

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807977.3

[51] Int. Cl.

C08G 69/18 (2006.01)

C08G 69/20 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250607C

[22] 申请日 2000.3.24 [21] 申请号 00807977.3

[30] 优先权

[32] 1999.3.26 [33] FR [31] 99/04118

[86] 国际申请 PCT/FR2000/000749 2000.3.24

[87] 国际公布 WO2000/058387 法 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.23

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 H·福尔哈默 M·比恩桑

F·维特奥里恩 T·维维尔

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

内酰胺的阴离子聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及内酰胺的阴离子聚合新方法，其中：(a) 在熔融的内酰胺中溶解 (i) 能够形成内酰胺盐的催化剂，以及 (ii) 选自通式 $R_1 - NH - CO - R_2$ 酰胺的调节剂，其中 R_1 带有取代基 $R_3 - CO - NH$ 或 $R_3 - O -$ ，而且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示芳基、烷基或环烷基；此反应混合物的温度在内酰胺的熔点与高于该熔点 15°C 之间，以保证其良好的稳定性；(b) 将步骤 (a) 的溶液加入到混合装置中，然后加热到足够的温度，在最多 15 分钟内实现内酰胺的本体聚合；(b) 一般是连续的反应器，如挤出机，但也可以用模具代替它。

1. 月桂基内酰胺的阴离子聚合方法，其中：

(a) 在熔融的月桂基内酰胺中溶解 (i) 能够形成月桂基内酰胺盐的催化剂，以及 (ii) 选自通式 $R_1-NH-CO-R_2$ 的酰胺的调节剂，其中 R_1 可被 $R_3-CO-NH$ 或 R_3-O -基团所取代，而且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示芳基、烷基或环烷基；此反应混合物的温度在月桂基内酰胺的熔点与高于其 15°C 之间，

(b) 将步骤 (a) 的溶液加入到混合装置中，然后加热到足够的温度，在最多 15 分钟内实现月桂基内酰胺的自体聚合。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 (b) 中还加入不含催化剂和调节剂混合物的熔融月桂基内酰胺。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中月桂基内酰胺的聚合是在一种或多种聚合物 (A) 存在下进行的，此聚合物 (A) 可以加入到溶液 (a) 中或者加入到步骤 (b) 的混合装置里，也可以加入到熔融的月桂基内酰胺中，该月桂基内酰胺是除了 (a) 中的月桂基内酰胺外还加入的熔融月桂基内酰胺，或者按照这些可能性的任何组合。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中月桂基内酰胺的聚合是在一种或多种填料存在下进行的，此填料可以加入到溶液 (a) 中或者加入步骤 (b) 的混合装置里，也可以加入到熔融的月桂基内酰胺中，该月桂基内酰胺是除了来自 (a) 的月桂基内酰胺外还加入的熔融月桂基内酰胺，或者按照这些可能性的任何组合。

5. 月桂基内酰胺的阴离子聚合方法，其中：

(a) 在熔融的月桂基内酰胺中溶解 (i) 能够形成月桂基内酰胺盐的催化剂，以及 (ii) 选自通式 $R_1-NH-CO-R_2$ 的酰胺的调节剂，其中 R_1 可被 $R_3-CO-NH$ 或 R_3-O -基团所取代，而且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示芳基、烷基或环烷基；此反应混合物的温度在月桂基内酰胺的熔点与高于其 15°C 之间，

(b1) 将步骤 (a) 的溶液加入到模具中，然后加热到足够的温度，在最多 15 分钟内实现月桂基内酰胺的自体聚合。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中在步骤 (b1) 中除了加入步骤 (a) 的溶液外，还加入既不含催化剂也不含调节剂的熔融的月桂基内酰胺，在加入到模具中以前，此熔融的月桂基内酰胺任选地与来自步骤

(a) 的月桂基内酰胺在线混合。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中月桂基内酰胺的聚合是在一种或几种聚合物 (A) 存在下进行的, 该聚合物 (A) 被加入到步骤 (a) 的溶液中, 或者是加入到模具或熔融的月桂基内酰胺中, 该月桂基内酰胺是除了来自 (a) 的月桂基内酰胺外加入的月桂基内酰胺, 或者是当来自 (a) 的月桂基内酰胺与除了来自 (a) 的月桂基内酰胺外加入的月桂基内酰胺在线混合时加入, 或者是所有这些可能性的组合。

8. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中月桂基内酰胺的聚合是在一种或几种填料存在下进行的, 该填料被加入到步骤 (a) 的溶液中, 或者加入到模具中, 或者是加入到熔融的月桂基内酰胺中, 该月桂基内酰胺是除了来自 (a) 的月桂基内酰胺外加入的月桂基内酰胺, 或者是当来自 (a) 的月桂基内酰胺与除了来自 (a) 的月桂基内酰胺外加入的月桂基内酰胺在线混合时加入, 或者是所有这些可能性的组合。

9. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中的催化剂选自钠、钾、碱金属的氧化物和氢氧化物、碱金属的醇化物。

10. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中调节剂选自 N-乙酰苯胺、N-苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、(4-乙氧基苯基) 乙酰胺和亚烷基二酰胺。

11. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中催化剂与调节剂的摩尔比是 0.5 ~ 2; 调节剂的摩尔数是酰胺基团的摩尔数表示的。

12. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中在步骤 (b1) 中催化剂在月桂基内酰胺中所占的比例是每 100mol 内酰胺为 0.1 ~ 5mol。

13. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中步骤 (a) 的温度是 155 ~ 180 °C, 步骤 (b) 或 (b1) 的温度是 200 ~ 350 °C。

内酰胺的阴离子聚合方法

本发明的领域

5 本发明涉及用具有高度高温稳定性的催化体系进行内酰胺阴离子本体聚合的方法。此方法连续或间歇操作，在一种聚合物存在下进行内酰胺的聚合，得到一种聚合物合金，也能够诸如玻璃纤维的填料存在下操作，得到复合材料。此催化体系是一种强碱混合物，其碱性足可以给出内酰胺酸盐和酰胺或二酰胺。此催化体系呈在内酰胺中的溶液状，比如涉及到内酰胺 12 时，这种溶液在 160℃ 下是 24 小时稳定的。只需加热到 200~350℃，优选加热到 230~300℃，就足以在几分钟内发生聚合反应。

现有技术和技术问题

15 1995 年 7 月 4 日公开的专利申请 BE 1,007,446 A3 叙述了在内酰胺盐（钠盐或钾盐）存在下己内酰胺的聚合、聚对苯二甲酸亚苯基酯（PPTA）纤维和选自（i）内酰胺嵌段的聚异氰酸酯和（ii）如像对苯二甲酰二己内酰胺或己二酰二己内酰胺的酰基内酰胺等产品。这些嵌段聚异氰酸酯和这些酰基内酰胺都是酰亚胺或二酰亚胺，而不是酰胺或二酰胺。

20 1998 年由美国化学学会出版的 212ACS 会议（1996）摘要著作第 19 章第 255~266 页叙述了在内酰胺和 N-酰基内酰胺存在下己内酰胺的聚合反应，这个方法与以前的现有技术的方法是相同的。此著作透露，该催化体系的两个组分分别与内酰胺混合，并在间歇或连续聚合反应器里接触。此方法的缺点是，在此方法中，须要对这两个反应混合物的物流进行精确地计量，以得到具有所需特征的产物。

25 申请 EP 786,483 叙述了借助于内酰胺盐溶液和倒入到待聚合的内酰胺之内的酰亚胺在内酰胺中的溶液进行的内酰胺聚合。此催化体系是不稳定的，它涉及到从 175℃ 起反应的内酰胺 12。

30 申请 FR2,291,231 叙述了在由下面成分组成的催化体系存在下的内酰胺的聚合反应：（i）选自钠、钾、碱金属氢化物、碱金属氢氧化物的化合物，和（ii）选自有机异氰酸酯、脲、酰胺和酰氯的化合物。其实施例仅叙述了使用氢氧化钠和没有准确命名的促进剂。将内

酰胺、氯化物和促进剂混合物在 170℃ 下送入挤出机中，在 250℃ 下进行挤出。完全没有叙述或建议有关此无色组合物溶液的储存问题，也很少谈到其稳定性。

5 专利 FR1, 565, 240 叙述了在甲苯中借助于甲醇钠和如 N-乙酰苯胺 的酰胺进行内酰胺 12 的聚合。反应在加热到 197℃ 的玻璃管中进行。

本发明的简要描述

现在本申请人研制了一种新的内酰胺阴离子聚合方法，其中：

10 (a) 在熔融的内酰胺中溶解 (i) 能够形成内酰胺盐的催化剂，以及 (ii) 选自通式 $R_1-NH-CO-R_2$ 的调节剂，其中 R_1 可用 $R_3-CO-NH$ 或 R_3-O -取代，而且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 表示芳基、烷基或环烷基；此反应混合物的温度在内酰胺的熔点与高于其 15℃ 之间，

