



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92102747.8

[51]Int.Cl⁶

C08G 69 / 40

[45]授权公告日 1996年10月2日

[24]颁证日 96.6.29

[21]申请号 92102747.8

[22]申请日 92.3.14

[30]优先权

[32]91.3.15 [33]FR[31]9103175

[73]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 P·马治 N·福里维

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

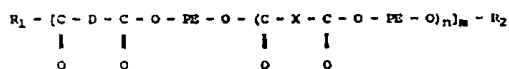
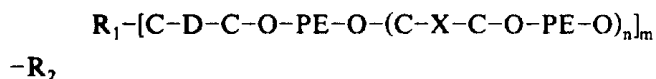
代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 嵌段聚醚酰胺,它们的合成方法

[57]摘要

本发明涉及嵌段共聚物,它们是聚醚酰胺通式为:



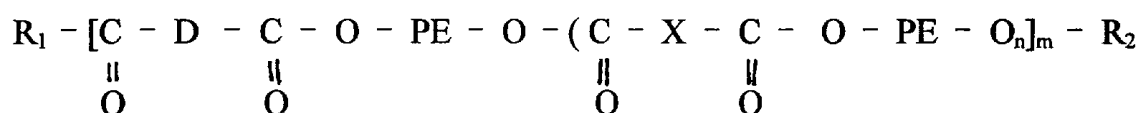
它们是在熔融状态下,由一种低聚酰胺二羧酸 A,一种低聚醚二醇 B,和一种低分子量二羧酸偶合剂反应而制得的,A,B,C各自的摩尔百分数 a,b,c 是

$$-5 < a+c-b < +5 \quad \text{及} \quad c > 3$$

此嵌段共聚物具有良好的机械性能,它单独或与其他聚合物混合可用于模塑或挤出制品膜,外层覆盖物或复合材料。

权 利 要 求 书

1. 对应于下列通式的嵌段聚醚酰胺合成方法:



式中:

D 表示 Mn 为 300 至 8000 的低聚酰胺二羧酸的残基, 和/或二羧酸限制剂的残基

PE 表示 Mn 为 200 至 5000 的聚醚二醇残基,

X 表示含 3 至 20 个碳原子的直链的或支化的, (环状)脂肪族或芳香族烃链,

R₁ 和 R₂ 各自表示链端基, 可以是 OH 和/或 H,

n 是介于 0.1 至 10 之间的数,

m 是平均值介于 2 至 50 之间的数,

其特征在于在熔融状态下使至少一种低聚酰胺二羧酸 A, 至少一种低聚醚二醇 B 和至少一种低分子量二羧酸偶合剂 C 之间发生反应, 其中这三种反应物各自的摩尔百分数 a, b 和 c 符合下列条件:

$$-5 \leq a + c - b \leq +5 \text{ 及 } c \geq 3.$$

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于:

D 表示 Mn 为 500 至 5000 的低聚酰胺二羧酸的残基和/或二羧酸限制剂的残基,

PE 表示 Mn 为 200 至 3000 的聚醚二醇残基,

X 表示含 4 至 12 个碳原子的直链的或支化的, (环状)脂肪族或芳香族烃链,

R_1 和 R_2 各自表示链端基, 可以是 OH 和/或 H,

n 是介于 0.2 至 8 之间的数,

m 是平均值介于 5 至 20 之间的数。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于 n 是介于 0.5 至 6 之间的数。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其特征在于在二酸链限制剂或其盐的存在下, 由内酰胺和/或氨基酸以及其量可达 50 % (重量) 的一种或多种二羧酸与一种或多种二胺聚合而得到低聚酰胺二酸。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其特征在于内酰胺是己内酰胺和/或 ω -十二碳内酰胺。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其特征在于所述聚醚二醇选自聚乙二醇(PEG)和/或聚丙二醇(PPG)和/或聚丁二醇(PDMG)和/或乙二醇和/或 1,2-或 1,3-丙二醇和/或 1,2-, 1,3-或 1,4-丁二醇的无规和/或嵌段共聚物, 以及聚醚酰胺与 M_n 介于 250 至 4000 之间的其它二醇化合物的混合物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于所述其它二醇化合物的 M_n 介于 600 至 3000 之间。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其特征在于 X 是其 M_n 介于 100 至 1000 之间的二羧酸偶合剂的残基, 而所述二羧酸选自己二酸, 间苯二甲酸, 壬二酸, 癸二酸和 4,4'-二苯基醚二羧酸和/或十二双酸。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其特征在于其比浓对数粘度介于 0.6 至 3.5 分升/克之间。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于所述比浓对数粘度介于 0.8 至 2.5 分升/克之间。

