



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 446 194** (13) **C2**

(51) МПК

C08L 77/10 (2006.01)

C08G 69/32 (2006.01)

D01F 6/80 (2006.01)

D01F 6/90 (2006.01)

C08G 69/48 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009113171/05, 01.09.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.09.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.09.2006 EP 06018906.5

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2010 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 27.03.2012 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4086215 A, 25.04.1978. US 2003/0150557 A1, 14.08.2003. EP 0021484 A1, 07.01.1981. RU 2213814 C2, 29.12.2000. US 5212258 A, 18.05.1993.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 09.04.2009

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/007653 (01.09.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/028605 (13.03.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БОС Йоханнес (NL),
НОРДЕВИР Сандра Корин (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ТЕЙДЖИН АРАМИД Б.В. (NL)

(54) СШИВАЕМЫЕ АРАМИДНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к получению сшиваемых арамидных сополимерных композиций и изделий из них. Композиция содержит арамидный сополимер, полученный из мономеров, включающих 1,4-фенилендиамин и терефталойлдихлорид, и имеющий, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты и, по меньшей мере, одно гидроксариленовое звено. Или она содержит арамидный сополимер, полученный из мономеров, включающих 1,4-

фенилендиамин и терефталойлдихлорид, и имеющий, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты или, по меньшей мере, одно гидроксариленовое звено, и ковалентный сшивающий агент. Изобретение также относится к сшитым сополимерам, полученным из указанной композиции, и к формованным изделиям, содержащим подобные сшитые сополимеры. Изобретение позволяет получить материалы, обладающие улучшенными эксплуатационными свойствами. 6 н. и 9 з.п. ф-лы, 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 77/10 (2006.01)*C08G 69/32* (2006.01)*D01F 6/80* (2006.01)*D01F 6/90* (2006.01)*C08G 69/48* (2006.01)*C08J 5/18* (2006.01)*B01D 71/56* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009113171/05, 01.09.2007**(24) Effective date for property rights:
01.09.2007

Priority:

(30) Priority:
09.09.2006 EP 06018906.5(43) Application published: **20.10.2010 Bull. 29**(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**(85) Commencement of national phase: **09.04.2009**(86) PCT application:
EP 2007/007653 (01.09.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/028605 (13.03.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BOS Jokhannes (NL),
NORDEVIR Sandra Korin (NL)**

(73) Proprietor(s):

TEJDZhIN ARAMID B.V. (NL)**(54) CROSS-LINKABLE ARAMIDE COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to production of cross-linkable aramide copolymer compositions and articles made therefrom. The composition contains an aramide copolymer obtained from monomers containing 1,4-phenylenediamine and tetraphthaloyl dichloride, and having at least one arylene-carboxylic acid link and at least one hydroxyarylene link. Alternatively, the composition contains an aramide copolymer obtained from

monomers containing 1,4-phenylenediamine and tetraphthaloyl dichloride, and having at least one arylene-carboxylic acid link or at least one hydroxyarylene link and a covalent cross-linking agent. The invention also relates to cross-linked copolymers obtained from said composition and moulded articles containing such cross-linked copolymers.

EFFECT: invention enables to obtain materials with improved operational properties.

15 cl, 9 ex

Настоящее изобретение относится к сшиваемой арамидной сополимерной композиции, к полученному из нее сшитому арамидному сополимеру и к способу получения указанного арамидного сополимера. Кроме того, настоящее изобретение относится к формованным изделиям и к способам их изготовления, а также к

5 пряжильным растворам, содержащим сшиваемые сополимеры.

Цельноароматические полиамиды, т.е. арамид, и способы их получения известны несколько десятков лет. Подобные материалы являются пригодными для получения волокон, моноплетей, волокнистых связующих, комплексных нитей, пленок,

10 волокнистой массы, бумагоподобных листовых материалов и других формованных изделий и широко используются вследствие их исключительной термической, механической и химической стойкости. Коммерчески доступные арамиды поставляются на рынок под такими торговыми марками, как Twaron®, Kevlar® и Technora®.

