



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007164 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200980113545. 0

(22) 申请日 2009. 04. 09

(30) 优先权数据

08007566. 6 2008. 04. 18 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/054277 2009. 04. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/127586 EN 2009. 10. 22

(73) 专利权人 帝人芳纶有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 R · E · T · P · 德沃斯

J · M · 苏尔奎恩

M · E · J · 派佩尔斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 李颖

(51) Int. Cl.

C08G 69/32 (2006. 01)

C08G 69/28 (2006. 01)

C08K 3/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4172938 , 1979. 10. 30,

CN 1882635 A, 2006. 12. 20,

审查员 周文

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

聚合含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的聚酰胺的大规模方法

(57) 摘要

本发明涉及由芳族二胺和芳族二酰氯获得芳族聚酰胺屑粒的方法,其中芳族聚酰胺含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑对苯二甲酰胺单元且相对粘度 η_{rel} 至少为 3,其通过以下步骤进行:-在作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮中添加至少单体 (i)-(iii) 和任选氯化钙,使得 $CaCl_2$ /芳族二胺的摩尔比小于 0.5,且芳族二胺/芳族二酰氯之比为 0.99-1.01,其中 i) 为 0-30mol% 的对苯二胺 (PPD);ii) 为 20-50mol% 的 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑 (DAPBI);iii) 为 49.05-50.05mol% 的对苯二甲酰氯 (TDC);-混合各单体和任选的氯化钙形成单体浓度为 5-12 重量%的均匀混合物,之后-添加氯化钙至该均匀混合物,使得 $CaCl_2$ /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0;及-聚合该混合物。

1. 由芳族二胺和芳族二酰氯获得芳族聚酰胺屑粒的方法,其中芳族聚酰胺含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑对苯二甲酰胺单元且相对粘度 η_{rel} 为至少 3,其通过以下步骤进行:

- 在作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮中添加至少单体 (i)-(iii) 和任选的氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比小于 0.5,且芳族二胺/芳族二酰氯的摩尔比为 0.99-1.01,其中

i) 为 0-30mol% 的对苯二胺 (PPD);

ii) 为 20-50mol% 的 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑 (DAPBI);

iii) 为 49.05-50.05mol% 的对苯二甲酰氯 (TDC);

- 混合各单体和任选的氯化钙形成单体浓度为 5-12 重量%的均匀混合物,之后

- 添加氯化钙至所述均匀混合物,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0;及

- 聚合该混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述均匀混合物中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.65-0.85。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述均匀混合物中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.70-0.80。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中首先在 N-甲基吡咯烷酮中混合芳族二胺 1-180 分钟,其中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0,之后加入芳族二酰氯并混合另外 1-180 分钟,之后加入氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中首先在 N-甲基吡咯烷酮中混合芳族二胺 3-30 分钟,其中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0,之后加入芳族二酰氯并混合另外 1-180 分钟,之后加入氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中首先在 N-甲基吡咯烷酮中混合芳族二胺 1-180 分钟,其中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0,之后加入芳族二酰氯并混合另外 3-30 分钟,之后加入氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中首先在 N-甲基吡咯烷酮中混合芳族二胺 3-30 分钟,其中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0,之后加入芳族二酰氯并混合另外 3-30 分钟,之后加入氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中氯化钙以 NMP/ CaCl_2 混合物加入。

9. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其在容量为至少 50L 的反应器中进行。

10. 根据权利要求 8 的方法,其在容量为至少 50L 的反应器中进行。

11. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其在配备有用作搅拌器和制粒机的单混合齿轮的容量为至少 50L 的圆柱形反应器中进行。

12. 根据权利要求 8 的方法,其在配备有用作搅拌器和制粒机的单混合齿轮的容量为至少 50L 的圆柱形反应器中进行。

聚合含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的聚酰胺 的大规模方法

[0001] 本发明涉及通过在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和氯化钙的混合物中共聚 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑 (DAPBI) 和任选对苯二胺 (PPD) 及对苯二甲酰氯 (TDC) 而由芳族二胺和芳族二酰氯获得包含芳族聚酰胺的屑粒形式组合物的方法,其中芳族聚酰胺含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑对苯二甲酰胺单元且相对粘度 η_{rel} 为至少 3。

