



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106806.3

[51] Int.Cl⁵

C08G 69/32

[43] 公开日 1991年2月13日

[22] 申请日 90.7.12

[30] 优先权

[32] 89.7.12 [33] FR [31] 8909383

[71] 申请人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72] 发明人 迪迪埃·朱达斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

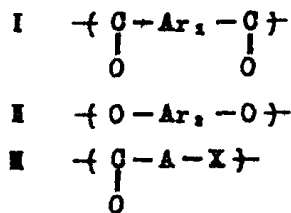
代理人 卢新华

说明书页数: 26 附图页数:

[54] 发明名称 热致变的半脂族共聚酯酰胺及其制备方法

[57] 摘要

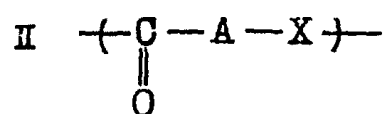
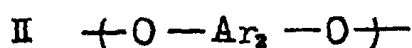
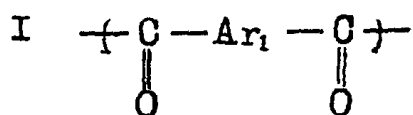
热致变半脂族共聚酯酰胺由下述循环单元组成:



式中 Ar₁ 代表一种芳族和 / 或环脂族基, Ar₂ 代表一种芳族基, X 代表 NH 或 CO, A 代表 - 脂族链。它们是由一种芳族或环脂族二酸、芳族二酚和脂族氨基酸和 / 或一种内酰胺和 / 或一种脂族二酸聚酰胺缩合而得到的。

<21>

1. 由下述循环单元构成的热致变半脂族共聚酯酰胺



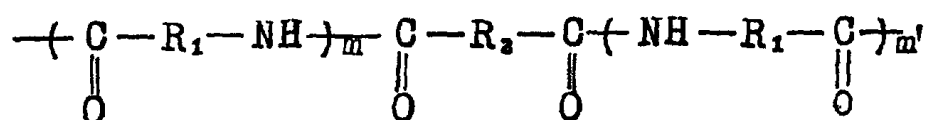
其中

Ar_1 代表一种芳族和/或环脂族基, Ar_2 代表芳族基

而 X 是 NH 或 C=O, 并且:

如果 X 是 NH: A 是一种 C_nH_{2n} 中脂族直链或支链, n 是 4-14,

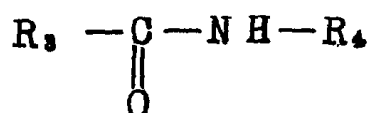
如果 X 是 C=O: 循环单元 $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{A} - \text{X} \right)$ 相应于 $\alpha - \omega$ 二酸聚酰胺低聚物, 其化学式:



其中

R_1 代表 $\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'}$ 中的一个脂族直链或支链, n' 是 4-14

或结构:



其中

R_3 和 R_4 ，相同或不同，代表 $C_{n''}H_{2n''}$ 中的一个脂族直链或支链， n'' 是 2—24

以及 R_2 代表脂族二酸、环脂族二酸或芳族二酸的残基

m 和 m' ，相同或不相同，是 0—50， m 和 m' 二者中至少一个至少等于 1。

2. 根据权利要求 1 的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 I 是来自于一种芳族或环脂族二酸或它们的衍生物的一种组成部分。

3. 根据权利要求 1 或 2 中的任何一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 II 是来自于一种二酚或它们的衍生物的一种组成部分。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的任何一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 III 来自于一种二酸聚酰胺的低聚物、和/或一种脂族氨基酸和/或一种内酰胺。

5. 根据权利要求 4 的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 III 来自于一种脂族二胺与一种有机二酸的反应。

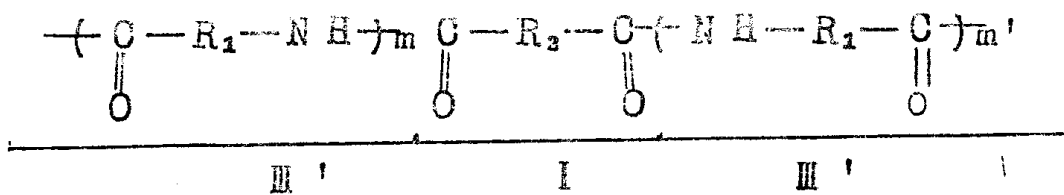
6. 根据权利要求 5 的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 III 来自于一种脂族二胺与一种环脂族二酸或一种芳族二酸的反应。

7. 根据权利要求 4 的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 III 来自于一种脂族氨基酸和/或一种内酰胺与一种有机二酸的反应。

8. 根据权利要求 7 的共聚酯酰胺，其特征在于，循环单元 III 来自于一种脂族氨基酸和/或一种内酰胺与一种环脂族二酸或芳族二酸的反应。

9. 根据权利要求 6 或 8 的共聚酯酰胺，其特征在于，组成部分 III 分成一个或二个组成部分 III'，它相应于与如下图的组成部分 I 结

合的组成部分Ⅲ：



10. 根据权利要求1至9中任何一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，组成部分的质量比Ⅲ / I + II + III 是1—50。

11. 根据权利要求1至10中的一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，当组成部分Ⅲ X = NH时，组成部分比II / I是0.95—1.05，而X = (C=O)时，其组成部分比 I + III / II 是0.95—1.05。

12. 根据权利要求1至11中任何一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，三个组成部分的相应的分子量是：

- I 是100—500
- II 是100—500
- III 是：如 X = NH 则为100—500
如 X = CO 则为300—15000，最好为600—5000。

