



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102317351 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 200980156607. 6

(22) 申请日 2009. 12. 09

(30) 优先权数据

08171542. 7 2008. 12. 12 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/066692 2009. 12. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02010/066769 DE 2010. 06. 17

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·普拉赫塔 A·格斯特劳尔 R·郎

T·萨奥尔 J·贝克

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08G 69/36 (2006. 01)

B01D 1/02 (2006. 01)

审查员 黄靖

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

由内酰胺与二胺和二羧酸的盐连续制备共聚酰胺的方法

(57) 摘要

一种由内酰胺与二胺和二羧酸的盐连续制备共聚酰胺的方法,其中使内酰胺与二胺和二羧酸的盐一起在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管,其特征在于 a) 使内酰胺的水溶液与二胺和二羧酸的盐在高压下充分混合,所述高压大于在 80 至 300℃ 的温度下在混合装置中形成的混合物的蒸气压, b) 将由此获得的混合物供料至加热的螺旋管蒸发器,其中在 140 至 300℃ 的温度下形成一个液相和一个蒸气相,任选地将蒸汽和 / 或惰性气体的物流引至螺旋管上游的该混合物中, c) 将阶段 b) 中形成的蒸气相从液相中除去并在柱中分离成蒸汽和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机组分,并将有机组分再循环至聚合过程, d) 将来自阶段 b) 的螺旋管的、混有阶段 c) 的有机组分的液相在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管,从而获得共聚酰胺。

1. 一种由内酰胺与二胺和二羧酸的盐连续制备共聚酰胺的方法,其中将内酰胺与二胺和二羧酸的盐一起在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管,所述方法包括:

a) 使内酰胺的水溶液与二胺和二羧酸的盐在高压下充分混合,所述高压大于在 80 至 300℃ 的温度下混合装置中所产生的混合物的蒸气压,

b) 将由此获得的混合物供料至加热的螺旋管蒸发器,其中在 140 至 300℃ 的温度下形成一个液相和一个蒸气相,如果合适,还将蒸汽和 / 或惰性气体的物流引至该螺旋管上游的该混合物中,并且还通过流经所述螺旋管而减压至偏差为 -0.5 至 1bar 的大气压,

c) 将阶段 b) 中形成的蒸气相从液相中除去,并在柱中将其分离成蒸汽和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机组分,并将该有机组分再循环至阶段 d) 的聚合过程,

d) 将来自阶段 b) 的螺旋管的、混有阶段 c) 的有机组分的液相在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管,从而获得共聚酰胺,

其中将该混物流经螺旋管时由其形成的蒸气相在立式聚合管的顶部与液相分离,并且将来自聚合管顶部的蒸气相在柱中分离成水蒸气和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机相,并将该有机相再循环至立式聚合管的顶部。

2. 根据权利要求 1 的方法,所述方法包括:

a) 使内酰胺的水溶液与二胺和二羧酸的盐在高压下充分混合,所述高压大于在 80 至 300℃ 的温度下混合装置中所产生的混合物的蒸气压,

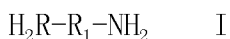
b) 将由此获得的混合物供料至加热的螺旋管蒸发器,其中在 140 至 300℃ 的温度下形成一个液相和一个蒸气相,如果合适,还将蒸汽和 / 或惰性气体的物流引至该螺旋管上游的该混合物中,并且还通过流经所述螺旋管而减压至偏差为 ± 0.5 bar 的大气压,

c) 将阶段 b) 中形成的蒸气相从液相中除去,并在柱中将其分离成蒸汽和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机组分,并将该有机组分再循环至阶段 d) 的聚合过程,

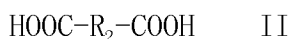
d) 将来自阶段 b) 的螺旋管的、混有阶段 c) 的有机组分的液相在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管,从而获得共聚酰胺,

其中将该混物流经螺旋管时由其形成的蒸气相在立式聚合管的顶部与液相分离,并且将来自聚合管顶部的蒸气相在柱中分离成水蒸气和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机相,并将该有机相再循环至立式聚合管的顶部。