15 (b) 将步骤 (a) 的溶液加入到混合装置中，然后加热到足够的温度，在最多 15 分钟内实现内酰胺的本体聚合。

本发明人发现，此步骤 (a) 的溶液是特别稳定的。

按照本发明的第二种形式，在步骤 (b) 中还加入不含有催化剂和调节剂混合物的熔融内酰胺，即步骤 (a) 的溶液是一种母料，它含有比它们所溶解的内酰胺聚合所需要多得多的催化剂和调节剂。

20 按照本发明的第三种形式，在一种或几种聚合物 (A) 存在下进行内酰胺的聚合，可以将其加入到溶液 (a) 里或者加入到步骤 (b) 的混合装置中，或者加入到熔融的内酰胺中，而且其加入是按照本发明的第二种形式，或者是按照这些可能性中任何几种的结合方式进行的。

25 按照本发明的第四种形式，在一种或几种填料存在下进行内酰胺的聚合，可以将其加入到溶液 (a) 里，或者加入到步骤 (b) 的混合装置中，或者加入到熔融的内酰胺中，而且其加入是按照本发明的第二种形式进行的，或者是按照这些可能性中任何几种的结合方式进行的。还可以将本发明的第三种形式和第四种形式结合进行。

30 按照本发明的第二种实施方式，用步骤 (b1) 取代步骤 (b)，在此步骤中，在模具中加入步骤 (a) 的溶液，然后加热到足够的温度，在最多 15 分钟内实现内酰胺的本体聚合，如此直接得到聚酰胺制品 (所谓的 RIM 技术)。此第二种方式也可以按照如上所述的多种

形式进行。

按照第二种方式的第二种形式，在步骤(b1)中加入既不含有催化剂，也不含有调节剂的熔融内酰胺，还加入作为母料的步骤(a)的溶液，在加入到模具中以前，此熔融内酰胺任选地与来自步骤(a)的溶液在线混合。

按照第二种方式的第三种形式，在一种或几种聚合物(A)存在下进行内酰胺的聚合，此聚合物(A)加入到步骤(a)的溶液里或者加入到模具中，或者加入到在第二种形式中加入的熔融内酰胺中，还加入由步骤(a)得到的溶液，或者在此第二种形式中进行的在线混合时加入，或者是所有这些可能性的结合。

按照第二种方式的第四种形式，在一种或几种填料存在下进行内酰胺的聚合，此填料加入到步骤(a)的溶液里或者加入到模具中，或者加入到在第二种形式中加入的熔融内酰胺中，还加入由步骤(a)得到的溶液，或者在此第二种形式中进行的在线混合时加入或者是所有这些可能性的结合。也可以将本发明的第三种和第四种形式结合进行。

本发明的详细叙述

作为内酰胺的例子，可以举出在主环上具有3~12个碳原子的内酰胺，它们可以带有取代基。比如可以举出 β , β -二甲基丙内酰胺、 α , α -二甲基丙内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、癸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。

催化剂是足够强的能够形成内酰胺盐的碱。作为催化剂的例子可以举出钠、钾、碱金属的氧化物和氢氧化物、碱金属的醇化物，如甲醇钠和乙醇钠。

涉及到调节剂和 R_1 、 R_2 、 R_3 ，芳基的例子可以是苯基、对甲苯基、 α -萘基。烷基的例子可以是甲基、乙基、正丙基和正丁基，而环烷基的例子是环己基。

优选的酰胺是其中 R_1 和 R_2 相同或不同，是苯基或最多5个碳原子的烷基的酰胺， R_1 可以带有取代基 R_3-O- ， R_3 是最多5个碳原子的烷基。例如可以举出 N-乙酰苯胺、N-苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N-甲基甲酰胺和(4-乙氧基苯基)乙酰胺。其它的优选酰胺是亚烷基二酰胺，比如亚乙基二硬脂酰胺(EBS)和亚乙基二油酰胺。

