



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101437871 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 13

(21) 申请号 200780015848. X

(22) 申请日 2007. 04. 26

(30) 优先权数据

11/414, 959 2006. 05. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/010028 2007. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02007/133408 EN 2007. 11. 22

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K · -S · 李 H · L · 小史密斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08G 73/00 (2006. 01)

C08G 73/08 (2006. 01)

C08G 73/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3886251 A, 1975. 05. 27, 说明书第一栏第 5 行—第九栏第 35 行.

US 4046731 A, 1977. 09. 06, 说明书第一栏第 9 行—第五栏第 10 行.

US 4202962 A, 1980. 05. 13, 权利要求 1—6, 实施例.

US 4205038 A, 1980. 05. 27, 权利要求 1—12, 实施例 3.

审查员 赵同音

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54) 发明名称

无规聚噁二唑共聚物的两步制备和由其获得的制品

(57) 摘要

通过发烟硫酸、硫酸肼、对苯二酸和另外的对位芳族二酸的混合物的反应制备无规聚噁二唑共聚物,改进为要求在多于一步中加入发烟硫酸。

1. 从包含发烟硫酸、硫酸肼、对苯二酸和至少一种另外的对位芳族二酸的混合物制备无规共聚噁二唑的方法

所述方法包括在多于一步中加入发烟硫酸,包括:

(a) 以固态组合硫酸肼、对苯二酸和对位芳族二酸并充分地混合,

(b) 基于肼的摩尔数,以不大于 3 摩尔当量的三氧化硫的量向 (a) 加入发烟硫酸,其中控制发烟硫酸的温度不大于 50°C 直到发烟硫酸、硫酸肼、对苯二酸和对位芳族二酸溶解,随后在搅拌下于 100-150°C 的范围加热直到粘度稳定;

(c) 加入进一步的发烟硫酸以完成反应。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述量为 2-3 摩尔当量。

3. 权利要求 1 的方法,其中基于肼的摩尔量,三氧化硫的总量为 5-6 摩尔当量。

4. 权利要求 1 的方法,其中以肼表示的硫酸肼的存在量相对于对苯二酸和至少一种另外的对位芳族二酸的总摩尔数为 95-100 摩尔%。

5. 权利要求 1 的方法,其中对苯二酸和至少一种另外的对位芳族二酸的存在量分别为 65-90 摩尔%和 35-10 摩尔%。

6. 权利要求 1 的方法,其中在多于两步中加入发烟硫酸。

7. 权利要求 1 的方法,其中另外的对位芳族二酸包括 4,4'-氧基双(苯甲酸)。

8. 权利要求 1 的方法,其中另外的对位芳族二酸包括 4,4'-偶氮苯二羧酸。

9. 权利要求 1 的方法,其中另外的对位芳族二酸包括 4,4'-芪二羧酸。

10. 权利要求 1 的方法,其中另外的对位芳族二酸包括 2,6-萘二甲酸。

11. 权利要求 1 的方法,其中另外的对位芳族二酸包括 4,4'-联苯二羧酸。

无规聚噁二唑共聚物的两步制备和由其获得的制品

背景技术

[0001] 本发明涉及聚噁二唑共聚物的制备和获得的制品。

[0002] 英国 GB1303409 公开了通过使对位羧酸 (para-oriented carboxylic acids) 与胍盐在氯磺酸中在高于 50°C 的温度下反应制备聚-1,3,4-噁二唑。

[0003] 德国的 DE3620022A1 公开了制备聚亚苯基-1,3,4-噁二唑聚合物,其是略带颜色或是无色的,具有低的胍官能团含量。

[0004] 德国的 DD296277A5 公开了通过使羧酸与胍或胍盐,羧酸与羧酸酰胍、二酰基酰胍、二羧酸,和 / 或羧酸衍生物与胍和 / 或胍盐在硫酸和在缩合剂中反应来制备 1,3,4-噁二唑。

[0005] 存在制备聚噁二唑共聚物和由其获得的制品可替代方法的需求。

发明内容

[0006] 本发明涉及通过发烟硫酸 (oleum)、硫酸胍、对苯二酸 (terephthalic acid) 和至少一种另外的对位芳族二酸的反应 (发烟硫酸在至少两步中加入) 制备无规共聚噁二唑聚合物的方法。

[0007] 在第一反应步骤中,与硫酸胍和对苯二酸和另外的酸一起存在的发烟硫酸的量不足以形成最终的无规聚噁二唑共聚物。只有在随后的步骤中加入最终量的发烟硫酸以完成该反应过程。

[0008] 在多步的发烟硫酸加入中形成的无规聚噁二唑共聚物优选地在高聚合物浓度时具有低溶液粘度,如提供稳定的挤出形成所得制品的粘度范围。粘度范围的实例是在共聚物浓度为 8-15 重量%时为 750-2000 泊。据认为,所得共聚物由于在纺丝溶液中较高的固体浓度而具有改善的纺丝特征。

