

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 69/32

C08J 3/12

B29B 9/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191532.0

[45] 授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1087315C

[22] 申请日 1995.2.9

[21] 申请号 95191532.0

[30] 优先权

[32] 1994.2.11 [33] NL [31] 9400223

[86] 国际申请 PCT/EP95/00487 1995.2.9

[87] 国际公布 WO95/21883 英 1995.8.17

[85] 进入国家阶段日期 1996.8.8

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 A·E·M·班尼伯格-维格斯

J·A·宛·欧姆 J·M·瑟奎因

[56] 参考文献

EP55190 1982.6.30 C08G69/32

US4057536 1977.11.8 C08G69/32

US4308374 1981.12.29 C08G69/00

US4863991 1989.9.5 C08L77/06

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 周中崎

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚对亚苯基对苯二酰胺的间歇式制备方法

[57] 摘要

本发明涉及通过将近似等摩尔量的对苯二胺和对苯二酰氯在含 N-甲基-2-吡咯烷酮和氯化钙的溶液中进行反应而间歇的制备聚对亚苯基对苯二酰胺聚合物的方法。该反应是在装有用作搅拌器和碎粒器的单个混合机构的圆柱形反应器中进行的;当添加对苯二酰氯时涡旋混合反应器的内含物;将形成的聚合物破碎,并且反应和破碎是在同一反应器中进行的。涡旋混合能保证在由于反应剂之间的反应而使粘度迅速增加之前,将对苯二酰氯非常彻底地混入 N-甲基-2-吡咯烷酮、CaCl₂和对苯二胺的溶液中。通过该方法可得到高质量的产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种通过将近似等摩尔量的对苯二胺和对苯二酰氯在含 N-甲基-2-吡咯烷酮和氯化钙的溶液中进行反应而间歇的制备聚对亚苯基对苯二酰胺聚合物的方法,其特征在于:

- 该反应是在装有用作搅拌器和碎粒器的单个混合机构的圆柱形反应器中进行的,

- 当添加对苯二酰氯时涡旋混合反应器的内含物,

- 将形成的聚合物破碎, 和

- 反应和破碎是在同一反应器中进行的。

2.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在搅拌器和碎粒器的电机所需的功率急剧增加之前, 将所有的对苯二酰氯添加至该溶液中。

3.根据权利要求 1 和 2 之一的方法, 其特征在于该制备方法是在至少 0.25m^3 容积的反应器中进行的。

4.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在反应器中, 搅拌器和碎粒器的轴装有保证相对该轴的轴向和径向混合的构件。

5.根据权利要求 4 的方法, 其特征在于, 在搅拌器和碎粒器轴上的构件为浆叶。

6.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 搅拌器和碎粒器的轴是水平设置的。

7.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 至少 30% 和不大于 60% 的反应器被填充。

8.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 对苯二酰氯的添加速率为, 每 m^3 反应器内含物至少 $4.5\text{kg}/\text{min}$, 和不大于 $72\text{kg}/\text{min}$ 。

9.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于以液体形式添加对苯二酰氯。

10.根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在添加对苯二酰氯之前反应器内含物的温度高于 0°C , 低于 10°C 。

聚对亚苯基对苯二酰胺的间歇式制备方法

本发明涉及将近似等摩尔量的对苯二胺和对苯二酰氯在含 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮和氯化钙的溶液中进行反应而间歇的制备聚对亚苯基对苯二酰胺聚合物的方法。

这样的方法是熟知的，例如 NL 157 327 描述了在 NMP 和氯化钙溶液中 PPTA 的制备。然而，该专利说明书没有提及任何能通过或不通过扩大规模（upscaling），而且是经济地进行 PPTA 的间歇制备方法。

因为在所述专利说明书的例子中制备 PPTA 的规模对于经济的制备来说太小，因此所提及的制备方法不适于扩大规模。

其它的现有技术资料也没有提出这样的方法。因此也将 EP55190（US 4579 895）提出作为聚对亚苯基对苯二酰胺间歇制备的参考文献。然而，该文献只提及了对苯二胺和对苯二酰氯能通过不连续或连续的方法进行缩聚。其它有关聚对亚苯基对苯二酰胺间歇制备的背景技术也没能指出经济上适宜的制备方法。在日本专利文摘（Patent Abstracts of Japan）第 012 卷，第 172 期（C - 497）中，JP 62/280223 概述了对苯二胺和对苯二酰氯在特定溶剂体系中的聚合，以便取得高聚合度。另外，在日本专利文摘，010 卷，第 314 期（C - 380）中概述的、使用不同溶剂体系的类似的文献是 JP61/123632。

