(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118139911 A
(43)申请公布日 2024.06.04

(21)申请号 202280070925.6
(22)申请日 2022.08.22
(30)优先权数据
21306153.4 2021.08.26 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/073318 2022.08.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/025720 EN 2023.03.02
(71)申请人 索尔维特殊聚合物美国有限责任公司
地址 美国乔治亚州
(72)发明人 R·W·蒂尔福德 J·佩利西尔 S·加利纳特德尔佩 S·阿米森 A·博卡胡特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 童春媛 林毅斌
(51)Int.Cl.
C08G 73/10(2006.01)
C09D 179/08(2006.01)
C08G 73/14(2006.01)

权利要求书4页 说明书10页

(54)发明名称

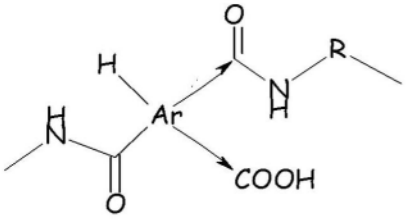
含有聚酰胺酰亚胺聚合物的粘度降低的组合物

(57)摘要

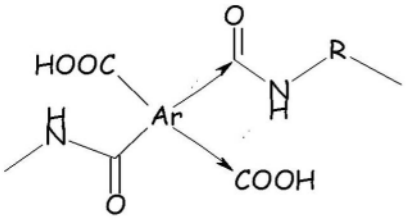
披露了基于低毒性溶剂的组合物,特别是具有降低的粘度的涂料配制品。该组合物含有具有明确定义的分子量分布的聚酰胺酰亚胺聚合物。

CN 118139911 A

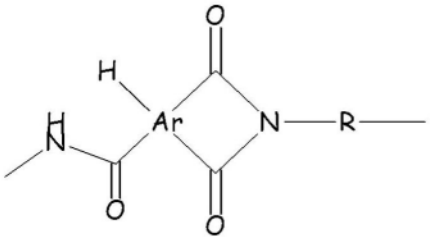
1.一种芳香族聚酰胺酸/聚酰胺酰亚胺聚合物[聚合物(PAI)],其包含重复单元,大于50mol%的所述重复单元[重复单元(R_{PAI})]选自由以下组成的组:



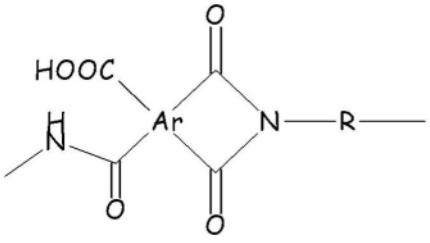
(R_{PAI}-A)



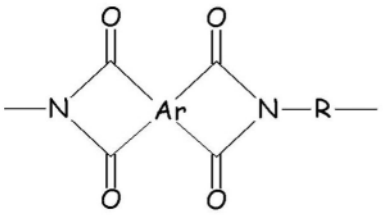
(R_{PAI}-B)



(R_{PAI}-C)



(R_{PAI}-D)

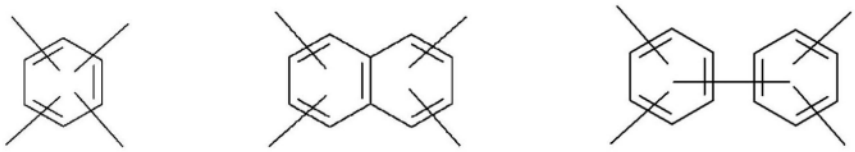


(R_{PAI}-E)

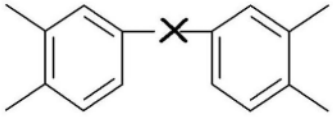
其中:

-在每个式中的符号→表示同分异构,使得在芳香族聚酰胺酸结构内的任何重复单元中,这些箭头所指的基团可以如所示出的或在互换位置中存在;

-Ar是芳香族四价基团,该四价基团能够包含一个或多于一个芳环,并且该四价基团优选选自由以下组成的组:

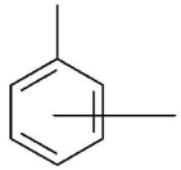
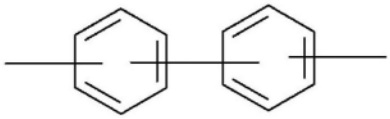
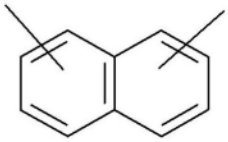
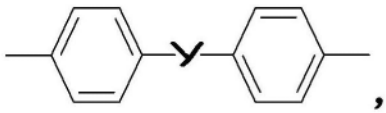

、

、

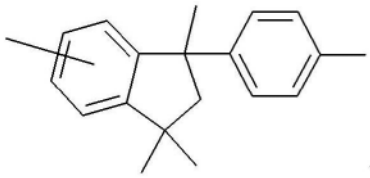
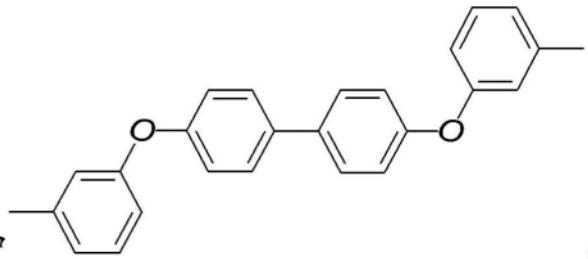
、和


其中X选自由以下组成的组:-O-、-C(O)-、-S-、-SO_2-、-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$(CF_2)_n$-,其中n=0、1、2、3、4或5;

-R是芳香族二价基团,该二价基团能够包含一个或多于一个芳环,并且该二价基团优选选自由以下组成的组:

