



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108699240 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 25

(21) 申请号 201680081896.8

(22) 申请日 2016.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108699240 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据

62/267344 2015.12.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/066761 2016.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/106405 EN 2017.06.22

(73) 专利权人 瑞讯有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S. 帕彻 S.N. 巴尔

(74) 专利代理机构 北京市汉坤律师事务所

11602

专利代理师 李英

(51) Int. Cl.

C08G 69/28 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 2015060718 A1, 2015.04.30

CN 101456949 A, 2009.06.17

审查员 张成龙

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

制备基于呋喃的聚酰胺的无溶剂熔融缩聚方法

(57) 摘要

在此披露了制备基于呋喃的聚酰胺的方法，这些方法使用了二胺和2,5-呋喃二甲酸与C₂至C₁₂脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的无溶剂熔融缩合。这些方法包括a) 通过使一种或多种二胺、包括2,5-呋喃二甲酸与C₂至C₁₂脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的二酯以及催化剂混合来形成反应混合物，使得该二胺以相对于该二酯量至少1mol%的过量存在；并且b) 在不存在溶剂的情况下、在60℃至最高温度250℃范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚，同时去除烷基醇以形成基于呋喃的聚酰胺，其中该一种或多种二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺、或烷基芳香族二胺。

1. 一种方法, 该方法包括:

a) 通过使一种或多种二胺、包括2,5-呋喃二甲酸的二甲酯的二酯以及催化剂混合来形成反应混合物, 使得该二胺以相对于该二酯量至少1mol %的过量存在; 并且

b) 在不存在溶剂的情况下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚, 同时去除甲醇以形成基于呋喃的聚酰胺,

其中该一种或多种二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺、或烷基芳香族二胺; 且

其中所述步骤b) 包括:

i) 首先将该反应混合物在30至60分钟内加热到在60°C至100°C范围内的温度;

ii) 将该反应混合物的温度在30至240分钟的时间内从100°C缓慢升温到最高温度250°C;

iii) 将该反应混合物的最高温度在40至800分钟的时间内保持恒定。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中该催化剂选自次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠一水合物、磷酸、4-氯丁基二羟基锌、二羟基正丁基氯化锡、异丙醇钛(IV)、乙酸锌、1-羟基苯并三唑以及碳酸钠。

3. 如权利要求1所述的方法, 其中该二胺以相对于该二酯量至少5mol %的过量存在于该反应混合物中。

4. 如权利要求1所述的方法, 该方法进一步包括将热稳定剂或防沫剂中的至少一种添加到该反应混合物中。

5. 如权利要求1所述的方法, 该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在该聚酰胺的玻璃化转变温度与熔点之间的温度下固态聚合。

6. 如权利要求1所述的方法, 该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在140°C至250°C范围内的温度下固态聚合。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中该脂肪族二胺包括以下中的一种或多种: 1,6-二氨基己烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、(6-氨基己基)氨基甲酸、1,2-二氨基乙烷、1,12-二氨基十二烷、1,3-二氨基丙烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷的混合物、降冰片烷二胺(2,5(2,6)双(氨基甲基)双环(2,2,1)庚烷)、1,2-二氨基环己烷、1,4-或1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、以及双(4-氨基环己基)甲烷的异构体混合物。

8. 如权利要求1所述的方法, 其中该芳香族二胺包括以下中的一种或多种: 1,3-二氨基苯、苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、1,5-二氨基萘、磺酸基对苯二胺、2,6-二氨基吡啶、联萘胺、联苯胺以及邻联甲苯胺。

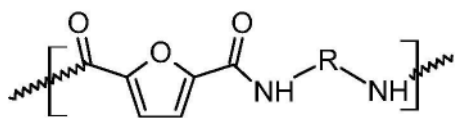
9. 如权利要求1所述的方法, 其中该烷基芳香族二胺包括以下中的一种或多种: 间苯二甲胺、1,3-双(氨基甲基)苯、对苯二甲胺以及2,5-双-氨基乙基-对二甲苯。

10. 如权利要求1所述的方法, 其中该一种或多种二胺中的至少一种是六亚甲基二胺。

11. 如权利要求1所述的方法, 其中该一种或多种二胺中的至少一种是三亚甲基二胺。

12. 如权利要求1所述的方法, 其中该一种或多种二胺中的至少一种是间苯二甲胺。

13. 如权利要求1所述的方法, 其中该基于呋喃的聚酰胺包括以下重复单元:



其中R选自烷基、芳香族基团以及烷基芳香族基团。

制备基于呋喃的聚酰胺的无溶剂熔融缩聚方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年12月15日提交的美国临时申请号62/267,344的优先权权益,该临时申请的全部披露内容通过引用并入本文。

[0003] 披露领域

[0004] 本披露总体上涉及基于呋喃的聚酰胺,并且涉及一种制备高分子量的基于呋喃的聚酰胺的无溶剂熔融缩聚方法。

背景技术

[0005] 聚酰胺(诸如尼龙)在商业上由熔融缩聚法合成。虽然呋喃衍生的聚酰胺的合成已有50多年的历史,尚无生产足以提供良好机械/热特性或阻隔特征的高分子量聚酰胺的商业上可行的路线。Hopff和Krieger在*Helvetica Chimica Acta*[瑞士化学学报],44,4,1058-1063,1961中在涉及2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和己二酸(AA)的比较研究中提出单体的本质特征存在重大差异,这些差异固有地在其与六亚甲基二胺(HMD)的缩聚反应中起作用。一个问题是FDCA的分解温度(T_d),其低于在聚酰胺合成中使用的其他二酸诸如己二酸(AA)的分解温度。另一个问题是FDCA与二胺的盐(诸如FDCA:HMD盐)的熔融温度(T_m)比其 T_d 高33°C。相比之下,AA:HMD盐的 T_m 仅比其 T_d 高16°C。FDCA:HMD盐的熔融温度与分解温度之间的相对大的差异由于与盐分解相关联的化学计量损失而使常规熔融缩聚法具有严格限制。此外,脱羧反应会在高温下发生,从而使二酸转化成一元酸并且阻碍具有高分子量的聚合物的形成。

[0006] 因此,对用于制备具有高分子量的基于呋喃的聚酰胺和共聚酰胺的新型熔融缩聚方法存在需求。

发明内容

[0007] 在第一实施例中,存在一种方法,该方法包括:

[0008] a) 通过使一种或多种二胺、包括2,5-呋喃二甲酸与 C_2 至 C_{12} 脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的二酯以及催化剂混合来形成反应混合物,使得该二胺以相对于该二酯量至少1mol%的过量存在;并且

[0009] b) 在不存在溶剂的情况下、在60°C至最高温度250°C范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚,同时去除烷基醇以形成基于呋喃的聚酰胺,

[0010] 其中该一种或多种二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺、或烷基芳香族二胺。

[0011] 在该方法的第二实施例中,该催化剂选自次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠一水合物、磷酸、4-氯丁基二羟基锌(4-chlorobutyl dihydroxyzinc)、二羟基正丁基氯化锡(n-butyltin chloride dihydroxide)、异丙醇钛(IV)、乙酸锌、1-羟基苯并三唑以及碳酸钠。

[0012] 在该方法的第三实施例中,该二胺以相对于该二酯量至少5mol%的过量存在于该反应混合物中。

[0013] 在该方法的第四实施例中,在不存在溶剂的情况下、在60°C至最高温度250°C范围

内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚的步骤进一步包括：

[0014] i) 首先将该反应混合物在30-60分钟内加热到在60℃至100℃范围内的温度；

[0015] ii) 将该反应混合物的温度在30至240分钟的时间内从100℃缓慢升温到最高温度250℃；

[0016] iii) 将该反应混合物的最高温度在40至800分钟的时间内保持恒定。

[0017] 在第五实施例中，该方法进一步包括将热稳定剂或防沫剂中的至少一种添加到该反应混合物中。

[0018] 在第六实施例中，该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在该聚酰胺的玻璃化转变温度与熔点之间的温度下固态聚合。

[0019] 在第七实施例中，该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在140℃至250℃范围内的温度下固态聚合。

[0020] 在该方法的第八实施例中，该脂肪族二胺包括以下中的一种或多种：六亚甲基二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、(6-氨基己基)氨基甲酸、1,2-二氨基乙烷、1,12-二氨基十二烷、1,3-二氨基丙烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷的混合物、降冰片烷二胺(2,5(2,6)双(氨基甲基)双环(2,2,1)庚烷)、1,2-二氨基环己烷、1,4-或1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺以及双(4-氨基环己基)甲烷的异构体混合物。

