



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511938 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200780033415. 7

D01F 6/90 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 01

C08J 5/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06018906. 5 2006. 09. 09 EP

(56) 对比文件

US 2003150557 A1, 2003. 08. 14,

EP 0021484 A1, 1981. 01. 07,

US 4086215 A, 1978. 04. 25,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 09

审查员 吴进高

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/007653 2007. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02008/028605 EN 2008. 03. 13

(73) 专利权人 帝人芳纶有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 J·博斯 S·C·诺杜威尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08L 77/10 (2006. 01)

C08G 69/32 (2006. 01)

C08G 69/48 (2006. 01)

D01F 6/80 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

可交联的芳族聚酰胺共聚物

(57) 摘要

本发明涉及一种芳族聚酰胺共聚物组合物, 其包含具有至少一个亚芳基羧酸部分和至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物, 或包含具有至少一个亚芳基羧酸部分或具有至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物以及交联剂。本发明还涉及由其获得的交联的共聚物, 和包含所述交联的共聚物的成形制品。

1. 一种可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其包含由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚芳基羧酸部分和至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物,或包含由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚芳基羧酸部分或具有至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物和共价交联剂,其中亚芳基羧酸部分是亚苯基羧酸部分,和羟基亚芳基部分是羟基亚苯基部分。

2. 权利要求 1 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中该组合物包含由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚苯基羧酸部分的芳族聚酰胺共聚物和共价交联剂。

3. 权利要求 2 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中共价交联剂选自具有至少两个芳族羟基的芳族聚酰胺共聚物、聚乙烯醇和含芳族羟基的单体。

4. 权利要求 1 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有亚芳基羧酸部分和羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物是至少具有源自 1,4- 二氨基苯、1,4- 苯二甲酰二氯、3,3'- 二羟基联苯胺和 2,5- 二氨基苯甲酸的单元的共聚物,和其中由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚芳基羧酸部分的芳族聚酰胺共聚物是至少具有源自 1,4- 二氨基苯、1,4- 苯二甲酰二氯和 2,5- 二氨基苯甲酸的单元的共聚物,和共价交联剂选自 PVA、PVP 和 PBO。

5. 权利要求 4 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中芳族聚酰胺共聚物是其中 1-20% 的单元源自 2,5- 二氨基苯甲酸的共聚物。

6. 权利要求 1 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中该组合物包含由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到具有至少一个羟基亚苯基部分的芳族聚酰胺共聚物和共价交联剂。

7. 权利要求 6 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中共价交联剂选自具有至少两个羧基的聚合物。

8. 权利要求 6 的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,其中共价交联剂为聚丙烯酸。

9. 一种通过交联权利要求 1-8 任一项的芳族聚酰胺共聚物组合物获得的交联的芳族聚酰胺共聚物。

10. 一种获得权利要求 9 的交联的芳族聚酰胺共聚物的方法,其包括交联由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚芳基羧酸部分和至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物,或在共价交联剂的存在下交联由包括 1,4- 苯二胺和对苯二甲酰二氯的单体得到且具有至少一个亚芳基羧酸部分或具有至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物。

11. 一种在硫酸中包含权利要求 1-8 任一项的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物的纺丝原液。

12. 一种包含权利要求 9 的交联的芳族聚酰胺共聚物的成形制品。

13. 权利要求 12 的成形制品,其中该制品是纤维、膜或片。

14. 一种制造成形制品的方法,其包括将权利要求 1-8 任一项的可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物成形为形体,随后将由此形成的形体交联成成形制品。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中通过纺丝或模塑使可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物进行成形。

可交联的芳族聚酰胺共聚物

[0001] 本发明涉及一种可交联的芳族聚酰胺共聚物组合物,涉及由其获得的交联的芳族聚酰胺共聚物,和涉及一种获得所述交联的芳族聚酰胺共聚物的方法。本发明还涉及成形产品及其制造方法,和涉及包含所述可交联的共聚物的纺丝原液。