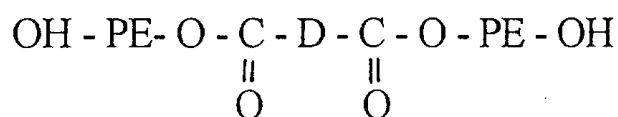
11.根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其特征在于该方法在负压下和/或至少一种酯化催化剂存在下进行。

12.根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其特征在于在第一阶段在加入二羧酸偶合剂和任何剩余的低聚醚之前使低聚酰胺与低聚醚的全部或一部分发生反应。

13.根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法,其特征在于在第一阶段在全部或部分低聚醚存在下得到低聚酰胺,然后在第二阶段加入二羧酸偶合剂和任何剩余的低聚醚。

14.根据权利要求 13 的方法,其特征在于在第一阶段加入至少一种酯化催化剂。

15.柔顺嵌段聚醚酰胺的合成方法,其特征在于在中间阶段,在有或没有催化剂存在下,生成下面通式的三嵌段二醇:



然后将该三嵌段二醇与剩余的聚醚二醇,二羧酸偶合剂反应。

16.根据权利要求 15 的方法,其特征在于该方法在至少一种酯化催化剂存在下和/或在负压下进行。

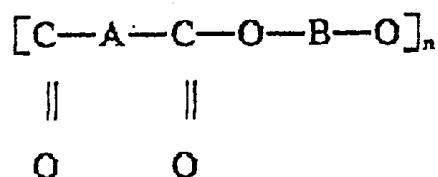
说明书

嵌段聚醚酰胺, 它们的合成方法

本发明涉及含有聚醚嵌段及低聚酰胺嵌段的嵌段聚合物, 它们也叫作嵌段聚醚酰胺。

在文献中发现了很多涉及嵌段聚醚酰胺的参考资料。

在以申请人公司名义的专利 FR2273021 和 FR2401947 中, 描述了下面通式的聚醚酰胺:



式中 A 表示聚酰胺嵌段, 而 B 表示脂肪族聚醚嵌段。

它们是在高真空下, 于 100 至 400°C 的温度, 在一种或多种通式为 $\text{M}(\text{OR})_4$ 的金属四醇盐作为催化剂存在下, 使熔融状态下的 Mn 在 300 至 15,000 之间的二羧酸聚酰胺和 Mn 在 200 至 6000 之间的聚醚二醇进行反应而制得的, $\text{M}(\text{OR})_4$ 中的 M 指的是钛, 锆或锡, 而 R 指的是含 1 至 24 个碳原子的烃基。

这些嵌段聚醚酰胺显示良好的机械和化学性能。

在专利 FR2384810 中, 描述了用如下的方法而制得的聚醚酯酰胺: 在自生压力下, 在 230 至 300°C 之间的温度, 使含下述物质的混合物发生聚合反应:

——一种或多种聚酰胺单体

——一种 M_n 在 160 至 3000 之间的 α, ω -二羟基(聚四氢呋喃)或 PTMG

——以及至少一种含水的二羧酸；

然后从反应混合物中除去水，随之在 250 至 280°C 之间的温度下转为常压或减压。

所得产物也是嵌段聚合物，在冷却下显示良好的冲击强度。

然而，根据这些专利，用生成聚醚二醇的相同物质作为原料，所得的聚合物在相同硬度时的熔融温度比本发明的低。

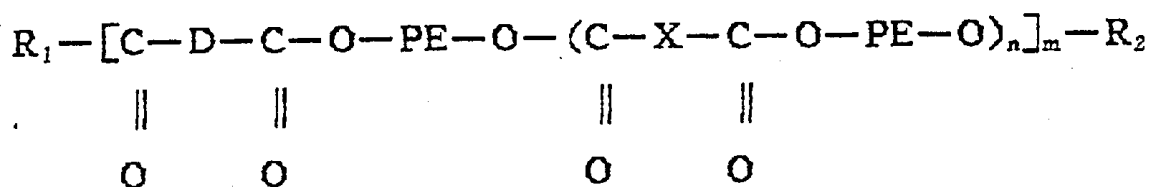
专利 DE30428. 0405 描述了一类产品，它们与前述的任一种相似，但具有更好的水解稳定性，它们得自低聚酰胺二羧酸和低聚醚二醇的化学计量混合物和得自相对于前述低分子量二醇混合物的 3 至 30 摩尔%。

专利申请 J63-042332 涉及基于锦纶盐的嵌段聚醚酰胺，后者刚性链段和柔性链段之间的可混性提高了，其方法是在如此被改性的聚醚二醇与低聚酰胺二羧酸反应之前，往(柔性的)聚醚二醇中加入脂肪族二羧酸。用相同的聚酰胺嵌段，这些产物的熔点随着硬度和模量的升高而降低。在专利申请 J63-227238 中描述了相似的产品，而在专利申请 J63-280736 及 J63-105032 中，则描述了相似的方法。

