



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110475804 A

(43)申请公布日 2019.11.19

(21)申请号 201880022866.9

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2018.03.27

代理人 童春媛 周齐宏

(30)优先权数据

62/481998 2017.04.05 US

(51)Int.Cl.

C08G 69/16(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 69/36(2006.01)

2019.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/024452 2018.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/187079 EN 2018.10.11

(71)申请人 艾德凡斯化学公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 V.内利亚潘

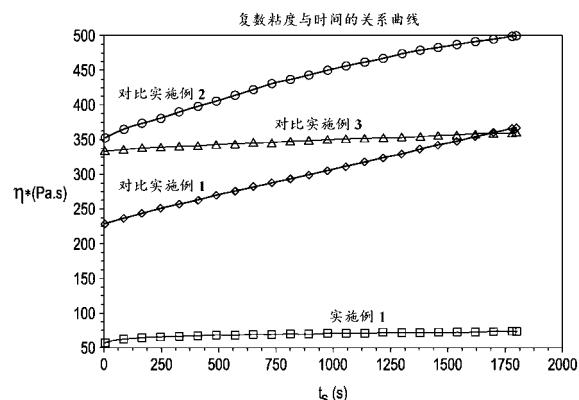
权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

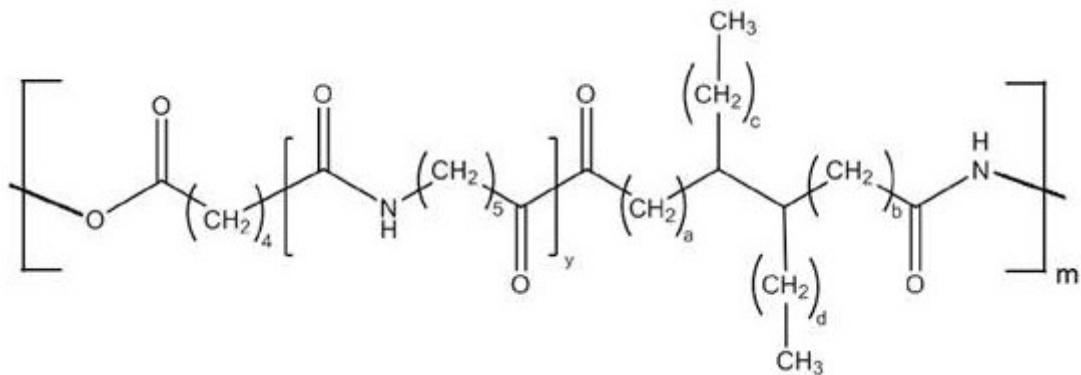
支化的封端聚酰胺组合物

(57)摘要

本公开提供了一种由聚酰胺前体生产具有支链的部分封端的聚酰胺组合物的方法。所述部分封端的文化聚酰胺组合物具有提高的熔体强度性质和熔体稳定性。



1. 一种具有下式的聚酰胺组合物：



其中：

a=6-10;

b=6-10;

c=6-10;

d=6-10;

$$y=80-400;$$

m=1-400;

二聚体胺的碳链均具有大于8个碳；

所述聚酰胺组合物具有1重量%至40重量%的二聚体二胺或二聚体酸组分，基于所述聚酰胺组合物的总重量；

所述聚酰胺组合物被胺端基和羧基端基封端；和

所述聚酰胺组合物的相对粘度为3.0-7.0 RV,如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

2. 权利要求1的聚酰胺组合物，其中所述胺端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg，且所述羧基端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg。

