



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98124355. X

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110513C

[22] 申请日 1998.9.25 [21] 申请号 98124355. X

[30] 优先权

[32] 1997. 9.25 [33] FR [31] 11955/1997

[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72] 发明人 H·福尔哈默 P·丹格

B·雅克斯 M·维尔斯

[56] 参考文献

FR2338962A 1977.08.19

US3657194A 1971.01.25

US3997646A 1976.12.14

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

[54] 发明名称 聚酰胺的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及聚酰胺的制备方法,其中在第一个步骤使至少一种内酰胺进行阴离子聚合,然后,在第二步骤,将所得到的聚合物在足够高的温度下热处理足够的时间,以达到分子量的单模分布,所述的聚合物采用 SEC 测定的分子量分布具有接近 GAUSS 曲线的形状,在高质量处有尾。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

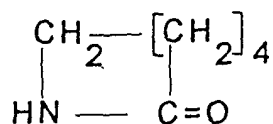
1、聚酰胺的制备方法，其中在第一个步骤使月桂内酰胺进行阴离子聚合，
然后，在第二步骤，将所得到的聚酰胺的温度升到高于其熔融温度 20-110℃热
5 处理 20 秒至 90 分钟，以达到分子量的单模分布，所述的聚合物采用 SEC 测定
的分子量分布具有接近 GAUSS 曲线的形状，在高质量处有尾。

2、根据权利要求 1 的方法，其中来自第一个步骤的分布是这样的，按照分子
量增加的顺序，首先发现的一种分布为至少 80%重量是聚酰胺，该分布的第
二部分为补充。

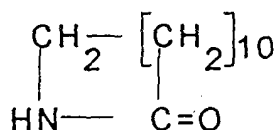
10 3、根据权利要求 2 的方法，其中首先发现的一种分布为 95%重量聚酰胺。

聚酰胺的生产方法

- 5 本发明涉及聚酰胺的生产方法,更具体地涉及由例如像下述的己内酰胺[内酰胺 6]:



- 10 或月桂基内酰胺[内酰胺 12]



之类的内酰胺经阴离子聚合所得到的聚酰胺。

- 15 Jan SEBENDA 在 J. MACROMOL. SCI. CHEM. A 6(6) PP 1145-1199(1972)中描述了内酰胺的聚合作用。

阴离子聚合催化剂例如可以是氢化钠与 N-乙酰苯胺混合物或钠与 N-乙酰己内酰胺混合物。

- 20 内酰胺阴离子聚合作用是快速的,约 3-15 分钟;但是所得到的聚酰胺固有粘度不稳定,随时间而改变。

DE 2241131 描述了在由内酰胺 12 阴离子聚合所得到的聚酰胺 12 中添加丙二酸二乙酯或乙酰乙酸乙酯,以避免在其转化成纤维、薄膜或模制的物品过程中熔融态流动指数(MFI)变化很大。

- 25 DE 2241132 描述了为了同一问题而添加叔丁醇。这些结果是不充分的,此外,这些添加剂随时间而迁移,以致稳定作用只是暂时的。

K. UEDA, M. NAKAI, M. HOSODA 和 K. TAI 在 POLYMER JOURNAL Vol. 28, No 12, p1084-1089(1996)中描述了由己内酰胺阴离子聚合所得到的聚酰胺 6 的不稳定性。它们还描述了在 150 °C、氮气下在 DMSO 中 PA-6 的溶解作用,以便在水中用 PK_a 为 3-7 的酸处理除去阴离子聚合残余物。这种方法只是在实验室可使用。

- 30 本申请人现在发现,由内酰胺阴离子聚合得到的聚酰胺采用 SEC 测定的分子

量分布(或分配)具有接近 GAUSS 曲线的形状,在高质量处有尾,并且在热处理之后,用同样方法测定的质量分布变成单模态,并稍微向较低分子量移动。

在本发明中,SEC 是指位阻排斥色谱法。

只需这种热处理就足以使质量再分配,还得到与采用内酰胺水解聚合所得到的同样种类的聚酰胺。内酰胺水解聚合是用水打开内酰胺,然后在压力下加热进行聚合。内酰胺 12 水解聚合的时间可以是 4-12 小时,因此试验了采用阴离子催化生产聚酰胺,尤其是为了进行连续聚合作用。