专利申请 J63-182343 涉及在熔融状态下由带二胺端基的 PA-6,6 与带二羧酸链端基的聚醚反应而制得的嵌段聚醚酰胺。根据此申请所得的聚合物的熔点以与它们的挠曲模量和它们的硬度相同的方式而变化。

根据本发明的带有相同的聚醚二醇的嵌段聚醚酰胺是一种

热塑性弹性体,其熔点与柔性模量及肖氏 D 硬度无关,在其中,不同嵌段的最可能链顺序可用下面的通式表示:



式中:

——D 表示 M_n 为 300~8000(最好为 500~5000)的低聚酰胺二羧酸的残基,和/或二羧酸限制剂的残基,

——PE 表示 M_n 为 200~5000(最好为 200~3000)的聚醚二醇的残基,

——X 表示二羧酸偶合剂的残基,它是含 3 至 20 个(最好是 4 至 12 个)碳原子的直链的或支化的,(环状)脂肪族或芳香族烃链,

—— R_1 和 R_2 表示链端基,可以是 OH 和/或 H,

—— n 是介于 0.1 至 10,更好是介于 0.2 至 8,而最好是介于 0.5 至 6 之间的数,

—— m 是平均值介于 2 至 50 之间,而最好是介于 5 至 20 之间的数。

应该明白,根据本发明的嵌段聚醚酰胺可含有嵌段 D,PE 和各种二酸偶合剂。作为例子,可提及有其中的低聚酰胺发生了嵌段化的嵌段聚醚酰胺一方面含有 PA-12,而另一方面则含有 PA-6 低聚物。

所用的低聚酰胺二羧酸通过在有二羧酸链限制剂存在时内

酰胺和/或氨基酸与可不强制地含有高达 50%重量的一种或多种二羧酸以及高达 50%重量的一种或多种二胺和/或它们的盐类进行聚合反应而得到的。优选的低聚酰胺是来自内酰胺和/或 ω -十二碳内酰胺(月桂内酰胺)的那些。

在所提到的那些二羧酸链限制剂中,己二酸和对苯二甲酸是很特殊的,而优选的是十二双酸。

作为聚醚二醇的例子,可以提到的有聚乙二醇(PEG),聚丙二醇(PPG),聚丁二醇(PTMG),以及前述聚醚二醇的至少两个的混合物,PEG和PTMG自身是特别优选的。

作为共聚醚二醇的例子,可以提到乙二醇和/或 1,2-或 1,3-丙二醇和/或 1,2-,1,3-或 1,4-丁二醇的无规和/或嵌段共聚物。

聚醚二醇也指上述聚醚二醇与其 M_n 一般介于 250 至 4000 之间,优选介于 600 至 3000 之间的其他二醇化合物例如氢化聚异戊二烯二醇,氢化聚丁二烯二醇或其他烃二醇的混合物。

所用的由通式 HOOCxCOOH 所表示的二羧酸偶合剂的分子量一般为 100 至 1000 之间,而且一般选自己二酸,间苯二甲酸,壬二酸,癸二酸和 4,4'-二苯醚二羧酸以及优选的十二双酸。

根据本发明的嵌段聚醚酰胺的比浓对数粘度介于 0.6 至 3.5 分升/克之间,优选介于 0.8 至 2.5 之间。它是在 25°C 在间-甲酚中,起始浓度为每 100 克间-甲酚含 0.5 克聚合物而测得的。

它们的数均分子量一般介于 10000 和 50000 之间,而优选介于 15000 和 30000 之间。

根据本发明的嵌段聚醚酰胺可在熔融状态下由一种低聚酰胺二羧酸 A,一种低聚醚二醇 B,和一种低分子量的二羧酸偶合

剂 C 相互反应而制得, 它们各自的摩尔百分数 a, b 和 c 是:

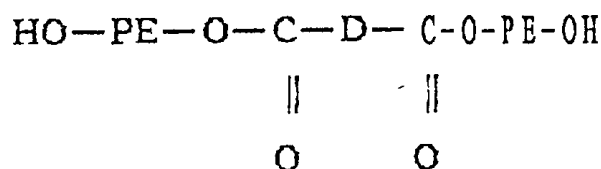
$$-5 \leq a + c - b \leq +5 \quad \text{和} \quad c \geq 3$$

该反应通常在二羧酸偶合剂存在下, 在负压下, 而且在至少一种酯化催化剂存在下和/或特别在磷酸存在下进行, 这种酯化催化剂例如铝、锡、铋、锑、锆、钛和/或铪的醇盐, 锆和钛的四丁酸盐, 氧化铋, 羟基氧月桂酸锡, 它们自身或其混合物。