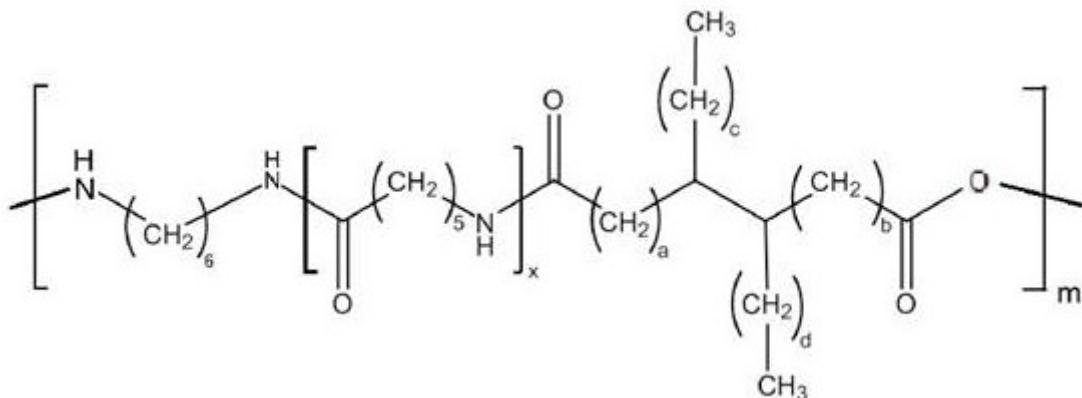
3. 权利要求1或2的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的相对粘度为4.0 RV至7.0 RV，如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

4. 权利要求1-3中任一项的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的甲酸粘度为230 FAV至950 FAV，如通过ASTM D789测定的。

5. 权利要求1-4中任一项的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的甲酸粘度为230 FAV至260 FAV，如通过ASTM D789测定的。

6. 权利要求1-5中任一项的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的相对粘度为4.0 RV至7.0 RV，如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的，并且甲酸粘度为230 FAV至260 FAV，如通过ASTM D789测定的。

7. 一种具有下式的聚酰胺组合物：



其中：

a=6-10；

b=6-10；

c=6-10；

d=6-10；

x=80-400；

m=1-400；

二聚体酸的碳链均具有大于8个碳；

所述聚酰胺组合物具有1重量%至40重量%的二聚体二胺或二聚体酸组分，基于所述聚酰胺组合物的总重量；

所述聚酰胺组合物被胺端基和羧基端基封端；和

所述聚酰胺组合物的相对粘度为3.0-7.0 RV，如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

8. 权利要求7的聚酰胺组合物，其中所述胺端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg，所述羧基端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg。

9. 权利要求7或8的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的相对粘度为4.0 RV至7.0 RV，如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

10. 权利要求7-9中任一项的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的甲酸粘度为230 FAV至950 FAV，如通过ASTM D789测定的。

11. 权利要求7-10中任一项的聚酰胺组合物，其中所述聚酰胺组合物的甲酸粘度为230 FAV至260 FAV，如通过ASTM D789测定的。

12. 一种生产文化的封端聚酰胺组合物的方法，所述方法包括：

使己内酰胺与己二酸或己二胺在反应器容器中反应，以形成聚酰胺预聚物；

使所述聚酰胺预聚物与二聚体胺或二聚体酸反应，以形成文化的聚酰胺组合物；和

将封端剂加入到所述反应器容器中，使得形成所述文化的封端聚酰胺组合物。

13. 权利要求12的方法，其中所述文化的封端聚酰胺组合物的胺端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg，并且羧基端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg。

14. 权利要求12或13的方法，其中所述文化的封端聚酰胺组合物的相对粘度为2.4 RV至7.0 RV，如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

15. 权利要求12-14中任一项的方法，其中所述文化的封端聚酰胺组合物的相对粘度为

4.0 RV至7.0 RV,如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

16. 权利要求12-15中任一项的方法,其中所述支化的封端聚酰胺组合物的甲酸粘度为230 FAV至260 FAV,如通过ASTM D789测定的。

17. 权利要求12-16中任一项的方法,其中所述支化的封端聚酰胺组合物的相对粘度为4.0 RV至7.0 RV,且甲酸粘度为230 FAV至260 FAV,如通过ASTM D789测定的。

18. 权利要求12-17中任一项的方法,其中在所述支化的封端聚酰胺组合物中,己内酰胺与二聚体酸的比率为88:12。

19. 一种聚酰胺组合物,所述组合物被胺端基和羧基端基双封端,所述聚酰胺组合物的相对粘度为4.0 RV至7.0 RV,且甲酸粘度为230 FAV至970 FAV,如通过ASTM D789测定的。

20. 权利要求19的聚酰胺组合物,其中所述胺端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg,且所述羧基端基浓度为15 mmol/kg至40 mmol/kg。