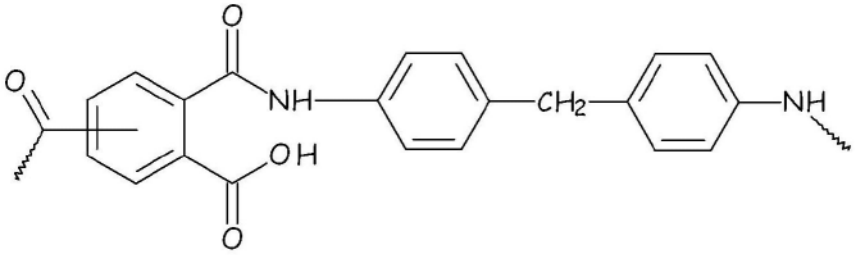

、

、

、

,

其中Y选自由以下组成的组:-O-、-C(O)-、-S-、-SO_2-、-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$(CF_2)_n$-,其中n=0、1、2、3、4或5,

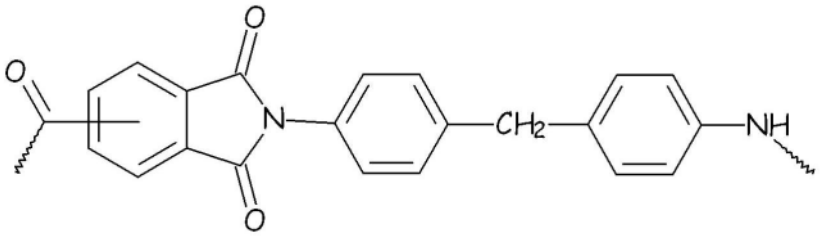

、和

,

其中所述芳香族聚酰胺酸/聚酰胺酰亚胺聚合物具有从2.00至3.40的分子量分布M_w/M_n。

2.根据权利要求1所述的聚合物(PAI),其中,这些重复单元(R_{PAI})选自由以下组成的组:单元(i)、(ii)和(iii):

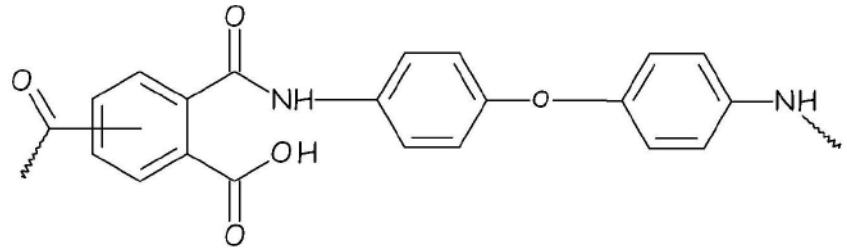
(i)

(i-a),

和/或对应的含有酰亚胺基团的重复单元:



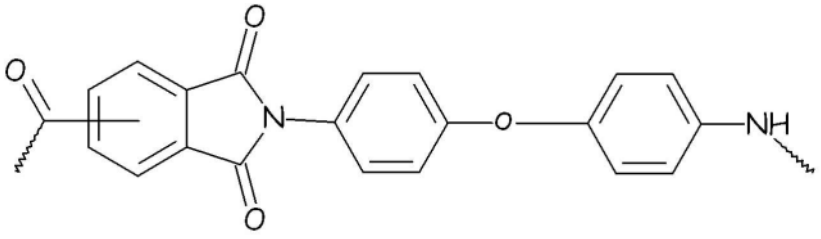
(i-b),

其中如在(i-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接应理解为代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型;

(ii)  和/或对应

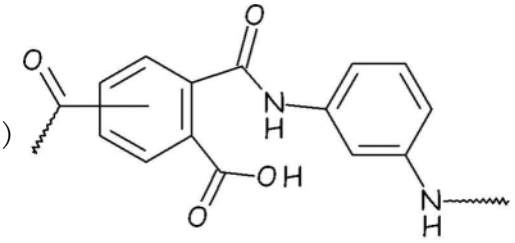
(ii-a),

的含有酰亚胺基团的重复单元:



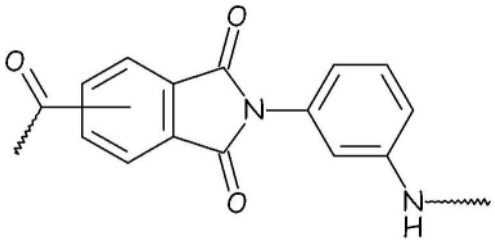
(ii-b),

其中如在(ii-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型;以及

(iii) 

(iii-a),

和/或对应的含有酰亚胺基团的重复单元:



(iii-b),

其中如在(iii-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型。

3.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物(PAI),其中,重复单元(R_{PAI})是重复单元

(i)、或者重复单元(ii)和(iii)的混合物。

4.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物(PAI),其包含大于90mol%的重复单元(R_{PAI})。

5.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物(PAI),其具有以毫克KOH/克聚合物测量的小于50的酸值。

6.根据前述权利要求中任一项所述的聚合物(PAI),其具有从2.50至3.40、优选从2.80至3.40的分子量分布M_w/M_n。

7.一种用于制造根据前述权利要求中任一项所述的聚合物(PAI)的方法,其包括:在相对于芳香族二胺单体过量的芳香族多羧酸卤化物单体的存在下,至少一种芳香族多羧酸卤化物单体与至少一种芳香族二胺之间的缩聚反应。

8.根据权利要求7所述的方法,其中,该芳香族多羧酸卤化物单体以相对于等摩尔浓度的该芳香族二胺单体过量至少5mol%、优选以相对于等摩尔浓度的该芳香族二胺单体过量10至15mol%存在。