[0002] 由 US 4,172,938 已知在聚合混合物中或在开始聚合工艺之后添加氯化钙至溶剂的方法。该文献在实施例 34 中公开了 PPD/DABPI/TDC 混合物的聚合。然而,根据该文献在添加单体之前将所有氯化钙加入 NMP 溶剂中。进一步产生 DAPBI 含量低 (10 摩尔%) 的聚合物。该方法不会导致形成屑粒,而仅得到糊状产物。该文献没有进一步给出任何暗示可以在将单体加入溶液之后添加所有氯化钙,并且当在开始该聚合工艺之后添加部分氯化钙时, CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比必须变成 0.6-1.0 以得到屑粒。

[0003] WO 2005/054337 中公开了进行这种聚合反应的方法,但是得到了屑粒形式的组合物或屑粒状材料。根据该方法将感兴趣的单体 DAPBI (5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑) 加入芳族二胺混合物中,目的是刚好在与例如 PPD 和 TDC 聚合之后得到合适的聚合物溶液,其可以直接成型为纤维或膜,从而将 DAPBI 视为合适的共聚单体以保持芳族聚酰胺聚合物在溶液中。发现通过选择 PPD、DAPBI 和 CaCl_2 的具体摩尔比可以防止形成粉末、糊、团等。因此所述方法涉及获得屑粒形式且相对粘度 η_{rel} 为至少 4 的含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑对苯二甲酰胺单元的芳族聚酰胺的方法。

[0004] 其中将各单体加入最终溶剂体系 (CaCl_2 /NMP) 的该方法当以该专利申请中指示的规模进行时非常适合获得屑粒和屑粒状材料,即在 2L 的小反应烧瓶中。

[0005] 不幸的是,当该工艺的规模按比例扩大时该方法看起来不可行。因此在工业性生产条件下在容量大于 50L 的反应容器中如在 160L 的 Drais 反应器中,不会形成屑粒并且得到粘在搅拌器周围的大块状的材料,其不适合进一步加工。因此本发明的目的是提供适合大规模生产获得具有高相对粘度和合适材料稠度的含有 DAPBI 单元的芳族聚酰胺聚合物的方法。当然该方法也可以用于小规模生产含有 DAPBI 单元的芳族聚酰胺聚合物。当用于这种小规模聚合反应时,本发明方法可以认为是 WO 2005/054337 方法的另一种选择,其中在聚合之前添加溶剂。

[0006] 为此发现了解决现有技术方法的问题的方法。因此本发明现在涉及由芳族二胺和芳族二酰氯获得芳族聚酰胺屑粒的方法,其中芳族聚酰胺含有 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑对苯二甲酰胺单元且相对粘度 η_{rel} 为至少 3,其通过以下步骤进行:

[0007] - 在作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮中添加至少单体 (i)-(iii) 和任选氯化钙,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比小于 0.5,且芳族二胺/芳族二酰氯之比为 0.99-1.01,其中

[0008] i) 为 0-30mol% 的对苯二胺 (PPD);

[0009] ii) 为 20-50mol% 的 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑 (DAPBI);

[0010] iii) 为 49.05-50.05mol% 的对苯二甲酰氯 (TDC);

[0011] - 混合各单体和任选的氯化钙形成单体浓度为 5-12 重量% 的均匀混合物,之后

[0012] - 添加氯化钙至该均匀混合物,使得 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0;及

[0013] - 聚合该混合物。

[0014] 由此得到的屑粒材料在凝固和用水洗涤之后以及任选干燥后适合通过将其溶解于溶剂如硫酸、NMP、NMP/ CaCl_2 、N-甲基乙酰胺等中制作纺丝原液。该原液可以用于制作成形制品如纤维、膜等。本发明中所用术语屑粒或屑粒状指的是混合物中的聚合物在聚合之后完全或基本上完全为易碎的块或颗粒的形式,其不是粘性的(即不会在搅拌器周围形成块),并且平均粒度大于 $100\text{ }\mu\text{m}$,通常大于 1mm 。对于 PPTA 芳族聚酰胺的屑粒的定义还可以参见 Encyclopedia of Polymer Science and Technology,第 3 卷,第 565 页 (John Wiley & Sons),其中 PPTA 屑粒定义为具有湿锯屑稠度的颗粒。