支化的封端聚酰胺组合物

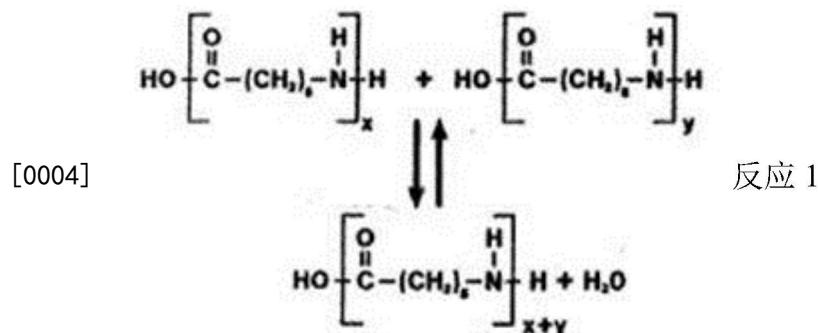
技术领域

[0001] 本公开涉及聚酰胺组合物,特别是,本公开涉及聚酰胺组合物,其并入聚酰胺分子链的文化和封端以实现期望的性质,如高分子量和高熔体强度。

背景技术

[0002] 通常,聚酰胺由前体(如己内酰胺)经由水解、加聚和缩聚反应形成。对于由己内酰胺形成的聚酰胺-6材料,水解打开己内酰胺单体的环,形成两个端基:一个胺端基和一个羧基端基,加聚将己内酰胺单体结合成中间分子量低聚物,而缩聚将低聚物结合成较高分子量聚合物。

[0003] 如下面的反应1所示,缩聚反应包括可逆的化学反应,其中聚酰胺-6的低聚物或预聚物与水形成高分子量聚酰胺链作为另外的产物。缩聚与水解和加聚同时发生,并且随着反应进行以形成较高分子量聚酰胺链,发生存在的端基总数的减少。



水含量影响所得到的聚酰胺链的分子量和端基总数。通过除去水,反应朝向产生较高分子量聚合物链进行,以维持反应的平衡。在一种技术中,当期望显著更大分子量聚酰胺时,施加渐增量的真空,以从反应产物除去水。然而,在延长的时间段内施加渐增的高真空不切实际,因为水在混合物内变得越来越稀缺,因此随着时间的推移更难以提取。

[0005] 此外,在缩聚反应期间,随着聚酰胺聚合物的分子量增加,聚合物的粘度也增加。这是不希望的,特别是当聚合物熔体在熔融加工过程中经受高停留时间时如此,因为粘度增加会导致改变和不一致的加工行为,这在高速纺丝应用如纺织品和吹塑或流延薄膜挤出操作中可能是有害的。

[0006] 上述聚酰胺反应的另一方面是聚合物的端基改性。可以将端基改性以改变聚酰胺聚合物的设计,用以与某些过程相容。取决于单官能封端剂或双官能改性剂的使用,相同分子量的聚酰胺聚合物可具有不同的端基构型。

[0007] 封端剂或改性剂通常加入己内酰胺中,并在聚合过程期间与己内酰胺和己内酰胺单体反应。单官能封端剂(例如环己胺或乙酸)的使用通过羧基端基或胺端基的化学反应分别导致封端。也就是说,一重量当量的封端剂将相应的端基减少一当量。与具有相同分子量的聚合物相比,封端也影响最终聚酰胺聚合物的水含量。封端的聚合物还具有比未封端的聚合物更低的水含量,与反应的平衡动力学一致。此外,封端的聚合物的末端不能进行进一步的加聚反应或缩聚反应,因此保持其分子量并表现出稳定的熔体粘度。