本发明涉及一种能以工业规模经济地制备 PPTA 的方法。

本发明涉及在本文第一段中描述的那种类型的制备方法，其中反应是在装有用作搅拌器和碎粒器的单个混合机构的圆柱形反应器中进行，当添加对苯二酰氯时，涡旋地混合反应器的内含物，破碎所形成的聚合物，所述的反应和破碎是在同一反应器中进行的。

在马上要计量添加 TDC 之前，设置涡旋混合所需的最小转速。在计量 TDC 期间将维持该转速，或者可在计量期间增加转速。然而，并不要求后一种情况。该最小转速是，保证将反应器中所有液体均匀分布在

混合器的圆柱壁上所需的搅拌器和碎粒器的转速，以致于圆柱壁被反应器中的液体完全覆盖。在该方法中，混合构件通过液环并在反应器的壁前非常贴近地向前移动。认为将 TDC 适当地混入液体中不仅是由通过液体的混合构件的移动造成的，而且是由紧接在混合构件后液体产生的涡旋运动所造成的。

在本文中，用作搅拌器和碎粒器的单个混合机构指的是，由可用于进行搅拌和碎粒的构件组成的混合机构。在下文中，还将这样的混合机构称为“混炼辊”。

根据本发明的 PPTA 制备方法的合适的实施方案，将 NMP 和氯化钙装入反应器然后充分混合；或者在反应器外将 NMP 和氯化钙混合，然后将该混合物装入反应器中。接着将 PPD 加至反应器中的该混合物中，并将整个混合物充分混合。另外可以不同的顺序将这三种组份装入反应器中，但这伴随有许多实际的缺点。

一种特别实用的方法是，先在反应器外将 NMP，氯化钙和 PPD 混合，然后将形成的浆液或溶液装入反应器中。最好在不将温度降至反应物在反应器壁上沉淀的温度下，尽可能地对如此得到的反应器内含物进行冷却。所选的温度取决于所用的配方。在将如此得到的反应器内含物降至优选低于 25 °C，更优选从 0 - 10 °C 后，并且在涡旋混合反应器内含物的同时，添加 TDC。在计量添加 TDC 期间以及所有 TDC 已加完后，将反应器升温，于是反应器内混合物的粘度将迅速增加。在经过很短的时间后，反应器内含物的稠度从液体变至稠实的凝胶。连续的混合将使续反应混合物破碎。为了防止所形成的聚合物发生降解以及设备的腐蚀，优选将反应器内含物进行冷却，以便将内含物的温度保持在低于约 90 °C，优选低于 70 °C。这样的冷却可以已知的方式冷却反应器壁来实现。

取决于起始产物的质量和所形成的 PPTA 所希望的粘度，一旦反应实际上已完全，就将反应器排空。在许多例子中，反应器可以在最终添加 TDC 的 15 分钟内、甚至在 10 分钟内或更短时间内排空。如果延长完成添加 TDC 和排空反应器之间的周期，那么可获得更高粘度的 PPTA 聚合物。另外，可通过增加起始产物的纯度而获得更高粘度的聚合物。通

过用水、碱溶液或某些其它合适的介质对从反应器中取出的物质进行适当混合，可通过过滤将 PPTA 从如此得到的悬浮液中分离出。得到的 PPTA 可通过洗涤而进一步提纯。

为获得具有合格或良好粘度的 PPTA，必需采用足够量的氯化钙。以 NMP 的重量计，质量合格的 PPTA 要求使用至少 4.5 % 重量的 CaCl_2 ，但在实际实施过程中，可能要使用至少约 5 % 重量的 CaCl_2 ，优选 8 - 24 % 重量。取决于所使用的数量和温度， CaCl_2 可完全溶于 NMP 中，或者可以部分溶解态和部分悬浮态的形式存在于混合物中。为实现反应物间令人满意的反应，优选 CaCl_2 以溶解态存在。一种特别合适的方法是，在添加反应物之前将所有 CaCl_2 溶解在 NMP 中。为简化溶解过程，优选用颗粒状 CaCl_2 与 NMP 混合。