本制法的可供选择形式是在第一步在加双羧酸偶合剂(和可使用的剩余的聚醚)之前, 使低聚酰胺和所有的或部分的聚醚起反应, 直至达到测出的转化度为止。最好在第一步在低聚酰胺和聚醚之间加入催化剂, 使用二羧酸偶合剂的第二步最好在酯化催化剂或第一步所用催化剂的活性残留的存在下进行。

根据本发明制法的第二种可供选择形式是在第一步在全部或部分聚醚存在下制取低聚酰胺二羧酸, 第二步是加入二羧酸偶合剂(以及可使用的余下的聚醚)

在合成柔顺嵌段聚醚酰胺, 即其二羧酸偶合剂的摩尔百分数(C)与所有组份相比高于或等于约 26% 的那种时, 在中间阶段, 在有或没有催化剂存在下, 有利于进行生成通式如下的三嵌段二醇:



这种三嵌段物(其转化度为 10 至 100%之间)然后与剩余的聚醚二醇及低分子量二羧酸偶合剂,一般在酯化催化剂存在下和负压下,发生反应。

在熔融状态下的反应通常在 150 至 300℃之间、最好在 200 至 270℃之间进行。

本发明的嵌段聚醚酰胺可用作和适用于生产模塑物或挤出物,膜,外层覆盖物,以及复合材料例如多层膜。它们也可与别的聚合物特别是与聚酰胺混合。

本发明的某些嵌段聚醚酰胺显示特殊的性能。

作为例子,可以提到其聚醚嵌段主要由 PEG 构成的聚醚酰胺,它们本身或当它们与其他聚合物例如 ABS 树脂,聚碳酸酯,聚苯醚或聚酰胺混合时,显示极好的抗静电性和透气性。

在那些抗静电嵌段聚醚酰胺中,优选的是其低聚酰胺嵌段是得自 PA-6 的那类。在那些透气嵌段聚醚酰胺中,优选的是其低聚酰胺嵌段是得自 PA-12 的那类。

下面的实施例解释了本发明但并不限制它。

对所得的每种产品均测定了下列的性能:

——在 25℃下浓度为 0.5 克/分升的间-甲酚溶液的比浓对数粘度

——熔融温度,用 Perkin-Elmer DSC-4 设备,在第二加热阶段速度为 20℃/分,于-30 至+250℃之间进行测量。

——数均分子量(Mn)或重均分子量(Mw),于 130℃在苯醇中用 GPC 测定

按照下述的一般制法进行实施例 1 至 42。

将 50 克选定比例的各种反应物和催化剂加至装有氮气入

口,冷凝器,锚式搅拌和减压体系的 300 毫升玻璃反应器中。用氮气吹洗整个反应器,然后抽成真空(5 ~ 50 帕)。把反应器浸于 100°C 的油浴中,然后在 30 分钟内逐渐升温至 240°C。在加热初期搅拌速度为 60 转/分,然后从 170°C 起转速为 250 转/分。在整个反应期间,使温度维持在 240 °C 的平稳状态。当缩聚反应流出物离开冷凝器时把它们收集到用液氮冷却的接收器中,反应期间,当熔融混合物的粘度增大时,把搅拌速率逐渐降至 40 转/分。当聚合物粘度变得太高时停止反应。在反应终了时,用氮气通入容器,并停止加热和搅拌。在氮气吹洗下把聚合物冷却,然后打碎玻璃管,收集聚合物。

用于实施例的二羧酸偶合剂是:

- 十二双酸(DDA)
- 己二酸(AA)
- 壬二酸(AE)
- 间苯二甲酸(IA)

实施例 1~17

Mn 为 3000 的 PTMG/PA-12/PTMG 三嵌段二醇的合成

往一个装有锚式搅拌的器 100 升不锈钢高压釜中放入 8.54 公斤 ω -十二碳内酰胺,1.46 公斤己二酸和 2.7 升水。在用 10^6 帕至 5000 帕氮气吹洗五次后,把反应器关闭,残压为 2×10^5 帕氮气。开始加热反应器,在 135 分钟内,反应混合物在 3.7×10^6 帕压力下达到 246°C,当反应器温度达到 230°C 时,开始搅拌(50 转/分钟)。

在这些反应条件下 2 小时后,将混合物降压至大气压,温度为 240°C。然后将反应器置于氮气冲洗下,并将予热到 60°C 的 Mn 为 1000 的 PTMG 20 公斤加入。使混合物的温度达到