UEDA 等人(已经指出)表明,采用在 200°C 加热,在 DMSO 中用酸处理过的聚酰胺 6 的 $\bar{M}_w$ (重均分子量)质量下降比曾处理过的要多。这涉及由固有粘度计算的 $\bar{M}_w$ 。尽管这些降低在 200°C 加热 400 小时开始是非对称曲线,但是说明了在 DMSO 中用酸处理是很必要的,为的是除去残余的催化剂于是也达到稳定。UEDA 等人没有看到这种分子量分布,因此也没有看到它们的再分布。自从申请人的这种发现之后,因此可以是制备 $\bar{M}_w(1)$ 质量和稳定的(即可转化成物品、薄膜等的)甚至粘度都不降低的聚酰胺(聚内酰胺),采取控制的方法进行阴离子聚合,如得到高于 $\bar{M}_w(1)$ 的 $\bar{M}_w(2)$ 质量(以及实际上具有接近 GAUSS 曲线的形状),然后进行热处理以将这种质量降低到 $\bar{M}_w(1)$,其后这种聚酰胺还是稳定的。

因此,本发明是一种聚酰胺的制备方法,其中在第一个步骤使至少一种内酰胺进行阴离子聚合,然后,在第二步,将所得到的聚合物在足够高的温度下热处理足够的时间,以达到分子量的单模分布,所述的聚合物采用 SEC 测定的分子量分布具有接近 GAUSS 曲线的形状,在高质量处有尾。

在本申请中,术语 SEC 指的是采用位阻排斥色谱法测定聚合物的分子量,这种技术,特别是这种技术在聚酰胺与聚醚嵌段聚酰胺中的应用在“Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319(1988)”中已作过描述。

作为内酰胺实例,可以列举在主环上有 3-12 个碳原子并可被取代的内酰胺。例如,可以列举 β, β -二甲基丙炔内酰胺、 α, α -二甲基丙炔内酰胺、淀粉内酰胺、己内酰胺、辛内酰胺和月桂内酰胺。本发明对己内酰胺和月桂内酰胺是特别有效的。第一个步骤,即阴离子聚合步骤,已在现有技术中描述过。该步骤可在例如挤出机或铸模之类的任何设备中进行。发现采用 SEC 测定的分子量分布具有接近 GAUSS 曲线的形状,在高质量处有尾。根据所使用的合成条件,这个尾可以或大或小,还构成主峰或大或小的肩。分子量分布也可以呈两个相继的 GAUSS 曲线的

形状, 其尾差别很大, 一个尾是至少 80%(重量), 优选地是 95%聚酰胺, 另一个为互补, 位于较高的分子量。图 1 表示了这种分布实例, 横坐标为分子量对数(这些值随横坐标而增加), 纵坐标为同样质量的链数(其数随纵坐标增加)。图 4 示出两个具有或大或小尾的分子量分布实例。

- 5 第二个步骤是加热在第一个步骤结束时所得到的聚酰胺。可以用在第一个步骤中所得到的聚酰胺实施第二个步骤, 这种聚酰胺可呈熔融态或在第一个步骤中在挤出机顶部得到的颗粒状。这种聚酰胺在两个步骤中间可以储存起来, 而最后在第二个步骤中进行处理。第一个步骤结束的特征在于达到一定粘度或一定的 MFI, 消耗了催化剂, 聚合结束。来自第一个步骤的聚酰胺可原样加入, 即不用预先处理以在
- 10 能够加热的设备中除去催化剂。该设备适合于聚酰胺状态, 即如果聚酰胺以熔融态或颗粒态可购得。可以使用任何热塑性聚合物技术的设备, 例如像混合机、单轴或双轴挤出机。还可以在第一个步骤的设备中进行第二个步骤。

这种热处理例如在如以潮湿空气形式之类的水存在下进行。还可以预先干燥聚酰胺。

- 15 热处理的温度与时间, 即聚酰胺升温的时间, 与高分子量的量和聚酰胺熔融温度相关。建议该温度高于熔融温度 20-110°C。聚酰胺在该温度达 1-90 分钟, 优选地 1-3 分钟就足够了。如果将聚酰胺进行混合, 处理时间可大大减少, 例如可以是 20-60 秒。接着采用 SEC 测定进行这第二个步骤, 因此很容易确定这个时间。

- 有利地, 可以利用这第二个步骤在聚酰胺中加入填料、抗紫外线、抗氧化
- 20 剂等。

在这第二个步骤结束时, 通过 SEC 可观察到分子量分布变成单模, SEC 测定的质量分布与前面的分布非常相似, 而前面分布是至少 80%(质量), 优选地是 95%聚酰胺, 但是往较低的质量稍微移动。作为实例, 图 1 表示了这种分布。