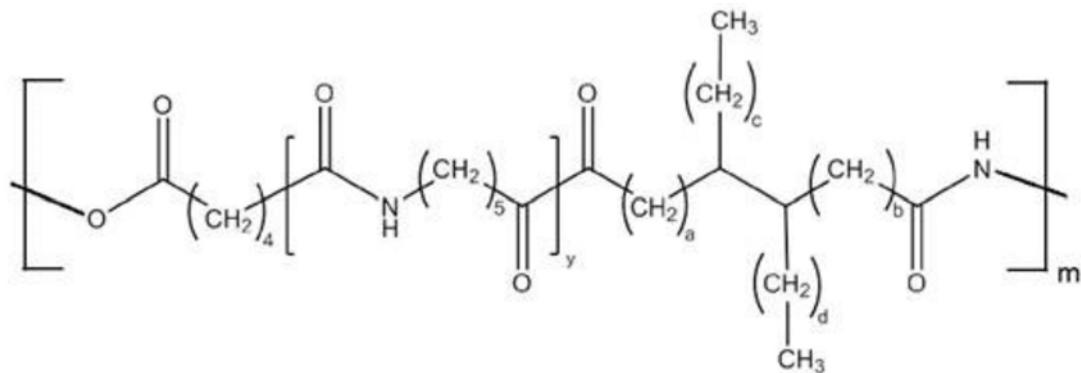
[0008] 双官能改性剂(例如过量的己二胺)的使用不会导致聚合物封端,而是改变端基的类型。例如,对于加入的每重量当量的己二胺,最终结果是增加一个胺端基和减少一个羧基端基。另外,与单官能封端剂类似,使用双官能改性剂也影响最终聚酰胺聚合物的水含量,因为改性聚合物具有比未封端的聚合物更低的水含量。

[0009] 此外，在聚合期间，反应的水含量也可能需要降低至非常低的水平，以防止聚酰胺产物解聚，这增加了生产成本。例如，需要用于缩聚反应的长循环时间和/或高水平的真空以降低水含量。因此，需要平衡反应循环时间以增进分子量和所得到的熔体强度。

发明内容

[0010] 本公开提供了一种由聚酰胺前体生产具有支链的部分封端聚酰胺组合物的方法。该部分封端的文化聚酰胺组合物具有提高的熔体强度性质和熔体稳定性。

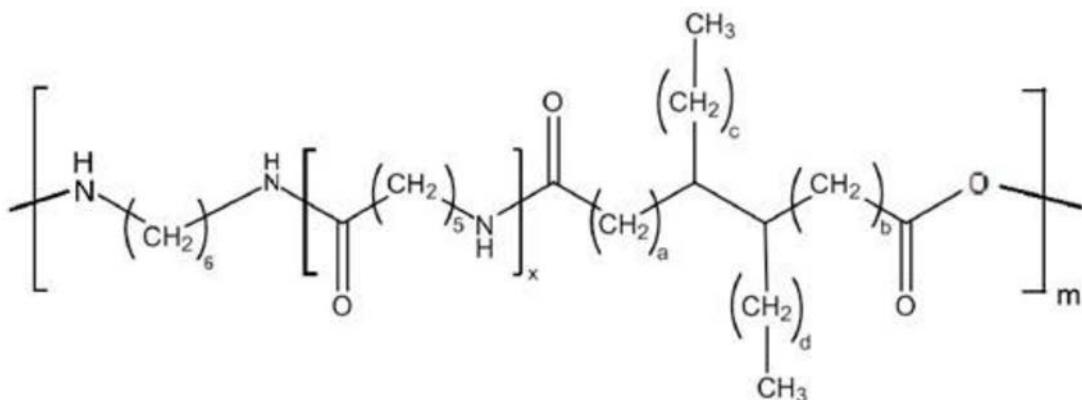
[0011] 所述聚酰胺组合物可具有下式：



其中:a=6-10;b=6-10;c=6-10;d=6-10;y=80-400;m=1-400;二聚体胺的碳链均具有大于8个碳;所述聚酰胺组合物具有1重量%至40重量%的二聚体二胺或二聚体酸组分,基于所述聚酰胺组合物的总重量;所述聚酰胺组合物被胺端基和羧基端基封端;且所述聚酰胺组合物的相对粘度为3.0-7.0RV,如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

[0012] 胺端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg，并且羧基端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg。聚酰胺组合物的相对粘度可为4.0RV至7.0RV。聚酰胺组合物的甲酸粘度可为230FAV至950FAV，如通过ASTM D789测定的。或者，聚酰胺组合物的甲酸粘度可为230FAV至260FAV，如通过ASTM D789测定的。或者，聚酰胺组合物的甲酸粘度可为约250FAV，如通过ASTM D789测定的。聚酰胺组合物可具有4.0RV至7.0RV的相对粘度，和230FAV至260FAV的甲酸粘度，如通过ASTM D789测定的。