9.一种组合物,其包含根据权利要求1至6中任一项所述的聚合物(PAI)和无毒溶剂[溶剂(S)]。

10.根据权利要求9所述的组合物,其中,溶剂(S)选自由以下中的至少一个组成的组:N-丁基吡咯烷酮,N-乙酰基吡咯烷酮,5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯,二甲基癸酰胺,2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺,异山梨醇二甲醚,2-异丁基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇,γ-戊内酯,包含乳酸乙酯和衍生自大豆油或玉米油的乙酯的混合物,戊二酸二甲酯,琥珀酸二甲酯,己二酸二甲酯,戊二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、己二酸二甲酯和2-甲基戊二酸二甲基酯的混合物。

11.根据权利要求9或10所述的组合物,其中,溶剂(S)选自由N-丁基吡咯烷酮和5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯中的至少一个组成的组。

12.根据权利要求9至11中任一项所述的组合物,其包含小于5.0wt%、小于2.0wt%、优选小于1.0wt%的不同于溶剂(S)的任何溶剂。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的组合物,其包含相对于该组合物的总重量10至45wt%的聚合物(PAI)。

14.一种用于制造制品的方法,其包括将根据权利要求9至13中任一项所述的组合物涂覆在基材上。

15.根据权利要求14所述的方法,其进一步包括通过在包括在120℃与400℃之间的温度下加热来使该组合物固化的步骤。

16.一种制品,其包含根据权利要求1至6中任一项所述的聚合物(PAI)。

17.根据权利要求16所述的制品,其为电线、炊具制品、电池、柔性电子元件、石油或天然气管。

18.根据权利要求9至13中任一项所述的组合物的用途,其用于炊具的涂层、用于石油和天然气管道的涂层、用于制造航空航天零件和柔性电子元件、作为干膜润滑剂、作为耐热油墨、用于静电印刷和罐涂层、用于电线的涂层特别是在制备磁线中、用于制备电池粘结剂配制品特别是锂离子电池粘结剂配制品。

含有聚酰胺酰亚胺聚合物的粘度降低的组合物

[0001] 本申请要求于2021年8月26日提交的欧洲专利申请号21306153.4的优先权,出于所有目的将该申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及配制品、特别是涂料配制品,其含有聚酰胺酰亚胺聚合物和低毒性溶剂,其具有降低的粘度,以及用于制备该配制品的聚酰胺酰亚胺聚合物。

背景技术

[0003] 聚酰胺酰亚胺和聚酰胺酸聚合物(以下统称为PAI)是众所周知的热稳定聚合物,由于其优异的粘合性、耐温性和高强度而用于许多高性能涂料应用。PAI通常用作用于经受恶劣环境(包括温度、磨损、磨蚀和化学暴露)的金属基材的保护涂层。

[0004] 典型地,使用极性非质子溶剂、通常是N-甲基酰胺型溶剂、特别是N-甲基吡咯烷酮(NMP)来溶解聚合物以制备涂料组合物。一旦施加到基材上,就使组合物经受热固化工艺,该热固化工艺去除溶剂并增加分子量,以实现材料的最佳期望特性。这种方法的关键缺点是已知NMP是有毒的。因此,需要找到合适的其他溶剂。替代溶剂如四氢呋喃、甲基乙基酮、γ-丁内酯或二甲基亚砜具有缺点,如低聚合物溶解度或较差的储存稳定性,这可能改变聚合物特性和聚合物的应用性能以及其他实际考虑因素。

[0005] 溶剂(像NMP)的可生物降解且危险性较低的替代品是可获得的,如伊士曼公司(Eastman)以商品名Tamisolv® NxG销售的NBP(N-正丁基-2-吡咯烷酮)或索尔维公司(Solvay)以Rhodiasolv® PolarClean商品名销售的5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯。在实施这些替代溶剂的使用中的主要挑战是,虽然在某些情况下,它们可以成功地生产均匀的聚合物溶液,但它们倾向于具有较差的溶解力,导致较高的粘度,这通常不适合于涂料应用。

[0006] WO 2015/161107 A1和WO 2015/161131 A1(富士胶片控股公司(FUJIFILM HOLDINGS CORP.))试图解决该问题。这些文献披露了一种用于通过异氰酸酯途径使用溶剂和共溶剂混合物以及还有在溶剂和共溶剂混合物中包含PAI树脂的含PAI的涂料组合物来制造PAI树脂的方法。溶剂和共溶剂混合物包括至少一种非质子二烷基酰胺溶剂和至少一种选自由以下组成的组的共溶剂:乙酸甲酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异丁酯、乳酸叔丁酯、环己酮、环戊酮、乙酸正丁酯、甲醇、乙醇、异丙醇、n-乙酰基吗啉、e-己内酯和甲基环己烷。虽然在WO 2015/161107 A1和WO 2015/161131A1中披露的涂料组合物的特征在于合适的粘度,但它们需要使用溶剂混合物,在工业水平上处理溶剂混合物时具有增加的复杂性。

[0007] 现在已出人意料地发现,通过将聚酰胺酸前体与聚酰胺酰亚胺聚合物的分子量分布控制在一定范围内,可以获得具有低毒性溶剂的组合物,其特征在于组合物中存在的聚合物的量和其粘度的最佳组合,并且这使其高度适合于涂料应用。

[0008] 发明的披露内容

[0009] 因此,本发明的第一个目的是一种芳香族聚酰胺酸/聚酰胺酰亚胺聚合物[聚合物(PAI)],其特征在于分子量分布M_w/M_n为从2.00至3.40。分子量分布M_w/M_n可以等于或低于3.35、甚至等于或低于3.30。