使用等摩尔量的 PPD 和 TDC，但这两种反应物之一也可以稍微过量。根据本发明在 PPTA 制备中所使用的 PPD 和 TDC 的量取决于待制备 PPTA 所希望的浓度。低浓度即低于约 9wt % 的浓度（以 NMP 重量计）从经济角度来看是没有吸引力的，并且在处理反应产物时将出现一些实际问题。很高的浓度即高于 20wt % 的浓度通常将导致低的对数比浓粘度值。最好这样来选择 PPD 和 TDC 的用量，以致在反应结束时以 NMP 重量计有 7 - 20wt % 的聚合物。如果以反应结束时得到约 8 - 15wt % 的聚合物为准使用单体的话，可得到特别好的结果。

除 NMP 以外，在反应器中还可有少量例如至多 10 % 的某种其它的溶剂。此外，还可添加特别是称为酸结合剂并且用于低温聚合的溶剂中用来中和聚合反应期间所形成的盐酸的一些物质，例如 CaO ，吡啶，N - 甲基吗啉，三乙胺，N - 甲基苯胺，和 N，N - 二甲基苯胺。加入反应器的一些或一种物质的掺合物必须尽可能少地含有杂质，并且尽可能地是无水的。

业已发现，当根据本发明制备 PPTA 时，将 TDC 供至反应混合物并将 TDC 混入反应混合物对形成的聚合物的质量特别是其粘度和分子量分布有显著的影响。特别是混合的质量在很大程度上决定了待形成的聚合物的质量。由于 PPD 与 TDC 的反应非常迅速，因此 TDC 必须均匀地并且尽可能快地混入反应混合物中。在 TDC 添加期间，只是通过涡旋地

混合反应混合物便能在单个搅拌器和碎粒器中实现均匀和快速混合。在涡旋混合的情况下，混炼辊的旋转速率是这样的，在添加 TDC 之前存在的液体将均匀分布在混合器的圆柱壁上，并且该液体在反应器的壁上形成环；轴向移动速率以 TDC 计量添加期间该反应组份能最迅速的均匀分布于反应器的整个内含物中为准。TDC 可以固体或液体形式计量添加。由于液体 TDC 比固体 TDC 更易重复计量，因此优选计量添加液体 TDC。

TDC 可在几个位置引入反应器。如果通过不同的注孔将 TDC 引入反应器，可行的是，计量每单位时间等量的 TDC 从每个注孔引入反应器。因此，通过优选位于反应器圆柱壁上的单个注孔计量 TDC 更为容易，并且是优选的。为了保证 TDC 尽可能均匀地混入反应混合物，该供料注孔的位置应以（部分）反应器中没有发生 TDC 积累为准进行选择。此外，对于充分混合是可行的并且是必不可少的是，混炼辊的构型应以反应器中不出现死角并能保证均匀混合反应器内含物为准。

特别是，可通过 TDC 添加后发生的粘度增加并阻止 TDC 均匀混入反应混合物来确定可一步将所有 TDC 添加的时间周期。如果一步添加所有 TDC，即经一个极短的时间周期，那么，实际上不可能实现均匀的混合。因此，如果要获得 PPTA，不得不一直计量添加 TDC。计量的 TDC 与存在的 PPD 发生瞬时且完全的反应。因此，动态粘度将迅速增加，当逐步进行供料时，这将使 TDC 使很难迅速和均匀地分布于反应器的内含物中。业已发现，聚合物的质量很大程度上是由最后少许百分比的 TDC 的混合质量确定。为此，优选在涡旋混合期间，在动态粘度迅速增加之前添加所有的 TDC。这可根据搅拌器和碎粒器的电机所需的功率对时间作图的功率曲线来确定。最好将所有 TDC 添加的时间位于功率突然强力增加处之前。

在计量添加 TDC 期间，通过降低粘度的增加速率，例如通过冷却反应器的内含物，可延长该周期，并因此进一步改善混合。当 TDC 以单一步骤，甚至在高反应温度和高单体浓度进行供料时，通过优选实施方案的涡旋混合，仍能实现理想的混合。优选均匀地添加 TDC，最好是以每 m^3 反应器内含物每分钟添加 4.5 - 72kg TDC。