[0021] 在该方法的第九实施例中，该芳香族二胺包括以下中的一种或多种：1,3-二氨基苯、苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、1,5-二氨基萘、磺酸基对苯二胺(sulfonic-p-phenylene-diamine)、2,6-二氨基吡啶、联萘胺、联苯胺以及邻联甲苯胺。

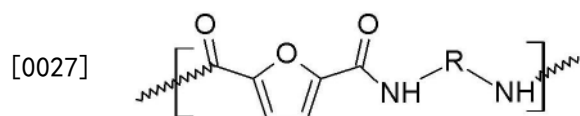
[0022] 在该方法的第十实施例中，该烷基芳香族二胺包括以下中的一种或多种：间苯二甲胺、1,3-双(氨基甲基)苯、对苯二甲胺以及2,5-双-氨基乙基-对二甲苯。

[0023] 在该方法的第十一实施例中，该一种或多种二胺中的至少一种是六亚甲基二胺。

[0024] 在该方法的第十二实施例中，该一种或多种二胺中的至少一种是三亚甲基二胺。

[0025] 在该方法的第十三实施例中，该一种或多种二胺中的至少一种是间苯二甲胺。

[0026] 在该方法的第十四实施例中，该基于呋喃的聚酰胺包含以下重复单元：



[0028] 其中R选自烷基、芳香族基团以及烷基芳香族基团。

具体实施方式

[0029] 在此引用的所有专利和非专利文献的披露内容通过引用以其全文结合在此。

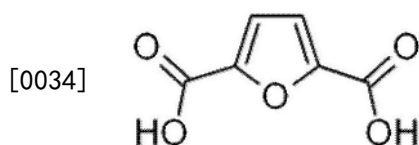
[0030] 如在此所用，术语“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(has)”、“具有(having)”或其任何其他变型旨在覆盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不一定仅限于那些要素，而是可包括未明确列出的或此种工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外，除非有相反的确切说明，否则“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，条件A或者B通过以下中的任一个满足：A为真(或存在A)且B为假(或不存在B)，A为假(或不存在A)且B为真(或存在

B), 以及A和B都为真(或既存在A, 又存在B)。短语“一个或多个/一种或多种”旨在覆盖非排他性的包含。例如, A、B和C中的一个或多个/一种或多种意味着以下中的任何一个/一种: 单独的A, 单独的B, 单独的C, A和B的组合, B和C的组合, A和C的组合, 或A、B和C的组合。

[0031] 而且, 使用“一个或一种”来描述在此所描述的要素。这样做只是为了方便并给出本发明范围的一般意义。该描述应被解读为包括一个(一种)或至少一个(一种), 并且单数形式也包括复数形式, 除非其明显地另有所指。

[0032] 术语“生物衍生的”与“生物基的”或“衍生于生物的”可互换使用并且是指从任何可再生资源以整体或以任何部分获得的包括单体和聚合物的化合物, 所述可再生资源包括但不限于植物、动物、海洋材料或林业材料。任何此类化合物的“生物基含量”应理解为确定已从此类可再生资源获得或衍生的化合物的碳含量的百分比。

[0033] 术语“二羧酸”与“二酸”可互换使用。如在此所用的术语“呋喃二甲酸”与呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、2,4-呋喃二甲酸、3,4-呋喃二甲酸和2,3-呋喃二甲酸可互换使用。如在此所用, 术语2,5-呋喃二甲酸(FDCA)与“呋喃-2,5-二甲酸”在此可互换使用, 其也被称为脱水粘酸并且是氧化的呋喃衍生物, 如下所示:



[0035] 如在此所用的术语“呋喃-2,5-二甲酸(FDCA)或其官能等效物”是指呋喃二甲酸或其衍生物的任何合适的异构体, 诸如2,5-呋喃二甲酸; 2,4-呋喃二甲酸; 3,4-呋喃二甲酸; 2,3-呋喃二甲酸或其衍生物。

[0036] 在2,5-呋喃二甲酸的衍生物中, 如果希望, 位于呋喃环上第3位和/或第4位处的氢可彼此独立地被以下各项替代: $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷基基团, 上述基团任选地含有选自O、N、Si和S组成的组的一至三个杂原子, 并且还任选地被选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 和 $-SH$ 组成的组的至少一个成员取代。2,5-呋喃二甲酸的衍生物还可以通过在一个或两个酸部分的位置处进行酯或卤化物取代来制备。

[0037] 如在此所用, “烷基芳香族”是指含有至少一个有机取代基的芳香族基团(诸如苯基)。

[0038] 在描述某些聚合物时, 应理解有时申请人通过生产聚合物所使用的单体或生产聚合物所使用的单体量来提及这些聚合物。尽管此类描述可能不包括用于描述最终聚合物的具体命名或可能不含以方法限定产品的术语, 但对单体和量的任何此类提及应被解释为是指聚合物包含那些单体的共聚单元或单体的量、以及其相应的聚合物和组合物。

[0039] 在聚酰胺的背景下, 术语“均聚物”或“聚酰胺”是指由两种单体(例如, 一种类型的二胺和一种类型的二酸(或二酸的烷基酯))聚合而成的聚合物, 或更确切地, 含有一种重复单元的聚合物。术语“共聚物”或“共聚酰胺”是指由三种或更多种单体(诸如多于一种类型的二胺和/或多于一种类型的二酸或二酸的烷基酯)聚合而成的聚酰胺聚合物, 或更确切地, 含有两种或更多种重复单元的聚合物, 并且因此包括三元共聚物或甚至更高级共聚物。

[0040] 如在此所用, 术语“基于呋喃的聚酰胺”是指在此披露的由二胺和2,5-呋喃二甲酸与 C_2 至 C_{12} 脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物衍生的聚合物。

[0041] 在此披露了一种制备基于呋喃的聚酰胺的方法, 该方法包括通过使一种或多种二

胺、包括2,5-呋喃二甲酸与C₂至C₁₂脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的二酯以及催化剂混合来形成反应混合物,使得该二胺以相对于该二酯至少1mol%的过量存在,并且在不存在溶剂的情况下、在60℃至最高温度250℃范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚,同时去除烷基醇以形成聚酰胺。

[0042] 该反应混合物必须包含非化学计算量的二胺和二酯,这样使得该二胺以相对于该二酯量至少约1mol%、或至少约1.5mol%、或至少约3mol%、或至少约5mol%、或至少约7mol%、或至少约10mol%、或至少约15mol%、或至少约20mol%、或至少约25mol%的过量存在。在其他实施例中,该二胺单体以相对于该二酯量低至1mol%、1.5mol%、2.5mol%或5mol%、或7mol%并且高至3mol%、5mol%、7mol%、10mol%、15mol%、20mol%、25mol%、或处于限定在任何一对前述值之间的任何范围内的过量存在。

[0043] 可使用任何合适的二胺单体(H₂N-R-NH₂),其中R(或在一些实施例中R¹或R²)是脂肪族、芳香族或烷基芳香族基团。

[0044] 可使用任何合适的脂肪族二胺共聚单体(H₂N-R-NH₂),诸如在主链中具有2至12个碳原子数的那些。合适的脂肪族二胺包括但不限于:六亚甲基二胺(也称为1,6-二氨基己烷)、1,5-二氨基戊烷、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基乙烷、(6-氨基基)氨基甲酸、1,12-二氨基十二烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-和1,4-双(氨基甲基)环己烷的混合物、降冰片烷二胺(2,5(2,6)双(氨基甲基)双环(2,2,1)庚烷)、1,2-二氨基环己烷、1,4-或1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺以及双(4-氨基环己基)甲烷的异构体混合物。

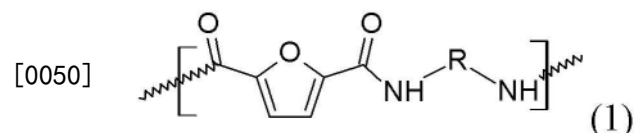
[0045] 可使用任何合适的芳香族二胺共聚单体(H₂N-R-NH₂),诸如环大小在6与10之间的那些。合适的芳香族二胺包括但不限于:苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、1,5-二氨基萘、磺酸基对苯二胺、2,6-二氨基吡啶、联萘胺、联苯胺、邻联甲苯胺以及其混合物。

