

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2015 年 7 月 23 日 (23.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/106498 A1

- (51) 国际专利分类号:
D21H 13/26 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/075473
- (22) 国际申请日: 2014 年 4 月 16 日 (16.04.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410025194.0 2014 年 1 月 20 日 (20.01.2014) CN
- (71) 申请人: 江苏巨贤合成材料有限公司 (JIANGSU JUXIAN SYNTHETIC MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市镇江新区金港大道 180 号, Jiangsu 212000 (CN)。
- (72) 发明人: 李文彬 (LI, Wenbin); 中国江苏省镇江市镇江新区金港大道 180 号, Jiangsu 212000 (CN)。 毛志平 (MAO, Zhiping); 中国江苏省镇江市镇江新区金港大道 180 号, Jiangsu 212000 (CN)。 易泽雄 (YI, Zexiong); 中国江苏省镇江市镇江新区金港大道 180 号, Jiangsu 212000 (CN)。
- (74) 代理人: 上海申汇专利代理有限公司 (SHANGHAI SHENHUI PATENT AGENT CO., LTD.); 中国上海市徐汇区漕宝路 103 号 2415 室, Shanghai 200233 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR POLYAMIDE-IMIDE FIBRID

(54) 发明名称: 一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法

(57) Abstract: Provided is a preparation method for polyamide-imide fibrid, characterized by specifically comprising: Step 1: treating a diamine monomer and trimellitic anhydride chloride in an aprotic polar solvent through a catalyst to obtain a polyamic acid polymer, and then performing chemical cyclodehydration to obtain a polyamide-imide polymer solution; Step 2: diluting the polyamide-imide polymer solution, adding the diluted polyamide-imide polymer solution and the precipitation liquid to a precipitation unit, and stirring to obtain a polyamide-imide fibrid suspension; and Step 3: washing, filtering and drying the polyamide-imide fibrid suspension to obtain the polyamide-imide fibrid. The method is simple in process, the size and form of the fibrid are easy to control, and the polyamide-imide fibrid can be directly applied to preparing high-performance paper.

(57) 摘要: 提供一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法, 其特征在于, 具体步骤包括: 第一步: 将二胺单体和偏苯三酸酐酰氯在非质子极性溶剂中经催化剂作用得到聚酰胺酸聚合物, 再经化学环化脱水得到聚酰胺酰亚胺聚合物溶液; 第二步: 将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释, 将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液和沉析液加入到沉析机中, 搅拌得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液; 第三步: 将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液洗涤、过滤、干燥, 得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维。该方法工艺简单, 沉析纤维的尺寸、形态易于控制, 可直接用于制备高性能纸。



WO 2015/106498 A1

一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法。

背景技术

高性能纸是一种具有高强度、高模量、质量轻、耐热、绝缘、难燃、耐化学腐蚀、耐辐射、抗疲劳、尺寸稳定性佳等优异性能的材料，被广泛应用于耐高温绝缘材料、电子材料、结构材料，在电力、电子、交通等领域得到日益广泛的应用。高性能纸作为重要的战略物资和高科技材料一直是美国、日本、俄罗斯等发达国家竞相研究的热点。高性能纸主要以芳香酰胺族聚合物（聚酰芳胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺）制备而成，以这类聚合物制备的纸基复合材料具有强韧的机械性能、优良的介电性能以及灵活的可设计性。目前，市场上的高性能纸主要以聚酰芳胺纤维（芳纶）为基料制成，分为间位或对位芳香族合成纸。如美国杜邦公司的间位芳纶纸（商品名NOMEX）和对位芳纶纸（商品名KEVLAR）。