催化剂和调节剂的摩尔比可以为 0.5~2, 优选为 0.8~1.2。对于调节剂涉及到酰胺基团的摩尔数。

对于每 100mol 的内酰胺, 内酰胺中催化剂的含量可以为 0.1~5mol, 优选为 0.3~1.5mol。涉及到本发明第一或第二方式的第 5 一种形式, 这就是在步骤(a)内酰胺中的催化剂和调节剂的含量。而涉及到本发明第一或第二方式的第二种形式, 即如果步骤(a)的溶液是母料混合物, 则在步骤(a)溶液中的含量要更高, 但相对于在步骤(b)或(b1)中聚合里加入的任何内酰胺, 还是要遵守这个含量的(每 100mol 内酰胺 0.1~5mol)。在考虑作为母料混合物的步 10 骤(a)的此溶液里催化剂的含量最好每 100mol 内酰胺是 5~50mol。至于本发明其它形式, 第一种方式或第二种方式, 相对于在步骤(b)和(b1)中加入的任何内酰胺都要遵守此含量(每 100mol 内酰胺 0.1~5mol)。

催化剂和调节剂被加入到预先脱水和惰性化的熔融内酰胺中。步 15 骤(a)中稳定溶液的温度一般在熔点和熔点以上 15℃之间。涉及到内酰胺 12 时, 此温度为 155~180℃之间, 优选为 160~170℃。在大气压下进行操作, 既然压力对聚合没有影响, 就没有必要把设备复杂化。反之, 为了使内酰胺, 且任选地使催化剂和调节剂脱水, 可以进行真空蒸馏。

在步骤(b)或(b1), 将内酰胺、催化剂、调节剂和任选的聚 20 合物(A)和/或填料加热到足够的温度, 实现全部内酰胺的本体聚合。此温度越高, 则反应就越快。比如, 对于内酰胺 12, 此温度为 200~350℃, 优选为 230~300℃。在涉及到己内酰胺时, 此温度为 200~350℃, 优选 230~300℃。推荐选择用于聚合的此温度要高于所得到的聚合物的熔点。聚合时间一般短于 15 分钟, 一般在 2~5 分钟的范围。步骤(b)可以在各种用于在熔融态进行聚合的连续反应装置中 25 进行, 比如混合器或挤出机。步骤(b1)在“RIM”技术的传统装置中进行。

本发明的第一种和第二种方式的第三种形式, 对制备聚合物的混 30 合物(或聚合物合金)是特别有效的。在聚合物(A)存在下使内酰胺聚合时, 得到比聚合物(A)和聚酰胺以熔融态混合的传统方法所得到的更为紧密的聚内酰胺(聚酰胺)和聚合物(A)的混合物。同

样是在本发明第一种和第二种方式的第四种形式中，由此可得到聚酰胺与填料之间更好的接触。聚合物(A)可以部分溶解于内酰胺，或者以熔融态或者细分散固体形式(比如在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 之间)加入到步骤(b)或(b1)的装置中。使用多种聚合物(A)也不超出本发明的范围。

作为聚合物(A)的例子，可以举出任选官能化的聚烯烃、聚酰胺、聚苯醚。涉及到是聚烯烃的聚合物(A)时，它可以是被官能化或未被官能化，并可以是至少一种官能化的和/或至少一种未被官能化并用的聚烯烃。为了简化，下面叙述官能化的聚烯烃(A1)和未被官能化的聚烯烃(A2)。

未被官能化的聚烯烃(A2)通常是 α -烯烃或二烯烃的均聚物或共聚物，比如像乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯、丁二烯等。作为例子可以举出：

—聚乙烯均聚物或共聚物，特别是LDPE、HDPE、LLDPE(线性低密度聚乙烯)、VLDPE(甚低密度聚乙烯)和茂金属聚乙烯；

—丙烯的均聚物或共聚物；

—乙烯/ α -烯烃共聚物，如乙烯/丙烯、EPR(乙丙橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯共聚物(EPDM)；

—嵌段共聚物苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)；

—乙烯与至少一种选自不饱和羧酸盐或酯的共聚物，比如(甲基)丙烯酸烷基酯(如丙烯酸甲酯)或饱和羧酸乙烯酯的共聚物，如醋酸乙烯酯，共聚单体的含量可以达到40wt%。

官能化的聚烯烃(A1)可以是具有活性链节(官能化链节)的 α -烯烃的聚合物，这些活性链节是酸、酸酐或环氧官能团。作为例子，可以举出被不饱和环氧化物，比如用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，或者用羧酸或相应的盐或酯，比如(甲基)丙烯酸(完全或部分被如锌等的金属中和)或者用羧酸酐，如马来酸酐接枝或者共聚的或三聚合的前述聚烯烃(A2)。一种官能化的聚烯烃是比如PE/EPR混合物，其中的重量比可以在很宽范围内变化，比如在40/60至90/10之间，所述混合物被一种酸酐，尤其是马来酸酐共-接枝，其接枝率是比如

0.01 ~ 5wt%.