247℃并维持3小时,然后在液氮中收集到低聚物,后者含0.74毫当量/克醇官能基,0.08毫当量/克酸官能基,其Mn为3000,熔点为143℃。

本发明的嵌段聚醚酰胺的合成

根据上面确定的一般制法,加入50克其比例如表1所示的反应剂(三嵌段二醇,聚醚二醇,和二酸偶合剂),0.15克催化剂(四丁酸锆的丁醇溶液。浓度为80%)。表1为实施例1~17中的每一个除了列出反应剂的比例外,还列出了在240℃的反应持续时间,以及热塑性弹性体(聚酰胺和聚醚相的熔点,比浓对数粘度,用GPC测出的Mn)的性能。

所使用的聚醚二醇是其Mn已列于表1的聚1,4-丁二醇(PTMG),聚乙二醇(PEG),以及氢化的聚异戊二烯二醇(EPOL)。

实施例18~21

Mn为4000的PTMG/PA-12/PTMG三嵌段物的合成

与前述的实施例相似,使13.9公斤 ω -十二碳内酰胺,1.1公斤己二酸,及2.7升水于255℃在 3.3×10^6 帕自生压力下反应3小时30分钟,然后在90分钟内,于240℃在氮气吹洗下使反应混合物降至大气压。然后加入15公斤Mn为1000的PTMG,在氮气吹洗下把混合物升温到260℃,为时4小时30分钟。在液氮中收集到一种低聚物,它含0.54毫当量/克的醇官能基,0.04毫当量/克的酸官能基,Mn为4000,熔点为161.5℃。

本发明的嵌段聚醚酰胺的合成

使用了上面提到的Mn为4000的三嵌段物,此嵌段聚醚酰胺与实施例1~17的产物是等同的。所得产物的性能及反应时

间列于表 2。

实施例 22~27

采用实施例 1~17 的制法,由 50 克如表 3 所示比例的反应物(Mn 为 900 至 4000 的限于己二酸(AA),十二双酸(DDA),或对苯二甲酸(TA)的二酸 PA-12,Mn 为 1000 的 PTMG 二醇,以及二酸偶合剂(DDA))及 0.15 克与实施例 1~17 相同的催化剂而制得实施例 22~27 的产物。

实施例 28~35

用实施例 1~17 的制法,从 DDA 所限定的 Mn 为 1000 的 PA-12,Mn 为 1000 的 PTMG 二醇,以及十二双酸(二羧酸偶合剂)来制取实施例 28~35 的热塑性弹性体,所得产品的性能及反应时间列于表 4。

实施例 36~40

按实施例 4 的制法和比例,从每 2 摩尔 Mn 为 1000 的 PTMG 及 3 摩尔二羧酸偶合剂(DDA)对 1 摩尔实施例 1~17 所制的 Mn 为 3000 的三嵌段物二醇的混合物,制取实施例 36~40 的热塑性弹性体;它们的性能列于表 5;合成过程中所用的催化剂体系是:

- 不加催化剂(实施例 36,比较实施例)
- 0.3%氧化锑 Sb_2O_3 (实施例 37)
- 0.3%丁基羟基氧化锡 $\cdot BuSnO(OH)$ (实施例 38)
- 0.36%二丁基氧化锡 $(Bu)_2SnO$ (实施例 39)
- 0.3%四乙酰丙酮锆(实施例 40)。

实施例 41 和 42

按照实施例 1~17 的制法,从每 4 摩尔 PTMG1000 和 3 摩

尔 DDA 对 1 摩尔二羧酸 PA 的混合物,使用相同的催化剂体系,进行实施例 41 和 42。该热塑性弹性体的性能和反应时间列于表 6。

实施例 43(比较实施例)

按照专利 FR2401947 所描述的制法,往一个安有锚式搅拌器的 100 升不锈钢反应器中,加入 7.74 公斤己内酰胺,2.4 公斤十二双酸,以及 2 升水。用氮气吹洗几次后,在 2.3×10^6 帕自生压力下将该混合物加热至 230°C ,并在此条件下维持 30 分钟,从 200°C 开始进行搅拌。

在 90 分钟内把压力降至大气压,把混合物放置于氮气吹洗下,然后加入 20.9 公斤 Mn 为 2000 的 PTMG。把在氮气流下维持在 250°C 的混合物搅拌 3 小时,然后把压力逐渐降至 5000 帕,把温度逐渐降至 230°C 。随后加入 $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ 在丁醇中的浓度为 80% 的溶液 75 毫升。把温度升至 240°C 并把压力降至 100 帕。在这些反应条件下进行 3 小时缩聚反应后,往反应器中注入氮气使反应混合物降至大气压,用挤出法收集到 25 公斤的热塑性弹性体,其性质列于表 7。

实施例 44(比较实施例)