相比与国外的蓬勃发展，国内高性能纸的研究严重滞后，目前完全依靠进口昂贵的进口材料来满足需求。造成滞后的主要原因：一方面是浆粕等重要原材料生产技术的滞后，另一方面是该技术涉及造纸、材料、表面化学、电磁学等多学科的交叉领域，国内尚未有相关研究。浆粕作为高性能纸最基础原料，在纸张的结构中起到间隙填充和粘结作用，决定着最终纸张的性能，其开发的关键技术在于其形态的控制和非刚性的特性。浆粕制造方法主要分为两种：一是聚合物的溶液通过剪切力的作用直接制备得到，称为沉析纤维，如间位芳纶；二是将聚合物纺丝并切断，通过对短切纤维的研磨来制备，如对位芳纶。比较两种浆粕的制造，第一种方法比较简便，产物结构容易控制，适合连续化的生产；第二种方法对设备要求很高，且设备损耗较大。通常采用第一种方法来制备高聚物的浆粕，但由于部分聚合物不能溶解在常规的溶剂中，因此只能采用第二种方法来制备其浆粕。如：对位芳纶只能溶解在浓硫酸中，其浆粕是通过研磨短切纤维来制备。

聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺中由于有酰亚胺基团存在，相比聚酰芳胺类聚合物具有更好的化学稳定性和力学强度，以其制备的高性能纸基材料具有更广阔的发

展空间。但是由于溶解性问题，聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺两种聚合物都不能通过打浆的方法制备各自的沉析纤维；同时其纤维生产困难，通过研磨短纤得到的浆粕性能差，限制了他们在高性能纸方面的应用。从间位芳纶纸发明并使用经过了50多年，目前市场上的高性能纸仍主要以聚酰芳胺类纸为主。由于浆粕制备条件的限制，聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺基高性能纸的性能并未体现出其应有的优势。如何通过较为简便的方法制备其浆粕，对高性能纤维纸的发展影响深远。

美国专利US6294049B1公开了一种聚酰亚胺纸的制造方法，其主要制造过程是先将聚酰胺酸溶液经湿法纺丝制得聚酰胺酸沉析纤维，然后通过湿法造纸技术得到聚酰胺酸的湿纸，最后经过化学环化或者热环化处理制备出聚酰亚胺纸。该方法并不能直接制备得到聚酰亚胺沉析纤维，而是聚酰胺酸沉析纤维。由于抄造成纸后聚酰胺酸需要进行环化，这个过程会伴随大量的水生成，使得绝缘纸的物理、化学性能降低，并且生产工艺复杂。

日本发明专利2003-96698公布了一种生产耐热绝缘纸的方法，即将聚酰亚胺纤维切断成3~12 mm的短纤，在碎浆机的作用下使其在水中均匀分散，制成浆粕，然后采用湿法造纸技术制得了聚酰亚胺湿纸。但是聚酰亚胺纤维强度、刚性都很大需要特殊的切割装置，将其切断成短纤和原纤化过程中势必会造成设备和能源的大量损耗。同时，在原纤化叩解过程中，对纤维的表面有所损伤，影响浆粕的性能。

2001年日本的古川幹夫等人发明了一种新型聚酰亚胺浸渍纸。这种聚酰亚胺浸渍纸的制造方法是将聚酰胺短纤维构成的片状体在聚酰亚胺前聚体的水溶液中浸渍，然后经加热使之转化为聚酰亚胺，由此而得到聚酰亚胺浸渍纸。然而该方法中要求聚酰亚胺前聚体必须是水溶的，溶解度要超过3 wt%，这对遇水易沉淀的聚酰胺酸是非常困难的；并且成纸后仍需加热环化，会降低纸的性能。

发明内容

针对目前聚酰胺酰亚胺浆粕的制备状况，本发明的目的是提供一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，使其能用于高性能纤维纸的制造。

为了达到上述目的，本发明提供了一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，具体步骤包括：

第一步：将二胺单体和偏苯三酸酐酰氯在非质子极性溶剂中经催化剂作用反应得到聚酰胺酸聚合物，再经化学环化脱水得到聚酰胺酰亚胺聚合物溶液；

第二步：将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释，将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液和沉析液加入到沉析机中，搅拌得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液；

第三步：将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液洗涤、过滤、干燥，得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维。

优选地，所述的化学环化脱水的具体步骤为：加入乙酸酐并搅拌，得到聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。