[0046] 合适的烷基芳香族二胺包括但不限于:1,3-双(氨基甲基)苯、间苯二甲胺、对苯二甲胺、2,5-双-氨基基-对二甲苯以及其衍生物和混合物。

[0047] 在实施例中,该一种或多种二胺单体包括1,3-丙二胺、六亚甲基二胺以及间苯二甲胺中的至少一种。

[0048] 在实施例中,该一种或多种二胺单体中的至少一种是六亚甲基二胺。在另一个实施例中,该一种或多种二胺单体中的至少一种是三亚甲基二胺。在又一个实施例中,该一种或多种二胺单体中的至少一种是间苯二甲胺。在另一个实施例中,该一种或多种二胺单体包括三亚甲基二胺和间苯二甲胺。

[0049] 如上文所披露,通过使一种或多种二胺和呋喃二甲酸的烷基酯熔融缩聚而获得的基于呋喃的聚酰胺包括以下重复单元(1):



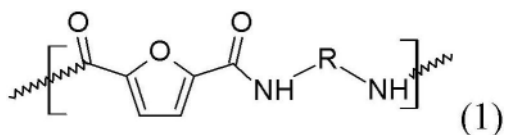
[0051] 其中R(=R¹和R²)独立地选自如上文所披露的烷基、芳香族基团和烷基芳香族基团。

[0052] 在实施例中,R¹和R²是相同的,即R=R¹=R²。在另一个实施例中,R¹和R²是不同的,

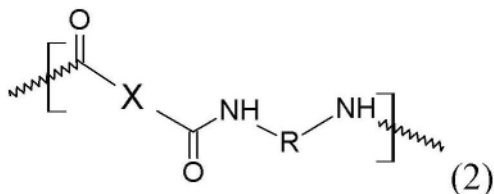
即 $R=R^1$, 而且 $R=R^2$ 并且 $R^1 \neq R^2$ 。在另一个实施例中, $R=R^1$ 、 R^2 和 R^3 。

[0053] 在实施例中,使包含一种或多种二胺单体和2,5-呋喃二甲酸与 C_2 至 C_{12} 脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的反应混合物熔融缩聚的方法进一步包括添加另外的二酸的酯衍生物作为另一种二酸单体。

[0054] 如上文所披露,通过使一种或多种二胺和包括呋喃二甲酸的二酸的两种或更多种烷基酯熔融缩聚而获得的基于呋喃的聚酰胺包括以下重复单元(1)和(2):



[0055]



[0056] 其中X、R(= R^1 和 R^2)独立地选自烷基、芳香族基团和烷基芳香族基团。

[0057] 在实施例中, R^1 和 R^2 是相同的,即 $R=R^1=R^2$ 。在另一个实施例中, R^1 和 R^2 是不同的,即 $R=R^1$, 而且 $R=R^2$ 并且 $R^1 \neq R^2$ 。在另一个实施例中, $R=R^1$ 、 R^2 和 R^3 。

[0058] 可使用任何合适的二羧酸($HOOXCXCOOH$)的酯,其中X= R^1 和 R^2 是直链脂肪族、脂环族、芳香族或烷基芳香族基团。

[0059] 以上所述的合适的二羧酸的酯包括但不限于:甲酯、乙酯、异丙酯、正丙酯、正丁酯、异丁酯、仲丁酯或叔丁酯,更优选甲酯、乙酯或正丁酯。在实施例中,二酸及其酯由可再生来源获得,诸如壬二酸、癸二酸、丁二酸以及其混合物。

[0060] 该脂肪族二酸($HOOXCXCOOH$)可在主链中包括从2至18个碳原子。合适的脂肪族二酸包括但不限于:己二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳酸、富马酸、马来酸、丁二酸、六氢邻苯二甲酸、顺式-和反式-1,4-环己烷二甲酸、顺式-和反式-1,3-环己烷二甲酸、顺式-和反式-1,2-环己烷二甲酸、四氢邻苯二甲酸、反式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸、二氢二环戊二烯二甲酸以及其混合物。在实施例中,该脂肪族二酸包括顺式-和反式-环己烷二甲酸的混合物。

[0061] 芳香族二酸($HOOXCXCOOH$)可包括单环(例如,苯基)、多环(例如,联苯基)、或多个稠环,在这些稠环中至少一个是芳香族的(例如,1,2,3,4-四氢萘基、萘基、蒽基或菲基),其任选地被例如卤素、低级烷基、低级烷氧基、低级烷硫基、三氟甲基、低级酰氧基、芳基、杂芳基、或羟基单取代-、二取代-或三取代。合适的芳香族二酸包括但不限于:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-(2-羧基苯基)苯甲酸、萘二甲酸、联苯基-4,4'-二甲酸、1,3,5-苯三甲酸以及其混合物。

[0062] 合适的烷基芳香族二酸($HOOXCXCOOH$)包括但不限于:偏苯三酸亚胺甘氨酸、1,3-双(4-羧基苯氧基)丙烷以及其混合物。

[0063] 除了呋喃二甲酸以外,可包括在共聚物可以由其制成的聚合单体组成中的不同羟基酸($HOOXCXCOOH$)的实例包括:乙醇酸、羟基丁酸、羟基己酸、羟基戊酸、7-羟基庚酸、8-羟基己酸、9-羟基壬酸、或乳酸;或衍生自新戊内酯、 ϵ -己内酯或L,L-D,D或D,L丙交酯的那些。

[0064] 上文所披露的基于呋喃的共聚酰胺(具有两种或更多种二胺或具有两种或更多种二酸)是包括如上所示的重复单元(1)和(2)的统计学上的共聚酰胺,其中重复单元(1)可与

自身相邻或与重复单元 (2) 相邻, 并且类似地重复单元 (2) 可与自身相邻或与重复单元 (1) 相邻。

[0065] 在如上文所披露的使反应混合物熔融缩聚的方法中, 可使用任何合适的缩聚催化剂。示例性催化剂包括但不限于: 次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠一水合物、磷酸、4-氯丁基二羟基锌、二羟基正丁基氯化锡、异丙醇钛 (IV)、乙酸锌、1-羟基苯并三唑以及碳酸钠。

[0066] 在实施例中, 可使用含磷催化剂。合适的含磷催化剂包括亚磷酸、膦酸; 烷基和芳基取代的膦酸; 次磷酸; 烷基、芳基和烷基芳香族取代的次膦酸; 及磷酸; 以及这些不同含磷的酸的烷基、芳基和烷基芳香族酯、金属盐、铵盐和烷基铵盐。常规地用烷基或芳基替代构成酸的 -OH 基团的氢来形成酯。

[0067] 在一个实施例中, 将足够量的催化剂添加到反应混合物中, 使得在完成聚合和聚合物洗涤之后, 有剩余催化剂 (基于磷来分析地确定) 存在。可将任何合适量的催化剂添加到反应混合物中, 以便在反应混合物中提供至少约 1ppm、或至少约 3ppm、或至少约 5ppm、或至少约 10ppm、或至少约 20ppm、或至少约 30ppm、或至少约 50ppm、或至少约 75ppm、或至少约 100ppm 的磷含量。在其他实施例中, 添加到反应混合物中的催化剂的量提供低至 1ppm、3ppm、5ppm 或 10ppm, 并且高至 15ppm、20ppm、30ppm、50ppm、75ppm、100ppm, 或限定在任何一对前述值之间的任何范围内的磷含量。

[0068] 在通过使一种或多种二胺、包括 2,5-呋喃二甲酸与 C_2 至 C_{12} 脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的二酯以及如上文所披露的催化剂混合来形成反应混合物的方法中, 该方法可进一步包括将热稳定剂或防沫剂中的至少一种添加到该反应混合物中。

[0069] 可将任何合适的热稳定剂添加到该反应混合物中, 包括但不限于: N,N'-1,6-己烷二基双[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酰胺; 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-, 1,1'-[2,2-双[[3-[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基苯丙酸 (benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 1,1'-[2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopro]; 铜盐; 铜络合物; 以及受阻胺。

[0070] 可将任何合适的防沫剂添加到该反应混合物中, 包括但不限于: 聚乙二醇、聚环氧乙烷和基于硅酮的防沫剂。

[0071] 在实施例中, 该方法可进一步包括添加本领域中通常采用的添加剂, 诸如加工助剂和特性调节剂, 例如像玻璃纤维、抗氧化剂、增塑剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、着色剂、成核剂、氧清除剂、填料和热稳定剂。

[0072] 合适的抗氧化剂包括但不限于: 2,5-二-叔丁基氢醌、2,6-二-叔丁基-对甲酚、4,4'-硫代双-(6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸十八烷基酯以及 4,4'-硫代双-(6-叔丁基苯酚)。

