



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1784472 B

(45) 授权公告日 2011.03.02

(21) 申请号 200480011906.8

D01F 6/60 (2006.01)

(22) 申请日 2004.04.30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10/428,294 2003.05.02 US

JP 58-191296 A, 1983.11.08, 全文.

CN 1252111 A, 2000.05.03, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.11.02

审查员 贺芳

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/013926 2004.04.30

(87) PCT申请的公布数据

W02004/099474 EN 2004.11.18

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 陈助 A·弗朗西丝

S·L·萨米尔斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 段晓玲

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

含有微浆的聚合物前体分散体及制备该分散体的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备在室温下为固体的聚合物的聚合物前体分散体,进一步涉及制备它的方法,其中该分散体含包括加成单体、缩合单体、预聚物或聚合物改性剂的聚合物前体以及0.01-50wt%的具有0.01-100微米的体积平均长度的微浆。

1. 用于制备在室温下为固体的聚合物的聚合物前体分散体,其包括:
包含加成单体、缩合单体或预聚物的聚合物前体;和
具有 0.01-100 微米的体积平均长度的包括有机纤维的微浆,该微浆占分散体的 0.01-50wt%,其中
该加成单体选自甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,苯乙烯,丙烯腈,和氯乙烯;
该缩合单体选自乙二醇,对苯二甲酸二甲酯,二甘醇,1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,和环己烷二甲醇;
该预聚物选自聚酰胺酸,聚酯低聚物,和乳化的聚合物分散体。
2. 权利要求 1 的聚合物前体分散体,其中所述聚合物前体在室温下具有低于 10,000 厘泊的粘度。
3. 权利要求 1 的聚合物前体分散体,其中该聚合物前体进一步包括溶剂。
4. 权利要求 1 的聚合物前体分散体,其中微浆的重量百分率是 0.01-10wt%。
5. 使用权利要求 1-4 的任一项的聚合物前体分散体制备的聚合物。
6. 包括权利要求 5 的聚合物的成型制品。
7. 用于将微浆引入到聚合物前体中的方法,该聚合物前体用于制备在室温下为固体的聚合物,该方法包括:
让有机纤维,包括加成单体、缩合单体或预聚物的聚合物前体和固体组分接触,
搅拌有机纤维、聚合物前体和固体组分,从而将有机纤维转化为具有 0.01-100 微米的体积平均长度的微浆,该微浆分散于聚合物前体并且占分散体的 0.01-50wt%,和
任选除去固体组分,其中
该加成单体选自甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,苯乙烯,丙烯腈,和氯乙烯;
该缩合单体选自乙二醇,对苯二甲酸二甲酯,二甘醇,1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,和环己烷二甲醇;
该预聚物选自聚酰胺酸,聚酯低聚物,和乳化的聚合物分散体。
8. 权利要求 7 的方法,其中所述聚合物前体具有低于 10,000 厘泊的粘度。
9. 权利要求 7 的方法,其中该聚合物前体进一步包含溶剂。

含有微浆的聚合物前体 分散体及制备该分散体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及将微浆 (micropulp) 引入到聚合物前体中的方法, 所得分散体, 由该分散体制备的聚合物, 以及由该聚合物制备的制品。

背景技术

[0002] 由于其纤维性质, 纸浆难以均匀地分散在其它材料中。许多聚合物可以通过添加纸浆来增强, 甚至添加很少量的纸浆也能具有积极的效果。

[0003] 2002 年 11 月 15 日提出的美国专利申请 10/295, 455 涉及在液体组分中生产微浆的方法, 并且公开了该液体组分可以是含水液体、一种或多种液体聚合物、一种或多种溶剂或者它们的结合物。

[0004] 2002 年 11 月 15 日提出的美国专利申请 10/295, 341 涉及由微浆在液体组分中的分散体制备的涂料组合物, 所述液体组分选自含水液体、一种或多种液体聚合物、一种或多种溶剂或它们的结合物。

[0005] 2003 年 3 月 28 日提出的美国专利申请 10/401, 347 涉及含有微浆的液体指甲油组合物, 其中微浆在包含树脂和溶剂的指甲油树脂体系中制备。

[0006] 2003 年 4 月 11 日提出的美国专利申请 60/462, 236 涉及含有乙酰乙酰基化聚乙烯基聚合物的组合物和模塑产品, 并且公开了生产模塑制品的方法, 包括将微浆与包含乙酰乙酰基化聚乙烯基聚合物的组合物混合, 熔化该聚合物, 然后由微浆和聚合物的混合物制备成型品。

[0007] 所有这些参考文献涉及微浆在液体聚合物或溶于溶剂的聚合物中的形成和引入。然而, 许多聚合物不能以可用的液体形式利用, 要么是因为粘度高, 要么是因为它们在室温下是固体, 以及这些聚合物的一些不适于经由热或其它方式液化。

[0008] 本发明的简述

[0009] 本发明涉及用于制备在室温下是固体的聚合物的聚合物前体分散体, 其包含包括加成单体、缩合单体、预聚物或用于聚合物的改性剂的聚合物前体; 以及具有 0.01-100 微米的体积平均长度的微浆, 该微浆占分散体的 0.01-50wt%。