更优选地，所述第一步中，非质子极性溶剂、二胺单体、偏苯三酸酐酰氯、催化剂、乙酸酐的重量比为 150：15-40：15-40：5-10：5-15。

优选地，所述的二胺单体具有 $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ 的结构，其中R为芳香族基团。

更优选地，所述的二胺单体为对苯二胺、间苯二胺、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、2,2'-二氯联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、 α,α -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、4,4'-二硫代二苯胺、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯砜以及4,4'-二氨基-4''-羟基三苯甲烷中的一种或两种以上的混合物。

优选地，所述第一步得到的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为8 ~ 40%，特性粘度为1 ~ 15 dL/g，第二步中稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为2~30%。

更优选地，所述第一步得到的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为8 ~ 15%，特性粘度为4.2 dL/g，第二步中稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为10%。

优选地，所述第二步中的沉析液由水2~3重量份、NMP 5~8重量份和氯化钙1~2重量份组成。

更优选地，所述第二步中的沉析液由水2重量份、NMP 7重量份和氯化钙1

重量份组成。

更优选地，所述第二步中的稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液和沉析液的质量比为1: 5-20。

优选地，所述的第二步中的搅拌速度为1000 ~ 7000 rpm。

更优选地，所述的第二步中的搅拌速度为4000rpm。

优选地，所述的第二步中的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液的质量浓度为0.1 ~ 15 %。

更优选地，所述的第二步中的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液的质量浓度为0.8 %。

本发明中所得的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的平均长度为0.1 ~ 10.0 mm，比表面积 10 ~ 70m²/g。

优选地，本发明中所得的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的平均长度为0.8 mm，比表面积为55 m²/g。

本发明通过对聚合单体、催化剂、聚合条件的选择，制备一种可溶于N-甲基吡咯烷酮的聚酰胺酰亚胺聚合物，该聚合物在沉析液中受强剪切力作用，得到可直接用于高性能纸制备的聚酰胺酰亚胺沉析纤维。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

本发明采用可溶性的聚酰胺酰亚胺浆液来制备沉析纤维，工艺简单，沉析纤维的尺寸、形态易于控制，可直接用于制备高性能纸。本发明与采用聚酰胺酸或聚酰胺酸沉析纤维制纸的技术相比，不存在热环化过程，避免由于热环化产生的水汽而导致产品性能的下降；与采用纺丝、切断、打浆等工序制备聚酰亚胺浆粕来造纸的方法相比，制备过程中对设备要求低、能耗小。

具体实施方式

下面给出本发明的具体实施例，进一步阐述本发明。这些具体实施例仅用于进一步叙述本发明，而不限本发明申请的权利要求保护范围。

实施例1

一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，具体步骤包括：向反应瓶内依次加入N-甲基吡咯烷酮（NMP）150g、对苯二胺10g和3,4'-二氨基二苯醚10g，搅拌

并降温至0℃，加入偏苯三酸酐酰氯35g及催化剂吡啶10g，在氮气保护下反应24 h，得到聚酰胺酸聚合物，加入乙酸酐10g，在25℃下搅拌20h进行化学环化脱水后获得质量浓度15%、特性粘度为4.0dL/g的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释至质量浓度为6%，将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液10g和沉析液150g同时加入到沉析机中，所述的沉析液由水2重量份、NMP 6重量份和氯化钙2重量份组成，搅拌2min，搅拌速度设定4500 rpm，获得质量浓度为1.5%的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液。将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液用水洗涤、过滤、干燥得到表面毛羽丰富的聚酰胺酰亚胺沉析纤维，平均长度 1.4 mm，比表面积 43 m²/g。

实施例 2

一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，具体步骤包括：向反应瓶内加入N,N-二甲基甲酰胺（DMF）150g、间苯二胺10g、3,4'-二氨基二苯醚5g、2,4-二氨基甲苯5g，搅拌并降温至0℃，加入偏苯三酸酐酰氯28g及催化剂吡啶7g，在氮气保护下反应24 h，得到聚酰胺酸聚合物，加入乙酸酐5g，在25℃下搅拌20h进行化学环化脱水后获得质量浓度20%、特性粘度为3.3dL/g的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释至质量浓度为10%，将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液10g和沉析液80g同时加入到沉析机中，所述的沉析液由水3重量份、NMP 5重量份和氯化钙2重量份组成，搅拌0.5min，搅拌速度设定4000 rpm，获得质量浓度为1.0%的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液。将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液用水洗涤、过滤、干燥得到表面毛羽丰富的聚酰胺酰亚胺沉析纤维，平均长度 1.0 mm，比表面积 54 m²/g。