不进行一步添加，而用两步或多步添加 TDC，同时在不同步骤之间将反应器的内含物冷却至 $10 - 20^{\circ}\text{C}$ ，优选冷却至约 15°C 。当 TDC 分步添加时，也优选在所需功率突然急剧增加之前添加所有的 TDC。业已发现，总能实现这一点的是在最终步骤计量添加待加 TDC 总量的 50 % 或更多。根据相信是非常合适的方法，TDC 分两步添加，在第一步添加少于 TDC 总量的 50 %。比方说约 30 %，余量的 TDC 在第二步添加。在 TDC 添加时的所有场合，保持涡旋混合所要求的搅拌器和碎粒器的旋转速率。

在所有 TDC 添加完后，如果需要可降低搅拌器和碎粒器的旋转速率，因此，反应器的内含物将不再进行涡旋混合。这虽然不是本质性的东西，但是特别的，当反应在大容积的反应器中进行时，从加工工艺角度看，这是有益的。然而，混炼辊的旋转速率总应足够的高，以保证反应混合物的破碎。

所形成的 PPTA 质量的主要指标优选是相对粘度 η_{rel} 。另一指标是分子量的分布宽度。对分子量分布宽度而言，优选尽可能的窄。 η_{rel} 定义为在 96 % H_2SO_4 中的 0.25wt % 的 PPTA 溶液对纯溶剂（96 % 的 H_2SO_4 ）的粘度比值。该比值借助毛细管粘度计在 25°C 测定。业已发现，当按上述方式制备 PPTA 时，当以不同的混炼辊旋转速率制备 PPTA 时，将建立起 η_{rel} 的改变点。在该改变点以上的旋转速率时，在添加 TDC 之前，在反应器的圆柱壁上形成液环，而且反应器的内含物被涡旋混合。该改变点的所在处的 η_{rel} 值，更一般地说是根据本发明制备的 PPTA 聚合物的 η_{rel} 值取决于许多因素，包括单体的质量和溶剂的质量。

优选，根据本发明制备 PPTA 是在容积大于 0.25m^3 ，优选大于 1m^3 ，更优选大于 2m^3 的反应器中进行。为了保证反应器内含物的最佳涡旋混合，希望反应器的填充度至少为 25 % 和不大于 70 %，优选至少 30 % 和不大于 60 %。在本文中填充度指的是，加至反应器的各组分的总体积和反应器的净容积的商的一百倍。当混炼辊的装机功率为每 m^3 反应器容积至少 20kw 时，可获得特别满意的结果。

业已发现，只有其中内含物在计量添加 TDC 期间能被涡旋混合的那些反应器适合于根据本发明制备 PPTA。这样的反应器将含有混合机

构，例如装有混合构件的轴，它能适当地混合并搅拌低粘度物质例如液体，并能破碎高粘度物质例如凝胶。驱动该混合机构的电机的功率应足够的高，以使这些加工步骤能顺利进行。当根据本发明制备 PPTA 归结于该反应器的使用能力时，混合构件的形状和排列是特别重要的。尽管根据本发明可提供带有（不同）混合构件的第二个轴，但这些对所要求的搅拌和破碎过程没有实质上的贡献。业已发现，为了执行根据本发明优选实施方案的方法，可采用其中内含物在轴向和径向都产生混合的圆柱形反应器。特别是，轴向移动可通过混合构件的形状和位置来改变。对于不处于水平位置的圆柱形反应器中的内含物的涡旋混合而言，由于将保持很高的混炼辊转速，因此，对于根据本发明制备 PPTA 而言，优选使用水平设置的圆柱形反应器。

业已发现，卧式圆柱形桨式混合机特别适于用作根据本发明制备 PPTA 的反应器。这样的混合机含有水平设置的圆柱形容器，该容器带有一靠近且优选在圆筒中心轴上的轴，在该轴上固定有混合构件。装有混合构件的该轴可用作搅拌器和碎粒器。业已发现，尤其是当该混合机装有作为混合构件的桨叶的轴时，应对这些桨叶应这样来定形和定位使它们擦过反应器的所有壁并且能在轴向以及径向混合反应器的内含物，能用来对聚合前的低粘度物质、聚合期间的较高粘度的物质以及聚合过程结束时的高粘度物质进行涡旋混合和均匀化。此外，还能破碎高粘度物质。另外的优点是，这样的反应器能如此完全地排空，以致在加入下次批料之前无需对它进行清洗。在涡旋混合过程中，桨叶将通过液环、使液体发生涡旋。优选混合构件和反应器壁之间的间隙尽可能窄为好。