[0010] 本发明进一步涉及将微浆引入到聚合物前体中的方法, 该聚合物前体用于制备在室温下是固体的聚合物, 包括让有机纤维, 聚合物前体和固体组分接触, 搅拌有机纤维、聚合物前体和固体组分, 从而将有机纤维转化为分散于聚合物前体中的具有 0.01-100 微米的体积平均长度的微浆, 以及任选除去固体组分。

[0011] 本发明的详细说明

[0012] 本发明涉及含有微浆的聚合物前体分散体以及将微浆引入到用于制备聚合物的聚合物前体中的方法。该聚合物前体分散体然后可以反应, 聚合, 或者与聚合物结合, 形成了微浆分散于其中的聚合物。

[0013] 聚合物前体分散体

[0014] 本发明的聚合物前体分散体用于制备在室温下是固体的聚合物。该分散体包

含聚合物前体,该聚合物前体包括加成单体,缩合单体,预聚物,或者用于聚合物的改性剂。该分散体进一步包括具有 0.01-100 微米的体积平均长度的微浆,该微浆占分散体的 0.01-50wt%。

[0015] 微浆 (micropulp)

[0016] 本文所使用的微浆是具有 0.01-100 微米,优选 0.1-50 微米的体积平均长度的加工有机纤维。此类微浆一般具有 25-500 平方米 / 克的平均表面积。本发明的微浆是纤维有机材料,其包括两种或多种网状、树枝状、分枝状、蘑菇状或纤维状结构的交织结合物。

[0017] 微浆通过让有机纤维与包含液体组分和固体组分的介质接触,然后搅拌该结合物以减小有机纤维的尺寸并使之改性来制备。用作起始原料的有机纤维可以包括纸浆,短纤维,纤条体 (fibril) 或这些形式的混合物。通过该处理,微浆均匀地分散于液体组分中。

[0018] 纸浆可以通过在转盘之间精磨短纤维来将纤维切割和剪切成更小的碎片来制备。纸浆颗粒与短纤维的不同之处在于具有从各纸浆颗粒的体部延伸的许多原纤维或触须。这些原纤维或触须提供了用于增强复合材料的细发状系缚物,导致纸浆具有非常高的表面积。特别有用的起始原料是芳族聚酰胺纸浆,它在本领域中是公知的,可以通过精磨芳族聚酰胺纤维,从而使芳族聚酰胺纤维材料的短碎片纤丝化来制备。此类纸浆据报道具有 4.2-15 米²/ 克的表面积和 0.6-1.1 毫米 (mm) 的 Kajaani 重量平均长度。与微浆相比,此类纸浆具有高的体积平均长度。例如,出自 E. I. Du Pont de Nemours and Company 的 Style1F543 芳族聚酰胺纸浆具有 0.6-0.8mm 的 Kajaani 重量平均长度,以及当使用激光衍射来测量该纸浆时,体积平均长度是 500-600 微米 (0.5-0.6mm)。直接由聚合溶液制备芳族聚酰胺纸浆的替代方法公开在 US 专利 No. 5,028,372 中。

[0019] 短纤维 (有时称为 floc) 通过将连续长丝切割成短长度来制备,不会使纤维显著纤丝化。短纤维长度一般是大约 0.25mm 到 12mm。适用于本发明的短纤维是在 US 专利 No. 5,474,842 中公开的增强纤维。

[0020] 纤条体是具有 0.2-1mm 的平均最大长度或尺寸与 5 : 1 到 10 : 1 的长宽比的非粒状薄膜样颗粒 (non-granular film-like particle)。厚度尺寸是大约 1 微米的几分之一。芳族聚酰胺纤条体在本领域中是公知的,可以根据在 US 专利 Nos. 5,209,877,5,026,456,3,018,091 和 2,999,788 中公开的方法来制备。这些方法通常包括将有机聚合物在溶剂中的溶液加入到另一液体 (它是该聚合物的非溶剂,但与该溶剂混溶) 中,再施加强烈的搅拌,从而使纤条体凝结。凝结的纤条体进行湿磨,分离,再干燥,获得了具有高表面积的纤条体团块;然后展开该团块,获得颗粒纤条体产物。

[0021] 在本发明中采用的微浆可以由有机纤维制备,该有机纤维包括脂族聚酰胺,聚酯,聚丙烯腈,聚乙烯醇,聚烯烃,聚氯乙稀,聚偏二氯乙烯,聚氨酯,聚氟烃,酚醛树脂,聚苯并咪唑类,聚亚苯基三唑类,聚苯硫醚,聚噁二唑类,聚酰亚胺类,芳族聚酰胺,或者它们的混合物。尤其有用的聚合物由芳族聚酰胺,聚苯并噁二唑,聚苯并咪唑,或它们的混合物。适用于本发明的其它有机纤维包括天然纤维,比如纤维素,棉,丝,和 / 或羊毛纤维。

[0022] 可用作微浆的起始原料的一些商购纤维包括 ZYLON[®] PBO-AS (聚 (对亚苯基 -2,6- 苯并双噁唑)) 纤维, ZYLON[®] PBO-HM (聚 (对亚苯基 -2,6- 苯并双噁唑)) 纤维, DYNEEMA[®] SK 60 和 SK71 超高强度聚乙烯纤维,全部由日本 Toyobo 供应;Celanese