按照专利 FR2384810 所描述的制法,往一个装有锚式搅拌器的 100 升不锈钢高压釜中,加入 4.7 公斤己内酰胺,4.73 公斤十二双酸,20.55 公斤 Mn 为 1000 的 PTMG 及 2 升水。在用氮气吹洗几次之后,在 2 小时 30 分钟内,在自生压力下(所有的阀均关闭),把全体反应物加热至 250°C ,并在 220°C 开始搅拌,即在开始加热后的 1 小时 45 分钟开始搅拌,反应器内所形成的压力为 2.2×10^6 帕,而在 110 分钟内使之逐渐降压至常压,使温度

变至240℃。

然后在氮气吹洗下加入 84%磷酸水溶液 24 克,在所有阀均关闭的情况下,在 30 分钟内,反应器内的压力降至 5.33×10^3 帕。缩聚反应在这些反应条件下继续 8 小时,然后在 1.07×10^3 帕的较低压力下又进行 7 小时。在此阶段的末期未检测到转矩有可观察到的增加。用挤出法得到热塑性弹性体,其性能列于表 7。

实施例 45(比较实施例)

根据申请 J63—280736 所描述的方法,往装有锚式搅拌器的 100 升不锈钢反应器中加入 7.8 公斤己内酰胺,1.2 公斤十二双酸,2 升水,以及 21 公斤 Mn 为 2000 的 PTMG。

用氮气吹洗几次以后,在所有的阀均关闭的情况下,在 2 小时内使内容物升温到 240℃,而从 220℃开始搅拌。自生压力达到 1.7×10^6 帕,并在相同温度下维持 2 小时。在 2 小时 30 分钟内降压至大气压,而使温度升至 250℃,当压力达到大气压时,把混合物放置于氮气吹洗下,并在 250℃维持 3 小时。

然后加入 1.2 公斤十二双酸,并将混合物在 30 分钟内逐渐降至较低压力 4000 帕,而温度降至 240℃。在这些反应条件下反应 30 分钟后,加入 100 毫升含 80%四丁酸锆的溶液。随后降压至 667 帕,而且在这些反应条件下进行缩聚 15 小时后,得到一热塑性弹性体,其性能列于表 7。

实施例 46(比较实施例)

与实施例 45 相似,在第 1 步使 5.4 公斤己内酰胺,2.53 公斤十二双酸,2 升水,以及 22 公斤 Mn 为 1000 的 PTMG 进行反应。接着按与实施例 24 相同的制法去合成三嵌段物。

然后加入 2.53 公斤十二双酸,随后加入 10 毫升含有 80% 四丁酸锆的溶液。在 240°C 于 399 帕压力下进行缩聚 7 小时后,得到一热塑性弹性体,其性能列于表 7。

实施例 47

相似于实施例 46,以 3.1×10^6 帕自生压力和 240°C 下,使 6.2 公斤己内酰胺,2.3 公斤十二双酸,以及 2.7 升水进行反应。在这些反应条件下 30 分钟,并降压至大气压 1 小时后,加入 20 公斤 Mn 为 1000 的 PTMG,然后使反应混合物在氮气吹洗下于 240°C 维持 3 小时。

随后加入 2.3 公斤十二双酸,在加入 50 毫升含 80% 四丁酸锆的溶液和压力降至 133 帕之前,将压力降至 6.67×10^3 帕,并维持 45 分钟,在这些反应条件下进行反应 8 小时 40 分钟后,得到一热塑性弹性体,其性能列于表 7。

实施例 48

往一个装有锚式搅拌器的 100 升不锈钢反应器中,加入 4.375 公斤己内酰胺,1.2 公斤十二双酸,2 升水,以及 10.4 公斤 Mn 为 1000 的 PTMG。在用氮气吹洗若干次后,在自生压力下加热至 250°C,而从 200°C 起开始搅动。在这些反应条件下把 2.7×10^6 帕的自生压力维持 1 小时,然后在 1 小时内降压至大气压,而同时使温度维持在 250°C。

在氮气吹洗下反应 1 小时后,加入 10.4 公斤 Mn 为 1000 的 PTMG,随后加入 3.6 公斤十二双酸。把压力降至 13.3×10^3 帕,并维持 15 分钟,而同时把温度调至 240°C。

然后加入 90 毫升含 80% 四丁酸锆的溶液,把压力降至 133 帕,而且在这些条件下反应 3 小时 25 分钟后,得到一热塑性弹

体,其性能列于表 7。

实施例 49

把 663.6 克 ω -十二碳内酰胺, 86.4 克十二双酸和 60 毫升水加到一个 5 升钢高压釜中。将温度升至 255°C 并把釜内压力升至 3.3×10^6 帕。4 小时后,把压力降至 1×10^5 帕。然后用氮气将反应器吹洗。随后加入 Mn 为 1000 的 PTMG750 克和催化剂 $Zr(OBu)_4$ 在丁醇中的浓度为 80%(重量)的溶液 4.5 克。在氮气吹洗下使混合物在 240°C 保温 4 小时 30 分钟。使反应器内的压力升至 52000 帕。毫巴。把 86.4 克十二双酸(最好是熔融状态)加至反应器中。加入后 10 分钟,使反应器内的压力降至 200 至 100 帕。在这些反应条件下反应 1 小时 30 分钟后,不需氮气而把反应器转为常压,并从反应器中把聚合物取出。