[0013] 聚酰胺组合物可具有下式：



其中: $a=6-10$; $b=6-10$; $c=6-10$; $d=6-10$; $x=80-400$; $m=1-400$; 二聚体酸的碳链均具有大于8个碳; 所述聚酰胺组合物具有1重量%至40重量%的二聚体二胺或二聚体酸组分, 基于所述聚酰胺组合物的总重量; 所述聚酰胺组合物被胺端基和羧基端基封端; 且所述聚酰胺组合物的相对粘度为3.0-7.0RV, 如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。

[0014] 胺端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg, 并且羧基端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg。聚酰胺组合物的相对粘度可为4.0RV至7.0RV。聚酰胺组合物的甲酸粘度可为230FAV至950FAV, 如通过ASTM D789测定的。或者, 聚酰胺组合物的甲酸粘度可为230FAV至260FAV, 如通过ASTM D789测定的。或者, 聚酰胺组合物的甲酸粘度可为约250FAV, 如通过ASTM D789测定的。聚酰胺组合物可具有4.0RV至7.0RV的相对粘度, 和230FAV至260FAV的甲酸粘度, 如通过ASTM D789测定的。

[0015] 还提供了生产任何上述类型的支化的封端聚酰胺组合物的方法。所述方法包括以下步骤: 使己内酰胺与己二酸或己二胺在反应器容器中反应, 以形成聚酰胺预聚物; 使所述聚酰胺预聚物与二聚体胺或二聚体酸反应, 以形成支化的聚酰胺组合物; 并且将封端剂加入到反应器容器中, 使得形成所述支化的封端聚酰胺组合物。

[0016] 可以将化学计量当量的二聚体酸或二聚体胺和己二酸加入到反应器中。支化的封端聚酰胺组合物的胺端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg, 并且羧基端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg。支化的封端聚酰胺组合物的相对粘度可为2.4RV至7.0RV。或者, 支化的封端聚酰胺组合物的相对粘度可为4.0RV至7.0RV。支化的封端聚酰胺组合物的甲酸粘度可为230FAV至260FAV, 如通过ASTM D789测定的。或者, 支化的封端聚酰胺组合物的甲酸粘度可为约250FAV, 如通过ASTM D789测定的。支化的封端聚酰胺组合物可具有4.0RV至7.0RV的相对粘度, 和230FAV至260FAV的甲酸粘度, 如通过ASTM D789测定的。在支化的封端聚酰胺组合物中, 己内酰胺与二聚体酸的比率可为88:12。

[0017] 聚酰胺组合物可例如包括具有胺端基和羧基端基的双封端的聚酰胺, 所述组合物可具有4.0RV至7.0RV的相对粘度, 和230FAV至970FAV的甲酸粘度, 如通过ASTM D789测定的。

[0018] 聚酰胺组合物可选自聚酰胺-6、聚酰胺6,6、聚酰胺6/6,6、聚酰胺4,6、聚酰胺6,10、聚酰胺12,12及其混合物和共聚物。

[0019] 胺端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg, 并且羧基端基浓度可为15mmol/kg至40mmol/kg。

[0020] 附图简述

通过结合附图参考本公开的实施方案的以下描述,本公开的以上提及的和其他特征以及实现它们的方式将变得更加明显,并且将更好地理解本公开本身。

[0021] 图1说明了显示双封端的文化聚酰胺与用于比较的双封端的未文化类似物、聚酰胺6对照和双封端的聚酰胺6的流变热稳定性的比较的图。

[0022] 图2说明了显示双封端的文化聚酰胺与用于比较的聚酰胺6对照、未封端的聚酰胺(2%二聚体酸)和双封端的聚酰胺6(MBM级)的频率与复数粘度的关系曲线的图。

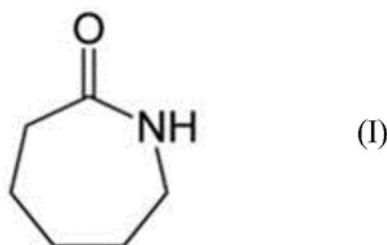
[0023] 在全部几个视图中,相应的附图标记表示相应的部分。这里阐述的示例说明本公开的示例性实施方案,并且这些示例不应被解释为以任何方式限制本公开的范围。