[0015] 根据本发明优选实施方案,均匀混合物中 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0,优选为 0.70-0.80。关键是单体在溶剂中均化之后氯化钙的量达到所要求的摩尔比。然而,在均化之前的各单体混合之前或过程中可以添加少量氯化钙,例如可以将一种或多种单体加入溶剂 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 和氯化钙中,只要 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比小于 0.5,即 0-0.5。各单体在溶剂(优选为氯化钙和 NMP 的混合物)中均化之后加入剩余的氯化钙以获得 0.6-1.0 的比例。在优选实施方案中,没有氯化钙存在于溶剂中而溶解各单体,氯化钙仅添加至均匀混合物中,优选作为 NMP/ CaCl_2 的混合物添加。该添加氯化钙的方法是相当不寻常的,因为 NMP/ CaCl_2 的混合物为溶剂(即 CaCl_2 增加 NMP 的溶解能力)并且为该聚合反应的活化剂,没有显而易见的原因或预期,如果在工艺的较晚阶段加入氯化钙则该反应会提供不同产物,即提供屑粒,然而如果在该聚合反应开始时立即加入氯化钙,则没有形成屑粒。

[0016] 因此本发明实施方案首先将包括 DAPBI 的芳族二胺混入 N-甲基吡咯烷酮中使 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0 持续 1-180 分钟,优选 3-30 分钟,之后加入 TDC 并混合另外 1-180 分钟,优选 3-30 分钟,之后添加氯化钙使 CaCl_2 /芳族二胺的摩尔比为 0.6-1.0。

[0017] 溶剂中的单体浓度应当为 5-12 重量%以得到屑粒。最佳浓度取决于单体混合物的 DAPBI 含量,但是可以容易地通过技术人员测定。根据经验,DAPBI 含量越高,溶剂中单体浓度越低。

[0018] 芳族二胺包括 DAPBI。任选添加至多 30 摩尔%的 PPD 作为另一种单体,但是也可以添加诸如对氯苯二胺 (Cl-PPD) 和对甲基苯二胺 (Me-PPD) 的芳族二胺单体。

[0019] 芳族二酰氯包括 TDC,但是可以存在少量(至多 1.2 摩尔%)其它芳族二酰氯。

[0020] 术语“摩尔%”指的是单体就芳族二胺和芳族二酰氯单体总量而言的摩尔百分含量。

[0021] 术语“均匀混合物”和“均化”指的是单体均匀分布在溶剂中作为溶液、乳液或悬浮液。

[0022] 当单体均化时加入氯化钙以获得所要求的摩尔比。氯化钙可以本身加入或者作为混合物、分散体或溶液加入,如以 NMP/ CaCl_2 混合物的形式加入。

[0023] 该方法特别适合工业大规模生产屑粒状聚合物。所述大规模工艺通常在容量至少 50L,通常更大如在 2500-10,000L 的反应器(如在 EP 0743964 中公开的反应器)中进行。

[0024] 该方法特别适合用在配备有用作搅拌器和制粒机的单混合齿轮的容量至少为 50L 的圆柱形反应器中,如 Drais 的 Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischwerk。该方

法也可以用在连续法中。

[0025] 在 160L 和 2500L Drais 反应器中制备了几批含有 20-50 摩尔% DAPBI 的聚芳酰胺。发现相对粘度大于 4 的共聚物适合纺纱。

[0026] 总体上,本发明方法包括以下步骤:

[0027] 将溶剂 NMP 加入反应器中;

[0028] 加入 PPD 和 DAPBI (并混合 1-180 分钟,优选 3-30 分钟);

[0029] 冷却至约 5°C;

[0030] 加入 TDC (并混合 1-180 分钟,优选 3-30 分钟);

[0031] 加入 NMP/CaCl₂ (至 CaCl₂/(PPD+DAPBI) 摩尔比为 0.6-1.0,优选为 0.70-0.80)。

[0032] 约 15 分钟至 2 小时之后,所得聚合物的 η_{rel} 为至少 3。

[0033] 在以下实验中,举例说明本发明各方面。

[0034] 通用的聚合程序

[0035] 材料:

[0036] DAPBI, 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑,熔点 = 235°C,纯度 > 99.9%
PPD (对苯二胺),熔点 = 140°C,纯度 > 99.9%,购自 Teijin AramidTDC (对苯二甲酰氯),
熔点 = 80°C,纯度 > 99.9%,购自 Teijin AramidNMP/CaCl₂ 和 NMP (水含量 < 200ppm),购自
Teijin Aramid 标准 Teijin Aramid (**Twaron®**) 聚合方法制备含有 20-50 摩尔% DAPBI
的共聚物,整个共聚物组成为 50 摩尔% TDC、15-35 摩尔% PPD 和 35-15 摩尔% DAPBI。