用于本发明 PPTA 制备特别合适的卧式圆柱形桨叶混合机是 Drais 制备的带 Flügelmischwerk 的 Turbulent-Schellmischer。该 Drais 混合机装有带侧页（side pieces）的横轴，在侧页上固定有桨叶。以相对横轴给出轴向和径向混合为准，对这些桨叶进行定位。在该过程中桨叶离壁很近进行移动。优选桨叶和圆柱形壁间的间隙小于反应器内径的 1%。这些混合叶片的位置使得反应器能自动卸料，并擦过所有的内壁。为了尽可能均匀地将 TDC 混入反应混合物中，可通过反应器的圆柱形壁在反应器两端的中间计量添加 TDC。

业已发现，在反应器内含物被涡旋混合并且 TDC 被均匀混入反应混合物中时 Draiss 混合机的转速主要取决于反应器的容积和尺寸。业已发现，如果反应器的容积增加而其长度/直径比值保持不变时，反应器的内含物仍能进行涡旋混合的混炼辊的最小转速将降低。在这种情况下，尽管转速较低，但 TDC 仍能足够均匀地混入反应混合物中。然而，业已发现，如果只是通过增加反应器长度来增加反应器容积的话，并且如果希望获得优质聚合物即该聚合物不仅有令人满意的粘度而且有窄的分子量分布的话，那么，必须增加混炼辊的转速以保证将 TDC 足够迅速、均匀地混入反应混合物中，或必须以某种另外的方法增加轴的速度，例如通过改变混炼辊的位置。

优选反应器的长度和直径之比大于 1 小于或等于 2。当选择一种工业规模进行 PPTA 聚合的方法，以若干步骤且用若干种混合机使聚合进行时，给出明显的粘度改变这似乎是显而易见的。这种方法描述于日本专利申请 JP54/100496 中。然而，这种方法的缺点在于，在将混合物从一种装置送至下一个装置期间，无法控制一系列连接中的聚合反应；因此，不能生产出恒定质量的聚合物。因此，正如人们预料的那样，许多专利文献，其中均存在用于工业规模生产的聚合设备绘制的问题，选择了连续方法。

业已发现，在某些方面，根据本发明分批制备 PPTA 优于连续制备方法。用于连续制备的设备必须由这样的一些部件组成，即不管反应混合物的粘度发生很大的改变，这些部件能足以混合并破碎反应混合物。然而，就设计而言，用于本发明分批制备的设备明显比连续制备的设备要简单。另外还发现，分批制备方法能给出以 M_w/M_n 表征的窄分子量分布的产物。在连续法的情况下，存在在设备中滞留周期大大地被改变这样的问题，得到较宽的分子量分布。此外还发现在间歇法中可使用较高的单体浓度。单体浓度定义为 PPD 和 TDC 的量和 PPD、TDC 以及溶剂的量的商乘以 100 %。在本发明的制备方法中可使用 14 - 17 % 的 PPD。通常，分批制备芳族聚合物优于连续制备的优点在于，它容易生产不同组成的产物。

根据本发明的方法制备的相对粘度大于 3.5、优选大于 4.3 的 PPTA

适于用作制造薄膜，定长纤维、浆粕，以及高强度和高模量的长丝纱。另外，该聚合物还特别适于单独用作增强材料。这些产品可通过处理在浓硫酸中的聚合物溶液例如纺丝而得到。纱和纤维特别适于用作经受机械和动态载负的橡胶材料中的增强材料，如轮胎，V形带，和输送带。浆粕和定长纤维尤其可用于绝缘材料和离合器衬片中。

下面将参考下列实施例对本发明作进一步的描述。除非另有说明，所有百分数均以重量计并且以 NMP 的重量为准计算。在所有实施例中，在 NMP 中 CaCl_2 的含量定义为 $\text{CaCl}_2 / (\text{CaCl}_2 + \text{NMP})$ 。

实施例 1A

对于本发明 PPTA 的制备而言，所用的反应器为 Drais 的带有 Flügelmischwerk 的 Turbulent-Schellmischer，即所谓的 Drais 混合机，型号为 T2500。该 Drais 混合机有备有六个桨叶的单个混合机构。该混合机的长/径比约为 1.2。TDC 供料孔约在混合机两端的中间沿圆柱形壁进行切向设置。在下面的条件下进行聚合反应：