15 Хотя подобные материалы являются крайне коммерчески успешными, сохраняется необходимость в их совершенствовании, в частности, вследствие того, что нуждаются в улучшении их свойства в поперечном направлении, в том числе прочность и химическая стойкость. Целью настоящего изобретения является получение материалов, обладающих свойствами в продольном направлении, по меньшей мере

20 сходными со свойствами коммерческих продуктов, при улучшении свойств в поперечном направлении. Другой целью настоящего изобретения является получение материалов, обладающих другими улучшенными свойствами, в том числе улучшенными огнезащитными свойствами. Задачей настоящего изобретения также является получение арамидных изделий, обладающих улучшенными диэлектрическими свойствами и повышенным сопротивлением сжатию. Кроме того, задачей настоящего изобретения является получение арамидных изделий, обладающих повышенной химической стойкостью, в частности, к серной кислоте, что делает подобные

25 арамидные изделия пригодными для применения в каплеуловителях и других устройствах для захвата аэрозолей. В настоящее время найдено, что указанные задачи могут быть решены путем модификации известных арамидных полимеров, делающей возможной их сшивание.

В патенте США US 5212258 описан арамидный сополимер, содержащий

35 карбоксильные боковые группы и получаемый сополиконденсацией ароматических диаминов, ароматических двухосновных кислот (их производных) и диаминофениленкарбоновой кислоты с образованием арамидных блок-сополимеров, содержащих карбоксильные группы. Подобные сополимеры используются как

40 таковые; о дальнейших реакциях подобных сополимеров, в том числе о сшивании, не сообщается. Более того, подобные полимеры и содержащие их композиции как таковые не способны к сшиванию.

С учетом указанных задач настоящее изобретение относится к арамидной сополимерной композиции, содержащей арамидный сополимер, в состав которого

45 входят по меньшей мере одно звено ариленкарбоновой кислоты и по меньшей мере одно гидроксиариленовое звено, или содержащей арамидный сополимер, в состав которого входят по меньшей мере одно звено ариленкарбоновой кислоты или по меньшей мере одно гидроксиариленовое звено, и сшивающий агент.

50 По сравнению с известными арамидными сополимерами, в том числе Twaron®, подобные сополимеры содержат ароматические карбоксильные и, возможно, ароматические гидроксильные функциональные группы. Если указанные сополимеры содержат как ароматические карбоксильные, так и ароматические гидроксильные

группы, одна молекула подобного сополимера может сшиваться с другой молекулой указанного сополимера. Если подобные сополимеры содержат только ароматические карбоксильные группы, композиция должна содержать сшивающий агент, в состав которого входят по меньшей мере две функциональные группы. Термин "сшивающий агент" имеет значение, обычное для данной области техники, т.е. он означает вещество, способное соединять две молекулы большего размера (обычно полимерные) между собой путем образования ковалентной связи между ними. Соединительная группа называется сшивающей группой. Поэтому ионное связывание молекул или ионов с указанными молекулами большего размера рассматривается не как сшивание, а как солеобразование.

В подходящих условиях гидроксильная группа и карбоксильная группа могут вступать в реакцию и образовывать сложноэфирную связь с отщеплением молекулы воды. Возможно предварительное превращение карбоксильной группы в карбоксильное производное с целью ускорения указанной реакции. Например, карбоксильная группа может быть предварительно превращена в карбонилхлорид или тозилат и затем введена в реакцию с гидроксильной группой, входящей в состав другой молекулы того же полимера или молекулы другого рода. Если для сшивания применяется сшивающий агент, карбоксильная или гидроксильная группа реагирует со сшивающим агентом по одной функциональной группе последнего, тогда как вторая функциональная группа реагирует с другой молекулой арамидного сополимера с получением сшитого арамидного сополимера, в состав которого входят сшивающие группы. Пригодные сшивающие группы содержатся в эпоксидах, (блокированных) изоцианатах, азиридинах, азетидинах, оксазолинах, полиолах, поливинилпирролидоне (ПВП), меламинах и олигомерах и полимерах, в состав которых входят по меньшей мере две карбоксильные группы, в том числе в полиакриловой кислоте, полиметакриловой кислоте, сополимере акриловой и малеиновой кислот, продукте поликонденсации диангидрида 3,3',4,4'-бисфенилтетракарбоновой кислоты с 1,4-фенилендиамином, сополимере 1-винил-2-пирролидона с малеиновым ангидридом.