VECTRAN® HS 纸浆, EFT1063-178, 由 Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut 供应; 由 Sterling Fibers, Inc., Pace Florida 供应的 CFF Fibrillated Acrylic Fiber; 和由 Daicel Chemical Industries, Ltd., 1 Teppo-Cho, Sakai City Japan 供应的 Tiara Aramid-400S Pulp。

[0023] 优选的有机纤维包括由芳族聚酰胺聚合物聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)和/或聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)制备的纤维。此类纤维还被称为芳族聚酰胺纤维。本文所使用的“芳族聚酰胺”是指聚酰胺, 其中酰胺(-CONH-)键的至少 85% 直接连接于两个芳族环。添加剂可以与芳族聚酰胺一起使用。事实上, 已经发现, 多达 10wt% 的其它聚合材料可以与芳族聚酰胺共混, 或者可以使用多达 10% 的其它二胺替代芳族聚酰胺的二胺或者多达 10% 的其它二酰氯替代芳族聚酰胺的二酰氯的共聚物。此类有机纤维公开在 US 专利 Nos. 3, 869, 430 ; 3, 869, 429 ; 3, 767, 756 ; 和 2, 999, 788 中。优选的芳族聚酰胺有机纤维在商标 **KEVLAR®** 纤维, **KEVLAR®** 芳族聚酰胺纸浆, 1F543 型 ; 1.5mm **KEVLAR®** 芳族聚酰胺絮凝物 6F561 型 ; 和 **NOMEX®** 芳族聚酰胺纤维条 F25W 型下为大家所知。所有这些可从特拉华州 Wilmington 的 E. I. du Pont de Nemours and Company 获得。

[0024] 聚合物前体

[0025] 本发明的聚合物前体可以是加成单体, 缩合单体, 或者预聚物或用于聚合物的改性剂。

[0026] 加成单体在本领域中是公知的, 非限制性实例是甲基丙烯酸甲酯, 它可以本身聚合来制备聚(甲基丙烯酸甲酯), 或者与其它单体比如丙烯酸乙酯聚合来制备丙烯酸酯共聚物。可用于本发明的其它加成单体包括乙烯基单体比如苯乙烯, 丙烯腈和氯乙烯。

[0027] 缩合单体在本领域中也是众所周知的, 对于本发明来说, 可以是在用于形成单体或聚合物的缩合反应中使用的反应剂的一种或多种, 或者由反应剂形成的实际单体之一。缩合单体的一种有用、但非限制性的实例是乙二醇, 其可以与对苯二甲酸二甲酯反应, 用于形成聚合物聚对苯二甲酸乙二醇酯。可用于本发明的其它缩合单体包括二甘醇, 1, 3- 丙二醇, 1, 4- 丁二醇, 或者环己烷二甲醇。

[0028] 预聚物是部分聚合的聚合物, 其具有低分子量, 并且可以进一步聚合成更高的分子量。所谓部分聚合是指起反应的单体不以用于完全聚合物链形成的适当化学计量比存在, 这防止了高分子量的产生。对于许多聚合物而言, 单体的这种适当化学计量比正常是 1 : 1。此类预聚物具有低分子量, 是指它们仅能形成具有仅几个重复单元的非常短的链, 正常少于约 20 个重复单元, 一般少于约 10 个重复单元。预聚物的非限制性实例是聚酰胺酸。在制备了微浆和聚酰胺酸的预聚物前体分散体之后, 然后通过首先添加附加单体来调节预聚物的化学计量比而由该分散体制备聚合物。然后通过加热使预聚物酰亚胺化来制备聚酰亚胺聚合物。其它有用的预聚物可以包括任何低分子量低聚物, 比如聚酯低聚物, 该低聚物随后可以聚合。对于本发明来说, 预聚物还可以是乳化聚合物分散体, 其进一步反应, 形成有用的聚合物。例如, 某些酸共聚物可以与金属盐起反应, 形成难处理的聚合物组合物。微浆可以通过首先在酸共聚物的乳液中生成微浆来引入到这些聚合物中。所得聚合物前体分散体然后可以用来形成聚合物。适合的酸共聚物的非限制性实例是含有极性共聚单体甲基丙烯酸的乙烯共聚物。

[0029] 该聚合物前体还可以是用于聚合物的改性剂。对于本发明来说, 用于聚合物的改

性剂是与最终聚合物相容并且基本上保留在最终聚合物中的材料。用于聚合物的改性剂不是最终聚合物的溶剂或者聚合物本身,而是以某些方式改性最终聚合物。例如,聚合物可以是添加剂,比如聚合物的增塑剂或聚合物的固化剂。其它类型的用于聚合物的改性剂例如可以起性能增强剂,加工助剂或者表面润滑剂的作用。用于聚合物的改性剂的非限制性实例是液体脂肪酸比如油酸,它可以在混合和中和的同时与乙烯-共聚物型酸共聚物或离聚物合并。该用于聚合物的改性剂油酸酯增强了聚合物的回弹性。

[0030] 优选用于本发明的聚合物前体在室温下具有低于 10,000 厘泊的粘度。在 10,000 厘泊以上,液体粘度太高,从而不能在微浆中引入并加工有机纤维。