实施例 3

一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，具体步骤包括：向反应瓶内加入N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）150g、对苯二胺8g、3,4'-二氨基二苯醚12g、4,4'-二氨基二苯基甲烷5g，搅拌并降温至0℃，加入偏苯三酸酐酰氯20g及催化剂吡啶6g，在氮气保护下反应24 h，得到聚酰胺酸聚合物，加入乙酸酐11g，在25℃下搅拌20h进行化学环化脱水后获得质量浓度10%、特性粘度为4.2dL/g的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释至质量浓度4%，将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液10g和沉析液200g同时加入到沉析机中，所述的沉析液

由水2重量份、NMP 7重量份和氯化钙1重量份组成,搅拌3min,搅拌速度设定2500 rpm,获得质量浓度为0.8%的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液。将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液用水洗涤、过滤、干燥得到表面毛羽丰富的聚酰胺酰亚胺沉析纤维,平均长度 1.1 mm,比表面积 $51 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 4

一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法,具体步骤包括:向反应瓶内加入N-甲基吡咯烷酮(NMP) 150g、间苯二胺8g、3,4'-二氨基二苯醚8g、4,4'-二氨基二苯基甲烷10g,搅拌并降温至 0°C ,加入偏苯三酸酐酰氯27g及催化剂吡啶8g,在氮气保护下反应24 h,得到聚酰胺酸聚合物,加入乙酸酐15g,在 25°C 下搅拌20h进行化学环化脱水后获得质量浓度14%、特性粘度为 3.6 dL/g 的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释至质量浓度为7%,将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液10g和沉析液120g同时加入到沉析机中,所述的沉析液由水2重量份、NMP5重量份和氯化钙3重量份组成,搅拌2.5min,搅拌速度设定6000 rpm,获得质量浓度为2.5%的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液。将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液用水洗涤、过滤、干燥得到表面毛羽丰富的聚酰胺酰亚胺沉析纤维,平均长度 0.2 mm,比表面积 $58 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

实施例 5

将实施例 1~4 中获得的聚酰胺酰亚胺沉析纤维,在水中分散均匀后,在抄纸机中抄造成原纸,最后经过高温压光机在 300°C 下热压成形,获得聚酰胺酰亚胺纸。

权利要求:

1、一种聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，具体步骤包括：

第一步：将二胺单体和偏苯三酸酐酰氯在非质子极性溶剂中经催化剂作用得到聚酰胺酸聚合物，再经化学环化脱水得到聚酰胺酰亚胺聚合物溶液；

第二步：将聚酰胺酰亚胺聚合物溶液稀释，将稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液和沉析液加入到沉析机中，搅拌得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液；

第三步：将聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液洗涤、过滤、干燥，得到聚酰胺酰亚胺沉析纤维。

2、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述的化学环化脱水的具体步骤为：加入乙酸酐并搅拌，得到聚酰胺酰亚胺聚合物溶液。

3、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述第一步中，非质子极性溶剂、二胺单体、偏苯三酸酐酰氯、催化剂、乙酸酐的重量比为 150: 15-40: 15-40: 5-10: 5-15。

4、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述的二胺单体具有 $H_2N-R-NH_2$ 的结构，其中 R 为芳香族基团。

5、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述的二胺单体为对苯二胺、间苯二胺、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、2,2'-二氯联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、 α,α -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、4,4'-二硫代二苯胺、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯砜以及 4,4'-二氨基-4''-羟基三苯甲烷中的一种或两种以上的混合物。

6、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述第一步得到的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为 8~40%，特性粘度为 1~15 dL/g，第二步中稀释后的聚酰胺酰亚胺聚合物溶液的质量浓度为 2~30%。