此聚合物的比浓对数粘度为 1.5,熔点为 160.4°C。

实施例 50

在与实施例 49 相同的操作条件下进行操作,所用化合物的比例如表 8 所示。其模量列于表 9。

实施例 51 和 52(比较实施例)

所用化合物的比例如表 8 所示。按专利 FR2401497 所示制法进行。其模量列于表 9。

表1: 由每n摩尔二羧酸偶合剂和n-1摩尔低聚物二醇PE2对1摩尔PTMG/PA12/PTMG1000/1000三嵌段二醇制得的聚合物

实施例	PE2		偶合剂				反应时间 分	η_l dl/g	最终聚合物					
	种类	Mn g/mol	n moles	种类	PA 质量%	PA Tm, °C			PE Tm, °C	Mn g/mol	a	b	c	
1	PTMG	650	5	DDA	15.22		37	1.44	140.6	12.7	19,200	8.33	50	41.7
2	PTMG	1,000	1.2	DDA	29.13		100	1.27	138.3	0.1	16,500	22.7	50	27.3
3	PTMG	1,000	2	DDA	22.79		38	1.63	139.0	5.6	21,900	16.7	50	33.3
4	PTMG	1,000	3	DDA	17.91		22	1.26	139.4	11.6	17,500	12.5	50	37.5
5	PTMG	1,000	4	DDA	14.76		13	1.86	140.3	13.7	25,000	10	50	40
6	PTMG	1,000	5	DDA	12.54		13	1.48	140.3	16.8	21,400	8.33	50	41.7
7	PTMG	2,000	2	DDA	18.56		25	1.42	140.5	17.9	19,500	16.7	50	33.3
8	PTMG	2,000	5	DDA	8.35		27	1.58	138.1	23.9	26,400	8.33	50	41.7
9	PTMG	2,900	2	DDA	15.90		75	1.52	138.7	22.3	20,500	16.7	50	33.3
10	PTMG	2,900	5	DDA	6.42		106	1.97		26.3	28,100	8.33	50	41.7
11	PTMG	1,000	3	AA	17.91		95	0.52	138.5	19.8	3,900	12.5	50	37.5
12	PTMG	1,000	3	AA	17.91		130	0.89	124.9	10.9	10,500	12.5	50	37.5
13	PTMG	1,000	3	IA	17.91		98	0.40	141.9	20.7	2,650	12.5	50	37.5
14	PTMG	1,000	3	AZ	17.91		100	1.22	138.1	11.2	18,800	12.5	50	37.5
15	PTMG	1,000	3	TA	18.55		110	0.37			2,540	12.5	50	37.5
16	PPG	1,000	3	DDA	17.91		200	1.07	130.8	-5.4	15,600	12.5	50	37.5
17	ETOL	2,660	3	DDA	11.23		87	/	139.0	-0.6	不溶	12.5	50	37.5

表2: 由每n摩尔二羧酸偶合剂和n-1摩尔低聚物二醇PE2对1摩尔PTMG/PA12/PTMG1000/2000/1000三嵌段二醇所制得的聚合物

实施例	PE2		偶合剂		PA 质量%	反应时间 分	最终聚合物						
	种类	Mn g/mol	n moles	种类			η_l dl/g	PA T _m , °C	PE T _m , °C	Mn g/mol	a	b	c
18	PTMG	1,000	2	DDA	37.12	47	156.7	5.1	12,500	16.7	50	33.3	
19	PTMG	2,000	2	DDA	31.31	24	158.1	26.8	13,300	16.7	50	33.3	
20	PEG	1,500	2	DDA	33.96	93	158.0	22.6	12,800	16.7	50	33.3	
21	PEG	1,500	3	DDA	26.38	120	156.2	30.3	12,600	12.5	50	37.5	

