



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166399 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980079579.6

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

(22) 申请日 2019.11.27

有限公司 11262

(30) 优先权数据

代理人 牟静芳 郑霞

10-2018-0158629 2018.12.10 KR

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 69/10 (2006.01)

2021.06.01

C08G 69/46 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/016484 2019.11.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/122470 K0 2020.06.18

(71) 申请人 SK化学株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 裴钟权 金旼秀 金秀炫 朴宰均

权利要求书1页 说明书6页

朴正镐 李钟寅 李昌烈 郑在一

赵显埜

(54) 发明名称

具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10

及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及聚酰胺-10及其制备方法。在本发明中,通过控制10-氨基癸酸的缩聚条件来制备聚酰胺-10,从而制备具有优良的机械特性和热特性的聚酰胺-10。

1. 聚酰胺-10, 其中数均分子量(g/mol)为5000至25000, 根据ISO 527-2测量的拉伸强度(MPa)和拉伸模量(MPa)分别是40至70和800至1400, 并且根据ISO 178测量的弯曲强度(MPa)和弯曲模量(MPa)分别是50至90和1200至1900。
2. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中所述拉伸强度(MPa)是50至60。
3. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中拉伸模量(MPa)是1000至1200。
4. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中所述弯曲强度(MPa)是60至80。
5. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中所述弯曲模量(MPa)是1300至1800。
6. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中根据ISO 75(0.45MPa条件)测量的热变形温度是100°C或更高。
7. 根据权利要求1所述的聚酰胺-10, 其中根据ISO 2039测量的洛氏硬度是90或更高。
8. 一种用于制备聚酰胺-10的方法, 包括以下步骤:
在反应器中加入10-氨基癸酸(步骤1);
将所述反应器的温度升高至230°C至250°C, 并且然后, 保持所述温度, 同时搅拌10-氨基癸酸(步骤2);
将所述反应器中的压力降低至10托或更低(步骤3);
使所述10-氨基癸酸经历缩聚反应, 并且然后将所述反应器中的压力升高至常压(步骤4); 以及
从所述反应器中回收产物(步骤5)。
9. 根据权利要求8所述的方法, 其中在所述步骤2中, 在完成温度升高之后, 保持所述温度持续1小时至4小时。
10. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述步骤3通过在多个阶段中将压力依次降低50托至200托来进行, 以将压力降低至10托或更低。
11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述多个阶段包括2个至10个阶段。
12. 根据权利要求10所述的方法, 其中压力降低阶段中的每一个以2分钟至10分钟的间隔相继进行。
13. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤4的所述缩聚反应进行持续10分钟至60分钟。
14. 根据权利要求8所述的方法, 其中在所述步骤4之后, 保持常压持续5分钟至20分钟。

具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰胺是代表性的热塑性塑料，并且通常指的是具有酰胺键的聚合物化合物。由于由酰胺键的氢原子和氧原子产生的分子间的氢键性质，它具有优良的强度、耐磨性、耐化学性和电绝缘性质，并且因此被用于制造合成纤维或机器零件、电子部件及类似物。

[0003] 在多种结构的聚酰胺中，长链聚酰胺(LCPA)通常指的是聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺11、聚酰胺12及类似物，其在重复单元中每个酰胺键具有7个或更多个碳数，并且由于长链聚酰胺同时表现出聚酰胺和聚烯烃塑料的性质，已知除了聚酰胺的性质之外，它还具有防潮性、低密度(轻质)、抗粘着性(내차단성, block resistance)、易加工性。特别地，由于与由PA6和PA66代表的普通聚酰胺相比，它具有优良的防潮性、耐化学性、耐燃料性(내연료성), fuel resistance)，所以它正在被用作汽车燃料管线、油田/天然气工业管、管道及类似的应用中的最佳材料。

[0004] 同时，尽管聚酰胺-10(PA10)的基本性质(主要是热性质)已经通过许多论文被了解很长时间，并且单体10-氨基癸酸(10-ADA)的合成方法已经通过若干专利被提出，但是10-ADA的任何有生产意义的制备方法都是未知的，并且因此，PA10的制备方法和多种性质几乎是未知的。因此，PA10的与商品聚酰胺-11(PA11)或聚酰胺-12(PA12)的性质相比较的性质是未知的，并且PA10的有用性至今还没有被具体地检验。

