366	49.37
G	2s@240℃	1.362	44.82
H	10s@240℃	1.362	45.21
I	100s@240℃	1.361	43.32

[0108] * 除了是使用连续拉制之外如上进行制作

[0109] 表 3 :PEN 共 BPDI-6 膜 (实施例 7)

[0110]

样品	结晶条件	密度	%结晶度
K	2s@220℃	1.356	38.25
L	10s@220℃	1.358	40.23
M	100s@220℃	1.360	42.34
T	2s@220℃ *	1.357	39.24
N	2s@230℃	1.355	37.01
O	10s@230℃	1.358	40.71
P	100s@230℃	1.359	41.57
Q	2s@240℃	1.357	39.06
R	10s@240℃	1.358	40.59
S	100s@240℃	1.357	38.50

[0111] * 除了是使用连续拉制之外如上进行制作

[0112] 表 4 :PEN 共 BPDI-10 膜 (实施例 8)

[0113]

样品	结晶条件	密度	%结晶度
U	2s@220℃	1.364	47.37
V	10s@220℃	1.363	46.61
W	100s@220℃	1.364	47.57
DD	2s@220℃ *	1.363	46.87
X	2s@230℃	1.363	46.16
Y	10s@230℃	1.361	44.22
Z	100s@230℃	1.364	47.50
AA	2s@240℃	1.359	41.12
BB	10s@240℃	1.361	44.04
CC	100s@240℃	1.362	44.64
EE	10s@220℃ *	1.363	46.87

[0114] * 除了是使用连续拉制之外如上进行制作

[0115] 上表中的数据表明,本发明的共聚物能够在常规膜生产线上采用的常规拉幅机条件下制作成结晶双轴取向膜,并以这种方式制作的膜表现出优良的结晶度。

[0116] 实施例 9 和 10

[0117] 对应于以上实施例 7 和 8 的膜也在传统的拉幅机生产线上生产,其中双轴拉制的结晶膜在线生产。正向拉制辊的温度设定为高于 T_g 10 ~ 15℃ 的温度,而正向拉伸比处于 2.8 ~ 3.3 的范围内。拉伸膜随后在以下条件下穿过拉幅机:

[0118] 拉幅机预热温度:120℃

[0119] 侧向拉制温度:130℃

[0120] 结晶器 1 温度:225℃

[0121] 结晶器 2 温度:220℃

[0122] 侧向拉伸比:3 ~ 3.3X

[0123] 通过拉幅机法生产的双轴取向膜是稳定的,并表现出优异的结晶度。