[0010] 在一个实施例中,聚合物(PAI)已经通过酰基卤工艺获得。

[0011] 本发明的第二个目的是一种用于制备分子量分布M_w/M_n为从2.00至3.40的聚合物(PAI)的方法,所述方法包括在相对于芳香族二胺单体过量的芳香族多羧酸卤化物单体的存在下,至少一种芳香族多羧酸卤化物单体与至少一种芳香族二胺单体之间的缩聚反应。

[0012] 本发明的第三个目的是一种组合物,其包含低毒性溶剂和分子量分布M_w/M_n为从2.00至3.40的聚合物(PAI)。组合物优选含有相对于该组合物的总重量15至40wt%的聚合物(PAI)。

[0013] 在一个实施例中,该组合物的粘度为1000至10000厘泊。

[0014] 本发明的第四个目的是一种用于制造制品的方法,该方法包括将组合物涂覆在基材上的步骤。

[0015] 定义

[0016] 在标识化合物、化学式或式的部分的符号或数字之前和之后的圆括号的使用具有仅仅使那些符号或数字与文本的其余部分更好区别目的,并且因此所述圆括号还可以被省略。

[0017] 任何描述(即使是与具体实施例相关的描述)都可应用于本发明的其他实施例并且可与其互换。

[0018] 本文通过端点对数值范围的任何列举都包括在所列举范围内包含的所有数字以及该范围的端点和等效物。

[0019] 根据本发明的第一个目的,提供了一种芳香族聚酰胺酸/聚酰胺酰亚胺聚合物[聚合物(PAI)],其包含重复单元,大于50mol%的所述重复单元包含至少一个芳环和至少一个酰胺酸基团和/或酰亚胺基团[重复单元(R_{PAI})],定义如下。聚合物(PAI)的特征在于其分子量分布M_w/M_n为从2.00至3.40。分子量分布M_w/M_n可以等于或低于3.35、甚至等于或低于3.30。

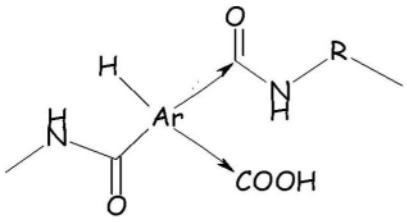
[0020] 在一些实施例中,分子量分布M_w/M_n可以等于或大于2.50、甚至等于或大于2.80。分子量分布M_w/M_n可以有利地为从2.50至3.40。

[0021] 聚合物(PAI)的数均分子量(M_n)有利地为至少1000、优选至少1500、更优选至少2000。

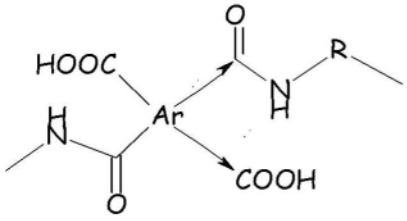
[0022] 聚合物(PAI)的数均分子量(M_n)有利地为至多20000、优选至多15000。

[0023] 聚合物(PAI)的分子量(M_w和M_n)可以使用凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯标准物来测定,如以下详述的。

[0024] 重复单元(R_{PAI})选自由以下组成的组:

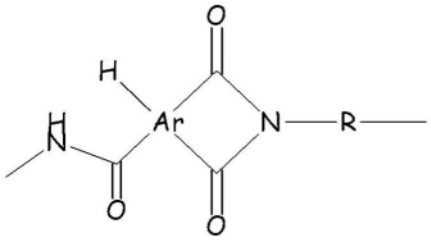


(R_{PAI}-A)

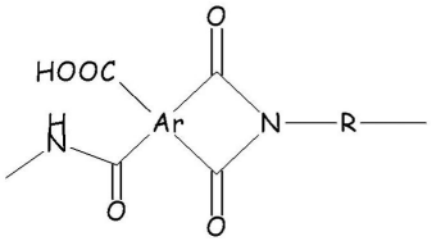


(R_{PAI}-B)

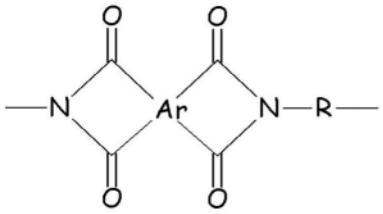
[0025]



(R_{PAI}-C)



(R_{PAI}-D)

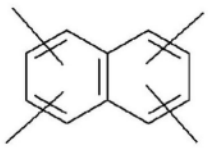
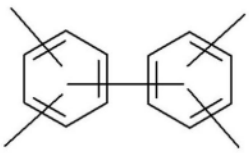


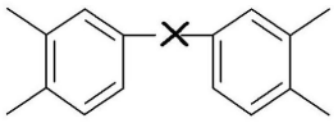
(R_{PAI}-E)

[0026] 其中：

[0027] -在每个式中的符号→表示同分异构，使得在芳香族聚酰胺酸结构内的任何重复单元中，这些箭头所指的基团可以如所示出的或在互换位置中存在；

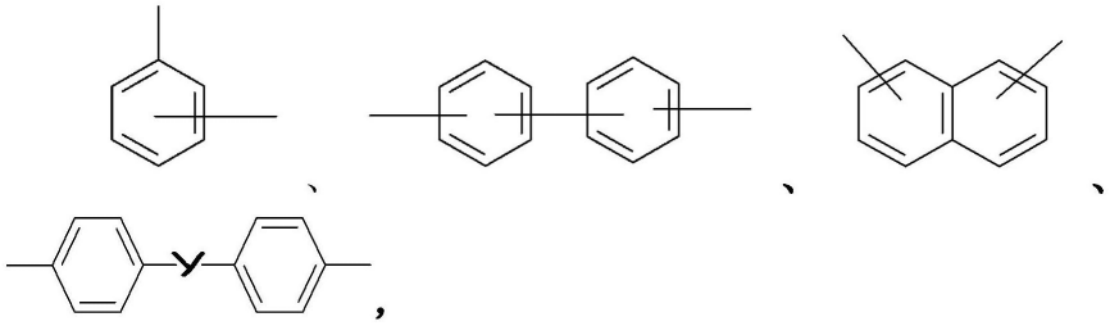
[0028] -Ar是芳香族四价基团，该四价基团可以包含一个或多于一个芳环，并且该四价基团优选选自由以下组成的组：