[0005] 同时，聚酰胺通过单体的缩聚来制备，并且聚酰胺的性质和特性可以被缩聚条件影响。因此，本发明人确认了聚酰胺-10具有与目前广泛使用的聚酰胺-11(PA11)或聚酰胺-12(PA12)相当或更好的性质，以及用于制备聚酰胺-10的缩聚条件，并且完成了本发明。

[0006] 公开内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明的目的是提供具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10。

[0009] 本发明的另一个目的是提供用于制备聚酰胺-10的方法。

[0010] 技术解决方案

[0011] 为了解决这些问题，提供了聚酰胺-10，其中数均分子量(g/mol)是5000至25000，

[0012] 根据ISO 527-2测量的拉伸强度(MPa)和拉伸模量(MPa)分别是40至70和800至1400，并且

[0013] 根据ISO 178测量的弯曲强度(MPa)和弯曲模量(MPa)分别是50至90和1200至1900。

[0014] 如本文使用的，术语“聚酰胺-10”意指使用10-氨基癸酸(10-ADA)或癸内酰胺(10-内酰胺)作为单体聚合的聚合物。10-氨基癸酸在化学结构中在两端分别具有羧基基团和胺基团，并且因此，聚酰胺-10可以通过10-氨基癸酸的缩聚来制备，并且聚酰胺-10可以通过癸内酰胺的经由水的开环反应，随后缩聚来制备。

[0015] 此外,所制备的聚酰胺-10的性质受缩聚条件的影响,并且在本公开内容中,通过使用如下文描述的缩聚条件,可以制备具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10。

[0016] 优选地,聚酰胺-10的数均分子量是6000或更高、7000或更高、8000或更高、9000或更高、或者10000或更高;以及24000或更低、23000或更低、22000或更低、21000或更低、或者20000或更低。

[0017] 此外,根据本发明的聚酰胺-10具有优良的机械性质,并且这样的性质通过拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量、夏比缺口冲击强度(샤르피 노치드 충격강도, Charpy notched impact strength)和洛氏硬度及类似参数来评价。

[0018] 聚酰胺-10的拉伸强度和拉伸模量根据ISO 527-2测量。聚酰胺-10的拉伸强度(MPa)是45或更高、或者50或更高;以及65或更低、或者60或更低。此外,优选地,聚酰胺-10的拉伸模量(MPa)是900或更高、或者1000或更高;以及1300或更低、或者1200或更低。

[0019] 聚酰胺-10的弯曲强度和弯曲模量根据ISO 178测量。优选地,聚酰胺-10的弯曲强度(MPa)是55或更高、或者60或更高;以及85或更低、或者80或更低。此外,优选地,聚酰胺-10的弯曲模量(MPa)是1250或更高、或者1300或更高;以及1850或更低、或者1800或更低。

[0020] 聚酰胺-10的夏比缺口冲击强度根据ISO 179测量。

[0021] 优选地,聚酰胺-10的夏比缺口冲击强度(KJ/cm²)在室温条件(23℃)下是4至10。更优选地,聚酰胺-10的夏比缺口冲击强度(KJ/cm²)在室温条件(23℃)下是5或更高、或者6或更高;以及9或更低、或者8或更低。

[0022] 优选地,聚酰胺-10的夏比缺口冲击强度(KJ/cm²)在低温条件(-30℃)下是4至10。更优选地,聚酰胺-10的夏比缺口冲击强度(KJ/cm²)在低温条件(-30℃)下是5或更高、或者6或更高;以及9或更低、或者8或更低。

[0023] 聚酰胺-10的洛氏硬度根据ISO 2039测量。优选地,聚酰胺-10的洛氏硬度是90或更高。更优选地,聚酰胺-10的洛氏硬度是95或更高、或者100或更高。同时,随着洛氏硬度值越高,其是越优良的,并且因此,对上限没有理论限制,但是例如,洛氏硬度可以是120或更低、115或更低、或者110或更低。