13. 根据权利要求1至12中任何一个权利要求的共聚酯酰胺，其特征在于，它的分子量是3000—50000。

14. 权利要求1—13共聚酯酰胺的生产方法，其特征在于，在100—450℃温度下，将一种芳族二酸或环脂族二酸或它们的一种衍生物、一种二酚或它们的一种衍生物和一种脂族氨基酸和/或一种内酰胺缩合。

15. 根据权利要求14的方法，其特征在于，用一种α、ω二

羧酸聚酰胺低聚物代替氨基酸或内酰胺。

16. 根据权利要求15的方法，其特征在于，由一种内酰胺和/或一种脂族氨基酸和/或一种脂族二胺与一种脂族二酸、环脂族二酸或芳族二酸预先缩聚而得到聚酰胺低聚物。

17. 根据权利要求14至16中任何一个权利要求的方法，其方法包括在至少一种芳族二酸或环脂族二酸、至少一种二酚，和至少一种脂族氨基酸和/或至少一种内酰胺和/或至少一种二酸聚酰胺之间直接聚酯化和聚酰胺化。

18. 根据权利要求14至16中任何一个权利要求的方法，其方法包括在至少一种芳族二酸或环脂族二酸、至少一种二酚和至少一种氨基酸和/或至少一种内酰胺和/或至少一种二酸聚酰胺之间，在一种二芳基碳酸酯存在下聚酯化和聚酰胺化。

19. 根据权利要求14至16中任何一个权利要求的方法，其方法包括在至少一种芳族二酸或环脂族二酸，至少一种二酚二酯和至少一种氨基酸和/或至少一种内酰胺和/或至少一种二酸聚酰胺之间聚酯化和聚酰胺化。

热致变的半脂族共聚酯

酰胺及其制备方法

本发明涉及来自于一种芳族二酸或它们的衍生物、一种二酚或它们的衍生物、一种氨基酸和/或一种内酰胺和/或一种具有脂族结构的二酸聚酰胺或它们的衍生物的组成部分所构成的热致变半脂族共聚酯酰胺。本发明还涉及它们的制备方法。

这些共聚酯酰胺具有可热致变的特性，也就是说它们能够得到各向异性的熔融块，这种熔融块易于用挤压或模压成形。

正如 EP-A 0010051 中所指出的，可用 FR-A 2270282 中描述的热-光学 (TOT) 方法证明聚酯的各向异性。当用配备有正交偏振器的光学系统观察该熔融态共聚物时，有偏振光通过并产生很强的双折射，而对于各向同性的产品，则无偏振光通过，也无折射。因此，该熔融块具有特定的取向和相当高的构造度。这在诸如丝、薄膜、模制品之类的成形物中同样存在，并已赋予未加工的熔融块良好的性质，如模数、韧性，各向同性的未加工产品通常观察不到这种良好的性质。特别是这些模制品在一个方向具有优良的特性，这些优良的特性可与用玻璃纤维增强的塑料的特性相比。

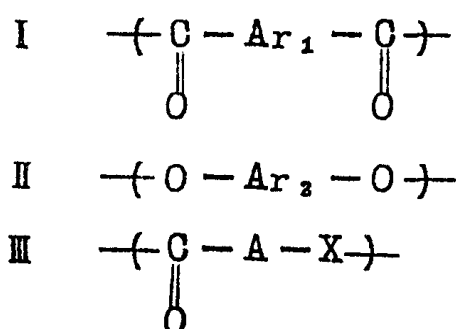
由 EP-A 0010051 以及 EP-A 0007715、US-A 4330457、4355132、4182842 和 FR-A 2607818 所知道的热致变共聚酯酰胺都由全部芳族和/或环状的组成部分组成。

一般来说，热致变共聚物如具有良好的机械性能，但是其熔化温度高，大约为 200—400℃，更一般地为 270—370℃。这

些高温需要适当的转换设备。并且由此带来的能耗高于通常树脂转换所需要的能耗。此外，若熔化温度很高，得到具有优良机械性能的模塑件是很难的，甚至是不可能的。

在共聚酯中引入来自于氨基酸和/或内酰胺和/或二酸聚酰胺的脂族结构组成部分的好处在于，生成产品的熔化温度（根据共聚物中具有脂族结构的组成部分的比例）降低，与完全是芳族或环状共聚酯的熔化温度相比，一般为10—50℃，除了这点例外之外，该共聚酯的性质也很相似时，其结构总的也很相似。

本发明的共聚酯酰胺由下列循环单元组成：



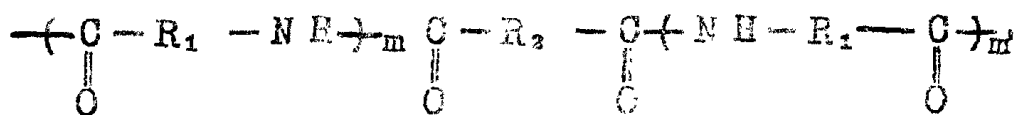
式中

Ar_1 表示一个芳族和/或环脂族基， Ar_2 表示一个芳族基， X 是 NH 或 $\text{C}=\text{O}$ ，并且

如果 X 是 NH ， A 是一种 C_nH_n ， n 的脂族直链或支链，以及 n 是 4 至 14，

如果 X 是 $\text{C}=\text{O}$ ，循环单元 $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{A} - \text{X} \right)$ 相应于具有

下述化学式的 α - ω 二酸聚酰胺低聚物：



以及:

R_1 表示一个 $\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'}$, 脂族直链或支链, n' 是 4 - 14 或一种结构: $\text{R}_3 - \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - \text{R}_4$