[0024] 详细说明

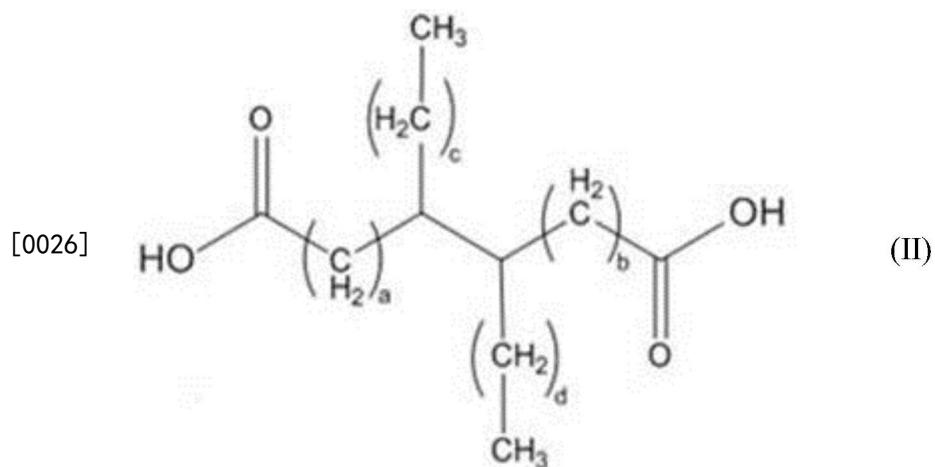
1. 文化的聚酰胺组合物的合成

本发明的聚酰胺通常由己内酰胺、一种或多种二聚体酸和一种或多种二聚体胺形成。

[0025] 己内酰胺如式(I)所示并具有以下结构:



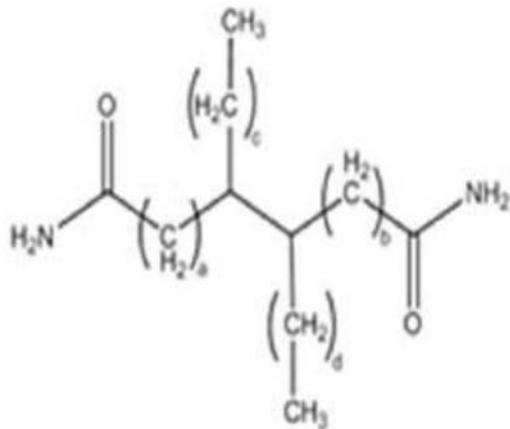
二聚体酸如下式(II)所示,其中a、b、c和d各自为6-10。此外,二聚体酸可含有一个或多个不饱和键。关于二聚体酸的另外的信息可以在《柯克-奥斯默化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology),第2卷,第1-13页中找到。二聚体酸可通过与氨反应并随后还原而转化为二聚体胺。



二聚体胺如下示为式(III),其中a、b、c和d各自为6-10。脂肪胺是由天然来源——脂肪和油或石化原料——制备的脂肪酸、烯烃或醇的氮衍生物。脂肪胺可以通过使用各种催化剂氢化脂肪腈中间体而由天然存在的材料制备。脂肪胺也可以通过使脂肪醇与氨或低分子量伯胺或仲胺反应来制备。关于二聚体胺的另外的信息可以在《柯克-奥斯默化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology),第2卷,第518-537页中找到。