[0002] 全芳族聚酰胺 (wholly armoatic polyamide),即芳族聚酰胺 (aramid) 及其制备方法已经已知数十年。这些材料用于生产纤维、长丝、纤条体、线、膜、浆 (pulp)、纸状片材、及其他成形制品,并且它们由于其优异的耐热性、耐机械性和耐化学性而被广泛地使用。商业化产品以商品名如**Twaron®**、**Kevlar®**和**Technora®**销售。

[0003] 尽管这些材料在商业上非常成功,但其仍有改善的空间,特别是由于横向性能如强度和耐化学性易受影响而需要改善。本发明的一个目的是提供在纵向方面具有至少与这些商业化产品相似的性能并改善了横向性能的材料。

[0004] 本发明的另一个目的是提供具有其他改善的性能如增强的防火性能的材料。

[0005] 本发明的目的还在于获得具有改善的介电性能和压缩性能的芳族聚酰胺产品。

[0006] 本发明的目的还在于获得具有改善的耐化学性的,特别是耐硫酸的芳族聚酰胺产品,所述耐化学性可以使芳族聚酰胺产品适用于去雾器及其它气溶胶清除剂 / 器中。

[0007] 现在发现当将已知的芳族聚酰胺聚合物改性使其交联时,可达到这些目的。

[0008] 在 US 5, 212, 258 中,描述了含有羧基侧基的芳族聚酰胺共聚物,其通过共聚芳族二胺、芳族二酸 (衍生物) 和二氨基亚苯基羧酸,从而产生含羧基的芳族聚酰胺嵌段共聚物。这些共聚物以其本身使用,并未进一步描述这些共聚物的反应,如交联。此外,这些共聚物本身及其组合物是不可交联的。

[0009] 为此,本发明涉及一种芳族聚酰胺共聚物组合物,其包含具有至少一个亚芳基羧酸部分和至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物,或包含具有至少一个亚芳基羧酸部分或具有至少一个羟基亚芳基部分的芳族聚酰胺共聚物和交联剂。

[0010] 对于已知的芳族聚酰胺共聚物如**Twaron®**,这些共聚物含有芳族羧基官能团和任选芳族羟基官能团。如果这些共聚物同时包含芳族羧基和芳族羟基,则这种共聚物分子可与所述共聚物的另外的分子交联。如果这些共聚物仅仅包含芳族羧基,则组合物应当含有具有至少两个官能团的交联剂。

[0011] 术语“交联剂”具有本领域中的普通含义,即能够通过两个较大分子 (通常是聚合物) 形成共价键而使其相互连接的化合物。连接基团称为连接基。由此,与这种大分子的分子或离子的离子键合不能称为交联,而是称作成盐。

[0012] 所述羟基和羧基可在适合条件下反应并消除水分子形成酯键。可以首先将羧基转化成羧基衍生物以增强该反应。例如,可首先将羧基转化成羧基氯化物或甲苯磺酸酯 (盐),然后使其与同样共聚物的另外分子中所含的或存在于其他分子中的羟基反应。

[0013] 如果使用交联剂交联,则羧酸基或羟基在交联剂的一个官能团上与交联剂反应,而第二个官能团与芳族聚酰胺共聚物的另一分子反应,从而产生具有连接基的交联的芳族聚酰胺共聚物。合适的交联剂包括环氧化物类, (嵌段) 异氰酸酯类,氮丙啶类,氮杂环丁烷类,噁唑啉类,多元醇类,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP),三聚氰胺类,以及具有至少两个羧基的低

聚物和聚合物如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚（丙烯酸-共-马来酸）、聚（3,3',4,4'-双苯基四甲酸二酐-共1,4-二胺）酰胺酸、聚（1-乙烯基-2-吡咯烷酮-共-马来酸酐）。