3. 权利要求 1 的方法,其中使用等摩尔量的式 I 的二胺和式 II 的二羧酸的水溶液



其中 R_1 代表含有 4 至 16 个碳原子并且可含有亚烷基基团的亚烷基基团,或者 1,3- 亚苯基或 1,4- 亚苯基基团,



其中 R_2 代表含有 4 至 12 个碳原子的亚烷基基团,或者 1,3- 亚苯基或 1,4- 亚苯基基团。

4. 权利要求 1 的方法,其中所用内酰胺为含有 6 至 12 个环成员的内酰胺。

5. 权利要求 4 的方法,其中所用内酰胺为己内酰胺。

6. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中阶段 a) 还另外使用已通过用水提取该共聚酰胺、然后加入新鲜内酰胺浓缩该水提取物而获得的内酰胺。

7. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中阶段 (a) 保持 130 至 200℃ 的温度。

8. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中阶段 (a) 保持 5 至 20bar 的压力。
9. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中螺旋管蒸发器的温度为 160 至 300℃。
10. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中二胺和二羧酸的盐的量基于单体的总量计,为 0.2 至 40mol%。

由内酰胺与二胺和二羧酸的盐连续制备共聚酰胺的方法

[0001] DD 专利 110 507 公开了一种由己内酰胺与二胺和二羧酸的盐（例如 AH 盐）制备共聚酰胺的方法，其中将己内酰胺、AH 盐和水从顶部供至 VK 管（立式冷凝管），并在较低的部分取回相应的共聚酰胺。该方法的缺点是，二胺也随着 VK 管顶部逃逸的蒸气而排出并损失。该方法的缺点还有，随所供 AH 盐溶液而释放的水大大地损害了 VK 管顶部处的精确温度状况。

[0002] 为避免这些缺点，EP-A-0 393 546 描述了一种由己内酰胺与二胺和二羧酸的盐制备共聚酰胺的连续方法，其中使己内酰胺与形成聚酰胺的化合物（其由二羧酸和二胺形成）一起在高压下在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管，并同时借助管状预聚区蒸发水分。这形成了蒸气相和温度高于预聚物熔点的预聚物。将蒸气相与预聚物熔体分离并将其导入这样一根柱中，在该柱中使蒸汽与二胺水溶液分离并将包含二胺的水溶液再循环至聚合过程。随后，使预聚物熔体与熔融的己内酰胺混合，并将预聚物和己内酰胺的混合物从上向下流经立式聚合管，从而由此获得共聚酰胺。

[0003] 该方法的缺点是，来自预聚区的预聚物已经由低分子量缩合的二胺与二羧酸的嵌段 (block) 组成，其作为嵌段在随后与己内酰胺的聚合中也仍然保持。不会发生组分的更好无规分布。因此需要更多的由二胺和二羧酸形成的盐以达到所需共聚物熔点。此外，由此制备的共聚物极易变色。

[0004] 因此本发明的一个目的是提供由内酰胺（尤其是己内酰胺）与二胺和二羧酸的盐制备共聚酰胺的连续方法，其中单体单元的无规分布得到改进。

[0005] 该目的通过一种由内酰胺与二胺和二羧酸的盐连续制备共聚酰胺的方法而实现，其中将内酰胺与二胺和二羧酸的盐一起在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管，所述方法包括：

[0006] a) 使内酰胺的水溶液与二胺和二羧酸的盐在高压下充分混合，所述高压大于在 80 至 300°C 的温度下混合装置中所产生的混合物的蒸气压，

[0007] b) 将由此获得的混合物供料至加热的螺旋管蒸发器，其中在 140 至 300°C 的温度下形成一个液相和一个蒸气相，如果合适，还将水蒸气和 / 或惰性气体的物流引入螺旋管上游的该混合物中，

[0008] c) 将阶段 b) 中形成的蒸气相从液相中除去，并将其在柱中分离成水蒸气和包含二胺、二羧酸和内酰胺的有机组分，且将有机组分再循环至聚合过程，

[0009] d) 将来自阶段 b) 的螺旋管的、混有阶段 c) 的有机组分的液相在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管，从而获得共聚酰胺。