官能化的聚烯烃(A1)可以选自下面的用马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的(共)聚合物, 其中的接枝率是比如 0.01 ~ 5wt%.

—PE、PP、乙烯与丙烯、丁烯、己烯或辛烯的共聚物, 乙烯含量是比如 35 ~ 80wt%;

—乙烯/ α -烯烃共聚物, 如乙烯/丙烯、EPR(乙丙橡胶的缩写)和乙烯/丙烯/二烯共聚物(EPDM);

—嵌段共聚物, 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS);

—乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物(EVA), 醋酸乙烯含量可达 40wt%;

—乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物, (甲基)丙烯酸烷基酯的含量可达 40wt%;

—乙烯与醋酸乙烯以及(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物, 其中共聚单体的含量可达 40wt%.

官能化的聚烯烃(A1)还能够选自被马来酸酐接枝的主要为丙烯的乙烯/丙烯共聚物, 然后与单胺化的聚酰胺(或者聚酰胺低聚物)缩合(在 EP-A-0342066 中叙述的产物)。

官能化的聚烯烃(A1)还可以是具有至少下面链节的共聚物或三元共聚物: (1) 乙烯, (2) (甲基)丙烯酸烷基酯或饱和羧酸乙烯酯, 以及 (3) 酸酐, 如马来酸酐或(甲基)丙烯酸或环氧化合物如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。作为最后这类官能化聚烯烃的例子, 可以举出下面的共聚物, 这里乙烯优选占至少 60wt%, 而第三单体(官能单体)占共聚物的比如 0.1 ~ 10wt%:

—乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物;

—乙烯/醋酸乙烯酯/马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;

—乙烯/醋酸乙烯或(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸或马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。

在前面的共聚物中, (甲基)丙烯酸可以被 Zn 或 Li 成盐。

在 (A1) 或 (A2) 中的术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”指的是甲基丙烯酸或丙烯酸的 C1~C8 烷基酯, 可以选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。

5 上面叙述的共聚物, (A1) 和 (A2) 可以是无规共聚的或顺序共聚的, 具有线性或分支的结构。

这些聚烯烃的分子量、熔流指数 MFI、密度也可以在很宽的范围内变化, 这是本技术的专业人员都能够理解的。MFI 是熔体流动指数的缩写, 是处于熔融状态的流动性的指标。是按照标准 ASTM 1238
10 测定的。

官能化的聚烯烃 (B1) 有利地选自所有含 α -烯烃的链节和带有极性反应官能团的链节, 比如环氧基团、羧酸或羧酸酐的聚合物。作为这种聚合物的例子, 可以举出乙烯、丙烯酸烷基酯和马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物, 比如本申请人的 Lotader[®], 或者马
15 来酸酐接枝的聚烯烃, 如本申请人的 Orevac[®], 以及乙烯、丙烯酸烷基酯和 (甲基) 丙烯酸的三聚合物。还可以举出被羧酸酐接枝的, 然后与聚酰胺或聚酰胺单胺化低聚物缩聚的聚丙烯的均聚物或共聚物。

内酰胺可以是己内酰胺或月桂内酰胺, 或者它们的混合物, 聚合物 (A) 可以是 PA6 或 PA12。可以使用所有这些可能性的组合。
20

作为在本发明的第一种或第二种方式的第四种形式中使用的填料的例子, 可以举出玻璃纤维或碳纤维。

本发明的聚酰胺还可以含有添加剂, 比如:

—着色剂;

25 —颜料;

—增亮剂;

—抗氧化剂;

—紫外线稳定剂。

30 这些添加剂可以在聚合的过程中加入, 只要它们对内酰胺的阴离子聚合呈惰性即可。

在下面的各个实施例中, 以其特性粘度来表征该聚酰胺。特性粘度 (η) 是用乌氏 (Ubbelohde) 粘度计在 25℃ 下, 在浓度为 0.5 g

聚合物/100ml 间甲酚的间甲酚溶液中测试的。此原理叙述在《乌尔曼工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) A20 卷, 第 527~528 页(1995 年第 5 版)。