[0014] 合适的异氰酸酯类包括脂族和脂环族并且尤其是芳族多异氰酸酯及其组合。这类的典型代表是二异氰酸酯如间或对苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯（TDI）、甲苯-2,6-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯（及其异构体）、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、1-甲基苯基-2,4-苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯和3,3'-二甲基二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯，三异氰酸酯如甲苯-2,4,6-三异氰酸酯，和各异氰酸酯如4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯，和各种多亚甲基多苯基多异氰酸酯。在本发明的实践中也可使用粗制的多异氰酸酯，如通过甲苯二胺混合物的光气化作用获得的粗制的甲苯异氰酸酯，或通过粗制的亚甲基二苯胺的光气化作用获得的粗制的二苯甲烷二异氰酸酯。

[0015] 合适的多元醇包括聚乙烯醇（PVA），其平均羟基当量为约20-约300，优选为约40-约100。此外，这种多元醇通常含有每分子约2-约8个羟基。合适多元醇的实例包括市场上可以商标**Lutrol[®]**、**Desmophen[®]**和**Bayhydrol[®]**买到的那些。

[0016] 特别有用的多元醇是包含芳族单元和至少两个芳族羟基的芳族聚酰胺共聚物。这种共聚物可以例如通过在含芳族羟基单体如二羟基联苯胺衍生物存在下，更特别地在3,3'-二羟基联苯胺（DHB）存在下，聚合PPD和TDC制备。DHB及其它含芳族羟基单体本身也是具有羧基部分的芳族聚酰胺共聚物的有用交联剂。

[0017] 合适的聚乙烯吡咯烷酮包括分子量为400以上的乙烯基吡咯烷酮聚合物。优选的PVP的分子量为100,000以上。

[0018] 合适的多环氧化物包括双酚-A的二缩水甘油醚和双酚-F的二缩水甘油醚，可以商品名**Denacol[®]**获得的聚缩水甘油醚，和可以商品名**Araldite[®]**获得的环氧树脂。

[0019] 合适的氮丙啶类和氮杂环丁烷类包括可以商品名交联剂CX-**100[®]**（购自DSM）从市场上买到的三羟甲基丙烷三（2-甲基-1-氮丙啶丙酸酯），和来自Shanghai Zealchem的XC系列交联剂。

[0020] 合适的噁唑啉类包括芳族化合物如1,4-PBO（1,4-亚苯基双噁唑啉）、2,2-双（2-噁唑啉）、硫联二乙基双（2-噁唑啉）、四亚甲基双（2-噁唑啉）和氧联二乙基双（2-噁唑啉）。

[0021] 合适的三聚氰胺类包括**Cymel[®]**型树脂。

[0022] 合适的聚丙烯酸类包括分子量为500-约1,500,000，且更优选为约10,000-500,000的丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物。

[0023] 优选通过应用对芳族聚酰胺聚合物使芳族聚酰胺保持线性性能。为了获得足够的交联，共聚物芳族部分的至少1%应该含有羧基或羟基官能团，并且优选20%或以下以防止过交联。

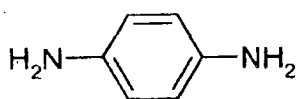
[0024] 本发明的共聚物由本身为本领域熟知的聚合方法制备。因此，可以依照芳族单体的普通聚合反应进行，但用具有羧基官能团的单体和/或具有羟基官能团的单体替代所需

部分的普通单体。还可使用同时含有羧酸基和羟基的单体,如 2,5-二氨基-4-羟基苯甲酸,来代替使用具有羧基官能团的单体和 / 或具有羟基官能团的单体。

[0025] 基本上,用于获得芳族聚酰胺共聚物的方法包括:聚合亚芳基二胺(diaminoarylene)、亚芳基二羧酸,和二氨基亚芳基羧酸或其衍生物和 / 或羟基亚芳基二胺或其衍生物,和交联剂,或混合通过聚合亚芳基二胺、亚芳基二羧酸,和二氨基亚芳基羧酸或其衍生物和 / 或羟基亚芳基二胺或其衍生物获得的共聚物,和交联剂。