[0024] 除了上文说明的性质之外,根据本公开内容的聚酰胺-10还具有优良的拉伸伸长率、拉伸强度和断裂伸长率。

[0025] 聚酰胺-10的拉伸伸长率根据ISO 527-2测量。优选地,聚酰胺-10的拉伸伸长率是4%至10%。更优选地,聚酰胺-10的拉伸伸长率是5%或更高、或者6%或更高;以及9%或更低、或者8%或更低。

[0026] 聚酰胺-10的断裂拉伸强度和断裂伸长率根据ISO 527-2测量。

[0027] 优选地,聚酰胺-10的断裂拉伸强度(MPa)是40至70。更优选地,聚酰胺-10的断裂拉伸强度(MPa)是45或更高、或者50或更高;以及65或更低、或者60或更低。

[0028] 优选地,聚酰胺-10的断裂伸长率是200%或更高,更优选地250%或更高,或者300%或更高。此外,断裂伸长率可以是700%或更低、600%或更低、或者500%或更低。

[0029] 此外,根据本发明的聚酰胺-10具有优良的热性质,并且这样的性质通过热变形温度来评价。

[0030] 聚酰胺-10的热变形温度根据ISO 75测量。优选地,聚酰胺-10的热变形温度在0.45MPa条件下是100℃或更高、105℃或更高、或者110℃或更高。此外,聚酰胺-10的热变形

温度在0.45MPa条件下是130°C或更低、125°C或更低、120°C或更低、或者115°C或更低。优选地，聚酰胺-10的热变形温度在1.85MPa条件下是40°C或更高、45°C或更高、或者50°C或更高。此外，聚酰胺-10的热变形温度在1.85MPa条件下是120°C或更低、115°C或更低、110°C或更低。

[0031] 根据本公开内容的聚酰胺-10的上文说明的性质意味着它与先前使用的聚酰胺-11或聚酰胺-12相比具有同等的或更好的性质，并且因此，它可以替代先前使用的聚酰胺。

[0032] 还提供了一种用于制备上文说明的聚酰胺-10的方法，包括以下步骤：

[0033] 在反应器中加入10-氨基癸酸(步骤1)；

[0034] 将反应器的温度升高至230°C至250°C，并且然后，保持该温度，同时搅拌10-氨基癸酸(步骤2)；

[0035] 将反应器中的压力降低至10托或更低(步骤3)；

[0036] 使10-氨基癸酸经历缩聚反应，并且然后将反应器中的压力升高至常压(步骤4)；以及

[0037] 从反应器中回收产物(步骤5)。

[0038] 在下文中，将根据每个步骤详细说明本发明。

[0039] 步骤1是其中将10-氨基癸酸引入反应器中以准备缩聚的步骤。

[0040] 由于缩聚反应在反应器中进行，优选的是去除除了反应物之外的可能参与反应的材料，特别是氧气及类似物。在这方面，优选的是用惰性气体填充反应器的内部，使得缩聚可以在惰性气体下进行。作为惰性气体的实例，可以使用氮气。此外，惰性气体的填充可以在将10-氨基癸酸引入到反应器中之前、期间或之后进行。此外，惰性气体可以在降低反应器内部的压力之后填充。

[0041] 步骤2是这样的步骤：其中将反应器的温度升高至230°C至250°C，从而将温度控制为10-氨基癸酸可以被熔化并且缩聚反应可以发生的温度。

[0042] 温度不受限制，只要10-氨基癸酸的缩聚可以发生，但是在上述范围之外，即在低于230°C的温度，缩聚不充分地发生，并且因此需要持续长时间的反应并且生产率显著降低；以及在高于250°C的温度，由于快速缩聚，在分子量控制和反应之后回收方面产生问题。

[0043] 此外，在升高至上述温度的过程期间，可以搅拌反应器中的10-氨基癸酸。即，随着反应器中的温度升高，10-氨基癸酸熔化并且变成液体，并且因此，优选的是搅拌10-氨基癸酸，使得缩聚可以充分地发生。此外，随着温度增加，10-氨基癸酸的粘度逐渐降低，并且因此，优选的是随着温度增加而增加搅拌速度。此外，可以进行搅拌直到在下文描述的步骤4中压力升高到常压。