- 5 还通过测量其分子量来表征聚酰胺, 这是采用也称作 SEC (空间位阻色谱) 的 GPC (凝胶渗透色谱) 测定的。在本申请中, 术语“SEC”表示通过空间位阻色谱来测量聚合物的分子量。此技术, 以及更具体在聚酰胺和在聚酰胺嵌段聚醚当中的应用叙述在《液相色谱杂志》(Journal of Liquid Chromatography), 11 (160, 3305 - 3319 (1988) 中。

10 实施例

实施例 1

试验不同的调节剂。

操作方式:

1. 制备反应混合物

- 15 按照如下的方式预先制备含 25mol% 钠盐的内酰胺 12:

—在氮气和在真空下蒸馏一定量的约 20% 的内酰胺 12, 以保证其脱水。

—在部分未蒸馏的内酰胺中, 一点一点少量地加入 25mol% 的钠。此添加是在氮气吹扫和搅拌下进行的, 温度低于 100℃。

20 2. 聚合:

混合物被惰性化处理, 加热到 260℃。加入 1mol% 的 N-乙酰苯胺 使聚合反应开始。

得到的结果:

调节剂 (1mol%) 和 1% 的 NaH	聚合时间 (分钟)	特性粘度 (0.5wt% 的间 甲酚溶液)
<u>N-乙酰苯胺</u>	11.87	1.2
4-乙氧基苯基乙酰胺	12.27	1.18
<u>N-苯甲酰苯胺</u>	12.6	1.15
N-甲基乙酰胺	12.4	1.24
N-乙基乙酰胺	13.41	1.3
N-甲基甲酰胺	11.94	1.45

在 270℃ 的试验

操作方式

5 在一个反应器中分别称量 N-乙酰苯胺 或 N,N'-亚乙基二硬脂酰胺、NaH、内酰胺 12 (L12) 和内酰胺 6 (L6)，并使它们惰性化。L6 和 L12 的反应混合物是在 160℃ 下制备的。通过加热到 270℃，使反应开始。给出的聚合时间就是扭矩上升的时间：

调节剂 (xmol%) 和 x% 的 NaH 相对于内酰胺	聚合时间 (分钟)	特性粘度 (0.5wt% 间 甲酚溶液)	内酰胺
<u>N-乙酰苯胺</u> (0.96/0.96)	2 ~ 3	1.22	L12
亚乙基二硬脂酰胺 (0.48/0.97)	2 ~ 3	1.1	L12
亚乙基二硬脂酰胺 (0.19/0.37)	2 ~ 3	1.1	L6

N-乙酰苯胺: 每 mol 1 个官能团

亚乙基二硬脂酰胺: 每 mol 2 个官能团

实施例 2

10 证明溶液 (a) 的稳定性

A- N-乙酰苯胺/NaH/L12 的混合物

操作方式 (保持 160℃)

15 在惰性化的反应器中称量 N-乙酰苯胺、NaH 和内酰胺 12 (L12)。将混合物加热到 160℃ 并在无水气氛下保持此温度。用色谱评估内酰胺的含量。

160℃ 下 稳定的试验时间	L12 的残留量 %	相对于内酰胺的 <u>N-乙酰苯胺</u> /NaH mol%
2 小时	98.1	0.98/1.1
4 小时	96.1	0.95/1.06
7 小时	97.9	0.95/1.06
24 小时	99.2	0.95/1.06
48 小时	49.1	1.1/1.1

B-N,N'-亚乙基二硬脂酰胺 (EBS) 混合物

操作方式 (保持在 160℃)

在一个惰性的反应器中称量 EBS、NaH 和 L12 (L6)。将混合物升温到 160℃ 并在无水气氛下保持在此温度。然后评估 L12 (L6) 的含量。

160℃下 稳定的试验时间	内酰胺 的残留量 %	相对于内酰胺 的 EBS/NaH mol%	内酰胺
24 小时	92	0.57/1.1	L12
24 小时	98	0.55/1.0	L6

5

EBS = 亚乙基二硬脂酰胺: 每摩尔 2 个官能团

现在证明储存后的反应性。

操作方式: 制备 N-乙酰苯胺的钠盐

10 在一个 6 升的装有强力搅拌、水分离器的三颈烧瓶中加入 4 升苯, 倒入 40 g 粉碎成细粉的碱 (soude)。保持沸腾以带走可能存在的极微量的水, 然后加入 135g (1mol) N-乙酰苯胺。随着苯带走一定量的水, 平衡发生移动。如此在大约 8 小时的时间内, 在水分离器中回收理论值的大约 92-94% 的水。