其中 R_3 和 R_4 相同或不同, 表示一种 $\text{C}_{n''}\text{H}_{2n''}$ 脂族直链或支链, n'' 是 2 - 24,

而 R_2 表示一种脂族的、环脂族的或芳族的二酸残基,

m 和 m' , 相同或不相同, 是 0 - 50, m 和 m' 中至少有一个至少等于 1。

在循环单元 I 和 II 中, 二价基团 Ar_1 和 Ar_2 都表示每一个基团均含有一个或多个芳核, 可通过共价键、或通过氧原子或硫原子, 还可通过直链或支链、饱和的或未饱和的二价脂族基将两者连接, 在这个链中间可有一个或多个氧和/或硫原子。

二价基 Ar_1 还可以代表一个环脂族基。

在这些芳核上不排除可能的支化作用, 如烷基类一价基或氯、溴原子, 还有芳族类一价基, 该基还可以有可能的支化作用。

更准确地, 循环单元 I 通常代表至少一种芳族二酸或环脂族二酸或它们的衍生物的一个组成部分。

关于循环单元 II, 它通常代表来自于至少一种二酚或它们的衍生物的一种组成部分。

其下述化式

—C(=O)—和—NH—必须通过脂族官能团连接起来，为了获得热致变聚合物的较好性质，建议以适当方式使三种组成部分I、II和III平衡。为此，III与I+II+III的质量比以1—50为好，更好是1—30。此外，如果X=NH，那么，II/I组成部分比以0.95—1.05为好。在这种情况下，三个组成部分I、II、III中每一个组成部分相应的分子量以100—500为好，以便组成一种共聚酯酰胺的分子量以3000—5000为好。

此外，如果X=CO，那么，I+III/II组成部分之比应以0.95—1.05为好。在这种情况下，两个组成部分I和II相应的分子量是以100—500为好，以组成部分III表示的二羧基聚酰胺分子量是以300—1500为好，最好是600—5000，以便组成一种共聚酯酰胺的分子量以3000—5000为好。

循环单元I一般来自于芳族和/或环脂族二羧酸或诸如它们的二酯之类的衍生物。它们可用一种，也可以使用混合物。较好的芳族二羧酸是对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯基醚、4,4'-二羧基二苯硫、4,4'-二羧基联苯、4,4''-二羧基对联三苯、2,6-二羧基萘、2,7-二羧基萘、1,5-二羧基萘、4,4'-二羧基-1,2-二苯氧基乙烷、4,4'-二羧基-1,4-二苯氧基丁烷、4,4'-二羧基-1,6-二苯氧基己烷、4,4'-二羧基反式1,2-二苯乙烯。

在较好的环脂族二羧酸中，可列举呈顺式和/或反式的1,4-二羧基环己烷。

循环单元II一般来自于一种二酚或诸如其二酯的衍生物。它们可用一种，也可用混合物。较好的二酚是氢醌、氯代氢醌、溴代氢醌、

甲基氢醌、乙基氢醌、苯基氢醌、间苯二酚、4, 4'-二羟基联苯、4, 4'-二羟基二苯醚、4, 4'-二羟基二苯硫、4, 4'-二羟基反式1, 2-二苯乙烯、2, 6-二羟基萘、1, 5-二羟基萘、2, 7-二羟基萘。

循环单元Ⅲ一般来自于二酸聚酰胺低分子量聚合物和/或一种氨基酸和/或一种内酰胺。在制备循环单元Ⅲ时都知道是以二羧酸聚酰胺低聚物本身加入的。它们是以经典的聚酰胺制备方法制得的，如由一种内酰胺和/或一种氨基酸或一种二酸与一种二胺缩聚而制得。这种缩聚作用是在或许为一种有机二酸的存在下进行的。这些有机二酸在缩聚作用时作为聚酰胺大分子链的组分被固定，并起着链的限制剂作用，这能够制得 α , ω -二羧酸聚酰胺低聚物。按照缩聚时有机二酸过量多少，可以调节大分子链的长度，并因此而可以调节聚酰胺的平均分子量。

α 、 ω -二羧酸聚酰胺低聚物的平均分子量可在很大范围内变化。这些平均分子量是以3000至15000为好，更好是600至5000。

为了在聚酰胺链的每个端部获得羧基官能团，在循环单元Ⅲ的二酸聚酰胺低聚物的合成反应中使用的二羧酸，它起着链限制剂的作用，这些二羧酸尤其是：链烷二酸，例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸或者还有环脂族或芳族二酸，如对苯二甲酸、间苯二甲酸或环己烷二羧酸。

所使用的内酰胺与脂族氨基酸的碳氢链中碳原子数以4—14为好。它们通常选自：丁内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、6-氨基己酸、10-氨基癸酸、11-

氨基十一酸、1,2-氨基十二酸。

在由一种二酸与一种脂族二胺缩聚生成的聚酰胺低聚合物中，可引用尼龙6-6、6-9、6-10，它们由六亚甲基二胺与己二酸、壬二酸、癸二酸和1,12-十二二酸制得的，还可引用由九亚甲基二胺与己二酸制得的尼龙9-6。

在由一种环脂族或芳族二酸与一种脂族二胺缩聚生成的聚酰胺低聚合物中，可以列举由六亚甲基二胺或1,12-十二二胺制得的产物。

当循环单元Ⅲ来自于一种内酰胺或一种脂族氨基酸，这些脂族氨基酸可相应于前面列举的那些。

本发明热致变半脂族共聚酯酰胺如用芳族二酸或环脂族二酸或它们的一种衍生物与氨基酸和/或内酰胺之化合物的混合物缩聚之类的任一方法都可制得。其氨基酸和内酰胺可由已事先制备的二羧酸聚酰胺低聚合物代替。