[0010] 本发明方法的优点是提供了这样的共聚酰胺，其共聚单体单元与已知方法可能获得的相比在聚合物链中明显更加无规地分布。这使二胺与二羧酸的盐的比例与常规方法相比降低。此外，该新方法的优点是，由此制备的共聚酰胺的显著之处在于改进的产品性能（例如更浅的固有颜色）。

[0011] 螺旋管蒸发器在聚合物制备和后处理 (workup) 中的使用本身是已知的。WO 2008/049786 描述了螺旋管蒸发器在聚酰胺制备中的使用。螺旋管蒸发器被用于浓缩由提

取基于尼龙-6 的聚酰胺而获得的提取物水溶液。

[0012] EP-B-1 113 848 涉及浓缩热塑性聚合物的聚合物溶液的方法。在该方法中,聚合物含量为 5 至 20 重量%的聚合物溶液以以下顺序进行浓缩:盘旋管蒸发器、下游管束热交换器、下游分离器。

[0013] EP-B-1 173 264 涉及浓缩热塑性聚合物的聚合物溶液的方法和装置。聚合物含量为 5 至 20 重量%的聚合物溶液类似地以以下顺序进行浓缩:盘旋管蒸发器、下游分离器、然后是管束热交换器、下游分离器。

[0014] EP-B-1 007 582 涉及制备聚酰胺预聚物的方法,其中预聚合在流动蒸气相的存在下进行。

[0015] 根据本发明,所用内酰胺组分优选含有 6 至 12 个环成员的那些,例如戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺或十二烷内酰胺(优选己内酰胺)及其混合物。

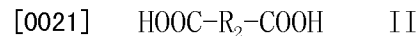
[0016] 根据本发明,所用共聚酰胺组分为优选等摩尔量的二胺和二羧酸的盐的水溶液。

[0017] 优选的二胺具有式 I



[0019] 其中 R_1 代表含有 4 至 16 个碳原子、尤其是 4 至 8 个碳原子的亚烷基基团(其可含有亚环烷基基团)、或者 1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基基团。合适的化合物为,例如 1,4-二氨基丁烷、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺、十亚甲基二胺、或者 1,3-亚苯基二胺或 1,4-亚苯基二胺。通过式 I 的二胺,其中 R_1 代表含有 4 至 8 个碳原子的直链亚烷基基团,而取得了特别的工业意义。通过六亚甲基二胺而取得了特别的工业意义。

[0020] 优选的二羧酸具有式 II



[0022] 其中 R_2 代表含有 4 至 12 个碳原子、尤其是 4 至 8 个碳原子的亚烷基基团(并且可含有亚环烷基基团),或者为 1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基基团。合适的二羧酸为,例如己二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸、十二烷二酸或对苯二酸或间苯二酸。特别优选己二酸、十二烷二酸、对苯二酸和间苯二酸。通过己二酸/六亚甲基二胺、对苯二酸/六亚甲基二胺和间苯二酸/六亚甲基二胺、癸二酸/六亚甲基二胺和十二烷二酸/六亚甲基二胺、或者这些盐中两种或更多种的混合物而取得了特别的工业意义。

[0023] 在本发明方法中,可使用等摩尔量的二胺和二羧酸。如果需要,过量的二胺或二羧酸也可以。通常,采用稍微过量的二胺,因为其比二羧酸更易于挥发,在该方法的过程中可造成二胺的损失。根据本发明,螺旋管下游的蒸气相的分离和有机组分向聚合过程的再循环使得基本避免了单体损失。这就是优选以近似化学计量的二胺和二羧酸操作的原因。根据本发明,化学计量的约 5%、优选约 2.5%、尤其是约 1%的偏差都是可行的。

[0024] 优选使用等摩尔量的二胺和二羧酸。所用水溶液通常含有含量为 30 至 70 重量%、尤其是 50 至 65 重量%的所述盐。水溶液通常在 20°C 下的 pH 为 7.7。有利地,起始原料为温度为 80 至 100°C 的水溶液。