[0029] 、、、和

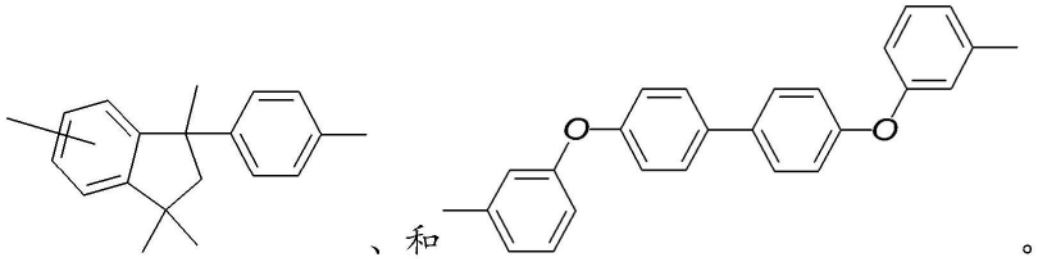


[0030] 其中X选自由以下组成的组:-O-、-C(O)-、-S-、-SO_2-、-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$(CF_2)_n$-,其中n=0、1、2、3、4或5;

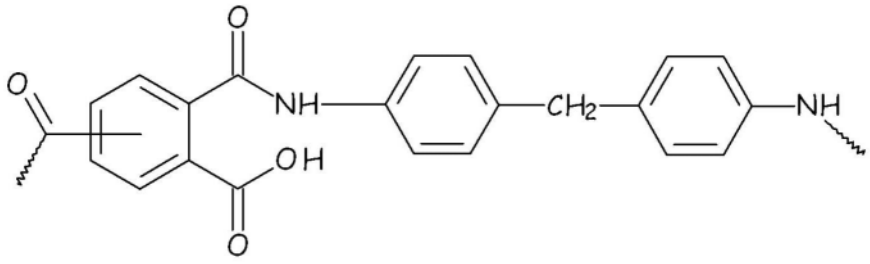
[0031] -R是芳香族二价基团,该二价基团可以包含一个或多于一个芳环,并且该二价基团优选选自由以下组成的组:

[0032] 

[0033] 其中Y选自由以下组成的组:-O-、-C(O)-、-S-、-SO_2-、-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$(CF_2)_n$-,其中n=0、1、2、3、4或5,

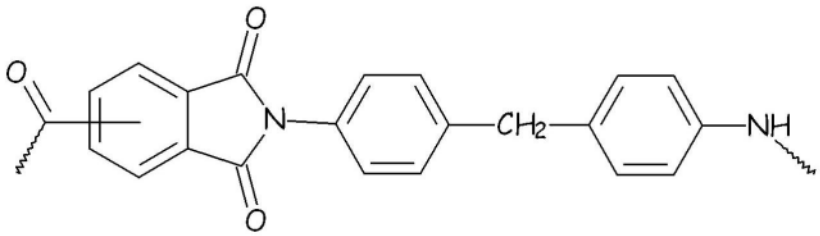
[0034] 

[0035] 重复单元(R_{PAI})优选选自由以下组成的组:单元(i)、(ii)和(iii),如以下详述的:

[0036] 

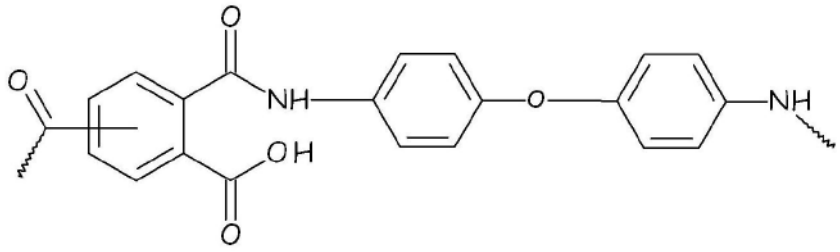
(i) (i-a),

[0037] 和/或对应的含有酰亚胺基团的重复单元:

[0038] 

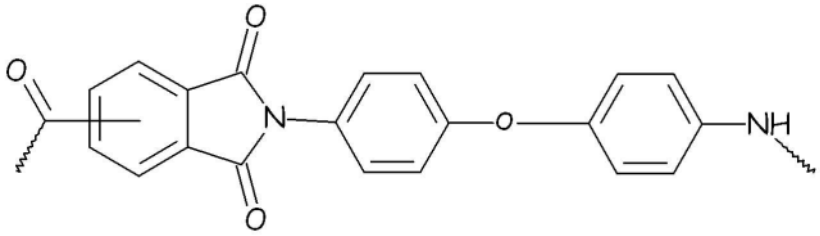
(i-b),

[0039] 其中如在(i-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接应理解为代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型;

[0040] 

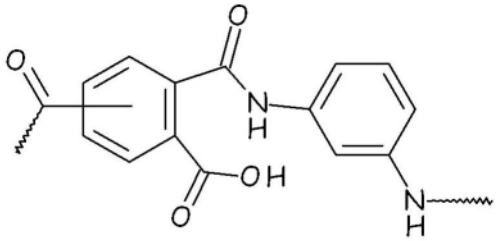
(ii) (ii-a),

[0041] 和/或对应的含有酰亚胺基团的重复单元：

[0042] 