不同的组分可以任何顺序，分别或一起加入到反应介质中。若它们以混合方式加入时，它们还可以在反应过程中一些组分接着一些组分、部分或全部地加入。

缩合反应一般在惰性气氛中于温度100—450℃下，以150—400为好，搅拌进行，直到通常所选择的缩合产率达80%。当使用醋酐时，其缩合温度尤其应是150—400℃，当直接使用二酞二酯时，其缩合温度尤其应是250—400℃。

未反应的试剂和生成的副产物，如酸、苯酚或水可在真空下除去，其真空度直到5巴。

本发明的产品可直接在至少一种芳族或环脂族二酸 $\text{HOOC}-\text{Ar}_1-\text{COOH}$ 、至少一种二酞 $\text{HO}-\text{Ar}_2-\text{OH}$ 和至少一种氨基酸

$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\text{NH}_2$ 和/或至少一种内酰胺 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\text{NH}$ 和/或至少一种二酸聚酰胺 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 之间通过聚酯化作用与聚酰胺

化作用进行制备。

这种反应可用以下方式简要表示：

$\sim\text{COOH} + \text{H}-\text{X}\sim \longrightarrow \sim\text{COX}\sim + \text{H}_2\text{O}$ (其中 $\text{X} = \text{O}$ 和 NH)。在这种情况下，所得到的聚酯酰胺需要时将具有来自于单体和/或低聚物的端基 COOH ，它们含有羧基官能团，和/或来自于含羟基和胺基官能团的单体的 OH 和 NH_2 端基，还应理解内酰胺在环打开后还可能生成端基可以是 COOH 和/或 NH_2 的聚合物。

它们还可以由至少一种芳族或环脂族二酸 $\text{HOOC}-\text{Ar}_1-\text{COOH}$ 、至少一种二酚 $\text{HO}-\text{Ar}_2-\text{OH}$ 和至少一种氨基酸 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\text{NH}_2$ 、和/或至少一种内酰胺 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\text{NH}$ 、和/或至少一种二酸聚酰胺 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 在诸如二苯基碳酸酯

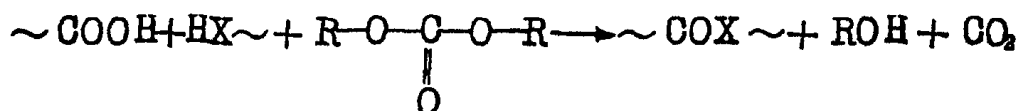
$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ 之类的一种二芳基碳酸酯存在下，由聚酯化和聚酰胺化反应制取。

胺化反应制取。

在这种情况下，所得到的共聚酯酰胺将具有端基 COOR ，它来自于单体和/或在与二芳基碳酸酯反应后具有羧基官能团的低聚物，也就是说， R 代表一价芳族基，以及来自于具有羟基和胺基官能团的单体的端基 OH 和 NH_2 。按照这种制备式式，内酰胺可在环打开之

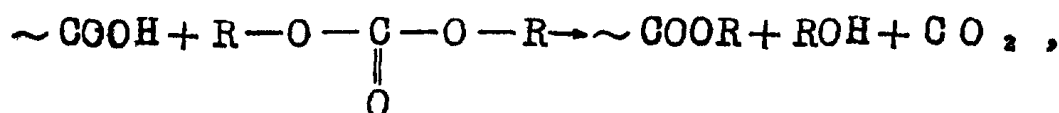
后生成端基可以是 COOR 和/或 NH_2 的聚合物, R 来自于二芳基碳酸酯。

总反应可描述如下:

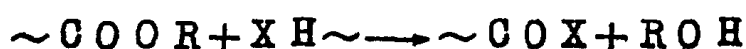


其中 $\text{X} = \text{O}$ 和 NH , R 表示一价芳基。

在这类方法中, 二芳基碳酸酯可在第一步与所有单体和如需要具有羧酸官能团的低聚物反应:



酯化和酰胺化反应仅仅在第二步进行



如需要, 二芳基碳酸酯还可加入单体或低聚物的混合物中。上述两个反应也会相继进行而不需要在用二芳基碳酸酯使含酸性端基的单体酯化步骤中止时添加含 OH 和 NH_2 端基官能团的共聚用单体。

它们还可以在至少一种芳族或环脂族二酸 $\text{HOOC}-\text{Ar}_1-\text{COOH}$ 、至少一种二酚二酯 $\text{R}'-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{Ar}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$ 和至少一种氨

基酸 $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{A}-\text{NH}_2$ 和/或至少一种内酰胺 $\text{C}-\text{A}-\text{NH}$ 和/或

至少一种二酸聚酰胺 $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$ 之间由聚酯化和聚酰胺化反应制备。

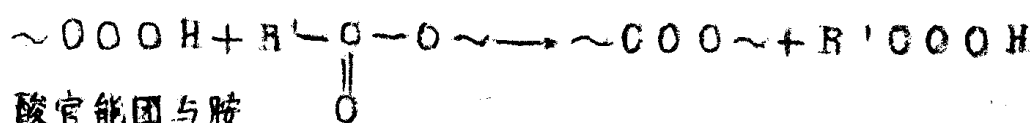
二酚二酯可由与一种具有 2—6 碳原子的链烷酸反应, 或由与这

种链烷酸衍生的氯化物反应，还可由与如醋酸酐之类的一种链烷类衍反应进行制备。在这些情况下，R' 是 $C_n H_{2n-1}$ 烷类一价基，其 $n = 2 - 6$ 。

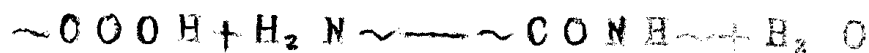
这种苯酚官能团的改变，如需要也可在起始的单体混合物中的氨基酸端基 NH_2 上进行。