分子量分布向较低的质量移动也可以用较低的 M_w 表示。

- 25 本申请人没有采用这种解释加以联系, 认为这种移动来自残余水解, 并能够降至最低。在高质量一侧的尾的移动与消除可得到较低的 M_w 。消除尾似乎比用于解释 M_w 降低的移动更重要。

通过固有粘度的降低或 MFI 增加也可以反映 M_w 这种降低。

- 固有粘度(η)可以在 25°C 间甲基苯酚中(以 100 毫升间甲基苯酚为 0.5 克聚合
- 30 物)采用 UBBELHODE 粘度计测定。这种原理在 ULLMANN' S Encyclopedia of

Industrial Chemistry-Vol. A 20, p. 527-528(1995- 第五版)描述过。

作为聚酰胺 12(聚月桂内酰胺或聚(氨基十二烷酸))实例,观察到在 250-300℃玻璃试管中静态进行第二步骤 10-70 分钟时可使 η 从 10%降低到 30%。

在挤出机中在 400 巴压力下于 250/270℃停留 20 秒也可以达到同样的降低。

5 实施例

第一个步骤

在 E-乙酰基己内酰胺钠存在下,进行月桂内酰胺的阴离子聚合作用。

根据基于“Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319(1988)”中描述的方法,在 130℃苯醇中进行 SEC 测定得到示于图 2 的分布。