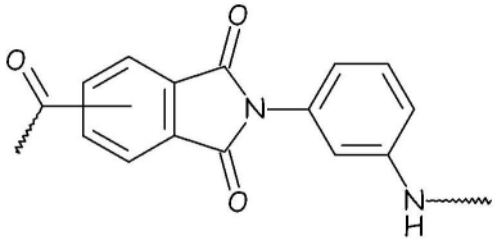
(ii-b),

[0043] 其中如在(ii-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接应理解为代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型;以及

[0044] 

(iii) (iii-a),

[0045] 和/或对应的含有酰亚胺基团的重复单元：

[0046] 

(iii-b),

[0047] 其中如在(iii-a)中示出的这两个酰胺基团到该芳环上的附接应理解为代表了1,3及1,4聚酰胺-酰胺酸构型。

[0048] 重复单元(R_{PAI})优选是重复单元(i)或重复单元(ii)和(iii)的混合物。

[0049] 优选地,聚合物(PAI)包含大于90mol％的重复单元(R_{PAI})。还更优选地,它不含有除了重复单元(R_{PAI})以外的重复单元。

[0050] 用由重复单元(i)或重复单元(ii)和(iii)的混合物组成的聚合物(PAI)获得了优异的结果。

[0051] 包含酰胺酸基团的重复单元的量可以通过任何合适的技术来确定,如值得注意地光谱技术或滴定技术,这些技术是本领域普通技术人员熟知的。

[0052] 如上详述,当重复单元(R_{PAI})选自具有式(R_{PAI}-A)、(R_{PAI}-B)、(R_{PAI}-C)、(R_{PAI}-D)、(R_{PAI}-E)的那些时,包含至少一个酰胺酸基团的重复单元(R_{PAI})的摩尔百分比可以表示如

下：

[0053] $$\frac{\{[(R_{PAI}\text{-}A)\text{单元}]+2\cdot[(R_{PAI}\text{-}B)\text{单元}]+[(R_{PAI}\text{-}D)\text{单元}]\}}{\{[(R_{PAI}\text{-}A)\text{单元}]+2\cdot[(R_{PAI}\text{-}B)\text{单元}]+[(R_{PAI}\text{-}C)\text{单元}]+[(R_{PAI}\text{-}D)\text{单元}]+[(R_{PAI}\text{-}E)\text{单元}]\}}\times 100$$

[0054] 其中[(R_{PAI}-A)单元]、[(R_{PAI}-B)单元]、[(R_{PAI}-C)单元]、[(R_{PAI}-D)单元]和[(R_{PAI}-E)单元]分别表示如以上描述的不同重复单元(R_{PAI})的摩尔浓度。

[0055] 在优选实施例中，小于25mol％、甚至小于20mol％、还小于15mol％并且优选小于10mol％的重复单元(R_{PAI})包含至少一个酰胺酸基团。

[0056] 聚合物(PAI)的酸值(毫克KOH/克)有利地小于50、优选小于25。

[0057] 当在25℃下以在NMP中的0.5wt％溶液测量时，聚合物(PAI)的特性粘度是至少0.30、优选至少0.50dL/g并且典型地不超过0.75dL/g。

[0058] 聚合物(PAI)值得注意地可以通过包括以下的方法来制造：在相对于芳香族二胺单体过量的芳香族多羧酸卤化物单体的存在下，至少一种芳香族多羧酸卤化物单体与至少一种芳香族二胺之间的缩聚反应。

[0059] 芳香族多羧酸卤化物单体典型地以相对于等摩尔浓度的芳香族二胺单体过量至少5mol％、甚至过量至少7mol％存在。芳香族多羧酸卤化物单体典型地以相对于等摩尔浓度的芳香族二胺单体过量至多15mol％存在。相对于等摩尔浓度的芳香族二胺单体过量10至15mol％获得了良好的结果。

[0060] 为了清楚起见，考虑到在缩聚过程中所使用的所有芳香族多羧酸卤化物单体的总量相对于所有芳香族二胺单体的总量来计算过量。

[0061] 芳香族多羧酸卤化物单体选自由以下组成的组：对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、邻苯二甲酰氯和偏苯三酸酐的酸性卤化物衍生物。优选地，它选自偏苯三酸酐一酰基卤。在这些偏苯三酸酐一酰基卤之中，偏苯三酸酐一酰基氯是优选的。

[0062] 在一些实施例中，二羧酸酐单体可以与多羧酸卤化物单体组合使用。合适的二羧酸酐单体包括均苯四酸酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐和偏苯三酸酐。当在该方法中使用二羧酸酐单体时，考虑到酸性卤化物和二羧酸酐单体的组合摩尔数，来计算酸性卤化物单体相对于等摩尔浓度的芳香族二胺单体的过量。

[0063] 芳香族二胺单体选自由以下组成的组：4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(PDA)、间苯二胺(MPDA)、二苯基二甲基甲烷二胺(DMMDA)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(BAPB)、4,4'-双酚A醚二胺(BAPP)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯砜(BAPS)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯醚(BAPE)、二氨基二苯基(甲基)酮(DABP)、4,4'-二氨基-三苯胺(DATPA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)、二氨基二苯砜(DDS)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDI)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1″,4″-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-1″,3″-苯、3,3'-二氨基-二苯氧基-1″,3″-苯、4,4'-二氨基-二苯基-4″,4-苯基-异丙基丙烷。

[0064] 芳香族二胺单体优选选自由以下组成的组：4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)、对苯二胺(PDA)、和间苯二胺(MPDA)及其混合物。