[0031] 固体组分

[0032] 与聚合物前体和有机纤维接触的固体组分的形状不是严格要求的,可以包括球状体,斜行物(diagonal),不规则形状颗粒或者它们的结合物。球状体是优选的。固体组分的最大平均尺寸可以是 10 微米到 127,000 微米,并且它取决于用于生产微浆的搅拌设备的类型。例如,当使用磨碎机时,尺寸一般是大约 0.6mm 直径到大约 25.4mm。当使用介质磨机时,直径一般是大约 0.1-2.0mm,优选 0.2-2.0mm。当使用球磨机时,直径一般是大约 3.2mm(1/8") 到 76.2mm(3.0 英寸),优选 3.2mm(1/8") 到 9.5mm(3/8 英寸)。固体组分一般与液体组分化学相容,典型的固体组分由玻璃、氧化铝、氧化锆、硅酸锆、铈稳定的氧化锆、熔结氧化锆硅石、钢、不锈钢、砂、碳化钨、氮化硅、碳化硅、玛瑙、多铝红柱石、燧石、玻璃化硅石、硼烷硝酸酯、陶瓷、铬钢、碳钢、铸造不锈钢、塑料树脂或者它们的结合物制备。适用于固体组分的塑料树脂的一些包括聚苯乙烯,聚碳酸酯,和聚酰胺。适用于固体组分的一些玻璃包括无铅苏打石灰,硼硅酸盐和黑玻璃。硅酸锆可以熔融或烧结的。

[0033] 最有用的固体组分是由碳钢、不锈钢、碳化钨或陶瓷制备的球。如果需要,还可以使用具有相同尺寸,但组成不同或者具有不同尺寸的球的混合物。球直径可以是大约 0.1 毫米到 76.2 毫米,优选大约 0.4 毫米到 9.5 毫米,更优选大约 0.7 毫米到 3.18 毫米。固体组分便于由各种来源获得,它们的一些包括新泽西州 Clifton 的 Glenn Mills, Inc.;新泽西州 Fairfield 的 Fox Industries, Inc.;和俄亥俄州 Akron 的 Union Process。

[0034] 聚合物和制品

[0035] 一旦将微浆引入到聚合物前体中,该聚合物前体分散体可以反应,聚合,或者使用普通方法加工或转化为含有微浆的聚合物。由本发明的聚合物前体分散体制备的分散有微浆的聚合物可以是任何类型的热塑性材料,热固性材料,或者其它类型的聚合物,只要它在室温下是固体。该聚合物可以进一步以任何普通方式加工,比如纺丝、挤出、成型或模塑成各种制品(包括纤维和薄膜)或部件。因为将微浆引入到聚合物中的方法几乎确保了微浆被充分分散,所以成型制品或部件具有均匀的机械性能。极小尺寸的微浆基本上消除了成型较大的现有技术纸浆时所遇到的堵塞问题。

[0036] 引入微浆的方法

[0037] 用于制备在室温下是固体的聚合物的在聚合物前体中引入微浆的方法包括接触步骤,搅拌步骤,和任选的去除步骤。该接触步骤包括让有机纤维、聚合物前体和固体组分接触。搅拌步骤包括搅拌有机纤维、聚合物前体和固体组分,从而将有机纤维转化为分散于聚合物前体的具有 0.01-100 微米的体积平均长度的微浆。任选的去除步骤包括任选去除固体组分。

[0038] 接触步骤

[0039] 在本发明中,微浆在聚合物前体中制备,该前体是在其中加工有机纤维的液体组分。如果在常温下是液体,此类聚合物前体可以使用纯的,不用溶剂。然而,如果该聚合物前体是固体,或者太粘,该聚合物前体可以溶于溶剂并以该方式使用。如果使用没有溶剂的聚合物前体,优选的是,微浆以 0.01-10wt% 的量存在,以聚合物前体和微浆的总重量为基准计。如果将溶剂加入到聚合物前体中,所存在的有机纤维的优选量是 0.01-10wt%,以所存在的聚合物前体、纤维和溶剂的总量为基准计。然而,可以在形成微浆之后从分散体中除去全部或一部分的溶剂来制备浓缩聚合物前体。这样,可以形成具有 50wt% 微浆的浓度或更高浓度的聚合物前体。

[0040] 在用于形成本发明的聚合物前体分散体的方法中,有机纤维在聚合物前体的存在下加工成具有 0.01-100 微米的体积平均长度和 25-500 平方米 / 克的平均表面积微浆。这通过让有机纤维与液体聚合物前体和固体组分接触并搅拌来完成。在固体组分的存在下搅拌有机纤维粉碎并改性了有机纤维。有机纤维反复地与例如用磨碎机的一个或多个搅拌桨叶保持在搅拌状态的固体组分接触,并被该固体组分所碾磨。不象虽然表面积和纤维化有一些提高,但往往仅主要减小纤维长度的普通研磨或破碎方法,本发明的方法的粉碎由有机纤维纵向分离为基本上更小直径的纤维与长度减小所导致。可以获得 1、2 或更高数量级的平均纤维长度减小。搅拌步骤持续足够长的时间,从而将有机纤维转化为微浆。而且,可以理想地通过反复使含有有机纤维的介质穿过搅拌设备,分几道行程将有机纤维逐步转化为微浆。

[0041] 搅拌步骤

[0042] 当通过搅拌固体组分和液体聚合物前体或聚合物前体溶液来制备含有微浆的聚合物前体分散体时,微浆的表面完全被润湿,并均匀分布在分散体中,具有最小的附聚或团块。