[0037] 聚合之后使形成的反应产物凝固、用软化水洗涤并在流化床干燥器中 (在 150°C 下) 干燥。

[0038] 用相对粘度 (η_{rel}) 表示所形成的含有 DAPBI 单元的聚芳酰胺的质量。相对粘度定义为聚芳酰胺在 96% H₂SO₄ 中的 0.25 重量% 溶液与无聚合物溶剂 (96% H₂SO₄) 的粘度之比。该比用毛细管粘度计 (Ubelohde) 在 25°C 下测定。

[0039] 结果

[0040] 实施例 1

[0041] 制备含有 35 摩尔% DAPBI 单元的聚芳酰胺

[0042] 在容量为 160L 的 Drais 水平圆柱形桨式混合机中混合 NMP 和胺 (PPD 和 DAPBI) 30 分钟并将该混合物冷却至 5°C 并加入 TDC。将该混合物冷却至 5°C 以后,加入 NMP/CaCl₂,使得 CaCl₂/(PPD+DAPBI) 的摩尔比为 0.72。一小时的反应时间之后,得到由小屑粒状颗粒组成的相对粘度为 13.6 的反应产物。在该溶剂中的没有 CaCl₂ 的聚合导致 η_{rel} 最大值为 1.2 的 PPTA-DAPBI 粉末 (对比;表 1)。

[0043] 实施例 2

[0044] 根据实施例 1 的方法制备聚芳酰胺,使用 25 摩尔% DAPBI 单元而不是 35 摩尔%。

[0045] 作为对比,使用 25 和 35 摩尔% DAPBI 和各种单体浓度根据 W02005/054337 的方法进行制备芳族聚酰胺共聚物的现有技术实施例。

[0046] 实施例 3

[0047] 在容量为 2500L 的 'Turbulent-Schnellmischer mit Flügelmischerwerk, Drais 反应器中制备含有 25 摩尔% DAPBI 单元的聚芳酰胺。

[0048] 将 11.99Kg PPD 和 24.87Kg DAPBI 加入 897L NMP 中并混合 60 分钟。随后,将该

混合物冷却至 5℃并加入 45.08Kg TDC(固体)并在 50RPM 下混合 66 分钟。将 145L NMP/ CaCl_2 (含有 10.2 重量% CaCl_2) 加入该混合物中并在 160RPM 的搅拌器速度下进行反应 125 分钟。将屑粒状反应产物凝固并用软化水洗涤。干燥后所得 DAPBI 共聚物的相对粘度为 5.1。

[0049] 实施例 4

[0050] 制备含有 25 摩尔% DAPBI 单元的聚芳酰胺

[0051] 在容量为 160L 的 Draiss 水平圆柱形桨式混合机中混合 NMP/ CaCl_2 和胺 (PPD 和 DAPBI), 其中 CaCl_2 /(PPD+DAPBI) 的摩尔比为 0.30, 混合 30 分钟并将该混合物冷却至 5℃并加入 TDC。将该混合物冷却至 5℃以后, 加入 NMP/ CaCl_2 , 使得 CaCl_2 /(PPD+DAPBI) 的摩尔比为 0.71。一小时的反应时间之后, 得到由小屑粒状颗粒组成的相对粘度为 7.1 的反应产物。

[0052] 表 1 进料配方

[0053]

实 施 例	方 法	摩尔% DAPBI	摩尔比 CaCl_2 /(PPD+DAPBI)	单 体 (重量%)	η_{rel}	稠度 反应产物
	对比	35	0	6.2	1.2	粉末
	现有技术*	35	0.76	12.4	4.2	在搅拌器周围结块
	现有技术*	35	0.77	6.2	6.3	在搅拌器周围结块
	现有技术*	25	0.76	7.2	6.2	在搅拌器周围结块
1	本发明	35	0.72	6.2	13.6	屑粒
2	本发明	25	0.76	7.2	5.3	屑粒
3	本发明	25	0.70	7.0	5.1	屑粒
4	本发明	25	0.71	7.3	7.1	屑粒

[0054] *根据 WO 2005/054337 的方法, 其中在聚合之前加入溶剂 NMP/ Cl_2