[0025] 有利地,除了二胺和二羧酸的盐之外,还使用内酰胺,尤其是己内酰胺。也可使用(己)内酰胺的水溶液,其包含例如 60 至 90 重量%的(己)内酰胺,并且已通过用水提取所获共聚酰胺并浓缩该水提取物——优选通过加入基于提取内酰胺计 0.5 至 2 倍量的新鲜内酰胺来浓缩——而获得。合适的溶液可例如通过 DE-A 25 01 348 中所述的方法获得。

二胺和二羧酸的盐的量基于单体的总量计,优选地为 0.2 至 40mol%、更优选地为 0.5 至 20mol%。

[0026] 根据本发明,在阶段 a) 中,将内酰胺的水溶液与二胺和二羧酸的盐在高压下充分混合,所述高压大于在 80 至 300℃、优选 130 至 200℃ 的温度下混合装置中所产生的混合物的蒸气压。优选使用等摩尔量的二胺和二羧酸。“高压”应理解为表示高于标准压力且高于所产生的混合物的蒸气压的压力。优选在 2.5 至 50bar、优选 5 至 20bar 的压力范围内操作。混合装置可选自任意合适的混合装置,尤其是用于液体的。这些装置优选连续式混合器,尤其是静态混合器。可选择混合器内件以使在单体溶液的粘度范围内在短时间内极其基本均匀地混合。

[0027] “充分”混合应理解为表示能使起始单体的水混合物基本或完全均匀的混合。

[0028] 根据本发明,在阶段 (b) 中,使优选等摩尔量的二胺和二羧酸的盐与一种或多种内酰胺的水溶液在高压下流经螺旋管蒸发器同时蒸发水分,从而形成蒸气相和液相。如果合适,根据所需共聚物组成,使等摩尔量二胺和二羧酸的盐与内酰胺的水溶液在引入螺旋管蒸发器之前在静态混合器中进行预混合。优选的静态混合器中的温度应为 80 至 300℃、优选 130 至 200℃。

[0029] 如果合适,也可将蒸汽和 / 或惰性气体引入螺旋管上游的混合物中。惰性气体为例如氮气、二氧化碳或氩气。

[0030] 螺旋管蒸发器优选为这样一种套管,其中加热介质在加热套中传导并起温度控制作用。根据本发明优选使用的工业套管的长度在 20 至 100m、更优选地 40 至 80m 的范围内,而内径优选地为 10 至 150mm、尤其是 15 至 60mm。螺旋管蒸发器使本发明的等摩尔量二胺和二羧酸的盐与内酰胺的水溶液中的水分蒸发,产生体积膨胀。通常,在螺旋管蒸发器的下游区域,存在气体(水蒸气)的芯流(core flow),而壁膜以液相形式存在。如果需要,在螺旋管的入口或“顶部”,可计量加入惰性气体,例如蒸汽、N₂、Ar、CO₂ 或包含其的气体混合物,如 16bar 蒸汽,以产生或增强芯流。这在例如当二胺和等当量二羧酸的盐与己内酰胺的水溶液中存在的水不够时,如当有机组分的总浓度在 98% 以上时,可能是需要的。这样所加入的气体充当载气。在螺旋管反应器的末端,通常存在蒸气相与液相之间的相分离。气体的芯流可例如,基于螺旋管的横截面面积计,占 15 至 35%、尤其是约 25% 的面积比例,而壁膜(即液相)可占横截面面积的 65 至 85%、尤其是约 75%。在本发明的方法中,螺旋管蒸发器可起到阀门的作用,因为蒸发器入口处存在高压(例如 5 至 20bar),而反应器出口处压力约为大气压。因此压力在螺旋管的整个长度中连续地降低。螺旋管蒸发器可如 WO 2008/049786 中所述的构造。