[0027] 合适的二聚体胺由下面所示的通式表示,并且包括可具有6个碳至10个碳的碳链,

即含有6-10个碳的烷基。



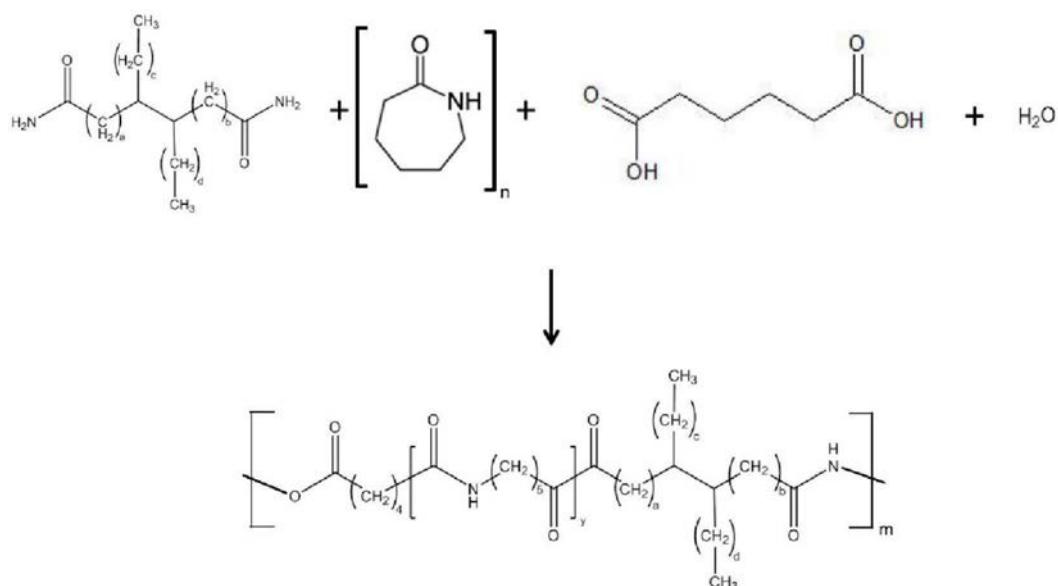
(III)

[0028] 二聚体胺可具有包括大于8个碳的烷基,但二聚体胺的烷基可具有少至3个碳或多至8个碳、10个碳、15个碳或更多。最终聚合物的二聚体二胺的碳链的长度可以变化。碳链可具有相同数量的碳原子。例如,最终化合物的碳链可各自具有至少6个碳。

[0029] 为了合成支化的聚酰胺组合物,可以将二聚体胺、己二酸或己二胺、以及己内酰胺加入到反应器容器中。本文进一步讨论的封端剂也与其它添加剂一起加入到反应器中。添加剂的实例包括次磷酸、间苯二甲酸和去离子水。

[0030] 下面的方程式1显示作为一步加成合成反应的支化的聚酰胺组合物的合成,而方程式2至3(下面进一步讨论)显示作为具有显示的中间产物的两步方法的、方程式1的支化的聚酰胺组合物的合成。

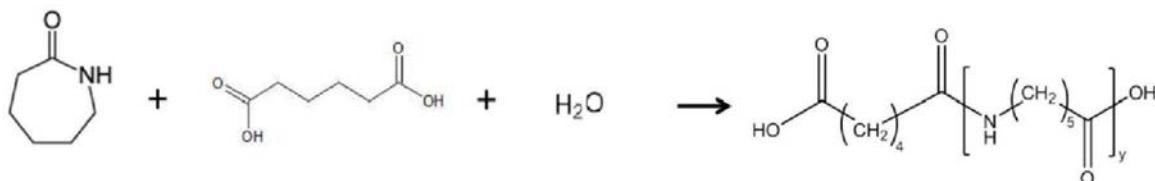
[0031] 如方程式1所示,二聚体胺和己二酸的化学计量比为1:1,而可以使用的己内酰胺的量可随n值而变化,即,相对于二聚体胺和己二酸,n可以在80至400摩尔比之间。如下所示的反应导致所示的支化的聚酰胺组合物,其经历封端,如本文更详细讨论的,并且该聚酰胺组合物的相对粘度可为3.0-7.0RV,如通过GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007测定的。