[0073] 合适的紫外线吸收剂包括但不限于: 亚乙基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮以及 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。

[0074] 合适的增塑剂包括但不限于: 邻苯二甲酸酯, 诸如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、蜡、液体石蜡以及磷酸酯。

[0075] 合适的抗静电剂包括但不限于：季戊四醇单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、硫酸化聚烯烃、聚环氧乙烷以及碳蜡(carbon wax)。

[0076] 合适的润滑剂包括但不限于：亚乙基双硬脂酰胺(ethylene bisstearoamide)和硬脂酸丁酯。

[0077] 合适的着色剂包括但不限于：炭黑、酞菁、喹吖啶酮、吡啶啉、偶氮颜料、铁丹(red oxide)等。

[0078] 合适的填料包括但不限于：玻璃纤维、石棉、硅灰石(ballastonite)、硅酸钙、滑石以及蒙脱石。

[0079] 在基于呋喃的聚酰胺中诱导结晶的合适的成核剂包括但不限于细小分散的矿物质，像滑石或改性黏土。

[0080] 改善氧阻隔的合适的氧清除剂包括但不限于：亚铁和非亚铁盐以及添加的催化剂。

[0081] 在不存在溶剂的情况下、在60℃至最高温度250℃范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚，同时去除烷基醇以形成呋喃聚酰胺的方法中，该方法可进一步包括首先将该反应混合物在30-60分钟内加热到60℃-100℃范围内的温度，接着将该反应混合物的温度在30-240分钟的时间内从约100℃缓慢升温到最高温度250℃。一旦达到该最高温度，将该反应混合物的温度在40-800分钟的时间内保持恒定。最高温度将取决于所用的二胺的性质。该加热在惰性气氛(诸如氮气)下进行，并且可施加真空以帮助去除烷基醇。本披露的熔融缩聚在不存在溶剂(诸如水)的情况下进行，并且因此被称为无溶剂熔融缩聚。

[0082] 制备基于呋喃的聚酰胺的方法进一步包括使在熔融缩聚之后获得的该基于呋喃的聚酰胺在该聚合物的玻璃化转变温度与熔点之间的温度下固态聚合。这个温度可降低热诱导的副反应的可能性。还在不存在溶剂的情况下进行固态聚合。固态聚合的步骤可进一步包括纯化由熔融缩聚获得的聚酰胺，接着进行干燥并且粉碎成粉末。然后将该粉碎的聚酰胺粉末引入到合适的反应器中，该反应器诸如填充床反应器、流化床反应器、固定床反应器或移动床反应器。使该聚酰胺以固态在该聚合物的玻璃化转变温度与熔点之间的温度进行聚合，同时进给吹扫氮气的连续流用于从该反应器中去除任何副产物。该固态聚合增加了由熔融缩聚获得的聚酰胺的分子量。在实施例中，该基于呋喃的聚酰胺的固态聚合在140℃-250℃范围内的温度，或在低至140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、220℃、210℃、220℃、230℃或240℃并且高至150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、220℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃或限定在任何一对前述值之间的任何范围内的最低温度进行。

[0083] 在熔融缩聚之后且固态聚合之前的该基于呋喃的聚酰胺的重均分子量是在3-75kDa的范围内、或至少3kDa、4kDa、5kDa、6kDa、7kDa、9kDa、15kDa、20kDa、30kDa、35kDa、40kDa、45kDa、50kDa、55kDa、60kDa、65kDa、70kDa或75kDa，并且在固态聚合之后的重均分子量是在10-100kDa的范围内、或至少10kDa、15kDa、30kDa、40kDa、50kDa、60kDa、70kDa、80kDa、90kDa或100kDa。该基于呋喃的聚酰胺的重均分子量可通过本领域已知的方法来确定，例如通过尺寸排阻色谱法。

[0084] 如上文所披露的制备基于FDCA的聚酰胺的方法使用了更低的温度和更短的反应

时间,以及不包含水性溶液或任何有机溶剂的更可能可接受的环境反应介质。使用本发明方法生产的聚酰胺组合物具有高聚合度以及低多分散性和增强的可结晶性。尽管不受任何理论约束,据信在更低温度下并且在不存在水性反应介质的情况下进行的熔融缩聚抑制了沉淀相中增长链端的副反应,并且因此减少了表观终止反应。

[0085] 如上文所描述的无溶剂熔融缩聚方法生产了适合用于制造各种制品的基于呋喃的聚酰胺,这些制品包括以下各项:

[0086] o 单向和双向的单层和多层膜,流延并吹制;

[0087] o 单向和双向的单层和多层膜,用其他聚合物多层化,流延并吹制;

[0088] o 单层、多层吹制制品(例如瓶子);

[0089] o 单层、多层注射模制品;

[0090] o 用于与食品一起使用的保鲜膜或收缩膜;

[0091] o 来自流延片材(单层和多层二者)的热成形的食品包装或容器,例如用于牛奶、酸奶、肉、饮料等的容器;

[0092] o 涂层,这些涂层使用挤出涂布或粉末涂布法在基底上获得,这些基底包括金属,不限于诸如不锈钢、碳钢和铝的金属;此类涂层可包含黏合剂和用于控制流动的试剂诸如二氧化硅或氧化铝;

[0093] o 通过挤出涂布、溶剂或挤出层压制成的具有刚性或柔性背衬的多层层压物,这些背衬例如像纸、塑料、铝或金属膜;

[0094] o 用于生产通过烧结获得的工件的发泡或可发泡珠粒;

[0095] o 发泡和半发泡产品,包括使用预膨胀制品形成的发泡块;以及

[0096] o 发泡片材、热成型泡沫片材和由其获得的用于食品包装的容器。

[0097] 在此所披露的方法以及由其生产的组合物的非限制性实例包括:

[0098] 1. 一种方法,该方法包括:

[0099] a) 通过使一种或多种二胺、包括2,5-呋喃二甲酸与 C_2 至 C_{12} 脂肪族二醇或多元醇的酯衍生物的二酯以及催化剂混合来形成反应混合物,使得该二胺以相对于该二酯量至少1mol%的过量存在;并且

[0100] b) 在不存在溶剂的情况下、在60℃至最高温度250℃范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚,同时去除烷基醇以形成基于呋喃的聚酰胺,

[0101] 其中该一种或多种二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺、或烷基芳香族二胺。

[0102] 2. 如实施例1所述的方法,其中该催化剂选自次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠一水合物、磷酸、4-氯丁基二羟基锌、二羟基正丁基氯化锡、异丙醇钛(IV)、乙酸锌、1-羟基苯并三唑以及碳酸钠。

[0103] 3. 如实施例1或2所述的方法,其中该二胺以相对于该二酯量至少5mol%的过量存在。

[0104] 4. 如实施例1、2或3所述的方法,其中在不存在溶剂的情况下、在60℃至最高温度250℃范围内的温度下、在惰性气氛下使该反应混合物熔融缩聚的步骤进一步包括:

[0105] i) 首先将该反应混合物在30至60分钟内加热到在60℃至100℃范围内的温度;

[0106] ii) 将该反应混合物的温度在30至240分钟的时间内从100℃缓慢升温到最高温度250℃;

[0107] iii) 将该反应混合物的最高温度在40至800分钟的时间内保持恒定。

[0108] 5.如实施例1、2、3或4所述的方法,该方法进一步包括将热稳定剂或防沫剂中的至少一种添加到该反应混合物中。

[0109] 6.如实施例1、2、3、4或5所述的方法,该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在该聚酰胺的玻璃化转变温度与熔点之间的温度下固态聚合。

[0110] 7.如实施例1、2、3、4、5或6所述的方法,该方法进一步包括使该基于呋喃的聚酰胺在140℃至250℃范围内的温度下固态聚合。

[0111] 8.如实施例1、2、3、4、5、6或7所述的方法,其中该脂肪族二胺包括以下中的一种或多种:六亚甲基二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、(6-氨基基)氨基甲酸、1,2-二氨基乙烷、1,12-二氨基十二烷、1,3-二氨基丙烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,3-双(氨基基)环己烷、1,4-双(氨基基)环己烷、1,3-和1,4-双(氨基基)环己烷的混合物、降冰片烷二胺(2,5(2,6)双(氨基基)双环(2,2,1)庚烷)、1,2-二氨基环己烷、1,4-或1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺以及双(4-氨基基环己基)甲烷的异构体混合物。