[0043] 将有机纤维加工成微浆可以用任何一种或多种类型的搅拌设备来完成,包括磨碎机或研磨机,以及这些设备可以间歇或连续操作。间歇磨碎机在本领域中是已知的,诸如由俄亥俄州 Akron 的 Union Process, Inc. 供应的 01-S、10-S、15-S、30-S、100-S 和 200-S 型磨碎机之类的那些非常适合于本发明的方法。此类设备的另一供应商是新泽西州 Clifton 的 Glen Mills Inc.。介质磨机由 Premier Mills, Reading Pennsylvania 供应,并且它们的一些适合的磨机包括 Supermill HM 和 EHP 型。

[0044] 优选的搅拌设备是磨碎机,优选将固体组分倒入磨碎机的搅拌室,然后用搅拌桨叶搅拌,此后,将有机纤维和液体组分的预混物倒入该室中。为了加速转化的速率,该固体组分在搅拌步骤过程中通过外部通路循环,该外部通路一般在立式介质磨机的底部和顶部附近连接。固体组分搅拌的速率取决于所要转化的有机纤维的物理和化学组成,固体组分的尺寸和类型,转化的持续时间,以及所需的微浆的尺寸。固体组分在磨碎机中的搅拌一般通过搅拌桨叶的叶尖速度和所提供的搅拌桨叶的数目来控制。典型磨碎机具有 4-12 个桨叶,而搅拌桨叶的叶尖速度一般是大约 150fpm 到大约 1200fpm (大约 45 米 / 分钟到大约 366 米 / 分钟)。优选的磨碎机具有 6 个桨叶,并且在大约 200fpm 到大约 1000fpm (大约 61 米 / 分钟到大约 305 米 / 分钟),更优选大约 300fpm 到大约 500fpm (大约 91 米 / 分钟到大约 152 米 / 分钟) 的叶尖速度下运行。如果使用介质磨机,搅拌桨叶的叶尖速度一般是大约

1500fpm 到大约 3500fpm(大约 457 米 / 分钟到大约 1067 米 / 分钟),优选是大约 2000fpm 到大约 3000fpm(大约 610 米 / 分钟到大约 914 米 / 分钟)。在搅拌过程中产生的任何过量热正常通过使用在搅拌室上的冷却夹套来除去。

[0045] 在搅拌室中使用的固体组分的量被称为负载,并通过本体体积(bulk volume)而非搅拌室的实际体积来测定。因此,100%负载是指室体积的大约60%,因为在固体组分内存在大量的气阱(airpockets)。介质磨机或磨碎机的负载是40-90%,优选75-90%,以全负载为基准计。球磨机的负载是30-60%,以全负载为基准计。实际上,负载百分率通过首先用固体组分完全填充该室以测定全负载的重量来测定。然后作为全负载的百分率按重量来测定所需负载。

[0046] 任选的去除步骤

[0047] 在将有机纤维转化为微浆之后,通常,除去固体组分,形成微浆在聚合物前体中的分散体。通常,固体组分保留在搅拌室中。然而,如果需要,一些普通分离工艺包括具有开孔的网筛,该开孔足够小,使得含有微浆的聚合物前体分散体不能通过,而固体组分保留在网筛上。此后,可以直接使用分散体。通常,当目测在玻璃上的254微米(10密尔)刮涂膜时,优选微浆的分散体含有可忽略的粗砂或种子(seed)。

[0048] 试验方法

[0049] 使用 Beckman LS 粒度分析仪通过激光衍射进行体积平均长度(volume average length)测量。使用 Strohlein Area Meter 进行单点氮 BET 表面积测量。本文所使用的体积平均长度通过下列等式来计算:

[0050]

$$\Sigma (\text{既定长度的纤维的数目}) \times (\text{各纤维的长度})^4$$

$$\Sigma (\text{既定长度的纤维的数目}) \times (\text{各纤维的长度})^3$$

[0051] 实施例

[0052] 现在通过以下具体实施例来说明本发明。除非另有规定,所有份和百分率按重量计。根据本发明的方法制备的实施例和样品用数字来表示。对照或对比实施例和样品用字母来表示。

[0053] 实施例 1

[0054] 本实施例说明了制备微浆在缩合单体中的聚合物前体分散体,然后聚合缩合单体以制备聚合物的方法。对于本实施例,缩合单体是乙二醇和最终聚合物是聚酯。

[0055] 该聚合物前体分散体通过将300g的聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆(KEVLAR®纸浆 Merge 1F543,购自 E. I. Du Pont de Nemours and Company)加入到罐内的12,908g的乙二醇中,形成具有2.27wt%的纸浆含量的纸浆在乙二醇中的分散体来制备。该纸浆采用具有在足以在分散体中产生漩涡的高速下运行的cowles桨叶的高速分散器来分散。该分散体然后通过1.5L Premier SML Supermill再循环。该磨机以2400英尺/分钟(732米/分钟)的圆盘圆周速度运行,在循环8小时后,收集微浆在乙二醇中的分散体的样品。该样品1具有2.27wt%的微浆含量。剩余的微浆在乙二醇中的分散体用另外的乙二醇稀释,直到微浆含量是1.85wt%为止,将该分散体循环另外8小时,再收集,形成具有