根据这种方法，缩聚反应可能彼此独立进行：

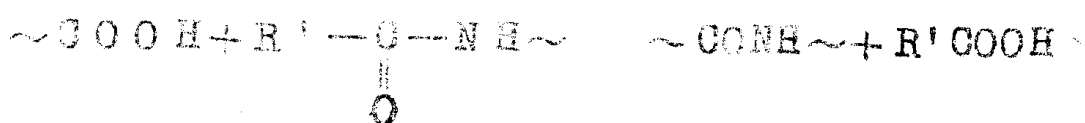
酸官能团与二酚酯



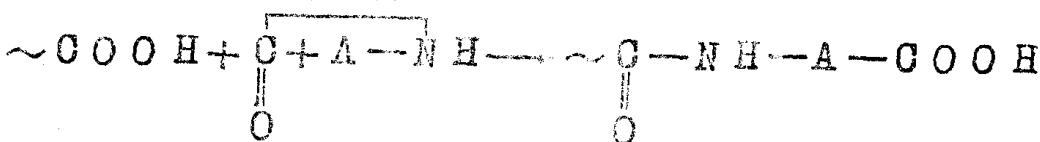
酸官能团与胺



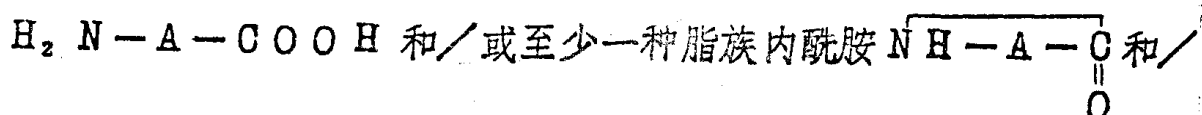
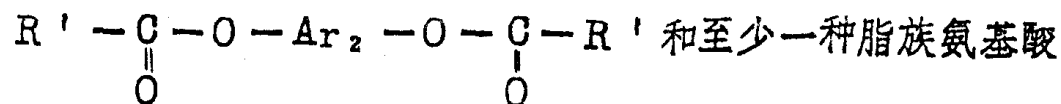
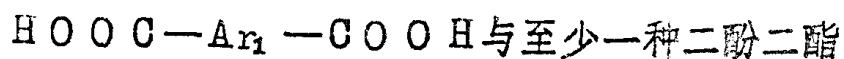
酸官能团与酰化的胺



酸官能团与一种内酰胺



简而言之，本方法在于将至少一种芳族或环脂族二酸



或至少一种二酸聚酰胺 $HOOC - A - COOH$ 进行反应，或者还可使至少一种芳族或环脂族二酸 $HOOC - Ar_1 - COOH$ 与至少一种

二酚二酯 $R' - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - O - Ar_2 - O - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$ 和至少一种酰化氨基

酸 $R' - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - NH - A - COOH$ 和/或至少一种脂族内酰胺

$\overline{NH - A - \overset{\text{O}}{\parallel}{C}}$ 和/或至少一种二酸聚酰胺 $HOOC - A - COOH$ 反

应，或者还可进行如下反应：至少一种芳族二酸或环脂族二酸

$HOOC - Ar_1 - COOH$ 与至少一种二酚 $HO - Ar_2 - OH$ 和至少一种脂族氨基酸 $H_2N - A - COOH$ 和/或至少一种脂族内酰胺 $\overline{\overset{\text{O}}{\parallel}{C} - A - NH}$ 和/或至少一种二酸聚酰胺 $HOOC - A - COOH$ ，

在一种能与不同单体的酚与胺端基反应的脂族化合物存在下，以得到至少一种二酚二酯 $R' - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - O - Ar_2 - O - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$ 和至少一种

酰化的氨基酸 $R' - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - NH - A - COOH$ 。

考虑到不同的单体及其反应官能团的性质，本方法所得到的共聚酯酰胺具有端基 $COOH$ ，它们来自于单体和/或二酸低聚物；和/或端基 $\sim \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$ 它们本身来自于二酚二酯；和/或 $\sim NH - Y$ ，

它们来自氨基酸和/或内酰胺， Y 或者是一个氢原子，或者是 $\overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R'$ ， R' 定义为来自链烷酸或该酸的氯化物或一种酐的残基。

在各种聚酯化的方法中，该反应可在催化剂的存在下以已知方式进行。这些催化剂可选自如下：如二丁锡之类的二烷基锡的氧化物，二芳基锡氧化物、二氧化钛、三氧化二锑、钛或锆的醇化物、羧酸盐金属和碱土金属盐，如醋酸锌或醋酸钠、气体酸性催化剂，如 Lewis 酸、尤其是 BF_3 ，或卤化氢，特别是 HCl 。所用催化剂的量，与单体总量相比为 0.001—2% (重量)，最好是 0.01—0.5% (重量)。

下述实施例说明本发明而不限制本发明。

每种缩聚物的熔点用差热分析测定。

每种缩聚物的特性粘度在对氯酚—间—甲酚(50:50 (体积))混合物中于 45 °C 用每 100 克溶剂为 0.1 克产品测定。其粘度用 dl g^{-1} 表示。

各向异性的范围借助有 Linkamr TMS 90 加热台的显微镜研究每种缩聚物在玻璃片间试样来测定，其升温速率为每分钟 5—20 °C。

牵引应力和系数按照 ISO R 527 标准以 MPa 表示，断裂伸长率以 % 表示。

弯曲应力和系数根据 ISO 178 标准以 MPa 表示。

对比实施例 1

在 250 cm^3 玻璃缩聚反应器中，该反应器可搅拌，安装一种可用惰性气体清除反应介质的装置，配备一根蒸馏柱，后安冷凝器和量筒，用以回收反应时生成的流出物。在该反应器中加入以下试剂：

a). 对苯二甲酸 (T): 8.31 g (0.05 摩尔)

b). 4,4'-二羧基二苯醚 (4,4'-DCDPE): 45.21 g

(0. 175 摩尔)

c). 甲基氢醌二醋酸酯 (MeHQdiAc): 46. 85 g

(0. 225 摩尔)