Пригодные изоцианаты включают в себя алифатические, алициклические и особенно ароматические полиизоцианаты и их сочетания. Представителями подобных изоцианатов являются диизоцианаты, в том числе мета- или пара-фенилендиизоцианат, толуол-2,4-диизоцианат (TDI), толуол-2,6-диизоцианат, гексаметилен-1,6-диизоцианат, тетраметилен-1,4-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, гексагидротолуолдиизоцианат и его изомеры, нафтилен-1,5-диизоцианат, 1-метилфенил-2,4-фенилдиизоцианат, дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат, 4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилендиизоцианат и 3,3'-диметилдифенилпропан-4,4'-диизоцианат, триизоцианаты, в том числе толуол-2,4,6-триизоцианат, и полиизоцианаты, в том числе 4,4'-диметилдифенилметан-2,2',5,5'-тетраизоцианат и различные полиметилениполифенилполиизоцианаты. При осуществлении настоящего изобретения также может быть использован сырой полиизоцианат, в том числе сырой полиизоцианат, полученный фосгенированием смеси толуолдиаминов или сырой полиизоцианат, полученный фосгенированием сырого метиленидифениламина.

Пригодные полиолы включают в себя поливиниловый спирт (ПВС), обладающий средним гидроксильным числом примерно от 20 до примерно 300, предпочтительно примерно от 40 до примерно 100. Кроме того, подобные полиолы предпочтительно содержат примерно от 2 до примерно 8 гидроксильных групп на молекулу.

Примерами пригодных полиолов являются полиолы, коммерчески доступные под торговыми марками Lutrol®, Desmophen® и Bayhydrol®. Особенно подходящим полиолом является арамидный сополимер, содержащий ароматические звенья и по меньшей мере две ароматические гидроксильные группы. Подобные сополимеры могут быть получены, например, путем поликонденсации PPD и TDC в присутствии ароматического мономера, содержащего гидроксильные группы, в том числе производного диоксибензида, в частности в присутствии 3,3'-диоксибензида (DHB). DHB и другие ароматические мономеры, содержащие гидроксильные группы, также как таковые являются сшивающими агентами, пригодными для арамидных сополимеров, в состав которых входят карбоксильные группы.

Пригодные поливинилпирролидоны включают в себя полимеры винилпирролидона, обладающие молекулярной массой, равной 400 и выше. Предпочтительны ПВП, обладающие молекулярной массой 100000 и выше.

Пригодные полиэпоксиды включают в себя диглицидиловый эфир бисфенола А и диглицидиловый эфир бисфенола Ф, полиглицидиловые эфиры, доступные под торговой маркой Denacol®, и эпоксидные смолы, доступные под торговой маркой Araldite®.

Пригодные азиридины и азетидины включают в себя триметилпропан-трис-(2-метил-1-азиридинпропионат), коммерчески доступный под торговой маркой crosslinker CX-100 (от компании DSM), и сшивающие агенты серии XC от компании Shanghai Zealchem.

Пригодные оксазолины включают в себя ароматические соединения наподобие 1,4-РВО (1,4-фениленбисоксазолина), 2,2'-бис-(2-оксазолина), тиодизэтилен-бис-(2-оксазолина), тетраметил-бис-(2-оксазолина) и оксидизэтилен-бис-(2-оксазолина).

Пригодные меламины включают в себя смолы типа Cymel®.

Пригодные полиакриловые кислоты включают в себя полимеры акриловой кислоты и метакриловой кислоты, обладающие молекулярной массой от 500 до примерно 1500000, более предпочтительно примерно от 10000 до примерно 500000.

Свойства арамида, связанные с линейностью молекул, предпочтительно поддерживать путем применения пара-aramидных полимеров. Для достижения достаточной степени сшивания по меньшей мере 1% предпочтительно, чтобы не происходило чрезмерного сшивания, не более 20% ароматических звеньев полимера должны содержать карбоксильные или гидроксильные функциональные группы.