1.85wt%的微浆含卤的样品 2。对于 8 和 16 小时的样品,这些样品的体积平均纤维长度分别是大约 5 和 3 微米。样品在表 1 中总结。

[0056] 表 1

样品	循环小时	Wt%微浆	体积平均纤维长度(微米)
1	8	2.27	5
2	16	1.84	3

[0057] 使用在乙二醇中具有 2.27wt%微浆的聚合物前体分散体样品 1 来制备其中分散有微浆的聚酯聚合物。用具有搅拌器、真空喷射泵和位于高压釜的裂口(clave)部分以上的单体蒸馏釜的 40 磅(18 千克)卧式高压釜制备聚合物。在单体蒸馏釜中加入 40 磅(18 千克)对苯二甲酸二甲酯(DMT),26 磅(12 千克)的乙二醇,和 8.8 磅(4 千克)的样品 1。使用钛酸四丙酯作为交换和聚合催化剂。蒸馏釜的温度逐步升高到 240℃,回收了大约 6000g 的甲醇馏出物。熔融的预聚物然后从单体蒸馏釜滴落到高压釜的裂口部分。通过将温度升高到大约 280℃来将预聚物混合、搅拌和聚合。经大约 2 小时,将压力减低到大约 1mmHg(133Pa),将该材料在这些条件下保持大约 4 小时。通过 3 孔铸塑板挤出该聚合物,骤冷,再切割。

[0058] 然后通过重复以上步骤,使用在乙二醇中具有 1.85wt%微浆的分散体样品 2 的聚合物前体来制备其中分散有微浆的聚酯聚合物,不同的是将仅 1 磅(0.45 千克)的样品 2 加入到单体蒸馏釜中。

[0059] 然后通过重复以上步骤,使用在乙二醇中具有 1.85wt%微浆的分散体样品 2 的聚合物前体来制备其中分散有微浆的聚酯聚合物,不同的是将 2.2 磅(1 千克)的样品 2 加入到单体蒸馏釜中。

[0060] 实施例 2

[0061] 本实施例说明了制备微浆在缩合单体中的聚合物前体分散体,然后聚合缩合单体以制备聚合物的方法。对于本实施例,缩合单体是 1,4-丁二醇和最终聚合物是共聚酯。

[0062] 通过将 136.8g 的聚(对亚苯基对苯二甲酸酯)纸浆(KEVLAR®纸浆, Merge 1F543)加入到 8986g 的 1,4-丁二醇中制备第一混合物,再使该混合物通过如实施例 1 的 1.5L Premier 介质磨机,来制备分散于 1,4-丁二醇的标称 1.5wt%微浆的系列样品。由于混合罐的容量限制,在使第一混合物通过磨机的同时,将另外 6140g 的 1,4-丁二醇和 93.5g 的纸浆的第二混合物加入到混合罐中,它与该第一混合物合并。在单程通过之后一起收集合并的混合物,含有微浆的该第一聚合物前体分散体被称为样品 3。经由两次通过磨机,此后,将另外 535g 的丁二醇加入到剩余淤浆中来制备含有微浆的第二聚合物前体分散体,即样品 4。然后通过收集在 3 次通过磨机之后的样品来制备含有微浆的第三聚合物前体分散体,即样品 5。在收集该样品之后,剩余的 2 次通过分散体进入再循环。在磨机内再循环的 2、4、6 和 11 小时分别收集后续样品 6-9。由于稀释和可能的某些蒸发,测定这些物质的最终微浆重量百分率。结果在表 2a 中示出。

[0063] 表 2a

样品	通过的次数	再循环小时	Wt%微浆
3	1	—	1.54
4	2	—	1.54
5	3	—	1.40

6	2+	2	1.45
7	2+	4	1.51
8	2+	6	1.57

[0064]

9	2+	11	1.64
---	----	----	------

[0065] 由表 2a 的选择样品和表 2b 中列举的成分制备共聚醚酯聚合物。在表 2b 中还列举了对照样品 A 的成分,由这些成分制备聚合物,不用含有微浆的聚合物前体分散体。对于所有聚合物,将表 2b 的成分投入到适于蒸馏的搅拌烧瓶内,以及将不锈钢搅拌器定位在距离烧瓶底部的大约 2mm 处,该搅拌器具有裁剪成符合烧瓶的内半径的桨叶。通过施加真空,然后用氮气再加压来用氮气替换烧瓶内的空气。将烧瓶放置在 155℃ 的伍德合金浴中,开始搅拌。将浴温升高到 210℃,将它在 210℃ 下保持 40 分钟。在此期间,甲醇从反应混合物中蒸馏出来。然后,经 25 分钟的时间将浴温升高到 250℃。当温度达到 250℃ 时,经 20 分钟的时间,压力逐步降低到 200Pa。然后在 250℃ 和 200Pa 下将聚物质搅拌另外 30 分钟。聚物质变得更粘,搅拌器上的扭矩在此期间增加。从烧瓶中刮除所得发粘的熔融聚合物,使之冷却。通过在大约 200℃ 下压塑 1 分钟和在压机中快速冷却来制备用于物理测试的样品。在表 2c 中示出了所得聚合物的性能。令人惊奇的是,极少量的微浆的添加急剧增高了聚合物的机械性能。更令人惊奇和出乎意料的是伸长率和在 40% 伸长率下的应力均增加。这些性能正常是一种性能增高以另一种性能损失为代价。