[0112] 9.如实施例1、2、3、4、5、6、7或8所述的方法,其中该芳香族二胺包括以下中的一种或多种:1,3-二氨基苯、苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、1,5-二氨基萘、磺酸基对苯二胺、2,6-二氨基吡啶、联苯胺、联苯胺以及邻联甲苯胺。

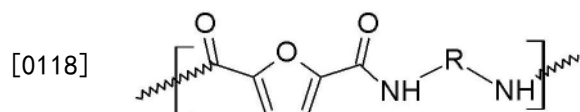
[0113] 10.如实施例1、2、3、4、5、6、7、8或9所述的方法,其中该烷基芳香族二胺包括以下中的一种或多种:间苯二甲胺、1,3-双(氨基基)苯、对苯二甲胺以及2,5-双-氨基基-对二甲苯。

[0114] 11.如实施例1、2、3、4、5、6或7所述的方法,其中该一种或多种二胺中的至少一种是六亚甲基二胺。

[0115] 12.如权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的方法,其中该一种或多种二胺中的至少一种是三亚甲基二胺。

[0116] 13.如权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的方法,其中该一种或多种二胺中的至少一种是间苯二甲胺。

[0117] 14.如权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12或13所述的方法,其中该基于呋喃的聚酰胺包括以下重复单元:



[0119] 其中R选自烷基、芳香族基团以及烷基芳香族基团。

[0120] 如在此所用,短语“一个或多个/一种或多种”旨在覆盖非排他性的包含。例如,A、B和C中的一个或多个/一种或多种意味着以下中的任何一个/一种:单独的A,单独的B,单独的C,A和B的组合,B和C的组合,A和C的组合,或A、B和C的组合。

[0121] 除非另有定义,否则在此所使用的所有技术和科学术语均具有与本披露所属领域普通技术人员所通常理解的含义。尽管与在此所述的那些类似或等同的方法和材料可用于所披露的组合物的实施例的实践或测试中,但在下面描述合适的方法和材料。除非引用具体段落,在此提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献以其全文通过引用结合。在冲突的情况下,则以本说明书,包括定义,为准。此外,材料、方法和实例仅为说明性

的并且不旨在是限制性的。

[0122] 在前述说明书中,已参考具体实施例披露了概念。然而,本领域的普通技术人员理解,在不脱离如以下权利要求中所规定的本披露范围的情况下可作出各种修改和改变。

[0123] 上面已经关于具体实施例描述了益处、其他优点和问题的解决方案。然而,益处、优点、问题的解决方案、以及可能引起任何益处、优点、或解决方案出现或使其变得更明显的任何一个或多个特征不应被解释为任何或所有实施例的关键的、必需的或基本的特征。

[0124] 要理解的是,为清楚起见,此处单独实施例的背景下所述的某些特征还可以以组合形式在单个实施例中提供。相反地,为了简洁起见,在单个实施例的背景下所述的各个特征也可以单独地或以任何子组合提供。此外,提及在范围内陈述的值包括在那个范围内的每个值。

[0125] 在此所披露的概念将在以下实例中进一步描述,这些实例不限制权利要求中所述的本披露的范围。

[0126] 这里引用的实例涉及基于呋喃的聚酰胺。以下的讨论描述了包含基于呋喃的聚酰胺的组合物以及由其制成的制品是如何形成的。

[0127] 实例

[0128] 测试方法

[0129] 通过尺寸排阻色谱法的重均分子量

[0130] 尺寸排阻色谱法系统,Alliance 2695TM (沃特斯公司,马萨诸塞州,米尔福德 (Waters Corporation, Milford, MA)), 配备有Waters 414TM 差示折光率检测器、多角度光散射光度计DAWN Heleos II (美国怀雅特技术公司,加利福尼亚州,圣巴巴拉市 (Wyatt Technologies, Santa Barbara, CA)) 以及ViscoStarTM 示差毛细管黏度计检测器 (怀雅特公司)。用于数据采集和简化的软件是怀雅特公司的Astra®6.1版。所用的柱为排阻极限为 2×10^7 并且理论塔板为8,000/30cm的两根Shodex GPC HFIP-806MTM 苯乙烯-二乙烯基苯柱; 和排阻极限为 2×10^5 并且理论塔板为10,000/30cm的一根Shodex GPC HFIP-804MTM 苯乙烯-二乙烯基苯柱。

[0131] 通过在50°C下以中度搅拌四小时进行混合来将样本溶解于含有0.01M三氟乙酸钠的1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (HFIP) 中,接着通过0.45 μ m PTFE过滤器进行过滤。溶液浓度大约为2mg/mL。

[0132] 在将色谱仪设定在35°C下、流速为0.5ml/min的情况下,获得数据。注射体积为100 μ l。运行时间为80min。合并来自上述所有三种检测器的数据进行数据简化。光散射检测器采用了八个散射角。在数据处理中未涉及柱校准用标准。

[0133] 热分析

[0134] 使用DSC Q1000 TA仪器,在N₂气氛下通过差示扫描量热法 (DSC) 测量聚合物玻璃化转变温度,其中第一次加热是在10°C/min下从室温至300°C,接着冷却至0°C,并且在10°C/min下从0°C再次加热 (第二次加热) 至300°C。在第二加热周期期间,记录所报告的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0135] ¹H-NMR光谱法

[0136] 使用本领域已知的标准方法通过质子核磁共振光谱法 (¹H NMR) 来分析聚合物组合物。在氘化的六氟异丙醇 (HFIP-d₂) 或氘化的二甲亚砜 (DMSO-d₆) 中,在500MHz NMR仪器

上记录¹H-NMR光谱。使用氘化溶剂的共振作为内标,以TMS的低磁场的ppm来报告质子化学位移。

[0137] 材料

[0138] 如以下实例中所述,呋喃-二甲酸二甲酯(FDME)(99+%纯度)获自Sarchem公司。1,6-二氨基己烷(HMD)(99%)和次磷酸(50%)采购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)。消泡剂Carbowax®8000采购自陶氏化学公司(DOW Chemicals)。热稳定剂Irganox®1098采购自巴斯夫公司(BASF)。除非另外说明,否则所有化学品均按接收原样使用。

[0139] 实例1:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和10mol % 过量HMD制备基于呋喃的聚酰胺(6F)

[0140] 步骤1A:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和HMD制备基于呋喃的聚酰胺

[0141] 将2,5-呋喃二甲基酯(FDME)(15g)、1,6-二氨基己烷(HMD)(10.4g)、次磷酸(0.0051g)、任选的Carbowax 8000和任选的Irganox1098装入200mL反应器中,该反应器装备有具有不锈钢叶片和轴的顶置搅拌器马达以及带有接收器烧瓶的蒸馏头。将所用的各种反应物的量汇总在表1中。将反应器抽空,然后在缓慢搅拌下用氮气填充三次。最初在氮气下、在搅拌下从60°C-100°C的温度加热反应物持续所希望的时间段(典型地约30-60分钟),以去除甲醇;将所用的具体温度特征曲线描述于表2中。

[0142] 在一定量的时间后,中断氮气吹扫,并且在所希望的时间段(约10分钟)内开始真空缓慢升高以去除残余甲醇,同时缓慢地增加油浴温度。破坏真空并且重新施加氮气吹扫。在氮气下,将油浴温度进一步缓慢增加到所希望的设定值(典型地180°C-210°C)。再次中断N₂吹扫,并且然后在所希望的时间段(约14分钟)内缓慢地施加真空以防止起泡。然后在合成的持续时间内使用完全真空。最终保持温度是210°C持续290min。在保持时间结束时,将真空释放并且施加氮气,接着关掉搅拌和加热,并且在约16小时时段内使反应器缓慢冷却。

[0143] 使用液氮固化来回收所得到的聚酰胺产物,并且切下该产物。该产物呈现为橙黄色的半透明脆性固体。将其在液氮中冷冻并且使用IKA A10 S2磨咖啡器类型碾磨机进行研磨。

[0144] 在甲醇和二甲亚砜(DMSO)中检查该聚酰胺的可溶性。当被加热时,该聚酰胺在DMSO中呈现为可溶的,并且在甲醇中为不可溶的(溶液呈现混浊/模糊,最终有细小固体沉降在侧面和底部上)。

[0145] ¹H-NMR(DMSO-d₆) δ:8.42(NH,s,2H),7.09(s,2H),3.47-3.06(m,4H),1.66-1.42(m,4H),1.41-1.21(m,4H)。