Сополимеры согласно настоящему изобретению получают способами поликонденсации, которые как таковые хорошо известны в уровне техники. Поэтому можно следовать известным реакциям поликонденсации ароматических мономеров, однако при этом необходимую часть обычных мономеров заменяют мономерами, в состав которых входят карбоксильные функциональные группы, и/или мономерами, в состав которых входят гидроксильные функциональные группы. Вместо использования мономеров, в состав которых входят карбоксильные функциональные группы, и/или мономеров, в состав которых входят гидроксильные функциональные группы, может быть использован мономер, содержащий как карбоксильную, так и гидроксильную группы, например 2,5-диамино-4-оксибензойная кислота.

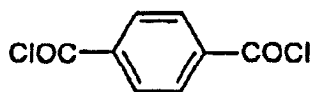
Способ получения арамидных сополимеров в первую очередь включает в себя поликонденсацию диаминоарилена с арилендикарбоновой кислотой или смешение сополимеров, полученных поликонденсацией диаминоарилена, арилендикарбоновой кислоты и диаминоариленакарбоновой кислоты или ее производного и/или

оксидиаминоарилена или его производного со сшивающим агентом.

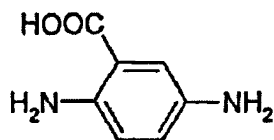
Мономерами, пригодными для поликонденсации, являются момеры, не содержащие функциональных групп, в том числе PPD, представляющий собой 1,4-фенилендиамин (также известный как 1,4-диаминобензол), и TDC, представляющий собой терефталойлдихлорид (также известный как 1,4-бензодиилдихлорид), представляющие собой основные компоненты обычных арамидных полимеров, и момеры, содержащие функциональные группы, в том числе 1,4-диаминобензойная кислота (DABA), 2,5-диаминофенол (DAP), 3,3'-диоксибензидин (DHB) и 2,5-диаминогидрохинон (DAH) или их соли. Химические формулы данных соединений приведены ниже:



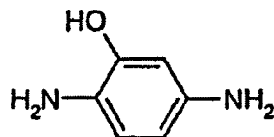
PPD



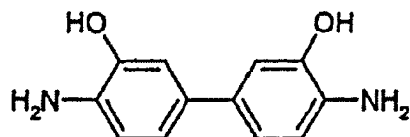
TDC



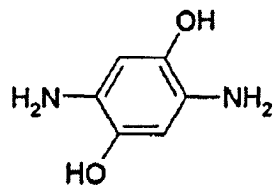
DABA



DAP



DHB

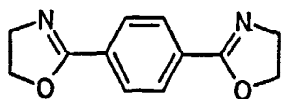


DAH

Если арамидный сополимер содержит по меньшей мере одно звено ариленкарбоновой кислоты или по меньшей мере одну ароматическую гидроксильную группу, состав композиции должен включать в себя сшивающий агент, например гидроксил- или карбоксилсодержащее ароматическое соединение. Подобный сшивающий агент также может представлять собой либо другой арамидный сополимер, в состав которого входят гидроксильные или карбоксильные функциональные группы, либо другой полимер, содержащий гидроксильные группы,

например поливиниловый спирт (ПВС), либо полимер, содержащий карбоксильные группы, например полиакриловую кислоту (ПАК). Примерами подобных мономеров являются в том числе мономеры DHB и DAP, а также 1,4-PBO:

5



1,4-PBO

10

Сшиваемые сополимеры могут быть использованы в прядильных растворах, из которых могут быть получены сшитые полимеры. Подобные прядильные растворы могут содержать другие необходимые компоненты, в том числе хлорид кальция, и различные растворители, в том числе NMP (N-метилпирролидон). Предпочтительным растворителем является серная кислота. Подобные прядильные растворы могут быть использованы для прядения волокон, волокнистых масс, волокнистых связующих и т.п. или для получения листов и пленок. Формованные изделия, подобные указанным выше, также являются объектом настоящего изобретения.

15

Найдено, что поликонденсация мономеров, в том числе PPD, TDC и до 20% DABA, при использовании известных путей получения Twaron® протекает плавно и легко. Найдено также, что данный материал может быть смешан с арамидами, содержащими ОН-группы, или с другими сшивающими агентами и сшит ими либо может быть подвергнут внутримолекулярному или межмолекулярному сшиванию при нагревании, если арамидные сополимеры содержат как карбоксильные, так и гидроксильные группы. Поэтому арамид на основе DABA, также содержащий ОН-группы в той же полимерной цепи, оказывается способным к образованию сложноэфирных связей и вследствие этого к сшиванию.