在这些条件下, $c / a+b$ 摩尔比等于 1; a 为二酸混合物 a + b 的 22. 22% (摩尔), 这相应于 $b / a = 7 / 2$ 。

该反应器用氮净化, 然后浸入温度调整到 265 °C 的金属浴中清除氮。几分钟后, 第一滴醋酸蒸馏出 (该反应 t o)。在该温度 40 分钟后, 回收流出液量 15 ml, 相应于醋酸理论量的 58. 2%。然后, 该反应于 265 °C 继续进行 70 分钟, 金属浴的温度再在 10 分钟内逐渐增加到 285 °C, 在这一温度反应继续进行 15 分钟。在此阶段終了, 回收到 84. 4% (重量) 理论量的醋酸, 即 22. 8 g。反应器的内压由 1008×10^2 Pa 逐渐降到 27 Pa。同时, 金属浴的温度在 70 分钟内升到 330 °C。在这期间, 搅拌速度随粘度增加而逐步下降。在反应 200 分钟以后, 惰性气体下 130 分钟, 低压下 70 分钟, 回收到总醋酸量 25. 4 毫升, 即理论量的 98. 6%。

所制得的聚合物呈纤维状, 微白色。它的特性粘度为 $1. 01 \text{ dl g}^{-1}$ 。它的熔化温度是 309 °C。这种聚合物从熔化直到高于 360 °C 都是各向异性的。

在造粒之后, 在真空下于 80 °C 干燥 6 小时, 在 Mining MCP 25 SA 压力机压制成标准试验块,

对这种聚合物进行牵引和弯曲实验得到下述值:

牵引应力: 133 MPa

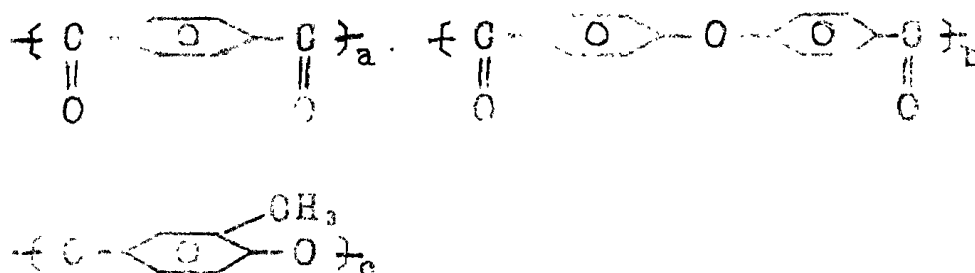
牵引系数: 4660 MPa

断裂伸长率: 8.5%

弯曲应力: 143.5 MPa

弯曲系数: 4150 MPa

这种共聚酯有以下组成部分



其中 $a = 0.111$, $b = 0.389$ 和 $c = 0.50$

对比实施例 2-5

这些实施例涉及由下述化合物制备热致变共聚酯:

——对苯二甲酸 (T)

——4,4'-二羧基二苯醚 (4,4'-DCDPE)

——甲基氢醌二醋酸酯 (MeHQ di Ac)

合成的条件是与实施例 1 的合成条件相同的。它们汇总于表 I。

表 II 汇集了这些共聚酯的主要特性, 表 3 详述了这些共聚酯的结构。

对比实施例 6-8

这些实施例说明由下述化合物得到完全芳族的共聚酯酰胺的合成与特性:

——对苯二甲酸 (T)

——4,4'-二羧基二苯醚 (4,4'-DCDPE)

——甲基氢醌二醋酸酯 (MeHQ di Ac)

——对乙酰酰胺苯甲酸 (P A B)

其合成条件与实施例 1 的合成条件相同。这些合成条件汇集于表 4。当模制棒与试样的量能够评价共聚酯酰胺的性质，所得到该共聚酯酰胺的主要特性汇集于表 5。这些产品相应于表 6 中列出的化学式。

实施例 9 - 1 7

这些实施例说明由氨基酸和/或脂族结构的内酰胺得到的共聚酯酰胺的合成与特性。

它们由下述化合物制得：

——对苯二甲酸 (T)

——4, 4' - 二羧基二苯醚 (4, 4' D C D P E)

——间苯二甲酸 (I)

——甲基氢醌二醋酸酯 (MeHQ di Ac)

——氢醌二醋酸酯 (HQ di Ac)

——11-氨基十一烷酸 (A 1 1)

——十二内酰胺 (L 1 2)

其合成条件与实施例 1 的合成条件相同，这些合成条件汇集于表 7。所得到的产品的主要特性汇集于表 8。表 9 中明确指出了它们的结构。

实施例 1 8 - 2 0

这些实施例说明由二羧基酰胺制得的共聚酯酰胺的合成与特性。

它们由下述化合物制备：

——对苯二甲酸 (T)

——4, 4' - 二羧基二苯醚 (4, 4' D C D P E)

——甲基氢醌二醋酸酯 (MeHQ di Ac)