7、如权利要求1所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述

第二步中的沉析液由水 2~3 重量份、NMP 5~8 重量份和氯化钙 1~2 重量份组成。

8、如权利要求 1 所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述的第二步中的搅拌速度为 1000 ~ 7000 rpm。

9、如权利要求 1 所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所述的第二步中的聚酰胺酰亚胺沉析纤维悬浮液的质量浓度为 0.1 ~ 15 %。

10、如权利要求 1 所述的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的制备方法，其特征在于，所得的聚酰胺酰亚胺沉析纤维的平均长度为 0.1 ~ 10.0 mm，比表面积 10 ~ 70m²/g。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/075473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H 13/26 (2006.01) i; C08G 73/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: D21H; D01F; C08G 73

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPODOC: polyamide-imide, fibre, precipitation, polyamide, imide, fibrid?, trimellitic anhydride chloride, polyimide+, PAI, PA, PI, kevlar

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4091058 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 23 May 1978 (23.05.1978), embodiment 1	1-10
Y	CN 103012794 A (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF SYNTHETIC RESINS), 03 April 2013 (03.04.2013), description, paragraph 0012	1-10
A	CN 1678776 A (KERMEL), 05 October 2005 (05.10.2005), description, page 2, paragraph 4 to page 9, paragraph 5	1-10
A	US 6294049 B1 (UNITIKA LTD.), 25 September 2001 (25.09.2001), description, column 2, paragraph 3 to column 14, paragraph 1	1-10
A	US 2999788 A (E.I.DU PONT NEMOURS AND COMPANY), 12 September 1961 (12.09.1961), description, column 1, paragraph 1 to column 8, paragraph 8	1-10
A	JP 2003096698 A (UNITIKA LTD.), 03 April 2003 (03.04.2003), description, paragraphs 0004-0031	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2014 (10.09.2014)	Date of mailing of the international search report 26 September 2014 (26.09.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer YAN, Yan Telephone No.: (86-10) 82245217

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/075473

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 4091058 A	23 May 1978	CH 601508 A5 DE 2543824 A1 DE 2543824 B2 DE 2543824 C3 IT 1069812 B US 4187143 A FR 2326481 A1 JP S56522 B2 DE 2543816 A1 GB 1552313 A JP S5242917 A US 4098640 A	14 July 1978 14 April 1977 30 August 1979 14 May 1980 25 March 1985 05 February 1980 03 June 1977 08 January 1981 14 April 1977 12 September 1979 04 April 1977 04 July 1978
CN 103012794 A	03 April 2013	None	
CN 1678776 A	05 October 2005	RU 2315827 C2 AU 2003271832 A1 WO 2004022823 A2 US 8293042 B2 US 2006105157 A1 AT 423862 T FR 2843975 B1 RU 2005109419 A US 7459407 B2 ES 2323687 T3 EP 1534883 A2 JP 2005538261 A AU 2003271832 A8 US 2012001359 A1 JP 4596914 B2 US 2008302495 A1 DE 60326358 D1 FR 2843975 A1 EP 1534883 B1 TW I268968 B CN 100335692 C WO 2004022823 A3	27 January 2008 29 March 2004 18 March 2004 23 October 2012 18 May 2006 15 March 2009 14 November 2008 20 January 2006 02 December 2008 23 July 2009 01 June 2005 15 December 2005 29 March 2004 05 January 2012 15 December 2010 11 December 2008 09 April 2009 05 March 2004 25 February 2009 21 December 2006 05 September 2007 06 May 2004
US 6294049 B1	25 September 2001	AU 4017193 A EP 0573974 B1 AU 664273 B2 DE 69320697 D1 EP 0573974 A1 DE 69320697 T2 CA 2097994 A1	16 December 1993 02 September 1998 09 November 1995 08 October 1998 15 December 1993 18 February 1999 10 December 1993
US 2999788 A	12 September 1961	US 3068527 A GB 891945 A FR 1246379 A CH 409381 A DE 1290040 B	18 December 1962 21 March 1962 18 November 1960 15 March 1966 27 February 1969
JP 2003096698 A	03 April 2003	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/075473