- 10 未经预处理的阴离子 PA12 的 SEC 分析能够观察到在分子量主要分布中有很显著的台肩。这种台肩位于最高分子量的一侧,可以解释为是双分布存在的结果。

第二个步骤

- 15 在 400 巴压力、注入温度为 270℃的压力机中处理 20 秒之后所达到的分子量分布示于图 2(峰已移动)。

在这种处理之后在相同的条件下 PA12 的 SEC 分析能够观察到单模分子量分布。不再见到表明双分布的任何台肩。

观察到在处理之后的分子量分布相应于在处理之前所观察到的主要分布,不过有可能稍微向较低的质量移动。

- 20 看来正是涉及最高分子量双分布的消失,由于超过主要分布的稍微移动,这种消失是所观察到的重均分子量($\bar{M}_w$)降低之源。

还测定了或者未加工的(未干燥的),或者在玻璃管中在不同温度下加热干燥的颗粒(第一个步骤后得到的颗粒)的 η 。这些结果列于图 3 中。

在 270℃处理

- 25 “■”相应于未加工的颗粒(在第一个步骤之后未干燥的颗粒),而“x”相应于在第一个步骤之后已干燥的颗粒

在 230℃处理

“▲”相应于未加工的颗粒(在第一个步骤之后未干燥的颗粒)。

“◆”相应于在第一个步骤之后已干燥的颗粒。

- 30 在上述压力机中的处理过程中,在 20 秒后 η 从 1.76 到 1.26。

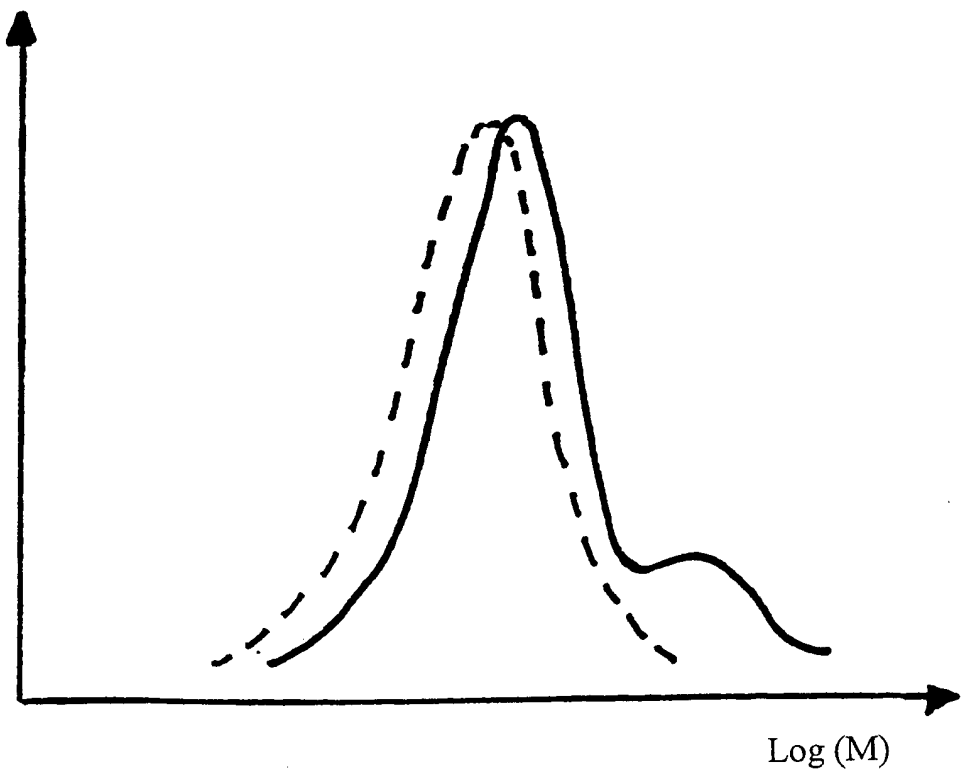


图 1

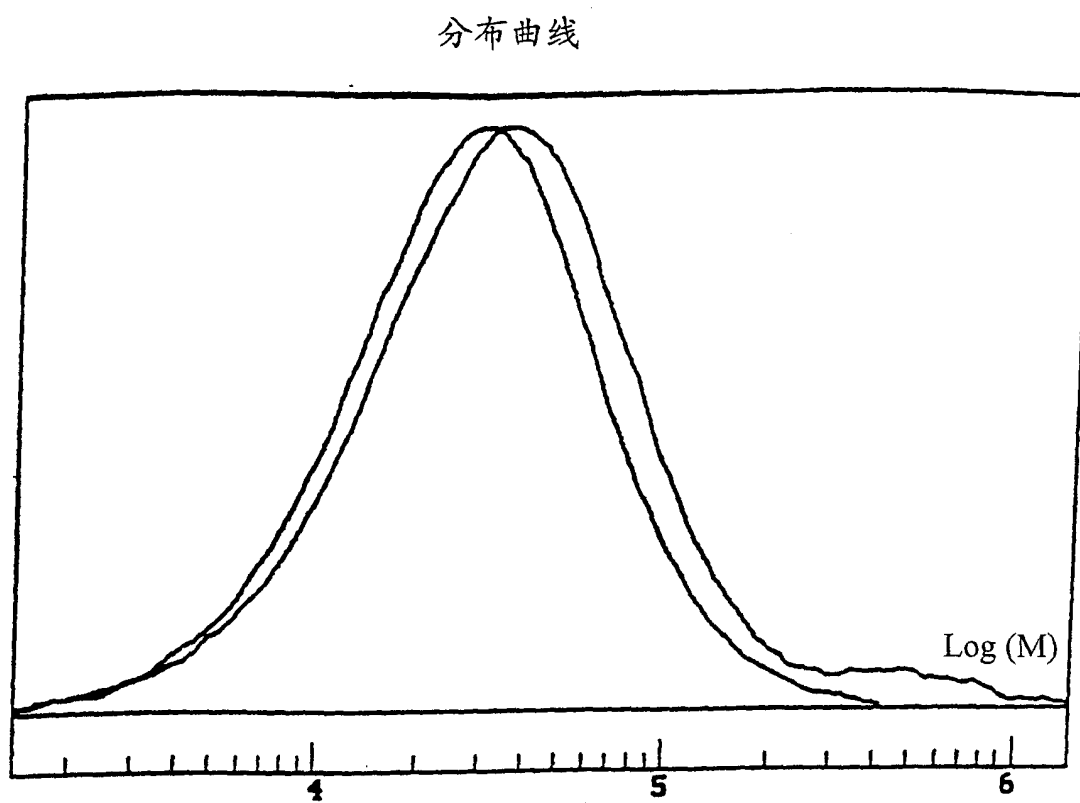


图 2

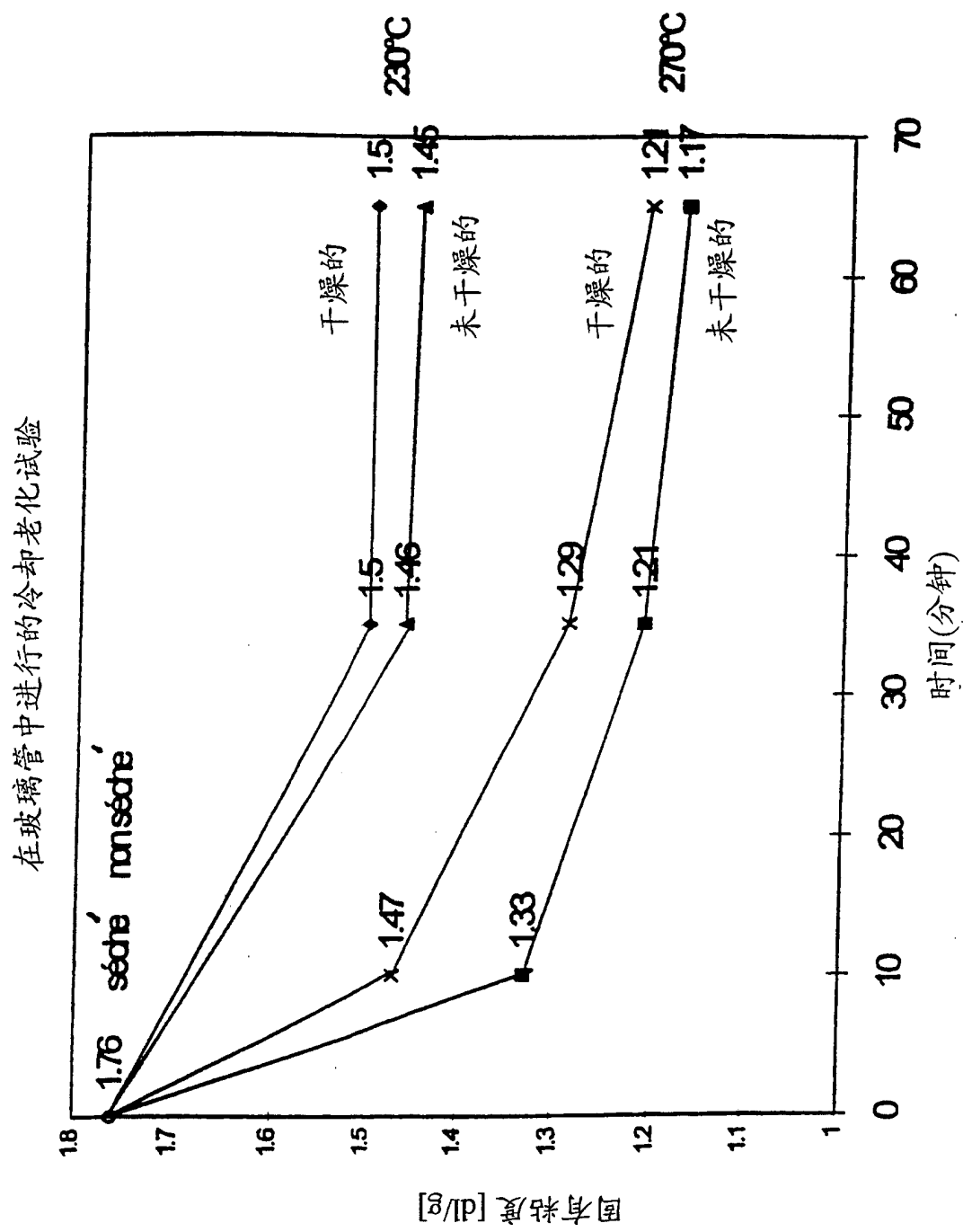
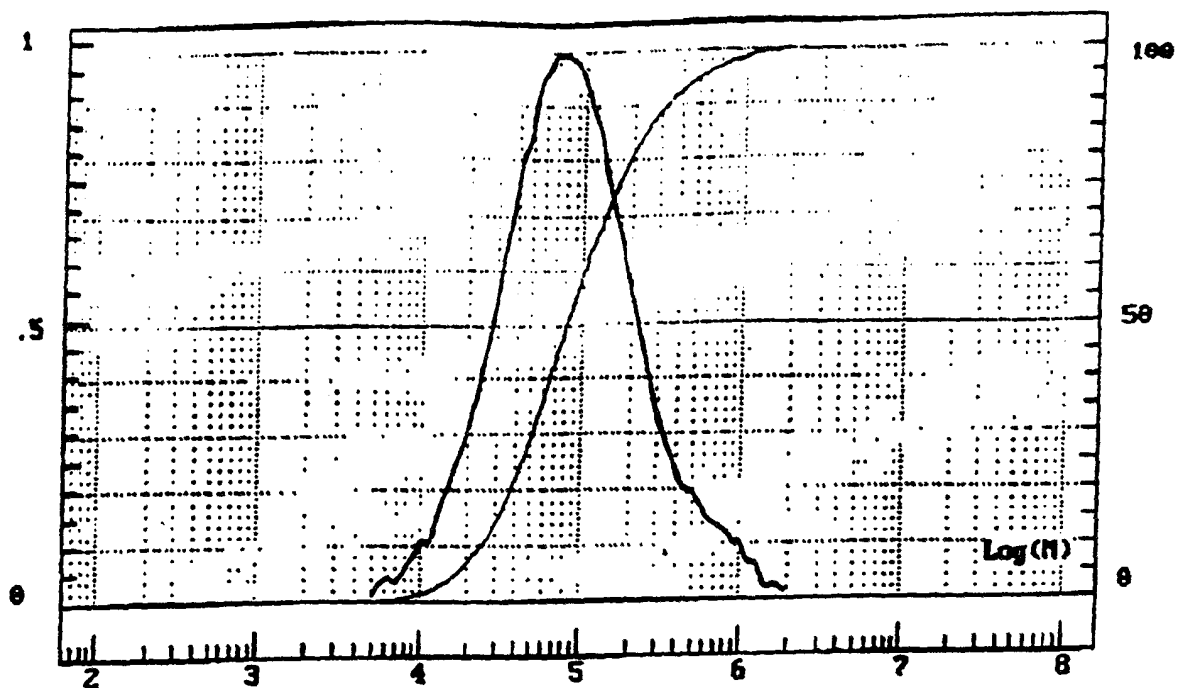