- 在 NMP 中的 CaCl_2 含量	$\pm 11\text{wt}\%$
- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	$<100\text{ppm}$
- PPD/TDC 摩尔比	0.999
- 单体浓度	12.3wt, %
- 反应器填充度	45 %
- 起始反应温度	5 °C
- 液体 TDC 计量添加	
- TDC 计量添加时间	± 120 秒

在混合机构的转速为 150 转/分 (rpm) 时，将 TDC 装入反应器中。在添加 TDC 之前，在 150rpm 转速时，在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。30 分钟后，从反应器中取出试样。用水使该试样凝固，并将得到的聚合物洗涤和干燥。测量聚合物的相对粘度 (η_{rel})。测得的粘度值列于表 I。

实施例 1B

在与例 1 相同的聚合条件下在 100rpm 的转速时供给 TDC。在 100rpm 转速时，在添加 TDC 之前，在反应器圆柱形壁上形成了均匀的

液环。用与例 1 所述相同的方式取样并进行处理，测量如此得到的聚合物的相对粘度 (η_{rel})。测得的粘度值列于表 I。

实施例 1C (非本发明实施例)

在与例 1 相同的聚合条件下在 75rpm 的转速时供给 TDC。在 75rpm 转速时，在添加 TDC 之前，在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。用与例 1 所述相同的方式取样并进行处理，测量如此得到的聚合物的相对粘度 (η_{rel})。测得的粘度值列于表 I。

实施例 1D (非本发明实施例)

在与例 1 相同的聚合条件下在 50rpm 的转速时供给 TDC。在 50rpm 转速时，在添加 TDC 之前，在反应器圆柱形壁上不形成均匀的液环。用与例 1 所述相同的方式取样并进行处理，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测得的粘度值列于表 I。

表 I

实施例	转速 (rpm)	η_{rel}
1A	150	10.93
1B	100	9.29
1C	75	5.98
1D	50	4.20

上述例子表明，在 75 - 100rpm 转速时，测得的粘度值将有较大的增加。这种增加与在大于或等于 100rpm 转速时在反应器圆柱形壁上形成均匀液环的观测结果一致。这些例子表明，在高于 75rpm 转速时，能在所用的混合机中产生涡旋混合。

实施例 2A

在与例 1 所述类似的 Draiss 混合机中，用下述条件进行的聚合反应形成 PPTA：

- 在 NMP 中 CaCl_2 的含量	$\pm 11\text{wt } \%$
- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	200ppm
- PPD/TDC 摩尔比	0.999
- 单体浓度	12.4wt %
- 在计量添加 TDC 期间的转速	150rpm

- 计量添加 TDC 后的转速	150rpm
- 反应器的填充度	40 %
- 起始反应的温度	5 °C
- PPD 和 TDC 的纯度	>99.9%
- 液体 TDC 计量添加	
- 计量添加 TDC 的时间	± 120 秒
- 在反应器内的滞留周期	190 秒

注：从开始计量添加 TDC 起测量在反应器内的滞留周期。

在 150rpm 转速时，在添加 TDC 之前在反应器的圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列表 II。

实施例 2B

重复例 2A，所不同的是，变更如下聚合条件：

- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	<100ppm
- 计量添加 TDC 后的转速	140rpm
- 在反应器内的滞留周期	32 分钟

在 150rpm 转速时，在添加 TDC 之前在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列于表 II。

实施例 2C

重复例 3，所不同的是，变更如下聚合条件：

- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	400ppm
- 计量添加 TDC 期间的转速	145rpm
- 计量添加 TDC 后的转速	100rpm
- 反应器的填充度	52 %

在 145rpm 转速时，在添加 TDC 之前在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列于表 II。

实施例 2D（非本发明实施例）

重复例 2A，所不同的是变更如下反应条件：

- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	400ppm
- 反应器的填充度	20 %
- 计量添加 TDC 时间	62 秒
- 在反应器内的滞留周期	15 分钟

在 150rpm 转速时, 在添加 TDC 之前, 在反应器圆柱形壁上不形成均匀的液环。在反应器内的滞留周期后, 用与例 1 所述相同的方式处理试样, 并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列于表 II。