[0146] 表1:摩尔进料比的汇总

| 实例 # | 量 (g) | | 过量摩尔% HMD | 量 (g) | | |
|--------|-------|------|--------------|--------|---------------|------------------|
| | FDME | HMD | | 次磷酸 | Carbowax 8000 | Irganox 1098 (g) |
| 实例 1 | 15 | 10.4 | 10% | 0051 | 0 | 0 |
| 实例 2.1 | 15 | 9.6 | 1.5% | 0.0112 | 0.018 | 0.0364 |
| 实例 2.2 | 15 | 9.7 | 3 | 0.0113 | 0.0025 | 0.0162 |
| 实例 2.3 | 14.9 | 9.97 | 5 | 0.0112 | 0.003 | 0.015 |
| 实例 2.4 | 14.9 | 10.2 | 7 | 0.0103 | 0.0032 | 0.0305 |
| 实例 2.5 | 15 | 10.4 | 10 | 0.028 | 0.0038 | 0.0116 |
| 实例 2.6 | 14.9 | 11.0 | 15 | 0.0107 | 0.0037 | 0.0211 |
| 实例 3.1 | 15 | 9.6 | 1.5 | 0.021 | 0.004 | 0.010 |
| 实例 4 | 15 | 10.4 | 10 | 0051 | 0 | 0 |
| 实例 5.1 | 15 | 9.6 | 1.5 | 0.0248 | 0.0056 | 0.0162 |
| 实例 5.2 | 15 | 9.9 | 5 | 0.0267 | 0.0034 | 0.0154 |
| 实例 5.3 | 15 | 10.4 | 10 | 0.012 | 0.0042 | 0.01 |

[0148] 表2:熔融缩聚的温度特征曲线

| | 实例1 | 实例2.1 |
|--------|---|---|
| 温度缓慢升高 | 60°C/20 min, 80°C/33 min, 100°C/10 min, 110°C/13 min, 120°C/6 min, 130°C/14 min, 140°C/6 min, 150°C/8 min, 160°C/12 min, 170°C/7 min, 180°C/11 min, 190°C/18 min, 200°C/59 min, | 60°C/21 min, 80°C/29 min, 100°C/10 min, 100°C-115°C/6 min, 115°C-124°C/3 min, 124°C-137°C/5 min, 137°C-158°C/10 min, 158°C-170°C/6 min, 170°C-183°C/9 min, 183°C-193°C/5 min, 193°C-200°C/5 min, 200°C-210°C/15 min, 210°C-215°C/7 min, |
| 保持温度 | 210°C/290 min | 215°C/357 min |

[0151] 步骤1B:聚酰胺的纯化

[0152] 将根据步骤1A获得的经研磨的聚酰胺分成两部分(每部分约8-9克),并且通过两种不同方法进行纯化。

[0153] 方法1:

[0154] 使用具有磁力搅拌棒的500mL单颈圆底烧瓶,将6F聚酰胺产物(8.8g)添加到含有250mL甲醇的该烧瓶中。附接冷凝器,并且在氮气下,使用约70°C-80°C下的油浴,在搅拌下加热甲醇约4小时以回流。约4小时后,搅拌该溶液并且冷却过夜,接着通过倾析将固体与液体分离。将所获得的固体干燥一些时间,进行破碎并且转移到锥形瓶(Erlenmeyer flask)(1L)中。添加1000mL的新鲜甲醇,并且使用磁力搅拌棒在室温下搅拌该溶液约12-18h。在室真空(house vacuum)下,使用25微米聚乙烯类型过滤器来过滤细小固体。用甲醇洗涤固体3

次,简略地抽吸干燥,并且然后在高真空下干燥12-18h。所得到的产物是重5g的粉末状浅棕褐色物。

[0155] 方法2:

[0156] 使用具有磁力搅拌棒的250mL单颈圆底烧瓶,将第二部分的6F聚酰胺产物添加到含有15g的DMSO的该烧瓶中。在室温下搅拌1h后,附接冷凝器,并且在氮气下,在油浴中加热DMSO,在搅拌下首先在60℃下并且然后加热到70℃持续约5-6h。增量地添加另外的105g DMSO以使得材料溶解,仅有很少微粒剩余。将该溶液冷却过夜并且在室真空下,通过倾析到25微米聚乙烯类型过滤器中来分离固体。

[0157] 并排设置具有磁力搅拌棒的含有1000mL去离子(DI)水和1克MgSO₄的两个锥形瓶(各1L)。将经过滤的DMSO溶液分成各47g的两部分。然后在搅拌下使用塑料移液管在约40-50min时间段内将每个部分缓慢地添加到每个烧瓶中。产物沉淀,并且在室真空下,使用25微米聚乙烯类型过滤器分别将固体从每个烧瓶中过滤出。用DI水洗涤固体3次并且简略地抽吸干燥。然后在高真空下干燥来自一个锥形瓶的固体持续12-18小时。产物是重5克的有硬壳的浅棕褐色物。

[0158] 来自第二个锥形瓶的固体通过将其添加到含有1000mL甲醇的锥形瓶(1L)中来进一步纯化。使用磁力搅拌棒在室温下搅拌此溶液约12-18h。在室真空下,使用25微米聚乙烯类型过滤器来过滤固体。用甲醇洗涤固体3次,简略地抽吸干燥,并且然后在高真空下干燥12-18h。产物是重5g的粉末状浅棕褐色物。应提到,如果从开始就使用更稀的DMSO溶液,则第二次纯化成为不必要的。

[0159] 步骤1C:由FDME和HMD获得的经纯化的聚酰胺的固态聚合

[0160] 将少量(通常<1克)由步骤1B获得的经纯化的聚酰胺粉末在约2"×2"面积特氟龙涂布的铝片材上展开。将该材料放置于预先加热到180℃并且处于真空和轻微N₂吹扫下的VWR 1430M真空烘箱中。使其固态聚合(SSP)持续指定的时间(24h和60h)。表3汇总了SSP之前和之后的分子量。

[0161] 表3:如通过SEC分析确定的聚酰胺分子量

| 样品 | 过量 HMD (mol%) | SSP 之前的熔融缩聚 | | | 180℃ 下 的 SSP 时 间 (h) | SSP 之后 M _w (kDa) (PDI) |
|------|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---|
| | | 最高温 度 (℃) | 最高温 度下的 时间(h) | M _w (kDa), (PDI) | | |
| 实例 1 | 10 | 210 | 4.7 | 13.8 (1.7) | 24 | 14.95 (2.6) |
| | | | | | 60 | 91.1 (3.1) |

[0163] 如表3所示,通过将固态聚合(SSP)的时间从24小时增加至60小时,使用10mol%过量HMD制备的样品的分子量相应地从14.95kDa增加至91.1kDa。还存在从2.6至3.1的多分散性(PDI)增加。

[0164] 实例2.1-2.6:过量HMD对通过无溶剂熔融缩聚FDME和HMD制备的6F聚酰胺特性的影响

[0165] 步骤2A:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和HMD制备6F聚酰胺

[0166] 使用实例1中描述的程序,由FDME和1,6-二氨基己烷(HMD)合成基于呋喃的聚酰

胺,不同的是改变了HMD的单体进料量,如表1给出的,而且汇总在表2中的温度特征曲线也不同于实例1的温度特征曲线。所达到的最高熔融聚合温度是215℃,并且在最高温度下的时间不同于实例1的时间。由FDME和HMD获得的聚酰胺被命名为6F聚酰胺。

[0167] 步骤2B:步骤2A中获得的6F聚酰胺的纯化

[0168] 研磨步骤2A中获得的6F聚酰胺,并且使用如步骤1B中所述的方法1来纯化。纯化之后,通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 来确定聚合物的重均分子量。将分子量和多分散性指数 (PDI) 结果提供在表4中。

[0169] 表4:随过量HMD的量变化的6F聚酰胺的分子量

| [0170] | 样品 | 过量 HMD (mol%) | M _n (kDa) | M _w (kDa) | PDI |
|--------|--------|------------------|----------------------|----------------------|-----|
| | 实例 2.1 | 1.5 | 4.5 | 7.6 | 1.7 |
| | 实例 2.2 | 3 | 4.51 | 7.19 | 1.6 |
| | 实例 2.3 | 5 | 11.62 | 20.09 | 1.7 |
| | 实例 2.4 | 7 | 8.14 | 14.63 | 1.8 |
| | 实例 2.5 | 10 | 7.13 | 13.78 | 1.9 |
| | 实例 2.6 | 15 | 6.7 | 11.42 | 1.7 |