[0066] 表 2b

分散有微浆的聚合物	
成分	份
聚(四亚甲基醚)二醇,大约 975 的数均分子量	27.0
对苯二甲酸二甲酯	24.2
间苯二甲酸二甲酯	7.0
分散在 1,4- 丁二醇中的微浆	参见表 3
溶于 1,4- 丁二醇的偏苯三酸三甲酯的 2% 溶液	2.0
溶于 1,4- 丁二醇的钛酸四丁酯的 5% 溶液	1.2
N, N' - 六亚甲基双(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰 胺)	0.09
N, N' - 三亚甲基双(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰 胺)	0.09

[0067] 对照样品 A 聚合物

成分	份
聚(四亚甲基醚)二醇,大约 975 的数均分子量	27.0
对苯二甲酸二甲酯	24.2
间苯二甲酸二甲酯	7.0
1,4- 丁二醇	18.0
溶于 1,4- 丁二醇的偏苯三酸三甲酯的 2% 溶液	2.0
溶于 1,4- 丁二醇的钛酸四丁酯的 5% 溶液	1.2
N, N' - 六亚甲基双(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰 胺)	0.09
N, N' - 三亚甲基双(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰 胺)	0.09

[0068] 表 2c

在聚合物中使用的样 品	A	3	5	5	9
颜色	透明无色	浅黄色	浅黄色	浅黄色	浅黄色
熔体流动指数 @190℃	8.5	1.6	2.3	2.9	2.0

聚合物前体分散体 (份)	0	20	20	60	20
微浆含量 (wt%)	0	0.5	0.5	1.5	0.5
厚度 (mil)	49	57	57	57	57
Tb (psi)	4169	5841	5098	2296	5906
Eb (%)	1271	1458	1353	556	1444
杨氏模量 (psi)	7305	5517	6285	8706	4990
韧性 (psi)	29071	44470	36907	10160	44398
在 40% 伸长率下的应力 (psi)	1067	1224	1197	1525	1184
撕裂峰负载 (lbf)	13.30	17.05	19.46	8.79	21.92
撕裂能量 (in-lbf)	26.43	30.34	37.15	17.54	33.50

[0069] 实施例 3

[0070] 本实施例说明了用于制备微浆在加成单体中的聚合物前体分散体,然后聚合加成单体以制备聚合物的方法。对于本实施例,加成单体是甲基丙烯酸甲酯和最终聚合物是聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0071] 如前面的实施例那样,含有微浆的聚合物前体分散体使用 1.5LPremier 磨机制备。在混合罐中加入 7840g 的甲基丙烯酸甲酯和 160g 的聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆 (KEVLAR[®] 纸浆, Merge 1F543)。如实施例 2,由于混合罐的容量限制,在使第一混合物通过磨机的同时,将另外 4704g 的甲基丙烯酸甲酯和 96g 的纸浆的第二混合物加入到混合罐中,它与该第一混合物合并。在单程通过之后一起收集合并的混合物,含有微浆的该第一聚合物前体分散体被称为样品 10,并具有 100 微米的体积平均长度。剩余分散体二次通过磨机,收集了 2L 样品,称为样品 11。微浆在该分散体中的体积平均长度是 39 微米。然后使剩余分散体通过磨机再循环。在 1 小时后,收集了称为样品 12 的另外 2L 样品,在该分散体中的微浆具有 12 微米的体积平均长度。在另外 2 小时,或者再循环总共 3 小时之后,收集 3L 的称为样品 13 的另一样品,微浆在该前体分散体中的体积平均长度是 3.4 微米。样品在表 3 中总结。

[0072] 表 3

样品	通过的次数	再循环小时数	体积平均长度 (微米)
10	1	—	100
11	2	—	39
12	2+	1	12
13	2+	3	3.4

[0073] 各自含有微浆和加成单体的这些聚合物前体分散体的每一种然后本身聚合(加成反应),形成其中分散有微浆的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物。

[0074] 实施例 4

[0075] 本实施例说明了用于制备微浆在预聚物中的聚合物前体分散体,然后聚合该预聚物以制备其中分散有微浆的聚合物的方法。对于本实施例,该预聚物是乳液,而最终聚合物是乙烯和甲基丙烯酸的共聚物。

[0076] 如前面的实施例那样,含有微浆的聚合物前体分散体用 1.5LPremier 磨机制备。在混合罐中添加 3908g 的 AQUASEAL[®] 1243 和 120.8g 的作为 KEVLAR[®] 纸浆 Merge 1F543 购自 E. I. Du Pont de Nemours and Company 的湿聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆(它是 50% 水溶液,所以实际添加了 60.4g 的实际纸浆)。AQUASEAL[®] 是大约 25wt% 的乙烯和丙

烯酸 (19wt%) 的共聚物和 75wt% 含有大约 10% 氢氧化铵的软化水的水乳液。该混合物通过磨机再循环, 其中聚合物前体分散体的分别称为样品 14-16 的 150ml 样品在再循环 2、4 和 6 小时之后抽取。在再循环 9 小时之后收集剩余物, 这被称为样品 17。样品在表 4 中总结。

[0077] 表 4

样品	再循环小时数
14	2
15	4
16	6
17	9

[0078] 通过将聚合物前体分散体注射到含有用锌离子部分中和 (大约 60%) 的乙烯和甲基丙烯酸 (19wt%) 的熔融共聚物的挤出机中而由各样品制备含有微浆的聚合物。从挤出机中真空提取水, 以粒料的形式挤出其中分散有微浆的共聚物。