——二酸聚酰胺 1 2 (PA 1 2. T)。在平均分子量为 6 4 0 的对苯二甲酸的存在下，由十二内酰胺缩聚生成其二酸聚酰胺 1 2。

其合成条件与实施例 1 的合成条件相同。这些合成条件汇集于表 1 0。这些产品的主要特性汇集于表 1 1。它们相应于表 1 2 中详述的化学式。

表 1

实施例	反应器中加入的单体量				起始摩尔比		反应时间, 分		反应温度 (热断面)		转化率, %	
	二酸		二酚二醋酸酯		$\frac{4,4'\text{-DCDPE}}{T}$	$\frac{4,4'\text{-DCDPE} \cdot T}{\text{MHIO} \cdot \text{AC}}$	在氮气 流下	在高压 下	反应温度 (热断面)		在反应 过程中	反应终 了
	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔								
2	1	58.1	0.225	46.85	0.225	1/10	1/1	130	85	90分 (270°C) 65分 (270-340°C) 60分 (340°C)	81.4	96.4
3	7.47	0.045	46.48	0.19	0.225	4/1	1/1	135	95	75分 (270°C) 1.5分 (270-290°C) 20分 (290°C) 70分 (290°C-330°C) 50分 (330°C)	85.5	98.2
4	18.81	0.1	32.28	0.125	0.225	5/4	1/1	155	45	11.5分 (225°C) 3.5分 (225-315°C) 50分 (315°C)	90.3	96.7
5	24.92	0.15	19.37	0.075	0.225	1/2	1/1	195	25	60分 (265°C) 10分 (265-285°C) 4.5分 (285°C) 40分 (285-325°C) 5.5分 (325°C)	77.1	97.9

表 2

实施例	熔化温度 (°C)	各向异性范围 (°C)	特性粘度 (dl/g)	模压条件		牵引特性			弯曲特性	
				注射温度 (°C)	模具温度 (°C)	应力 (MPa)	断裂伸长 (%)	模量 (MPa)	应力 (MPa)	模量 (MPa)
2	345	未观察	不溶	355	90	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
3	312	从315°C到360°C以上	1.23	315	90	129	8.2	4610	142	3950
4	281	从285°C到360°C以上	不溶	295	90	140	4.25	6740	143	4965
5	311	从315°C到360°C以上	1.79	290	100	139	2.2	9045	133	6454

表 3

实施例	产品结构
2	<p>其中 $b = 0.60$ 和 $c = 0.50$</p>
3	<p>其中 $a = 0.10$; $b = 0.40$ 和 $c = 0.50$</p>
4	<p>其中 $a = 0.222$; $b = 0.278$ 和 $c = 0.50$</p>
5	<p>其中 $a = 0.333$; $b = 0.167$ 和 $c = 0.50$</p>

表 4

实例例	反应器中加入的单体量						起始摩尔比			反应时间 (分)		反应温度 (温度分布)	转化率 %	
	二 酸		邻-磺酸酐		羧-磺酸酐		4,4'-DCCDFE · 1	4,4'-DCCDFE · 1	PAB Metho. GAC	在光亮 流下	在减压 下		反应中止时	反应终止
	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔								
	g	g	g	g	g	g								
1	64.56	0.25	52.85	0.25	4.48	0.025	1/1	1/10	105	35	35分(240-270°C) 40分(270-330°C) 35分(330°C)	84.3	94.7	
2	64.56	0.25	52.85	0.25	0.98	0.05	1/1	1/5	100	30	35分(240-270°C) 30分(270-330°C) 35分(330°C)	83	96.9	
3	51.45	0.2	52.85	0.25	4.48	0.025	4/1	1/10	105	40	30分(240-270°C) 20分(270-330°C) 35分(270-330°C) 40分(330°C)	95.9	96.6	

表 5

实例例	熔融温度 (°C)	各向异性范围 (°C)	特性粘度 (dl/g)	模压条件		牵引特性		弯曲特性					
				注射温度 (°C)	模具温度 (°C)	应力 (MPa)	断裂伸长 (%)	应力 (MPa)	模量 (MPa)				
										模量 (MPa)	模量 (MPa)		
6	340	未观测	不溶	350	100	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
7	> 360	未观测	不溶	360	100	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
8	335	未观测	不溶	340	100	9	0.9	1	1.2	3025			

表 6

实施例	产品结构
6	<p>其中 $b = 0.476$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>
7	<p>其中 $b = 0.4545$; $c = 0.4545$ 和 $d = 0.091$</p>
8	<p>其中 $a = 0.095$; $b = 0.381$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>

表 7

实施例	反应器中加入的单体量												起始摩尔比			反应时间 (分)		反应温度 (温度分布)	转化率, %		
	二酸						内酰胺或氨基酸						4,4'-DCDPE T-1	4,4'-DCDPE T-1-1	A11 + L12 M110, 110 g M	在氮气 流下	在低压 下		反应时 间	反应终 了时	
	HOOC		HOOC		HOOC		HOOC		HOOC		HOOC										A11
	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔								
9	/	/	0.45	0.25	/	/	52.05	0.25	/	/	/	4.86	0.025	1.00	1.11	1.10	100	40	20分 (230-270°C) 24分 (270-330°C) 75分 (270-330°C) 85分 (330°C)	85.4	85.5
10	/	/	0.45	0.25	/	/	52.05	0.25	/	/	/	0.07	0.05	1.00	1.11	1.15	115	75	40分 (240-280°C) 25分 (280°C) 50分 (280-330°C) 25分 (330°C)	82.1	81.0
11	0.31	0.05	31.85	0.2	/	/	52.05	0.25	/	/	/	4.04	0.025	4.71	1.11	1.10	100	25	15分 (40-260°C) 25分 (260°C) 100分 (270-330°C) 45分 (330°C)	83.5	87.2
12	0.31	0.05	45.21	0.125	/	/	46.55	0.205	/	/	4.55	0.0225	/	7.72	1.11	1.10	120	140	70分 (265°C) 40分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C)	81.6	81.5
13	10.81	0.1	32.20	0.125	/	/	46.55	0.275	/	/	4.55	0.0225	/	5.74	1.11	1.10	100	140	60分 (265°C) 40分 (265°C) 40分 (265°C) 55分 (265°C) 55分 (265°C) 55分 (265°C) 55分 (265°C) 55分 (265°C)	80.7	89.5
14	10.81	0.1	32.81	0.05	12.40	0.075	46.55	0.225	/	/	4.55	0.0225	/	2.77	1.11	1.10	100	115	70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C) 70分 (265°C)	85.6	87.0
15	24.87	0.15	10.37	0.075	/	/	46.65	0.225	/	/	4.44	0.0225	/	1.72	1.11	1.10	106	150	50分 (265-305°C) 50分 (305°C) 70分 (265-320°C) 70分 (320°C) 60分 (270°C)	88.8	90.1
16	24.87	0.15	10.37	0.025	/	/	37.45	0.18	0.24	0.040	/	4.44	0.0225	1.72	1.11	1.10	110	130	10分 (270-280°C) 10分 (280°C) 35分 (280-340°C) 35分 (340°C) 55分 (340°C)	75.2	80.0
17	24.87	0.15	10.37	0.025	/	/	37.45	0.18	0.74	0.045	/	0.80	0.045	1.72	1.11	1.15	105	165	80分 (270°C) 10分 (270-285°C) 10分 (285°C) 20分 (285-360°C) 20分 (360°C)	87.6	97.2