[0171] 从表4中可以推断的是,当过量HMD的量从1.5mol%增加至15mol%时,6F聚酰胺的平均分子量M_n和M_w在5mol%HMD过量下示出最高值。对于所有这些6F聚酰胺样品,6F的多分散性保持小于2。过量HMD产生更高分子量聚合物的这种令人惊讶的结果与人们根据理论所预料的形成对比。尽管不受任何理论约束,据信:

- [0172] • 最初添加的过量HMD可补偿HMD或水(水合的)的蒸发损失。
- [0173] • 过量HMD可防止一些副反应发生,诸如环化和脱羧。
- [0174] • 至少在反应的第一阶段中,HMD除了作为单体还可起反应介质的作用。

[0175] 步骤2C:通过对用5mol%和7mol%过量HMD合成的聚酰胺6F进行SSP的分子量增加

[0176] 使用如实例1的步骤1C中所述的程序,在180℃下对以上步骤2B中获得的分别用5mol%和7mol%过量HMD的实例2.3和实例2.4的6F聚酰胺进行固态聚合,持续24小时。将结果汇总在表5中。

[0177] 表5:SSP对分子量的影响

| [0178] | 样品 | 过量 HMD (mol%) | 180℃ 温度下的 SSP 反应时 间 (小时) | M _n (kDa) | M _w (kDa) | PDI | IV (mL/g) |
|--------|---------|------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|-----|-----------|
| | 实例 2.3 | 5 | 0 | 11.62 | 20.09 | 1.7 | - |
| | 实例 2.3S | 5 | 24 | 12.85 | 38.83 | 3.0 | 82.5 |
| | 实例 2.4 | 7 | 0 | 8.14 | 14.6 | 1.8 | 43.2 |
| | 实例 2.4S | 7 | 24 | 9.45 | 22.89 | 2.4 | 58.4 |

[0179] 比较在180℃下SSP持续24h之前和之后的6F聚酰胺的分子量(即实例2.3与实例2.3S和实例2.4与实例2.4S),应指出用5mol%过量HMD的6F聚酰胺显示出M_w的93%增加,而用7mol%过量HMD的聚酰胺显示出M_w的57%增加。因此,从这些实验中可以断定,从熔融聚合和SSP两者,使用5mol%过量HMD生成具有最高M_w的基于呋喃的聚酰胺。

[0180] 实例3.1-3.3:催化剂和反应时间对通过无溶剂熔融缩聚用1.5mol %HMD过量获得的6F聚酰胺的分子量的影响

[0181] 使用实例1的步骤1A中所述的程序,由FDME和1.5mol %过量1,6-二氨基己烷(HMD)合成基于呋喃的聚酰胺,不同的是改变了次磷酸催化剂量和215°C最高温度下的熔融聚合反应时间,如表6给出的。如通过尺寸排阻色谱法(SEC)所确定的6F聚酰胺的重均分子量(M_w)和多分散性指数(PDI)提供在表6中。

[0182] 表6:催化剂和反应时间对6F聚酰胺的分子量的影响

| [0183] | 样品 | 次磷酸催化剂量 (g) | 215°C 最高温度下的熔融聚合反应时间 (小时) | M_n (kDa) | M_w (kDa) | PDI |
|--------|--------|-------------|---------------------------|-------------|-------------|-----|
| | 实例 3.1 | 0.021 | 6.9 | 5.5 | 9.53 | 1.7 |
| | 实例 3.2 | 0.042 | 12.5 | 7.9 | 12.7 | 1.6 |
| | 实例 3.3 | 0.042 | 16.7 | 6.4 | 12.2 | 1.9 |

[0184] 表5中将实例3.1与实例3.2进行比较示出,再加热5.6小时和催化剂量加倍导致6F聚酰胺分子量 M_w 从9.53KDa增加至12.7kDa。然而,将实例3.2与实例3.3进行比较示出,再加热4.2小时导致 M_w 从7.9kDa稍微减少至6.4kDa并且多分散性从1.6增加至1.9。

[0185] 实例4:通过SSP用10mol %过量HMD合成的6F聚酰胺的 M_w 增加

[0186] 使用如实例1的步骤1A中所述的程序,用10mol %过量HMD重复实例2.5以生成新批次的6F聚酰胺,并且使用实例1的步骤1B中所述的方法1纯化获得原样(as-obtained)的6F聚酰胺。使用实例1的步骤1C中所述的程序,进行该经纯化的6F聚酰胺的固态聚合(SSP)。将来自SEC分析的分子量结果示出在表7中。

[0187] 表7:分子量结果

| [0188] | 样品 | 说明 | M_n (kDa) | M_w (kDa) | PDI |
|--------|-------------------|---------------------------|-------------|-------------|-----|
| | 实例 2.5 | 通过熔融聚合获得的经纯化的 6F | 7.13 | 13.78 | 1.9 |
| | 实例 4 (实例 2.5 的重复) | 通过熔融缩聚获得的经纯化的 6F | 8.1 | 13.8 | 1.7 |
| | 实例 4S | 在 SSP (180°C、60 h) 之后的 6F | 29.1 | 91.1 | 3.1 |

[0189] 表7中将实例2.45的结果与实例4的结果进行比较显示出,从批次到批次的分子量存在一些变化。此外,将实例4(SSP之前)与实例4S(在180°C下SSP持续60h之后)进行比较显示出 M_w 的大增加(7倍)以及PDI的增加。 M_w 和PDI的这种显著变化是由于存在大量的可供用于链延伸的 NH_2 链末端。结果还显示出,通过SSP的 M_w 增加可通过时间和温度来控制。

[0190] 实例5.1-5.3:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和1.5mol %、5mol %、10mol %过量HMD制备基于呋喃的聚酰胺(6F)

[0191] 使用如实例1的步骤1A中所述的程序,用1.5mol %、5mol %和10mol %过量HMD来重复实例2.1、实例2.3和实例2.5以生成新批次的6F聚酰胺,不同的是最高温度和最高温度下的反应时间是不同的。使用实例1的步骤1B中所述的方法1来纯化获得原样的6F聚酰胺。对该经纯化的6F聚酰胺进行热分析,并且将来自DSC分析的结果汇总在表8中。

[0192] 表8:DSC分析结果

| | 样品 | 过量 HMD (mol%) | 210℃ 最高温度 下的熔融缩聚反 应时间 (小时) | T _m (°C) 第一次 加热 | ΔH (J/g) | 相转变 (°C) 冷却时 | T _g (°C) 第二次加 热 |
|--------|--------|---------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------|-------------------------------------|
| [0193] | 实例 5.1 | 1.5 | 6.8 | 179 | 52 | 132 | 137 (无 T _m) |
| | 实例 5.2 | 5 | 6.0 | 187 | 39 | 127 | 130 (无 T _m) |
| | 实例 5.3 | 10 | 6.8 | 176 | 32 | 115 | 125 (无 T _m) |

[0194] 如表8所示,用1.5mol%、5mol%和10mol%过量HMD制备的6F聚酰胺的热转变是类似的。所有合成原样的和经纯化的6F聚酰胺呈现出具有一定结晶度。因为结晶度在第一次加热之后丧失,所以当以10℃/min冷却时,这表明缓慢的结晶速率。

[0195] 实例6:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和10mol%过量间苯二甲胺(MXD)制备基于呋喃的聚酰胺(MXDF)

[0196] 使用实例1的步骤1A中所述的程序,由FDME和10mol%过量间苯二甲胺(MXD)合成基于呋喃的聚酰胺(MXDF),使用了FDME(10g)、MXD(8.1g)、次磷酸催化剂(0.035)、Carbowax(0.0007g)以及Irganox 1098(0.0070g)。使用具有220℃最高温度的以下温度特征曲线来进行熔融缩聚。温度缓慢升高特征曲线是60℃/14min、80℃/36min、100℃/15min、120℃/5min、130℃/7min、140℃/8min、150℃/15min、℃/25min、200℃/25min、210℃/42min、以及最终保持温度220℃/280min。MXDF聚酰胺是产量为12g的颜色为淡黄色物质(乳状物)。

[0197] 使用如实例1的步骤1B中所述的方法1来纯化获得原样的MXDF聚酰胺。经纯化的MXDF聚酰胺示出181℃的玻璃化转变温度T_g。通过尺寸排阻色谱法(SEC)来确定MXDF聚酰胺的重均分子量(M_w)。将分子量和多分散性指数(PDI)提供在表10中。

[0198] 使用如实例1的步骤1C中所述的程序,在210℃的SSP温度下使经纯化的MXDF固态聚合12和24小时。将在12小时SSP之后获得的基于呋喃的聚酰胺(实例6S)的结果示出在表10中。