25

Настоящее изобретение далее иллюстрируется примерами, не являющимися ограничивающими.

30

Пример 1

В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, в атмосфере азота загружали 20,719 г PPD, 3,249 г DABA, 3,352 г 1,4-PBO и 400 мл сухого NMP/CaCl₂ (12,1 мас.%). Колбу дважды очищали азотом. Смесь перемешивали 30 мин при 150 об/мин с целью растворения аминов.

35

Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу 43,219 г TDC. Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂.

40

Колбу закрывали и оставляли смесь реагировать 20 мин в токе азота.

Неочищенный размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 5,49.

45

Сшивание

Примерно 1 г указанного продукта подвергали термообработке под вакуумом при 200°C в течение 0,5 ч (печь Büchi TO-51).

50

Смесь 257,4 мг термически обработанного продукта со 147,64 г H₂SO₄ оставалась мутной, тогда как продукт, не обработанный термически, полностью растворялся в серной кислоте с получением прозрачного раствора.

Контрольный пример

Процедуру согласно Примеру 1 повторяли без использования 1,4-РВО. Смесь термически обработанных и не подвергнутых термообработке продуктов полностью растворялась в серной кислоте с получением прозрачного раствора.

Пример 2

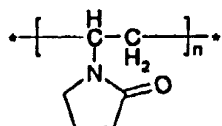
В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, загружали точно взвешенные количества PPD (20,715 или 18,164 г), DABA (3,247 или 6,409 г) и 400 мл сухого NMP/CaCl₂.

Реакционный сосуд дважды очищали азотом; смесь перемешивали 30 мин при 150 об/мин с целью растворения аминов.

Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу точно взвешенное количество TDC (43,222 или 42,622 г). Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂. Колбу закрывали и оставляли смесь реагировать 20 мин в токе азота.

Размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 6,10 и 3,70 соответственно.

Продукт с относительной вязкостью 6,10 (836,94 мг) вместе с ПВП (41,3 мг, ММ 1,3*10⁶) формулы:



растворяли в 148,03 г серной кислоты. Прозрачный раствор осаждали водой, отфильтровывали, промывали и оставляли сушиться под вакуумом при 80°C на ночь.

Сшивание

Примерно 1 г данной композиции подвергали термообработке под вакуумом при 300°C в течение 0,5 ч (печь Büchi TO-51) с получением продукта, остававшегося мутным, тогда как исходный продукт, не обработанный термически, полностью растворялся в серной кислоте с получением прозрачного раствора.

Пример 3

В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, загружали 17,253 г PPD, 6,087 г DHB и 400 мл сухого NMP/CaCl₂. Реакционный сосуд дважды очищали азотом; смесь перемешивали 30 мин при 150 об/мин с целью растворения аминов.

Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу точно взвешенное количество TDC (38,186 г). Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂. Колбу закрывали и оставляли смесь реагировать 20 мин в токе азота.

Размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 6,40.

Точно взвешенное количество данного продукта, равное 304 или 300 мг, вместе

с 306,8 мг продукта, полученного в примере 2, с характеристической вязкостью 6,10 или с 307 мг продукта, полученного в примере 2, с характеристической вязкостью 3,70 растворяли в 100 мл серной кислоты. Смесь вводили в воду через распылитель, отфильтровывали, промывали и оставляли сушиться под вакуумом при 80°C на ночь.

Сшивание

Примерно 1 г каждой из двух указанных композиций подвергали термообработке под вакуумом при 380°C в течение 5 мин (печь Heraeus MR170). Сшитые продукты не полностью растворялись в серной кислоте, тогда как несшитые - полностью.

Пример 4

В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, загружали 25,5696 г DABA, 4,5469 г DNB и 400 мл сухого NMP/CaCl₂. Реакционный сосуд дважды очищали азотом; смесь перемешивали 30 мин при 150 об/мин с целью растворения аминов.

Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу точно взвешенное количество TDC (30,2483 г). Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂. Колбу закрывали и оставляли смесь реагировать 20 мин в токе азота.

Размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 1,8.

Сшивание

Примерно 1 г продукта, полученного вышеописанным способом, подвергали термообработке под вакуумом при 300°C в течение 15 мин (печь Büchi B580). ИК-анализ (Biorad FTS 576 с, оснащенный модулем Thunderdome Swap-top, НПВО, кристалл германия) показал наличие полос поглощения сложного эфира (1740 см⁻¹), что указывает на связывание цепей путем реакции между COOH-группой и OH-группой.

Пример 5

В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, загружали 16,0481 г PPD, 7,3112 г DAP.2HCl, 6,001 г пиридина и 400 мл сухого NMP/CaCl₂ с концентрацией по CaCl₂, равной 10,06 мас.%. Реакционный сосуд дважды очищали азотом; смесь перемешивали 40 мин при 150 об/мин с целью растворения аминов.

Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу точно взвешенное количество TDC (37,6610 г). Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂. Колбу закрывали и оставляли смесь реагировать 20 мин в токе азота.

Размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 5,12.

Сшивание

Продукт подвергали термообработке под вакуумом при каждом сочетании значений температуры (250, 300, 350 и 400°C) и времени (2, 3, 5 и 10 мин) в печи Heraeus

MR170. Образец для каждого из шестнадцати сочетаний содержал примерно 1 г продукта. Сшитые продукты не растворялись в серной кислоте, тогда как несшитые подвергались растворению.

Контрольный пример 6

5 Предыдущий пример 5 был повторен без применения ПАК. Образцы, подвергнутые сшиванию при 250°C или 300°C в течение 10 мин, оставались полностью растворимыми.

Пример 7

10 В чистую сухую колбу объемом 2 л, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом азота и отводом для вакуума, загружали 16,4263 г PPD, 8,0911 г ДАН.2HCl, 0,975 г ПАК и 400 мл сухого NMP/CaCl₂ с концентрацией по CaCl₂, равной 10,24 мас.%. Реакционный сосуд дважды очищали азотом; смесь перемешивали 40 мин при 150

15 об/мин с целью растворения аминов. Колбу охлаждали до 10°C смесью льда с водой. После удаления охлаждающей среды скорость перемешивания устанавливали равной 320 об/мин и через воронку вводили в колбу 38,5493 г TDC.

Воронку дважды промывали 25 мл сухого NMP/CaCl₂. Колбу закрывали и 20 оставляли смесь реагировать 45 мин в токе азота.

Продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 4 раза промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный 25 стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 24 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 2,29.

Сшивание

Продукт подвергали термообработке под вакуумом при каждом сочетании значений температуры (250, 300, 350 и 400°C) и времени (2, 3, 5 и 10 мин) в печи Heraeus 30 MR170. Образец для каждого из шестнадцати сочетаний содержал примерно 1 г продукта. Образцы, обработанные при 250°C по меньшей мере 5 мин или нагретые до 300°C, не растворялись в серной кислоте, тогда как несшитые подвергались растворению.

Контрольный пример 8

35 Предыдущий пример 7 был повторен без применения ПАК. Образцы, подвергнутые сшиванию при 250°C или 300°C в течение 10 мин, оставались полностью растворимыми.

Пример 9

40 Высушенный реактор компании Draïс объемом 10 л заполняли 175,5 г PPD, 88,10 г ДНВ, 10,8 г ПАК и 4 л NMP/CaCl₂ при концентрации по CaCl₂, равной 11,13 мас.%. Раствор охлаждали до 4°C и добавляли 413,87 г TDC. После добавления TDC реакцию поликонденсации продолжали 31 мин.

45 Размолотый продукт вместе с деминерализованной водой осторожно переносили в коагулятор Condux LV15 15/N3; смесь собирали на фильтре из нержавеющей стали. Продукт 8 раз промывали 5 л деминерализованной воды, собирали в стеклянный стакан объемом 2 л и сушили под вакуумом при 80°C в течение 48 ч с получением продукта, обладающего относительной вязкостью 4,4.