[0031] 随着反应混物流经螺旋管蒸发器,建立 140 至 300℃、优选 160 至 200℃、有利地 175 至 195℃ 的温度。与此同时,压力降低(优选地降低至约大气压(1bar))并除去气相以获得液相。这样,反应混合物减至约大气压的减压过程通过流经螺旋管而实现。气相主要包含蒸汽,其在流出螺旋管蒸发器之后与有机组分分离。可除去蒸气相,例如,借助柱来除去,在该情况下柱可用水清洗。

[0032] 表述“约大气压”描述了偏差为 -0.5 至 1bar、尤其是 ±0.5bar 的大气压(1bar)。

[0033] 对于螺旋管的有利操作模式,停留时间优选在 40 至 120 秒范围内。当采用 3 至 10 分钟的较大停留时间时,有利地提供具有内件的螺旋管蒸发器以实现大的表面积,所述内

件例如不规则填充物、Raschig 环或 Pall 环,尤其是丝网环。

[0034] 优选地,在螺旋管蒸发器中不发生化学反应(例如聚合),而只进行分离成蒸气相/气相和液相的分离。优选地以蒸汽的形式从混合物中除去水分。

[0035] 随后将出自螺旋管的蒸气相与液相的双相混合物分离,所述混合物由等摩尔量二胺和二羧酸的盐遇酰胺组成或者包含它们。分离通常基于物理差别而在容器中自动进行。有利地,将蒸气相和液相的双相混合物传送进入立式聚合管(VK 管)的管状聚合区顶部处的蒸气空间,并在那里进行分离。

[0036] 所获得的蒸气相有利地在柱中分离成蒸汽、二胺、二羧酸和己内酰胺,并将所有有机组分再循环至聚合过程,优选循环至阶段 d)。蒸气相有利地在具有精馏作用的柱中分离。合适的柱为例如:理论塔板数为 5 至 15 的不规则填充柱、结构性填充柱、或者泡罩塔、浮阀塔盘或筛板塔。所述柱适当地在与分离蒸气相和液相的相同的条件(例如 0.5 至 2.5bar 绝对压力)下操作,或在聚合区的压力下操作。有利地,在柱子顶部处引入 0.1 至 0.5L 水/kg 蒸汽,以提高分离效果。所获得的柱子流出物为包含或由二胺、二羧酸和内酰胺组成的液相。蒸汽于柱子顶部获得。

[0037] 如果,在优选的操作模式中,分离在 VK 管的顶部进行,则使包含或由二胺、二羧酸和内酰胺组成的液相返回 VK 管的顶部。

[0038] 优选地,将来自螺旋管的有机相——其包含或由二胺与(近似)等当量的二羧酸的盐和内酰胺组成——和来自分离柱的分馏物(reflux)在立式聚合管(VK 管)的顶部进行搅拌而混合。

[0039] 随后,将来自 VK 管顶部的混合物在聚酰胺形成温度下从上向下流经立式聚合管(VK 管),从而获得共聚酰胺。在聚合管的上三分之一中,通常保持优选 250 至 285℃、尤其是 255 至 275℃ 的温度。在聚合管的整个管道中,控制熔体的温度以便在下端获得优选为 240 至 260℃ 的熔体。聚合管中的停留时间优选 8 至 24 小时。由此获得的共聚酰胺优选具有 2.0 至 3.0 的相对粘度以及 3.5 至 12 重量%、尤其是 5 至 11 重量%的水提取物含量。通常将由此获得的共聚酰胺熔体铸造成挤出物,固化并粒化,或者在流动的水物流中借助水下造粒而直接粒化。

[0040] 然后可将由此获得的颗粒在逆流中用水在优选为 80 至 120℃ 的温度下连续提取。然后将由此获得的水提取物在加入 0.5 至 2 倍量的新鲜己内酰胺——基于提取的己内酰胺计——之后有利地浓缩。合适方法的实例描述于 DE-A 25 01 348。

[0041] 一般而言,将提取的共聚酰胺随后干燥。有利地,这包括用惰性气体(例如氮气)或过热蒸汽作为热载体在逆流中将其加热至所需粘度,例如于 150 至 185℃ 的温度下。