[0026] 用于聚合的合适单体是:非官能化单体如 PPD,其是 1,4-苯二胺(又名 1,4-二氨基苯),和 TDC,其是对苯二甲酰二氯(又名 1,4-苯二甲酰二氯),它们是传统芳族聚酰胺聚合物的基本组分;以及官能化单体如 1,4-二氨基苯甲酸(DABA)、2,5-二氨基苯酚(DAP)、3,3'-二羟基联苯胺(DHB)、和 2,5-二氨基氢醌(DAH),或其盐。在此,给出如下化学式:

[0027]

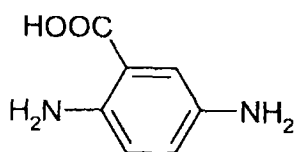


PPD

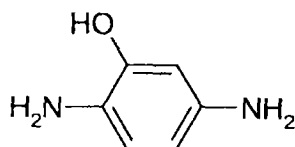


TDC

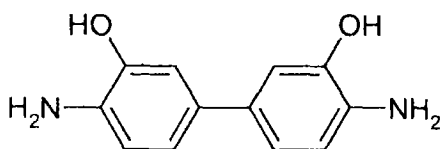
[0028]



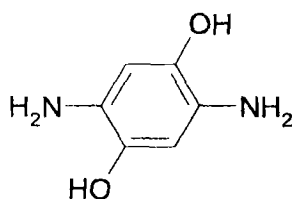
DABA



DAP



DHB

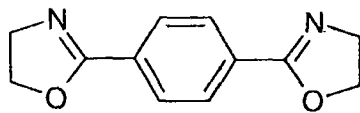


DAH

[0029] 如果芳族聚酰胺共聚物包含至少一个亚芳基羧酸部分或至少一个芳族羟基,则组

合物的共混物应该含有交联剂,如含羟基或羧基的芳族化合物。交联剂也可以是另外的具有羟基官能团或羧基官能团的芳族聚酰胺共聚物,或另外的含羟基聚合物如聚乙烯醇(PVA)或含羧基聚合物如聚丙烯酸(PAA)。这种单体的实例为例如 DHB 和 DAP 单体,和 1,4-PBO:

[0030]



1,4-PBO

[0031] 可以将可交联共聚物用于纺丝原液中,并且可由该可交联共聚物制备交联的聚合物。这些纺丝原液可含有其他合适组分如氯化钙和各种溶剂如 NMP(N-甲基吡咯烷酮)。优选该溶剂为硫酸。这些纺丝原液可用于纺丝纤维、浆、纤条体等,或可用于制造片和膜。因此本发明的目的还在于成形制品,如上述那些。

[0032] 发现,当使用制备 **Twaron®** 的已知方法时,包括 PPD 和 TDC 以及至多 20% DABA 的单体的聚合平稳且容易地进行。发现,该材料可以与含有 OH 基的芳族聚酰胺或其他交联剂共混和交联,或者当芳族聚酰胺共聚物含有羧基和羟基时,通过施加热,其可以在分子内或在两个分子间交联。因此,在同一聚合物链中还具有 OH 的 DABA 基芳族聚酰胺显示形成酯键并因此交联的能力。

[0033] 本发明通过下列非限制性实施例进行说明。

[0034] 实施例 1

[0035] 在氮气下向配有机机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入 20.719g PPD、3.249g DABA、3.352g 1,4-PBO 和 400ml 干燥的 NMP/CaCl₂ (12.1wt%)。使用氮气将烧瓶吹洗两次。将混合物以 150rpm 搅拌 30 分钟以溶解胺。

[0036] 使用冰/水将烧瓶冷却到 10°C。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通过漏斗向烧瓶中加入 43.219g TDC。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭烧瓶并使混合物在吹氮下反应 20 分钟。

[0037] 将得到的碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80°C 下在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度为 5.49 的产物。