表 8

实施例	熔化温度 (°C)	各向异性范围 (°C)	特性 粘度 (dl/g)	模压条件		牵引特性			弯曲特性	
				注射温度 (°C)	模具温度 (°C)	应力 (MPa)	断裂伸 长 (%)	模量 (MPa)	应力 (MPa)	弯曲 特性 (MPa)
9	320	从325°C到 340°C	不溶	330	90	64	5.3	3520	54	2940
10	310	从315°C到 330°C	不溶	320	90	68	6.2	3180	62	2945
11	285	从290°C到 360°C以上	0.87	300	100	97	5.2	4215	101	3650
12	287	从290°C到 360°C以上	1.1	300	90	117	7.7	4990	129	4140
13	262	从265°C到 360°C以上	1.02	280	90	147	4.86	7270	133	4455
14	245	从250°C到 360°C以上	1.38	275	90	168	4.25	8175	145	5340
15	304	从310°C到 360°C以上	不溶	310	90	140	3.05	2680	111	5045
16	312	从315°C到 360°C以上	1.24	315	90	140	2.2	11000	137	6265
17	288	从290°C到 360°C以上	不溶	295	90	109	2.4	1585	142	6020

表 9

实施例	产品结构
9	<p>其中 $b = 0.476$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>
10	<p>其中 $b = 0.4545$; $c = 0.4545$ 和 $d = 0.091$</p>
11	<p>其中 $a = 0.095$; $b = 0.381$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>
12	<p>其中 $a = 0.108$; $b = 0.37$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>
13	<p>其中 $a = 0.212$; $b = 0.264$; $c = 0.476$ 和 $d = 0.048$</p>

表 9.1 (续完)

实施例	产品结构
14	<p>其中 $a = 0.212$; $g = 0.158$; $b = 0.106$; $c = 0.476$ 和 $f = 0.048$</p>
15	<p>其中 $a = 0.318$; $b = 0.158$; $c = 0.476$ 和 $e = 0.048$</p>
16	<p>其中 $a = 0.318$; $b = 0.158$; $c = 0.381$; $h = 0.095$ 和 $e = 0.048$</p>
17	<p>其中 $a = 0.303$; $b = 0.151$; $c = 0.364$; $h = 0.091$ 和 $e = 0.091$</p>

表 10

实施例	反应器中加入的单体量						起始摩尔比			反应时间 (分)		反应温度 (温度分布)	转化率, %	
	二酸		二胺		PA 12.1 (Mn 8.50)		4,4'-DCDPE T	4,4'-DCDPE 3000 g/AC	PA 12.1 Mn 10.07 g/AC	在流动下	在流动下		反应中止时	反应终止
	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔	摩尔								
18	0.85	0.04	30.18	0.10	41.84	0.2	7/2	1/1	1/10	90	50	60分(280℃) 20分(270-280℃) 30分(300℃) 20分(300-330℃)	87.5	93.9
19	12.25	0.08	25.02	0.1	41.84	0.2	8/4	1/1	1/10	75	85	120分(290℃) 40分(290-340℃)	90.3	99.6
20	18.94	0.12	18.5	0.08	41.84	0.2	1/2	1/1	1/10	110	45	50分(265℃) 10分(265-290℃) 50分(280℃) 45分(290-325℃)	92.6	98.7

表 11

实施例	熔化温度 (°C)	各向异性范围 (°C)	特性粘度 (dl/g)	模压条件		牵引特性			弯曲特性	
				注射温度 (°C)	模具温度 (°C)	应力 (MPa)	断裂伸长率 (%)	模量 (MPa)	应力 (MPa)	模量 (MPa)
18	260	从265℃到360℃以上	1.07	290	90	125	6.8	5625	110	3935
19	260	从265℃到360℃以上	不溶	295	90	114	3.2	8835	85.5	3610
20	288	从290℃到360℃以上	0.92	310	90	118	3.3	6950	135	5740

表 12

实施例	产品结构			
18		<p>其中 $a = 0.10$; $b = 0.35$; $c = 0.50$ and $l = 0.05$ 其中 $m + p = 2.40$</p>		
19		<p>其中 $a = 0.20$; $b = 0.25$; $c = 0.50$ and $l = 0.05$ 其中 $m + p = 2.40$</p>		
20		<p>其中 $a = 0.30$; $b = 0.15$; $c = 0.50$ and $l = 0.05$ 其中 $m + p = 2.40$</p>		