[0042] 可通过本发明方法获得的共聚酰胺通常含有 60 至 99 重量%、尤其是 70 至 98 重量%的尼龙-6 单元,并且适于通过注塑或挤出来制备模塑品,还适于制备线、纤维和薄膜。

[0043] 下文将结合实施例详细阐明本发明。

实施例:

[0044] 实施例 1

[0045] 由尼龙-6 和尼龙-6,6 组成的共聚酰胺以一定的操作顺序由 62 重量%的 AH 盐的水溶液和己内酰胺制备。将 AH 盐溶液加热至 95℃,并在静态混合器中使其与己单独加热至

200℃的己内酰胺混合。在约 9bar 的压力和约 180℃的温度下使该混合物经过压力控制阀而导入螺旋管蒸发器。与此同时,在螺旋管蒸发器的入口处计量加入蒸汽。螺旋管蒸发器入口处的压力为约 5bar。引入蒸汽以将能量引入至单体混合物中并吹动混合物使其通过下游螺旋管。该螺旋管蒸发器为套管,其中加热介质在加热套中传导并起到温度控制的作用。长度在 20 至 100m 的范围内,并且内径优选地为 15 至 60mm。蒸发器管以螺旋 (screw 或 helix) 的形式布置。螺旋管蒸发器使水性混合物中的水分蒸发,产生体积膨胀。与此同时,在整个螺旋管蒸发器中连续地降低压力。由于形成了大量蒸汽而在螺旋管蒸发器中存在高的流速。大量蒸汽的形成极短的停留时间和螺旋管的自洁。将于 195℃的温度和约大气压下离开螺旋管蒸发器的混合物供料至 VK 管顶部。在 VK 管的顶部,温度为约 258℃。蒸气相在 VK 管顶部用柱除去并在冷凝之后将其排出。剩余的单体混物流经分段加热的 VK 管,温度从 VK 管的出口处降低,到 VK 管的入口处分阶段地经历 265℃和约 270℃至 250℃的温度。VK 管在建立的静水系统压力下操作。在 VK 管的出口处,获得尼龙 -6/6,6 熔体,随着随后的提取阶段借助排出泵直接将其供料至挤出造粒或水下造粒,并再次干燥。干燥之后进行后缩合。

[0046] 螺旋管蒸发器中的停留时间在数分钟的范围内,而 VK 管中的停留时间为约 12 小时。

[0047] 在静态混合器和螺旋管中没有发生反应。生成聚酰胺的反应直到在 VK 管中才发生。

[0048] 与常规的蒸发器(例如管束蒸发器)相比,螺旋管蒸发器使得混合更温和并可在低温下蒸发水分,从而减小单体混合物上的热应力。

[0049] 基于总的单体计,使用了 20 重量%或更少的 AH 盐。本发明的一个优点是以较少比例的尼龙 -6,6 获得与用常规方法制备的共聚酰胺相同的熔点,如描述于例如 EP-A-0 393 546,并且额外发生的变黄更少。相同尼龙 -6,6 含量下熔点的降低和变黄的减少是由于尼龙 -6,6 单元在共聚酰胺中更好的无规分布。

[0050] 实施例 2

[0051] 在多条生产线和试验线中,制备了具有不同相对粘度的尼龙 -6/6,6 共聚物。螺旋管中压力为 5bar 且温度为 195℃。停留时间为约 1 分钟。VK 管中的聚合于 240 至 290℃的温度、300mbar 的压力和 12 小时的停留时间下进行。为了比较,使用了 EP-A-0 393 546 中描述的操作参数。氨基端基基团和羧基端基基团(AEG 和 CEG)通过描述于 WO 95/01389,6 页 35 行至 7 页 40 行的方法确定。相对粘度(RV)于 25℃的温度和 1g 聚合物/100ml 96 重量%硫酸的浓度下确定。