表 II

实施例	η_{rel}
2A	6.6
2B	19.9
2C	4.6
2D	3.1

上述例子表明, 当根据本发明制备 PPTA 时,

- 能在短时间内得到足够高粘度的聚合物 (例 2A)
- 能得到很高粘度值的聚合物 (例 2B)
- 甚至在较高反应器填充度时也能得到足够高粘度的聚合物 (例 2C)。

例 2D 表明, 当反应器的填充度不够高时, 不会形成液环, 并且不能得到足够高粘度的聚合物。

实施例 3

在 160L 容积的 Drais 混合机中, 在下列条件下进行聚合反应, 就混合机构, 长/径比以及 TDC 供料孔来说, 所述混合机与例 1 所述的 Drais 混合机相同。

- CaCl_2 在 NMP 中的含量	$\pm 11\text{wt \%}$
- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	<100ppm
- PPD/TDC 的摩尔比	0.999
- 单体浓度	17.9wt %
- 计量添加 TDC 期间的转速	190rpm
- 计量添加 TDC 后的转速	190rpm

- 反应器的填充度	43 %
- 两步计量添加固体 TDC	
- 第一步/第二步的比值	30/70
- 第一步的起始温度	5 °C
- 第二步的起始温度	15 °C
- 在反应器内的滞留周期	32 分钟

在添加反应剂之前，将所有的 CaCl_2 溶于 NMP 中。在 150rpm 转速时，在添加 TDC 之前在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测得粘度值为 5.1。

实施例 4A

就根据本发明制备 PPTA 而言，所用的反应器为 Drais 混合机，型号为 T4000。该混合机有装有八个桨叶的单个混合机构。该混合机的长/径比约为 2。TDC 的供料孔位于混合机的圆柱形壁上，约在混合机两端的中间。在下列条件下进行聚合反应：

- 在 NMP 中 CaCl_2 的含量	$\pm 10.5\text{wt } \%$
- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	$\pm 675\text{ppm}$
- PPD/TDC 的摩尔比	0.997
- 单体浓度	11.2wt %
- 计量添加 TDC 期间的转速	197rpm
- 计量添加 TDC 后的转速	150rpm
- 反应器的填充度	43.7 %
- 反应的起始温度	$\pm 15\text{ }^\circ\text{C}$
- 液体 TDC 计量添加	
- 计量添加 TDC 的时间	$\pm 120\text{ 秒}$
- 在反应器内的滞留周期	7 分钟

在 197rpm 转速时，在计量添加 TDC 之前在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量形成的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列于表 III。

实施例 4B

重复例 4A，只是所用的 CaCl_2/NMP 的水含量为 350ppm。在 197rpm 转速时，在计量添加 TDC 之前在反应器圆柱形壁上形成了均匀的液环。在反应器内的滞留周期后，用与例 1A 所述相同的方式处理试样，并测量形成的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值列于表 III。

表 III

实施例	η_{rel}
4A	4.3
4B	5.6

例 4A 和 4B 表明，根据本发明能大规模地制备 PPTA 聚合物（反应器的容积为 4m^3 ）。此外，这两个例子还表明，获得的 PPTA 的 η_{rel} 值取决于所采用溶剂的质量。

实施例 5

在 160L 容积的 Draiss 混合机中，在下列条件下进行聚合反应；就混合机构，长/径比以及 TDC 的送料孔来说，所述的混合机与例 1 所述的 Draiss 混合机相同。

- 在 NMP 中的 CaCl_2 含量	$\pm 11\text{wt}\%$
- 在 CaCl_2/NMP 中的水含量	$<100\text{ppm}$
- PPD/TDC 的摩尔比	0.999
- 单体浓度	12.2wt %
- 计量添加 TDC 期间的转速	150rpm
- 计量添加 TDC 后的转速	60rpm
- 反应器填充度	75 %
- 一步计量添加固体 TDC	
- 反应的起始温度	5 °C
- 在反应器内的滞留周期	16 分钟

在添加反应剂之前，将所有 CaCl_2 溶于 NMP 中。在反应器内的滞留周期后，用与例 1 所述相同的方式处理试样，并测量如此得到的聚合物的 η_{rel} 。测量的粘度值为 18.4。这表明，本发明的方法能经济地生产高质量的 PPTA。