[0199] 表10:实例6的结果

| | | | | | |
|--------|------|--------------|----------------------|----------------------|-----|
| [0200] | 样品 | 说明 | M _n (kDa) | M _w (kDa) | PDI |
| | 实例6 | MXDF | 2.96 | 9.21 | 3.1 |
| | 实例6S | MXDF SSP 12h | 11.14 | 53.7 | 4.7 |

[0201] 实例7:使用次磷酸作为催化剂通过无溶剂熔融缩聚由FDME和5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)制备基于呋喃的聚酰胺(3F)

[0202] 步骤7A:通过无溶剂熔融缩聚由FDME和DAP制备基于呋喃的聚酰胺

[0203] 使用实例1的步骤1A中所述的程序,由FDME和5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)合成基于呋喃的聚酰胺(3F),使用了FDME(15g)、DAP(6.339g)、次磷酸催化剂(0.008g)、Carbowax(0.001g)以及Irganox 1098(0.008g)。使用具有250℃最高温度的以下温度特征曲线来进行熔融缩聚。

[0204] 温度缓慢升高特征曲线是60℃/23min、80℃/32min、100℃/5min、120℃/8min、130℃/7min、140℃/7min、150℃/7min、180℃/14min、200℃/16min、210℃/13min、220℃/

12min、230℃/34min、250℃/16min、以及最终保持温度250℃/329min。该3F聚酰胺是黄色至橙色颜色的、半透明以及脆性的。

[0205] 步骤7B: 步骤7A中获得的3F聚酰胺的纯化

[0206] 发现在步骤7A中获得的聚酰胺在甲醇中具有一定溶解性,并且因此,使用两种不同的纯化方法。因为溶解材料并且然后沉淀似乎更好地去除杂质,所以主要使用方法2来纯化获得原样的3F聚酰胺。

[0207] 方法1:

[0208] 使用具有磁力搅拌棒的500mL单颈圆底烧瓶,

[0209] 将3F聚酰胺产物(典型地8-16克)添加到含有250mL丙酮的该烧瓶中。将该溶液在室温下搅拌持续约12-18小时。在固体沉降到烧瓶底部之后,倾析液体,并且添加另外的丙酮。用刮勺将固体破碎。将冷凝器附接至该烧瓶,并且在氮气下,使用约70℃-80℃下的油浴,在搅拌下加热丙酮约4-8小时以回流。在室真空(house vacuum)下,使用25微米聚乙烯类型过滤器来过滤细小固体。用丙酮洗涤固体3次,简略地抽吸干燥,并且然后在高真空下干燥12-18h。所得到的产物是典型地重5-13克的粉末状浅棕褐色物。

[0210] 方法2:

[0211] 使用具有磁力搅拌棒的50-100mL单颈圆底烧瓶,将3F聚酰胺(5克)溶解于最小量(8克)的甲醇中。如果需要,使用在油浴中的加热。使用具有磁力搅拌棒的1L锥形瓶或具有IKA顶置马达和分散型搅拌叶片的不锈钢烧杯,用塑料移液管将溶液在快速搅拌下缓慢地逐滴添加到1000mL丙酮中。如果甲醇溶液具有比蜂蜜更大的黏度,则沉淀效果不佳(产生小球体而非细的沉淀物)。溶液必须是比蜂蜜仅仅稍微更流动性的。在室真空(house vacuum)下,使用25微米聚乙烯类型过滤器来过滤细小固体。用丙酮洗涤固体3次,简略地抽吸干燥,并且然后在高真空下干燥12-18h。所得到的产物是典型地重4克的粉末状浅棕褐色物。

[0212] 经纯化的3F聚酰胺示出136.24℃的玻璃化转变温度 T_g 。通过尺寸排阻色谱法(SEC)来确定3F聚酰胺的重均分子量(M_w)。将分子量和多分散性指数(PDI)提供在表11中。

[0213] 实例8: 使用1-羟基苯并三唑水合物作为催化剂通过无溶剂熔融缩聚由FDME和5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)制备基于呋喃的聚酰胺(3F)

[0214] 使用实例1的步骤1A中所述的程序,由FDME和5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)合成基于呋喃的聚酰胺(3F),使用了FDME(15g)、DAP(6.4g)、1-羟基苯并三唑水合物催化剂(0.014g)、Carbowax(0.024g)以及Irganox 1098(0.016g)。使用具有250℃最高温度的以下温度特征曲线来进行熔融缩聚。

[0215] 温度缓慢升高特征曲线是60℃/23min、80℃/32min、100℃/5min、120℃/10min、130℃/5min、140℃/3min、150℃/4min、180℃/16min、200℃/12min、210℃/7min、220℃/28min、250℃/10min、以及最终保持温度250℃/345min。该3F聚酰胺是黄色至橙色颜色的、半透明以及脆性的。¹H-NMR(HFiP-d₂) δ : 7.22(s, 2H), 3.64-3.47(m, 4H), 2.09-1.88(m, 2H)

[0216] 使用如上文在实例7的步骤7A中所述的方法2来纯化获得原样的3F聚酰胺。

[0217] 通过尺寸排阻色谱法(SEC)来确定3F聚酰胺的重均分子量(M_w)。将分子量和多分散性指数提供在表11中。

[0218] 使用如实例1的步骤1C中所述的程序,在180℃的SSP温度下使经纯化的3F固态聚合持续24、48、72、96和156小时。

[0219] 表11:实例7和实例8的结果

| [0220] | 样品 | 说明 | M_n (kDa) | M_w (kDa) | PDI |
|--------|---------|-------------------------------|-------------|-------------|-----|
| | 实例 7 | 经纯化的 3F, HPA 催化剂 | 4.78 | 20.95 | 4.4 |
| | 实例 8 | 经纯化的 3F, HBT 催化剂 | 4.45 | 15.38 | 3.5 |
| | 实例 8S.1 | 在 180°C 下 SSP 持续 24 h 之后的 3F | 6.66 | 15.81 | 2.4 |
| | 实例 8S.2 | 在 180°C 下 SSP 持续 48 h 之后的 3F | 7.46 | 17.23 | 2.3 |
| | 实例 8S.3 | 在 180°C 下 SSP 持续 72 h 之后的 3F | 6.97 | 16.47 | 2.4 |
| | 实例 8S.4 | 在 180°C 下 SSP 持续 96 h 之后的 3F | 7.73 | 18.48 | 2.4 |
| | 实例 8S.5 | 在 180°C 下 SSP 持续 156 h 之后的 3F | 7.97 | 19.26 | 2.4 |

[0221] 表11示出当3F固态聚合更长的时间时,该3F聚酰胺显示出分子量的稳定增长,其中多分散性保持几乎恒定。

[0222] 实例9:通过无溶剂熔融缩聚由FDME、2.5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)和2.5mol%过量间苯二甲胺(MXD)制备基于呋喃的共聚酰胺(3F/MXDF)

[0223] 使用实例1的步骤1A中所述的程序,由FDME、2.5mol%过量1,3-二氨基丙烷(DAP)和2.5mol%过量间苯二甲胺(MXD)合成基于呋喃的共聚酰胺(3F/MXDF),使用了FDME(15g)、DAP(3.094g)、间苯二甲胺(MXD)(5.685g)、次磷酸催化剂(0.009g)、Carbowax(0.001g)以及Irganox 1098(0.009g)。使用具有250°C最高温度的以下温度特征曲线来进行熔融缩聚。

[0224] 温度缓慢升高特征曲线是60°C/25min、80°C/25min、100°C/17min、110°C/7min、120°C/6min、130°C/5min、140°C/10min、150°C/12min、160°C/19min、200°C/31min、220°C/21min、235°C/24min、以及最终保持温度250°C/218min。该3F/MXDF共聚酰胺是黄色至橙色颜色的、半透明以及脆性的。

[0225] 使用如实例1的步骤1B中所述的方法1来纯化获得原样的3F/MXDF共聚酰胺,不同的是用丙酮替代甲醇作为溶剂。

[0226] 纯化之后,通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定3F/MXDF共聚酰胺的重均分子量(M_w),并且将多分散性和结果提供在表12中。

[0227] 表12:实例9的结果

| [0228] | 样品 | 说明 | M_n (kDa) | M_w (kDa) | PDI |
|--------|-----|---------|-------------|-------------|-----|
| | 实例9 | 3F/MXDF | 1.95 | 6.59 | 3.4 |