A. 主题的分类

D21H 13/26(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

D21H; D01F; C08G73

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPODOC:聚酰胺酰亚胺, 聚酰胺, 酰亚胺, 纤维, 沉析, polyamide, imide, fibrid?, 偏苯三酸酐酰氯, polyimide+, PAI, PA, PI, 芳纶

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	US 4091058 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1978年 5月 23日 (1978 - 05 - 23) 实施例1	1-10
Y	CN 103012794 A (上海市合成树脂研究所) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 说明书第0012段	1-10
A	CN 1678776 A (盖尔麦公司) 2005年 10月 05日 (2005 - 10 - 05) 说明书第2页第4段至第9页第5段	1-10
A	US 6294049 B1 (UNITIKA LTD.) 2001年 9月 25日 (2001 - 09 - 25) 说明书第2栏第3段至第14栏第1段	1-10
A	US 2999788 A (E. I. DU PONT NEMOURS AND COMPANY) 1961年 9月 12日 (1961 - 09 - 12) 说明书第1栏第1段至第8栏第8段	1-10
A	JP 2003096698 A (优尼吉嘉株式会社) 2003年 4月 03日 (2003 - 04 - 03) 说明书第0004-0031段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 9月 10日

国际检索报告邮寄日期

2014年 9月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

严艳

电话号码 (86-10)82245217

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/075473

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	4091058	A	1978年 5月 23日	CH	601508	A5	1978年 7月 14日
				DE	2543824	A1	1977年 4月 14日
				DE	2543824	B2	1979年 8月 30日
				DE	2543824	C3	1980年 5月 14日
				IT	1069812	B	1985年 3月 25日
				US	4187143	A	1980年 2月 05日
				FR	2326481	A1	1977年 6月 03日
				JP	S56522	B2	1981年 1月 08日
				DE	2543816	A1	1977年 4月 14日
				GB	1552313	A	1979年 9月 12日
				JP	S5242917	A	1977年 4月 04日
				US	4098640	A	1978年 7月 04日
				无			
CN	103012794	A	2013年 4月 03日	无			
CN	1678776	A	2005年 10月 05日	RU	2315827	C2	2008年 1月 27日
				AU	2003271832	A1	2004年 3月 29日
				WO	2004022823	A2	2004年 3月 18日
				US	8293042	B2	2012年 10月 23日
				US	2006105157	A1	2006年 5月 18日
				AT	423862	T	2009年 3月 15日
				FR	2843975	B1	2008年 11月 14日
				RU	2005109419	A	2006年 1月 20日
				US	7459407	B2	2008年 12月 02日
				ES	2323687	T3	2009年 7月 23日
				EP	1534883	A2	2005年 6月 01日
				JP	2005538261	A	2005年 12月 15日
				AU	2003271832	A8	2004年 3月 29日
				US	2012001359	A1	2012年 1月 05日
				JP	4596914	B2	2010年 12月 15日
				US	2008302495	A1	2008年 12月 11日
				DE	60326358	D1	2009年 4月 09日
				FR	2843975	A1	2004年 3月 05日
				EP	1534883	B1	2009年 2月 25日
				TW	I268968	B	2006年 12月 21日
				CN	100335692	C	2007年 9月 05日
				WO	2004022823	A3	2004年 5月 06日
US	6294049	B1	2001年 9月 25日	AU	4017193	A	1993年 12月 16日
				EP	0573974	B1	1998年 9月 02日
				AU	664273	B2	1995年 11月 09日
				DE	69320697	D1	1998年 10月 08日
				EP	0573974	A1	1993年 12月 15日
				DE	69320697	T2	1999年 2月 18日
				CA	2097994	A1	1993年 12月 10日
US	2999788	A	1961年 9月 12日	US	3068527	A	1962年 12月 18日
				GB	891945	A	1962年 3月 21日
				FR	1246379	A	1960年 11月 18日
				CH	409381	A	1966年 3月 15日
				DE	1290040	B	1969年 2月 27日
JP	2003096698	A	2003年 4月 03日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)