表3: 由每n摩尔二羧酸偶合剂和n+1摩尔Mn为1000PTMG二醇对1摩尔低聚酰胺二羧酸PA12制得的聚合物

实施例	PA 12		偶合剂		PA 质量%	反应时间 分	最终聚合物						
	Mn g/mol	IDC	n 摩尔	种类			η_i dl/g	PA T _m , °C	PE T _m , °C	Mn g/mol	a	b	c
22	1,070	AA	2	DDA	26.19	20	1.28	144.2	9.2	19,900	16.7	50	33.3
23	1,070	AA	5	DDA	13.37	21	1.39	140.6	16.9	17,000	8.33	50	41.7
24	4,000	AA	2.5	DDA	50.32	47	1.06	169.3	24.6	10,400	14.3	50	55.7
25	1,005	DDA	2	DDA	23.06	20	1.49	149.0	7.1	21,500	16.7	50	33.2
26	1,005	DDA	5	DDA	12.66	20	0.99	146.8	18.3	13,000	8.33	50	41.7
27	930	TA	2	DDA	21.72	123	1.32	141.9	7.8	19,300	16.7	50	33.2

表4: 由每N摩尔DDA偶合剂和n+1摩尔Mn为1000的PTMG对1摩尔Mn为1000的PA12的制得的聚合物

实施例	偶合剂F		PA质量分数%	240°C下的反应时间 分	最终聚合物						
	n mol	种类			η_{sp}/c	PA T_m °C	PE T_m °C	Mn g/mol	a	b	c
28	0.2		45.52	23	1.35	151.0	-12.9	13,800	41.7	50	8.33
29	0.5		39.16	13	1.15	150.7	-7.3	18,100	33.3	50	16.7
30	0.8		34.37	29	1.00	149.7	1.2	13,600	27.8	50	22.2
31	1.2		29.54	26	1.37	150.2	1.6	17,500	22.7	50	27.3
32	2	DDA	23.06	20	1.49	149.0	7.1	21,500	16.7	50	33.3
33	3		18.10	37	1.12	146.8	13.0	15,000	12.5	50	37.5
34	4		14.90	29	1.33	148.2	15.2	20,000	10	50	40
35	5		12.66	20	0.99	146.8	18.3	13,000	8.33	50	41.7

表5: 用于由每2摩尔PTMG1000及3摩尔DDA对1摩尔Mn为3000的三嵌段二醇
 所制的聚合物的其他催化剂

实施例	催化剂		在240°C的反映时间分	最终聚合物			
	种类	数量重量%		η_i dl/g	PA T _m °C	PE T _m °C	Mn g/mol
36	/	0	180	0.35	/	27.1	2,530
37	Sb ₂ O ₃	0.3	47	1.04	135.2	15.4	12,800
38	BuSnOHO	0.3	23	1.03	143.4	11.7	11,800
39	(Bu) ₂ SnO	0.36	70	0.99	139.3	13.2	10,900
40	(ACAC) ₂ Zr	0.3	40	1.04	141.2	13.5	13,200

表6: 由每4摩尔Mn为1000的PTMG二醇及3摩尔DDA二羧酸偶合剂
对1摩尔PA二羧酸所制得的聚合物

实施例	PA diCOOH		PA质量分 数%	在240°C的反 应时间分	最终聚合物			
	种类	Mn g/mol			η_i dl/g	PA T _m °C	PE T _m °C	Mn g/mol
41	11	750	14.16	24	139.4	18.8	14,800	
42	6	1,060	18.91	95	186.9	21.8	14,800	

表7

实施例	η_i , dl/g	Mw	PA Tm °C	PE Tm °C	在5秒测得的肖氏硬度A	PA, 质量 %
43	1.2	25,200	192	27	84	32.7
44	1.08	23,000	(*)	24	未测	31.5
45	1.35	29,400	197	29	68	28.8
46	1.78	47,400	(*)	16	57	24.4
47	1.82	47,300	(*)	6	72	28.4
48	1.73	36,800	195	18	55	18.6

(*)：用DSC测不到熔点

表 8

组成,重量%	实施例 50	实施例 51	实施例 52
PA 二羧酸低聚物			
内酰胺 12	44.7	42.7	46.35
己二酸	3.5	7.3	3.65
(PA 二羧酸低聚物 Mn)	(2000)	(1000)	(2000)
聚醚二醇低聚物			
PTMG	48.3	50	50
(聚醚二醇低聚物 Mn)	(1000)	(1000)	(1000)
二羧酸偶合剂			
己二酸	3.5	0	0
熔点(℃)	155℃	147℃	160℃

表 9

温 度 (°C)	实施例 50 (Mpa)	实施例 51 (Mpa)	实施例 52 (Mpa)
-80	3000	2500	3200
-60	1300	1100	1500
-40	500	500	800
-20	220	220	500
0	130	150	300
+20	120	120	130
+40	100	110	100

这些模数是在 10 弧度/秒的脉冲速度下用动态分析法测定的(设备:RSA2 流变固态分析仪)。被检验的样品是一种 IFC 检验样品,而模数是用“椭圆形悬臂梁仪”(“OVal Canllilever”)测量的。