[0038] 固化

[0039] 将约 1g 该产物在 200°C 下在真空中热处理 0.5 小时 (Büchi 烘箱 T0-51)。

[0040] 257.4mg 热处理过的产物在 147.64g H₂SO₄ 中的混合物保持混浊,而未处理过的产物完全溶解在硫酸中从而产生澄清溶液。

[0041] 对比例

[0042] 不使用 1,4-PBO 重复实施例 1 的步骤。热处理过的产物混合物和未处理过的产物都完全溶解在硫酸中从而产生澄清溶液。

[0043] 实施例 2

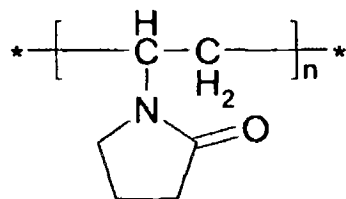
[0044] 向配有机机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入精确称量的 PPD (20.715 或 18.164g) 和 DABA (3.247 或 6.409g), 和 400ml 干燥的 NMP/CaCl₂。使用氮气将反应器吹扫两次,并以 150rpm 搅拌混合物 30 分钟以溶解胺。

[0045] 使用冰 / 水将烧瓶冷却到 10℃。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通过漏斗向容器中加入精确称量的 TDC(43.222 或 42.622g)。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭容器并使混合物在吹氮下反应 20 分钟。

[0046] 将碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃ 下在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度分别为 6.10 或 3.70 的产物。

[0047] 将相对粘度为 6.10(836.94mg) 的产物与下式的 PVP(41.3mg, MW1.3 * 10⁶) 一起溶于 148.03g 硫酸中:

[0048]



[0049] 将澄清溶液在水中沉淀,滤出,洗涤并在 80℃ 在真空中干燥过夜。

[0050] 固化

[0051] 将约 1g 该组合物在 300℃ 下在真空中热处理 0.5 小时 (Büchi 烘箱 T0-51),从而产生保持混浊的产物,而开始未热处理过的产物完全溶解在硫酸中,产生澄清溶液。

[0052] 实施例 3

[0053] 向配有机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入 17.253g PPD 和 6.087g DHB,和 400ml 干燥的 NMP/CaCl₂。使用氮气将反应器吹扫两次,并以 150rpm 搅拌混合物 30 分钟以溶解胺。

[0054] 使用冰 / 水将烧瓶冷却到 10℃。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通过漏斗向容器中加入精确称量的 TDC(38.186g)。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭容器并使混合物在吹氮下反应 20 分钟。

[0055] 将碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃ 下在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度为 6.40 的产物。

[0056] 将精确称量的 304 或 300mg 该产物与 306.8mg 特性粘度为 6.10 的实施例 2 的产物或 307mg 特性粘度为 3.70 的实施例 2 的产物一起溶于 100ml 硫酸中。使用喷嘴将混合物注入水中,滤出,洗涤并在 80℃ 下在真空中干燥过夜。

[0057] 固化

[0058] 将约 1g 的该两种组合物的每一种在 380℃ 下在真空中热处理 5 分钟 (Heraeus 烘箱 MR170)。固化产物没有完全溶于硫酸中,而未固化的共混物溶解。

[0059] 实施例 4

[0060] 向配有机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入 25.5696g DABA、4.5469g DHB,和 400ml 干燥的 NMP/CaCl₂。使用氮气将反应器吹扫两次,并以 150rpm 搅拌混合物 30 分钟以溶解胺。

[0061] 使用冰 / 水将烧瓶冷却到 10℃。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通

过漏斗向容器中加入精确称量的 TDC(30.2483g)。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭容器并使混合物在吹氮下反应 20 分钟。

[0062] 将碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃ 下在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度为 1.8 的产物。

[0063] 固化

[0064] 将约 1g 上述获得的产物在 300℃ 下在真空中热处理 15 分钟 (Büchi 烘箱 B580)。IR 分析 (配有 Thunderdome Swap-top module ATR Ge crystal 的 Biorad FTS 576c) 显示存在酯谱带 (1740cm⁻¹),这表明链经由 COOH- 基和 OH- 基之间的反应偶联。