[0065] 缩聚反应是在基本上无水的条件下在极性溶剂中以及在低于150℃的温度下采用化学计量过量的酸性卤化物单体有利地进行的。

[0066] 单官能反应物可以用作本领域技术人员已知的封端剂,以控制聚合物的分子量并提高聚合物的稳定性。

[0067] 聚合物(PAI)是在温和条件下、优选通过添加可混溶的非溶剂(例如水、低级烷基醇等)从极性反应溶剂中通过聚沉或沉淀有利地以固体形式分离。可选地,然后可以收集固体树脂并用水彻底洗涤,并且离心或压制以在不施加热量的情况下进一步减小固体的水含量。除水和低级烷基醇以外的非溶剂是已知的并且已经在本领域中用于从溶液中沉淀聚合物(PAI),这些非溶剂包括,例如,醚、芳香烃、酮等。

[0068] 在本发明的另一个方面中,提供了一种组合物,其包含聚合物(PAI)和无毒溶剂[溶剂(S)]。本文中使用的表述“无毒溶剂”是指未被认为对人类健康有害的溶剂。

[0069] 溶剂(S)通常选自由以下中的至少一个组成的组:N-丁基吡咯烷酮,N-乙酰基吡咯烷酮,5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯,二甲基癸酰胺,2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺,异山梨醇二甲醚,2-异丁基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇,γ-戊内酯,包含乳酸乙酯和衍生自大豆油或玉米油的乙酯的混合物,戊二酸二甲酯,琥珀酸二甲酯,己二酸二甲酯,戊二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、己二酸二甲酯和2-甲基戊二酸二甲基酯的混合物。

[0070] 优选地,溶剂(S)选自由以下中的至少一个组成的组:N-丁基吡咯烷酮、N-乙酰基吡咯烷酮、5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯、二甲基癸酰胺、2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺、异山梨醇二甲醚、2-异丁基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇、环戊酮、γ-戊内酯。

[0071] 最优选地,溶剂(S)选自由N-丁基吡咯烷酮和5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯中的至少一个组成的组。

[0072] 本发明的组合物典型地包含小于5.0wt%、小于2.0wt%、优选小于1.0wt%、甚至小于0.5wt%并且还小于0.1wt%的不同于溶剂(S)的任何溶剂。

[0073] 本发明的组合物有利地包含相对于该组合物的总重量至少1wt%、优选至少5wt%、更优选至少10wt%的聚合物(PAI)。

[0074] 本发明的组合物有利地包含相对于该组合物的总重量至多55wt%、优选至多50wt%、更优选至多45wt%的聚合物(PAI)。

[0075] 包含相对于该组合物的总重量10至45wt%的聚合物(PAI)的聚合物组合物给出了非常令人满意的结果。

[0076] 已经出乎意料地发现,包含10至45wt%、典型地15至40wt%的量的聚合物(PAI)的组合物具有适合于在涂料制造中使用所述组合物的粘度。

[0077] 有利地,包含10至45wt%的量的聚合物(PAI)的组合物在25℃下测量的粘度为500至10000厘泊、典型地从1000至8000厘泊,这使得它们适合于涂料应用。

[0078] 组合物可以进一步包含涂料组合物的常用成分,值得注意地是:(i)分散剂;(ii)颜料,像炭黑、硅酸盐、金属氧化物和硫化物;(iii)添加剂,如涂料助剂或流动促进剂;(iv)无机填充剂,像碳纤维、玻璃纤维、金属硫酸盐(如$BaSO_4$、$CaSO_4$)、氧化物(如$Al2O_3$和SiO_2)、沸石、云母、滑石、高岭土;(v)有机填充剂,优选热稳定聚合物,像PTFE;(vi)膜硬化剂,像硅酸盐化合物,如金属硅酸盐,例如硅酸铝和金属氧化物,如二氧化钛;(vii)粘合促进剂,像胶体二氧化硅和磷酸盐化合物,如金属磷酸盐,例如Zn、Mn或Fe的磷酸盐。

[0079] 本发明的另一个方面是一种用于制造制品的方法,该方法包括将本发明的组合物涂覆在基材上。涂覆可以通过任何合适的涂覆工艺进行,如旋涂、狭缝旋涂、辊涂、模涂或幕

涂。涂覆步骤之后通常是这样的步骤,其中通过在包括在120℃与400℃之间、优选在120℃与350℃之间的温度下预烘烤所得膜来使所施加的组合物固化,从而使溶剂挥发。

[0080] 涂层的厚度可以根据预期目的而变化。厚度优选在从0.1至100微米、优选从1至50微米、更优选从5至20微米的范围内,甚至更优选厚度为约10微米。

[0081] 特别地,包含聚合物(PAI)的组合物可以用于炊具的涂层、用于石油和天然气管道的涂层、用于制造航空航天零件和柔性电子元件、作为干膜润滑剂、作为耐热油墨、以及用于静电印刷和罐涂层,以及其他应用中。本发明的组合物可以用于电线涂层应用,例如搪瓷或底涂层,特别是用于制备磁线或一般用于电动机的电线。

[0082] 特别地,聚合物PAI可以用于但不限于含有聚四氟乙烯(PTFE)的涂料溶液中。

[0083] 本发明的组合物也可以有利地用于制备不含NMP的电池粘结剂配制品,特别是锂离子电池粘结剂配制品。

[0084] 现在将参照以下实例描述本发明,这些实例的目的仅是示例性的,而并非限制本发明。

[0085] 原料

[0086] 偏苯三酸酐(TMA)、偏苯三酰氯(TMAC)、氧二苯胺(ODA)、间苯二胺(MPDA)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)从西格玛-奥德里奇公司(Sigma Aldrich)可获得。5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯由索尔维公司以商品名Rhodiasolv®Polarclean供应。N-丁基吡咯烷酮(NBP)从伊士曼公司以商品名Tamisolv®NxG可获得。