在 60℃/20mm, 然后在 60℃/0.5mm 蒸发掉苯。

15 N-乙酰苯胺钠盐的红外光谱在 1563cm^{-1} 处具有 $[\text{N}-\text{C}=\text{O}] - \text{Na}^+$ 的强特征带。它在 1665cm^{-1} 处仅有一个很小的肩峰, 这是 N-乙酰苯胺 自由羰基的特征。在 3400cm^{-1} 处有一个 NH 带的消失。因此用此方法可以评估出在 N-乙酰苯胺钠盐 中至少残存 5% 量的游离 N-乙酰苯胺。

操作方式; 反应混合物的稳定性, 然后是其反应性

20 系列 a:

将一系列装有内酰胺 12 和 1mol% N-乙酰苯胺钠盐 的试管加热到 165℃。按照如下的方式提取内酰胺 12 的试样: 在 2 小时时在索格利特 (Soxhlet) 提取器中用乙醇提取试样, 然后在 150℃/0.3mm 条件下干燥 16 小时。

25 只是在 32 小时后才开始聚合, 其进展是很慢的。

将两个在 165℃ 下保持 64 小时的试管加热到 270℃。聚合正常地进行, 得到的聚酰胺 (PA) 的特性粘度=1.28。

系列 b:

使用内酰胺 12 时的反应混合物在 160℃ 下熔融，在此温度下保持不同的时间，然后升温到 270℃ 进行聚合。

试验序号	特性粘度	GPC			CPG:	相对于 100ml 内酰胺的调节剂/NaH mol%
		Mw	Mn	Ip		
反应性试验 (160℃, 然后 270℃)	dl/g	g/mol	g/mol		残留 L12 %	
<u>N-乙酰苯胺</u>						
1 小时	1.18	25120	11260	2.25	0.19	1.1/1.1
6 小时	1.18	25230	10730	2.35	0.2	1.1/1.1
22 小时 45 分	1.15	24510	11170	2.2	0.22	1.1/1.1
48 小时	1.11	23200	9175	2.55	0.25	1.1/1.1
<u>EBS</u>						
30 分	1.1	19200	9000	2.15	0.19	0.48/0.97
6 小时	1.08	17800	7700	2.3	0.16	0.57/1.1

N-乙酰苯胺: 每 mol 1 个官能团

EBS=亚乙基二硬脂酰胺: 每 mol 2 个官能团

5

实施例 3

按照不同的操作方式进行间歇聚合

操作方式:

按照如下的方式预先制备含 25mol% 的内酰胺 12 钠盐:

—在氮气和真空下蒸馏约 20% 一定量内酰胺 12 以保证脱水;

10

—以每次少量将 25mol% 的钠加入到内酰胺的未蒸馏部分中。此添加在氮气吹扫和搅拌下，在低于 100℃ 的温度下进行。

聚合:

将混合物惰惰性化并加热到 260℃。加入 1mol% 的 N-乙酰苯胺 开始聚合。

调节剂 (1mol%) 和 1% 的 NaH	聚合时间 (分钟)	特性粘度 (0.5wt% 间甲酚溶液)
<u>N-乙酰苯胺</u>	11.87	1.2

15

操作方式: 在 270℃ 下直接聚合:

在一个反应器中称量 N-乙酰苯胺 或 N,N'-亚乙基二硬脂酰胺、NaH

和 L12, 并将其惰化。加热到 270℃ 开始反应。

在 270℃ 试验的表格

调节剂	分别相对于 L6 和		GPC			特性粘度	质量% L12/L6
	12 的 mol%		Mw	Mn	Ip		
	HNa	调节剂	g/mol	g/mol		d1/g	
Acét	0.63	0.97	34150	13000	2.6	1.26	100/0
Acét	1	0.97	28550	13100	2.2	1.25	100/0
EBS	1	0.57	17300	7300	2.35	1.03	100/0
EBS	0.65	0.32	30200	12600	2.4	1.41	100/0
EBS	0.38	0.19	25700	12900	2.0	—	0/100
EBS	0.47	0.24	30900	17700	1.75	1.32	50/50
EBS	0.51	0.25	—	—	—	1.25	60/40
EBS	0.54	0.27	11600	22900	2.0	1.19	70/30
EBS	0.57	0.29	13700	27500	2.0	1.20	80/20
EBS	0.61	0.31	17500	33100	1.9	1.44	90/10