[0052] 以下的表 1 报道了所述组合物和产品的性质。对比的是用本发明技术和已知技术(见 EP 393 546)制备的相对粘度 $RV = 3.3$ 和 $RV = 4.0$ 的尼龙 -6/6,6 共聚物。对于 $RV = 3.3$ 的相对粘度,调节尼龙 -6/6,6 含量以便两种技术都获得 196℃的熔点。对 $RV = 4.0$ 的相对粘度,调节已知技术情况下尼龙 -6,6 的含量以获得 192℃的熔点。对于本发明技术,调节尼龙 -6,6 的含量以形成 189℃的熔点。对于已知技术,这只能借助 > 20 重量%的极高的尼龙 -6,6 含量来实现。

[0053] 表 1:所制备尼龙 -6/6,6 共聚物性质的总结

[0054]

尼龙-6/6,6 共聚物	相对粘度 [-]	熔点 [°C]	尼龙-6,6 含量 [重量 %]	AEG [mmol/kg]	α 值 [-]	Tk _{max} [°C]
本发明	3.3	196	13.5 - 14.5	45.0 - 47.0	4 - 7	121 - 122
对比	3.3	196	17.0 - 18.0	≈ 48	7 - 10	122
本发明	4.0	189	17.5 - 18.5	36.5 - 38.5	6 - 8	118
对比	4.0	192	18.5 - 19.5	≈ 40	8 - 10	118 - 128

[0055] 表 1 示出了,用本发明技术制备的相对粘度 $RV = 3.3$ 的尼龙-6/6,6 共聚物需要明显较低的尼龙-6,6 含量以实现 196°C 的熔点,在尼龙-6 降低的熔点降低范围内。

[0056] 对于 $RV = 4.0$ 的粘度,很清楚用本发明技术制备的尼龙-6/6,6 共聚物(以相当的尼龙-6,6 含量)的熔点 189°C 与 192°C 相比明显较低。

[0057] 本发明技术所考虑的两种粘度下的固有颜色(α 值)显示出较低的值,因此表现出进一步的优势。共聚物的剩余产品性质,例如氨基端基基团或结晶峰的最大温度(来自 DSC 分析),都是相当的。尼龙-6/6,6 共聚物的这些改进的产品性质导致进一步加工过程中的改进,例如在薄膜制备中生产更透明的薄膜。

[0058] 为了更好地理解用本发明技术制备的尼龙-6/6,6 共聚物的改进的性质,进行 ^{13}C NMR 分析,示于下表 2。

[0059] 表 2:所制备尼龙-6/6,6 共聚物的 ^{13}C NMR 分析

[0060]

尼龙-6/6,6 共聚物	CPL	尼龙-6,6 含量 [重量 %]	CPL-CPL 键 [mol%]	CPL-HMD 键 [mol%]	ADA-CPL 键 [mol%]	ADA-HMD 键 [mol%]
本发明	3.3	13.5 - 14.5	80.0	9.6	9.6	0.8
对比	3.3	17.0 - 18.0	76.5	10.1	10.2	3.2
本发明	4.0	17.5 - 18.5	68.8	14.0	14.0	3.2
对比	4.0	18.5 - 19.5	70.4	12.3	12.3	5.0

[0061] 术语:CPL = 己内酰胺

[0062] HMD = 六亚甲基二胺

[0063] ADA = 己二酸

[0064] ^{13}C NMR 分析示出了聚合物链中各化学键的比例。特别令人关注的是己二酸(ADA)与六亚甲基二胺(HMD)之间出现了直接连接的化学键,这表明聚合物链中存在尼龙-6/6,6 嵌段结构。

[0065] 表 2 示出了用本发明技术制备的相对粘度 $RV = 3.3$ 的尼龙-6/6,6 共聚物具有明显较低的尼龙-6,6 嵌段结构含量(0.8mol%与 3.2mol%相比)。这表明了新方法相较于描述于 EP 393 546 中的方法具有上述优点。

[0066] 对于 $RV = 0.4$ 的粘度,很清楚用本发明技术制备的尼龙-6/6,6 共聚物,以 3.2mol%相较于 5mol%,同样具有明显较低的尼龙-6,6 嵌段结构含量。因此本发明方法的优点与最终聚合物的粘度无关。