[0087] 方法

[0088] 溶液粘度

[0089] 聚合物的粘度是在25℃下在NMP中23wt%聚合物浓度下用布氏粘度计测量的。

[0090] 使用GPC法测定分子量

[0091] GPC条件:泵:Waters 515溶剂输送系统或同等产品

[0092] 检测器:Waters 2487系列UV/VIS检测器,或在270nm下的同等产品

[0093] 软件:Waters Empower 3Pro凝胶渗透色谱软件或同等产品

[0094] 喷射器:Waters 717Wisp自动进样器或同等产品

[0095] 流速:0.3ml/min

[0096] UV检测:270nm

[0097] 柱温度:45℃

[0098] 柱:两根PLgel 5μm MiniMix-D、250x 4.6mm柱,安捷伦公司(Agilent),零件号PL1510-5504;一个PLgel 5μm MiniMix-D Guard,50x 4.6mm,安捷伦公司,零件号PL1510-1504

[0099] 注入:10微升

[0100] 操作时间:30分钟

[0101] 洗脱剂:N,N-二甲基乙酰胺/0.1M溴化锂

[0102] 校准标准物:10个聚苯乙烯窄校准标准物(安捷伦公司零件号,PL2010-060)。在这10个标准物中的8个可以在从Mp 364,000至2790g/mol的范围内分离。

[0103] 校准标准物的浓度:6mg/mL

[0104] 校准曲线:类型:相对的窄校准标准物校准

[0105] 拟合:三阶回归。积分和计算:由沃特世公司(Waters)制造的Empower 3Pro GPC软件用于获取数据、校准以及分子量计算。峰积分起始点和结束点从整体基线的显著差异来人为地确定。

[0106] 样品制备:通过在磁力搅拌棒搅拌下加热至100℃持续20分钟,将24mg的聚合物溶解在4mL的洗脱剂中。一旦冷却,就使用0.22-μm PTFE注射器过滤器过滤溶液,并根据上述GPC条件使所得溶液通过GPC柱。

[0107] 实例1-具有M_w/M_n<3.40的聚合物PAI-1

[0108] 将ODA(0.201摩尔)和MPDA(0.086摩尔)装入配备有顶置式机械搅拌器的4颈夹套圆底烧瓶中。将NMP(270克)装入烧瓶中,并且在氮气气氛下在温和搅拌下将混合物冷却至10℃。将烧瓶配备有加热的加料漏斗,向其中装入TMAC(0.316摩尔)并加热到最低100℃。在剧烈搅拌下,将熔融TMAC以足以不超过40℃的速率添加到二胺在NMP中的溶液中。一旦添加完成,施加外部加热以维持35℃-40℃持续2小时。添加额外的NMP(50g),并将反应混合物排入500mL烧杯中。在不锈钢高剪切混合器中将聚合物溶液缓慢添加到水(4000g)中。将沉淀的聚合物过滤并用水洗涤多次以除去残留的溶剂和酸副产物。将固体聚合物在260℃下干燥至少2小时。通过GC分析确认残留的NMP溶剂小于0.1%。

[0109] 对比实例1-具有M_w/M_n>3.40的聚合物PAI-2

[0110] 将ODA(0.263摩尔)和MPDA(0.113摩尔)和TMA(0.019)装入配备有顶置式机械搅拌器的4颈夹套圆底烧瓶中。将NMP(290克)装入烧瓶中,并且在氮气气氛下在温和搅拌下将混合物冷却至10℃。将烧瓶配备有加热的加料漏斗,向其中装入TMAC(0.377摩尔)并加热到最低100℃。在剧烈搅拌下,将熔融TMAC以足以不超过40℃的速率添加到二胺在NMP中的溶液中。一旦添加完成,施加外部加热以维持35℃-40℃持续2小时。添加额外的NMP(50克),并将反应混合物排入500mL烧杯中。在不锈钢高剪切混合器中将聚合物溶液缓慢添加到水(4000克)中。将沉淀的聚合物过滤并用水洗涤多次以除去残留的溶剂和酸副产物。将固体聚合物在260℃下干燥至少2小时。通过GC分析确认残留的NMP溶剂小于0.1%。

[0111] 表1总结了聚合物PAI-1和PAI-2的分子量特性。

[0112] 表1

[0113]

样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
PAI-1	9161	30018	3.28
PAI-2	7684	27296	3.55

[0114] 实例2-包含聚合物PAI的组合物

[0115] 通用程序:通过将聚合物粉末(4.74g)和所选择的溶剂(S)(15.26g)的混合物在90℃下加热10分钟来制备含有23wt%的聚合物的溶液。

[0116] 作为对比,还通过将聚合物粉末(5g)和NMP(20g)的混合物在90℃下加热10分钟来制备聚合物PAI-2在NMP中的25wt%溶液。

[0117] 组合物及其特性在表2中详述。

[0118] 表2

[0119]

操作#	聚合物 PAI	溶剂	粘度（cPs）
1	PAI-1	5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯	8000
2	PAI-2	5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯	18600
3	PAI-1	NBP	5500
4	PAI-2	NBP	10300
5	PAI-2	NMP	3000

[0120] 表2中的结果表明,在相同的溶剂中,含有M_w/M_n为3.28的聚合物PAI-1的组合物比含有相同量的M_w/M_n大于3.40的PAI聚合物的组合物具有显著更低的粘度。考虑到聚合物PAI-1的较高的分子量,这是出人意料的。

[0121] 操作5的组合物的粘度与操作2和4的组合物的粘度之间的对比表明,M_w/M_n大于3.40的PAI聚合物提供了在NMP中具有用于涂料应用的合适粘度的组合物。然而,这些聚合物产生了这样的溶液,其在溶解于溶剂像5-(二甲基氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯或NBP中时太粘稠而不能使用。通过使用本发明的PAI聚合物可以成功且出人意料地克服这个问题。