[0079] 实施例 5

[0080] 本实施例说明了制备微浆在聚合物改性剂中的聚合物前体分散体, 然后将聚合物改性剂引入到聚合物中以制备其中分散有微浆的聚合物的方法。对于本实施例, 聚合物改性剂是油酸和最终聚合物是乙烯和甲基丙烯酸的共聚物。

[0081] 本实施例的含有微浆的聚合物前体分散体在较大的 15L Premier 磨机中制备。聚 (对亚苯基对苯二甲酰胺) 纸浆 (KEVLAR[®] 纸浆, Merge1F543) 以足以形成纸浆在油酸中的 1wt% 分散体的量与油酸混合。在磨机的混合罐内添加 188 磅 (85 千克) 的 1% 分散体。该分散体以 21bs/min (0.9kg/min) 的速度以单程通过磨机的方式进给 15L Premier 磨机, 并在另一罐中收集。重复这些单程通过, 直到完成总共 9 次通过。如表 5 所示, 在 1、2、4、6 和 9 次通过之后收集大约 5 加仑的样品, 分别称为样品 18-22。

[0082] 表 5

[0083]

样品	通过次数
18	1
19	2
20	4
21	6
22	9

[0084] 通过将 9 次通过的聚合物前体分散体 (样品 22) 注射到含有各聚合物的挤出机中来制备含有微浆的两种聚合物。第一种聚合物含有乙烯和甲基丙烯酸 (19wt%) 的共聚物的熔融共聚物, 第二种聚合物含有用氢氧化镁部分中和的乙烯、丙烯酸正丁酯 (23.5wt%) 和甲基丙烯酸 (9wt%) 的共聚物的熔融共聚物。对于两种聚合物, 从挤出机中真空提取水, 以粒料的形式挤出其中分散有微浆的共聚物。

[0085] 通过将 9 次通过通过的聚合物前体分散体 (样品 22) 注射到含有乙烯和甲基丙烯酸 (19wt%) 的共聚物和用氢氧化镁部分中和的乙烯、丙烯酸正丁酯 (23.5wt%) 和甲基丙烯酸 (9wt%) 的熔融共聚物的挤出机中来制备含有微浆的聚合物。从挤出机中真空提取水, 以粒料的形式挤出其中分散有微浆的共聚物。

[0086] 实施例 6

[0087] 本实施例说明了制备微浆在预聚物中的聚合物前体分散体,然后聚合该预聚物以制备其中分散有微浆的聚合物的方法。对于本实施例,该预聚物是聚酰胺酸和最终聚合物是聚酰亚胺。本实施例还说明了一种方法,通过该方法,可以将溶剂加入到聚合物前体中,然后在聚合物前体中形成微浆之后除去。

[0088] 为了制备预聚物,将 4,4'-氧联二苯胺溶解在二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂中,在搅拌下添加稍低于等摩尔量(95-99%化学计量)的均苯四酸二酐。搅拌混合物,直到形成了属于预聚物的聚酰胺酸和混合物具有 20-100 泊的粘度为止,该预聚物以 10-30wt%的量存在。

[0089] 如前面的实施例那样,使用 1.5L Premier 磨机生产含有微浆的聚合物前体分散体。在混合罐中添加含有 DMAc 和聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆(KEVLAR®纸浆 Merge 1F543)的聚酰胺酸预聚物混合物。将另外的 DMAc 加入到混合物中。最终混合物重大约 10.1 千克,其含有约 7.5wt%聚酰胺酸预聚物,大约 1wt%聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆(KEVLAR®纸浆 Merge 1F543)和大约 91.5wt% DMAc。该混合物然后通过磨机再循环 20 小时,在再循环 4、8、12、16 和 20 小时之后收集 1L 含有微浆的预聚物分散体的样品,如表 6 所示,这些样品分别被称为样品 23-27。

[0090] 表 6

样品	循环小时数
23	4
24	8
25	12
26	16
27	20

[0091] 由含有微浆的预聚物分散体制备其中分散有微浆的聚酰亚胺聚合物。该预聚物首先通过添加少量的均苯四酸二酐来“精加工(finish)”,目的是使二胺/二酐摩尔比接近 1:1 以增加分子量和粘度。目标最终粘度是 200-5000 泊。然后采用模铸方法在平滑表面上流延液体薄膜。在液体薄膜处于流延表面上的同时,初始温度通过烘箱经 5-60 分钟升高到 60-200℃。该流延方法除去了 DMAc 溶剂,产生了含有 70-90%固体的微浆和聚酰胺酸预聚物的独立式薄膜。

[0092] 然后将预聚物薄膜放入 200-400℃的高温烘箱中达 5-60 分钟用于酰亚胺化,将该薄膜转化为其中分散有微浆的聚酰亚胺聚合物薄膜。

[0093] 对比实施例 A

[0094] 本实施例说明了试图将微浆引入到高粘度液体聚合物中所遇到的问题。将在前面实施例中用作起始原料的聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)纸浆加入到公知的环氧树脂 EPON 828 中,试图在环氧树脂中加工该纸浆,以产生分散于树脂中的微浆。EPON 828 在室温下具有 11,000 厘泊的粘度,因此是太粘的,不能在磨机中加工,所以不可能制备微浆在该高粘性树脂中的分散体。