具体实施方式

[0009] 在开始的第一步中,不足量的发烟硫酸 (即,三氧化硫 (SO₃)) 存在于反应混合物中,其基于在形成聚噁二唑共聚物中的其余组分硫酸胍、对苯二酸和至少一种另外的对位芳族二酸进行计算。来自发烟硫酸的三氧化硫 (SO₃) 的量以不大于 3 摩尔当量 (基于胍的摩尔数) 存在于第一反应步骤中。通常,三氧化硫 (SO₃) 的量的范围,基于胍的摩尔数,为 2 摩尔当量至 3 摩尔当量。比较起来,基于胍的摩尔数,用于完成该反应的三氧化硫的量通常范围为 5-6 摩尔当量的三氧化硫 (SO₃)。

[0010] 合适的另外的对位芳族二酸包括但不限于 4,4'-氧基双 (苯甲酸)、4,4'-偶氮苯二羧酸、4,4'-芪二羧酸、1,4'-亚苯基二丙烯酸、2,6-萘二甲酸和 4,4'-联苯二羧酸。

[0011] 混合硫酸胍、对苯二酸和一种或多种另外的对位芳族二酸的其余组分以形成反应溶液的温度可以变化,其随后将确定最终共聚物的无规度。

[0012] 典型地,硫酸胍 (以胍表示) 以相对于对苯二酸和一种或多种另外的对位芳族二酸的总摩尔数的 95-100 摩尔%的量存在。因为环境的原因,由于胍的反应性和环境毒

性,不希望胼过量。其他研究人员已经使用过量的胼以获得高比浓对数粘度 (inherent viscosity),实例为 Acta Polymer, 43, 343-347 (1992) 图 1。

[0013] 典型地,对苯二酸和一种或多种另外的对位芳族二酸存在的量,基于这两种酸的总摩尔数,分别地为 65-90 摩尔%和 35-10 摩尔%。

[0014] 组分硫酸胼、对苯二酸和一种或多种另外的对位芳族二酸,在以不大于 3 摩尔当量的三氧化硫 (SO_3) 的量 (基于胼的摩尔数) 第一次加入发烟硫酸之前,一般地以固态进行组合并充分地混合。

[0015] 优选地,控制发烟硫酸的温度直到所有试剂溶解。温度优选地应该被保持在不大于 50°C ,更优选地不大于 35°C 。加入和溶解的实例是在约 10-20 分钟的过程期间为大约 25°C 。据相信,通过保持上述温度,在最终聚合物中获得更随机的重复单元的分布,这产生了改善的性质。

[0016] 在溶解所有组分之后,该溶液典型地被加热到 $100-150^\circ\text{C}$ 的范围。优选地,溶液在 $110-130^\circ\text{C}$ 的范围加热。通常,搅拌该溶液直到溶液的粘度稳定为止。典型地,粘度最大值在加热约 30-75 分钟之后出现。向这种溶液加入另外的包含约 2 当量的 SO_3 的发烟硫酸 (基于胼的摩尔数)。需要 3 当量的 SO_3 反应以完成该反应。典型地,由于在反应期间 SO_3 的汽相平衡,使用约 5 当量。典型地,搅拌溶液并且加热到 $100-150^\circ\text{C}$ 的范围,优选地 $110-140^\circ\text{C}$ 的范围,直到达到第二粘度稳定阶段。典型地,第二粘度最大值在加热约 80-150 分钟之后出现。然后将溶液冷却至室温,聚合物沉淀 (如,通过加入过量水)。收集并且干燥该共聚物。

[0017] 虽然上述方法被描述为两步,应当理解的是,使用一个或多个附加步骤是在本发明的范围之内。举例说明性地,可以使用几次加入发烟硫酸以完成共聚物形成,而不是在第二步中单次加入发烟硫酸来完成共聚物形成。

[0018] 提供以下实施例以进一步地举例说明本发明。所有百分比是以重量计的,除非另有说明。在该实施例中,比浓对数粘度可以表示为相对粘度的自然对数与聚合物的质量浓度的比率,其如在 25°C 下对于 0.5g 聚合物在 100 毫升浓硫酸中的溶液进行测量。相对粘度是在溶液中的聚合物的粘度与溶剂的粘度的比率,其表示为溶液的流出时间除以溶剂在恒温下的流出时间。

[0019] 实施例

[0020] 聚噁二唑共聚物通过混合 86.885 克 (0.6677 摩尔) 的固态硫酸胼的胼, 105.12 克 (0.6327 摩尔) 的固态对苯二酸和 9.000 克 (0.0333 摩尔) 的固态偶氮苯 -4,4'-二羧酸进行制备,它们在混合器中被混合并被一起共混 30 分钟。在 25°C ,向上述固体的共混的混合物中加入 30%发烟硫酸、534 克发烟硫酸 (2.001 摩尔的 SO_3) (第一次加入)。

[0021] 在 25°C 下,机械搅拌该混合物 15 分钟以溶解上述固体并形成溶液。然后在机械搅拌同时将溶液加热到 120°C 直到在混合器上观察到恒定转矩 (恒定的粘度) (60 分钟)。

[0022] 在 130°C 下,向该溶液加入 30%发烟硫酸、611 克发烟硫酸 (2.290 摩尔的 SO_3) (第二次加入)。将温度保持在 130°C 两小时直到溶液的粘度达到平稳阶段。然后使溶液冷却至室温。

[0023] 将少量样品从冷却后的溶液中取出并且在 0°C 下被加到水中以沉淀聚合物。用水洗涤聚合物直至达到中性 pH。将聚合物在真空下干燥并且比浓对数粘度测量为 2.12。