Acét=N-乙酰苯胺；每 mol 1 个官能团

EBS=亚乙基二硬脂酰胺：每 mol 2 个官能团

5

对于 30 kg 内酰胺 12 的操作方式：

在 160℃ 下使 L12+调节剂的混合物熔融（混合物预先惰化），

然后加入 NaH，在这以后将混合物升温到如下表所示的温度：

相对于内酰胺、 Acét/NaH 的 mol%	特性粘 度	GPC			残留 L12 %	物质 T℃
		Mw	Mn	Ip		
1/1	1.17	28600	14000	2.05	0.13	222
1/1	1.17	27400	12700	2.16	0.2	223
1/1	1.18	27100	13000	2.1	0.15	230
1.6/1.6	0.86	18300	8800	2.09	0.13	226
1/1	1.2	26600	12000	2.24	0.15	246
1.28/1.28	0.97	22200	10200	2.17	0.13	232

Acét=N-乙酰苯胺：每 mol 1 个官能团

相对于内酰胺、 NaH/EBS 的 mol%	特性粘 度	GPC			残留 L12 %	物质TC
		Mw	Mn	Ip		
2/1	1.25	27400	13200	2.05	0.28	235
2/1	1.08	19700	9600	2.05	0.33	252
2/1	1.32	25900	12900	2	0.16	240
2/1	1.1	20800	10600	1.95	0.23	242
2/1	1.2	25100	12400	2	0.44	234
2/1	1.18	20300	10700	1.9	0.54	234

EBS=亚乙基二硬脂酰胺：每 mol 2 个官能团**实施例 4**

通过聚合得到聚合物合金

- 5 a) Lotryl 35BA320 (乙烯/丙烯酸丁酯共聚物, 丙烯酸酯含量 33 ~ 37%, MFI 260 ~ 350)

将混合物 (L12+N-乙酰苯胺+NaH+Lotryl) 惰性化, 在 160℃ 下熔融, 然后将其均匀化. 升温到 270℃, 聚合反应开始.

L12/N-乙酰苯胺分别与 NaH 的比是 1mol%.

- 10 残留 L12 的含量是大约 0.2%.

产物	GPC 分析		
	Mn	Mw	Ip
	g/mol	g/mol	
PA12	10000	25200	2.5
PA12+10%Lotryl	8900	24000	2.65
PA12+20%Lotryl	5700	18000	3.25

b) PPE

将混合物 (L12+N-乙酰苯胺+PPE) 惰性化, 加热到 270℃, 然后均匀化. 在此混合物中加入 NaH 并立即开始聚合.

L12/N-乙酰苯胺分别与 NaH 的比是 1mol%.

- 15 当聚合发生时, 扭矩的增加证实了聚合反应.

c) 玻璃纤维

将混合物 (L12+N-乙酰苯胺 + NaH+玻璃纤维) 惰性化, 升温到 160℃, 然后将其均匀化. 提高温度到 270℃, 聚合反应开始.

L12/N-乙酰苯胺分别与 NaH 的比是 1mol%.

当聚合发生时, 扭矩的增加证实了聚合反应.

实施例 5

4. 通过挤出进行聚合

- 5 a) 在惰性和无水的气氛下, 在 160℃和在两个反应器中制备反应混合物 (L12+0.65mol%N-乙酰苯胺+0.65mol NaH, N-乙酰苯胺: 每 mol 1 官能团).

10 然后此反应物料经一根转移管线以交错的方式送入到一个合适的连续反应器中 (在这里是 Werner 30 挤出机, 在其下游装有或不装齿轮泵, 在上游装有或不装计量泵), 在那里在 230~295℃的温度下进行聚合.

此方法在 100 小时时间内都是稳定的.

在 0.5%的间甲酚溶液里的特性粘度是 1.40~4.50dl/g.

- 15 b) 在 160℃下在惰性和无水的气氛下, 在一个反应器中制备反应混合物 (分别是 L12+0.51mol% EBS+1.0mol% NaH 和 L12+0.25mol% EBS+0.50mol% NaH, 对于 EBS: 每 mol 2 个官能团). 然后通过一根转移管线将此反应物送到适当的连续反应器中 (在此是一个 Clextral BC21 挤出机, 在其下游装有或不装齿轮泵, 在上游装有或不装计量泵), 在这里在 160~330℃的温度下进行聚合反应.

- 20 在 0.5%的间甲酚溶液里的特性粘度分别是 1.09~1.21dl/g 和 1.37~1.84dl/g.