[0044] 同时，优选的是步骤1和步骤2在常压进行。在整个说明书中，“常压”意指通常的大气压力，并且具体地，其意指在760托±10托的范围内的压力。

[0045] 此外，为了防止反应器中的10-氨基癸酸与空气特别是氧气的接触，以及防止步骤1和步骤2中的氧化，优选的是连续地引入和排出惰性气体。因此，在反应期间产生的副产物水蒸气被排出，并且反应平稳地进行。作为惰性气体，优选地使用氮气。

[0046] 优选地，在步骤2中完成温度升高之后，优选的是保持温度持续1小时至4小时。此外，优选的是，在保持温度的同时搅拌10-氨基癸酸。

[0047] 步骤3是其中将反应器内部的压力降低至10托或更低，从而进行10-氨基癸酸的缩

聚反应的步骤。因此,在缩聚反应期间的副产物水蒸气被去除以实现聚酰胺-10的目标分子量,并且存在于聚合物中的气泡被去除以获得均匀的聚合物。

[0048] 其中,优选的是压力从常压逐渐降低至10托或更低。

[0049] 优选地,步骤3可以以多个阶段进行,例如2至10个阶段、3至9个阶段或4至8个阶段,并且在每个压力降低阶段中,可以将压力依次降低50托至200托。此外,考虑到过程的效率和聚酰胺-10的性质,每个压力降低阶段可以以2分钟至10分钟、3分钟至9分钟或4分钟至8分钟的间隔依次进行。

[0050] 虽然理论上没有限制,但是通过如上文说明的进行逐步的压力降低,可以有效地进行10-氨基癸酸的缩聚,从而改善最终制备的聚酰胺-10的机械性质和热性质。

[0051] 此外,优选地,在步骤3中,反应器内部的压力最终降低至90托或更低、80托或更低、70托或更低、60托或更低、50托或更低、40托或更低、30托或更低、20托或更低、或者10托或更低。

[0052] 步骤4是其中在保持通过步骤3而降低至10托或更低的压力的情况下通过10-氨基癸酸的缩聚反应来制备聚酰胺-10的步骤。

[0053] 可以进行缩聚反应持续适当的时间,直到本公开内容中预期的聚酰胺-10被制备。优选地,缩聚反应时间是10分钟至60分钟。

[0054] 此外,随着缩聚反应进行,聚酰胺-10被制备,并且因此,产物的粘度增加以在搅拌器中产生负荷,并且搅拌器的扭矩逐渐增加。因此,缩聚的进行程度可以通过产物的粘度来判断,并且缩聚的程度可以通过产物的扭矩来控制,并且为此目的,可以使用扭矩计及类似物来监测搅拌器的扭矩,以控制缩聚反应。

[0055] 在判断缩聚反应适当进行的情况下,可以终止缩聚反应,并且可以通过将反应器内部的压力升高到常压来实现缩聚的终止。

[0056] 为了将反应器内部的压力升高到常压,优选的是将惰性气体引入反应器中,并且类似于步骤1,优选的是引入惰性气体,特别是氮气。

[0057] 同时,在步骤4之后,优选的是保持常压持续5分钟至20分钟。尽管可以在步骤4之后立即在下文描述的步骤5中回收产物,但是可以在缩聚反应的终止之后将反应器保持持续一定时间,以便使产物稳定、降低反应器的温度等。

[0058] 步骤5是这样的步骤,其中从步骤4的反应器中回收产物,并且从反应器的下部处的出口获得聚酰胺-10的线(스트랜드, strand),并且可以使用造粒机由聚酰胺-10的线获得呈碎屑(芯片, chip)形式的最终产物。