[0065] 实施例 5

[0066] 向配有机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入 16.0481g PPD、7.3112g DAP、2HCl、6.001g 吡啶和 400ml CaCl₂ 浓度为 10.06w% 的干燥的 NMP/CaCl₂。使用氮气将反应器吹扫两次,并以 150rpm 搅拌混合物 40 分钟以溶解胺。

[0067] 使用冰 / 水将烧瓶冷却到 10℃。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通过漏斗向容器中加入精确称量的 TDC(37.6610g)。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭容器并使混合物在吹氮下反应 20 分钟。

[0068] 将碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃ 在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度为 5.12 的产物。

[0069] 固化

[0070] 将产物在 Heraeus 烘箱 MR170 中,在各个温度 (250、300、350 和 400℃) 和持续时间 (2、3、5 和 10 分钟) 组合下真空中热处理。十六种组合的每种样品含有约 1g 产物。固化产物没有溶于硫酸中,而未固化的共混物溶解。

[0071] 对比例 6

[0072] 不使用 PAA 重复先前的实施例 5。在 250℃ 或 300℃ 下固化 10 分钟的样品保持完全溶解。

[0073] 实施例 7

[0074] 向配有机械搅拌器、N₂ 入口和出口并提供有真空源的清洁干燥的 2L 烧瓶中加入 16.4263g PPD、8.0911g DAP、2HCl、0.975g PAA,和 400ml 的 CaCl₂ 浓度为 10.24wt% 的干燥的 NMP/CaCl₂。使用氮气将反应器吹扫两次,并以 150rpm 搅拌混合物 40 分钟以溶解胺。

[0075] 使用冰 / 水将烧瓶冷却到 10℃。在移除冷却剂后,将搅拌速度设置为 320rpm 并通过漏斗向容器中加入 38.5493g TDC。使用 25ml 干燥的 NMP/CaCl₂ 将烧瓶漂洗两次。关闭容器并使混合物在吹氮下反应 45 分钟。

[0076] 将产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 4 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃ 下在真空中干燥 24 小时,从而获得相对粘度为 2.29 的产物。

[0077] 固化

[0078] 将产物在 Heraeus 烘箱 MR170 中,在真空中,在各个温度 (250、300、350 和 400℃) 和持续时间 (2、3、5 和 10 分钟) 的组合下热处理。十六种组合的每种样品含有约 1g 产物。

在 250℃下加热至少 5 分钟或在 300℃下加热的样品不溶于硫酸中,而未固化的共混物溶解。

[0079] 对比例 8

[0080] 不使用 PAA 重复先前的实施例 7。在 250℃或 300℃下固化 10 分钟的样品保持完全溶解。

[0081] 实施例 9

[0082] 向干燥的 10L Drais 反应器中装入 175.5g PPD、88.10g DHB、10.8gPAA 和 4L CaCl_2 浓度为 11.13wt% 的 NMP/ CaCl_2 。将溶液冷却到 4℃并添加 413.87g TDC。在添加 TDC 后,使聚合反应持续 31 分钟。

[0083] 将碎产物与软化水一起温和添加到 Condux LV15 15/N3 凝固器中,并在不锈钢过滤器上收集混合物。使用 5L 软化水将产物洗涤 8 次,收集在 2L 玻璃烧杯中并在 80℃下在真空中干燥 48 小时,从而获得相对粘度为 4.4 的产物。

[0084] 固化

[0085] 将产物在 Heraeus 烘箱 MR170 中,在真空中,在各个温度 (250、300、350 和 400℃) 和持续时间 (2、3、5 和 10 分钟) 组合下热处理。十六种组合的每种样品含有约 1g 产物。在 200℃加热 10 分钟和 250℃加热 5 分钟的样品仅仅溶胀,而在 250℃加热 10 分钟至 300℃加热 10 分钟的样品在硫酸中均保持未受影响。