Сшивание

50 Продукт подвергали термообработке под вакуумом при каждом сочетании значений температуры (250, 300, 350 и 400°C) и времени (2, 3, 5 и 10 мин) в печи Heraeus MR170. Образец для каждого из шестнадцати сочетаний содержал примерно 1 г

продукта. Образцы, обработанные при 200°C в течение 10 мин и при 250°C в течение 5 мин, только набухали; образцы, обработанные в интервале между 250°C в течение 10 мин и 300°C в течение 10 мин, оставались в серной кислоте неизменными.

5

Формула изобретения

1. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция, содержащая арамидный сополимер, полученный из мономеров, включающих 1,4-фенилендиамин и терефталойлдихлорид, в состав которого входят, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты и, по меньшей мере, одно гидроксиариленовое звено, или содержащая арамидный сополимер, полученный из мономеров, включающих 1,4-фенилендиамин и терефталойлдихлорид, в состав которого входят, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты или, по меньшей мере, одно гидроксиариленовое звено, и ковалентный сшивающий агент.

2. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что подобная композиция содержит арамидный сополимер, в состав которого входит, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты, и сшивающий агент.

3. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.2, отличающаяся тем, что сшивающий агент является выбранным среди арамидных сополимеров, в состав которых входят, по меньшей мере, две ароматические гидроксильные группы поливинилового спирта и ароматических мономеров, содержащих гидроксильные группы.

4. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что звено ариленкарбоновой кислоты представляет собой звено фениленкарбоновой кислоты, и тем, что гидроксиариленовое звено представляет собой гидроксифениленовое звено.

5. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что арамидный сополимер, в состав которого входят звено ариленкарбоновой кислоты и гидроксиариленовое звено, представляет собой сополимер, в состав которого входят, по меньшей мере, звенья, образованные из 1,4-диаминобензола, 1,4-бензодиилдихлорида, 3,3'-диоксибензидина и 2,5-диаминобензойной кислоты, тем, что арамидный сополимер, в состав которого входит, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты, представляет собой сополимер, в состав которого входят, по меньшей мере, звенья, образованные из 1,4-диаминобензола, 1,4-бензодиилдихлорида и 2,5-диаминобензойной кислоты, и тем, что сшивающий агент является выбранным среди ПВС, ПВП и РВО.

6. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.5, отличающаяся тем, что арамидный сополимер представляет собой сополимер, в котором 1-20% звеньев образованы из 2,5-диаминобензойной кислоты.

7. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит арамидный сополимер, в состав которого входит, по меньшей мере, одно гидроксиариленовое звено, и сшивающий агент.

8. Сшиваемая арамидная сополимерная композиция по п.7, отличающаяся тем, что сшивающий агент выбран из полимера, содержащего, по меньшей мере, две карбоксильные группы, такого как полиакриловая кислота.

9. Сшитый арамидный сополимер, получаемый путем сшивания арамидной сополимерной композиции по любому из пп.1-8.

10. Способ получения сшитого арамидного сополимера по п.9, включающий в себя сшивание композиции арамидного сополимера, полученного из мономеров,

включающих 1,4-фенилендиамин и терефталойлдихлорид, в состав которого входят, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты и, по меньшей мере, одно гидроксиариленовое звено, или сшивание композиции арамидного сополимера, полученного из мономеров, включающих 1,4-фенилендиамин и терефталойлдихлорид, в состав которого входит, по меньшей мере, одно звено ариленкарбоновой кислоты или арамидного сополимера, в состав которого входит, по меньшей мере, одно гидроксиариленовое звено, в присутствии ковалентного сшивающего агента.

11. Прядильный раствор, содержащий сшиваемую арамидную сополимерную композицию по любому из пп.1-8 в серной кислоте.

12. Формованное изделие, содержащее сшитый арамидный сополимер по п.9.

13. Формованное изделие по п.12, отличающееся тем, что оно представляет собой волокно, пленку или лист.

14. Способ изготовления формованных изделий, включающий в себя формование сшиваемой арамидной сополимерной композиции по любому из пп.1-8 в форме с последующим сшиванием формованной заготовки в формованное изделие.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что формование сшиваемой арамидной сополимерной композиции осуществляется путем прядения или литья.