[0059] 有益效果

[0060] 如上文说明的,根据本公开内容,通过在控制10-氨基癸酸的缩聚条件的情况下制备聚酰胺-10,可以提供具有优良的机械性质和热性质的聚酰胺-10。

具体实施方式

[0061] 为了更好地理解本发明,在下文中提供了优选的实施例,但是下文的实施例仅呈现为本发明的说明,并且本发明的范围不限于此。

[0062] 实施例1

[0063] 将2.5kg的10-氨基癸酸(10-ADA)引入到具有5kg的容量的反应器中。该反应器配备有连接到搅拌马达和螺旋叶片的搅拌轴(교반축, stirring axis),并且具有氮气入口、真空排气口和反应产物出口。

[0064] 重复三次使用真空泵将反应器内部的压力降低至200托、并且然后引入氮气以控制到常压的过程,从而去除反应器中存在的空气。在最后引入氮气之后,使用气体流量计以每分钟1000cc供应氮气,并且打开排气口以保持反应器中的氮气气氛。

[0065] 将反应器的温度升高至240℃。在温度升高过程期间,如果温度达到190℃,则操作搅拌器以10rpm开始搅拌,并且如果达到220℃,则以30rpm搅拌,并且如果达到240℃,则以65rpm搅拌,并且保持该搅拌速度。

[0066] 在2小时之后,操作真空泵以将压力逐渐降低至700托、600托、400托、150托、100托、50托和5托或更低(总共7个步骤)。其中,每个压力降低步骤以5分钟的间隔进行。

[0067] 在保持5托或更低的情况下,反应进行持续1小时,并且观察扭矩计,并且如果达到2.5V,则停止搅拌和加热以终止聚合。

[0068] 将氮气引入反应器中并且在常压排出,并且在搁置持续10分钟之后,打开反应器的下部中的出口。使通过出口排出的聚酰胺-10的线经过冷水箱,并且用造粒机获得粒料,并且然后干燥以最终获得聚酰胺-10。

[0069] 实施例2

[0070] 通过与实施例1相同的方法来获得聚酰胺-10。

[0071] 比较实施例1和比较实施例2

[0072] 以下聚酰胺被用作比较实施例1和比较实施例2。

[0073] -比较实施例1:PA11 (Rilsan, BESNO TL)

[0074] -比较实施例2:PA12 (Rilsan, AESNO TL)

[0075] 实验实施例

[0076] 对于在实施例1和实施例2中制备的聚酰胺-10,以及比较实施例1和比较实施例2的聚酰胺,评价每一种性质。

[0077] 1) 数均分子量:将样品溶解在六氟异丙醇(HFIP) / 0.01N三氟乙酸钠溶剂中,并且使用GPC (Viscotek corporation TDA 305, 折光率检测器)、使用GPC柱(Agilent, PLgel Mixed D) 测量数均分子量。

[0078] 2) 拉伸强度和拉伸伸长率:根据ISO 527-2测量。

[0079] 3) 断裂拉伸强度和断裂伸长率:根据ISO 527-2测量。

[0080] 4) 拉伸模量:根据ISO 527-2测量。

[0081] 5) 弯曲强度和弯曲模量:根据ISO 178测量。

[0082] 6) 冲击强度:根据ISO 179测量。

[0083] 7) 热变形温度(HDT):根据ISO 75测量。

[0084] 8) 硬度(洛氏硬度R):根据ISO 2039测量。

[0085] 通过上文的方法评价的结果在下表1中示出。

[0086] [表1]

[0087]

	单位	实施例 1	实施例 2	比较实施例 1	比较实施例 2
比重		1.03	1.03	1.02	1.01
熔点	℃	186	185	189	177
数均分子量	g/mol	13548	13770	11143	14227
拉伸强度	MPa	54	52	40	45
拉伸伸长率	%	7	7	8	7
断裂拉伸强度	MPa	57	53	52	47
断裂伸长率	%	403	312	415	338
拉伸模量	MPa	1163	1117	780	959
弯曲强度	MPa	73	69	48	56
弯曲模量	MPa	1788	1772	1121	1312
冲击强度(夏比, 缺口, 23℃)	KJ/m ²	6	6	6	11
冲击强度(夏比, 缺口, -30℃)	KJ/m ²	5	5	6	5
HDT (0.45 MPa)	℃	110	112	107	103
HDT (1.85 MPa)	℃	53	54	48	53
硬度 (洛氏硬度 R)		107	106	98	102