图 3

分布曲线



分布曲线

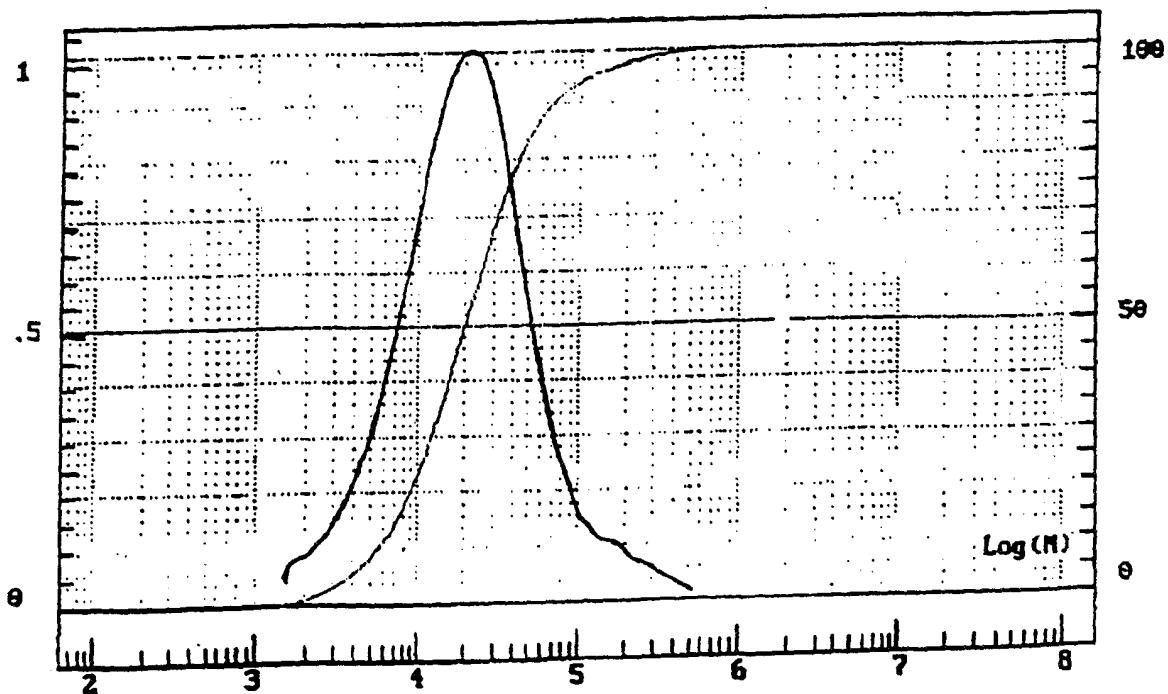


图 4