[0032] 方程式1。

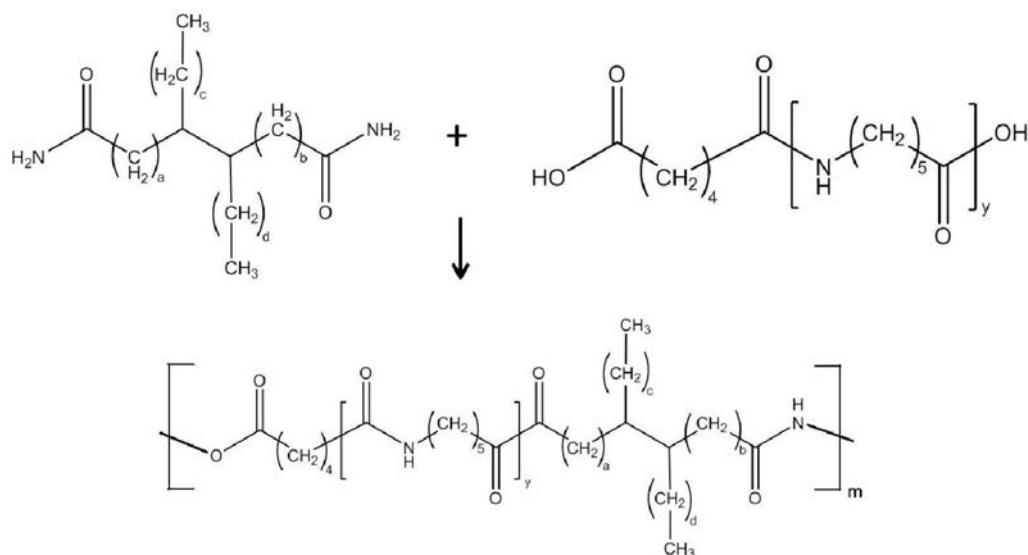
[0033] 反应器容器中可能存在己内酰胺的量与二聚体胺的量的各种比率。例如，这样的比率可以小至75:25、80:20、85:15，高至87:13、90:10或95:5，或在任何两个前述值之间限定的任何范围内。在一个示例性实施方案中，己内酰胺与二聚体酸的比率可为88:12。

[0034] 在支化的聚酰胺组合物的两部分合成中，己内酰胺与己二酸反应，以形成聚酰胺预聚物(PA预聚物)，如下面的方程式2所示。



[0035] 方程式2。

[0036] 随着反应的进行，方程式2的PA预聚物与二聚体胺反应，以形成支化的聚酰胺组合物，如下面的方程式3所示。如方程式3中大致所示的，二聚体胺的文化基团(例如烷基)被并入到PA预聚物的直链或主链中，以形成支化的聚酰胺组合物。

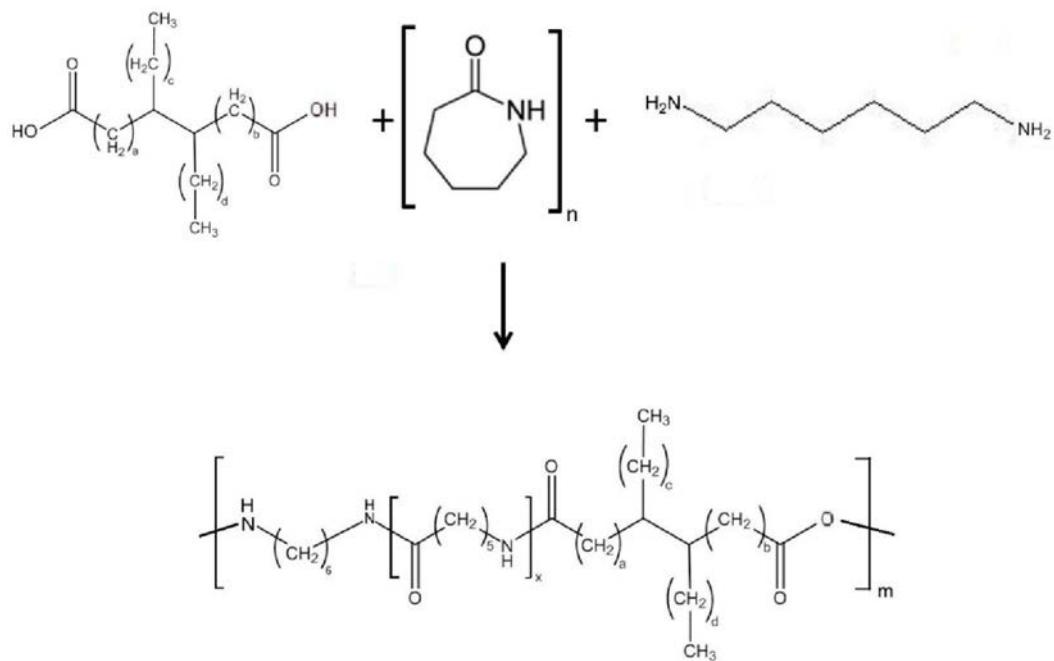


[0037] 方程式3。

[0038] 在方程式1至3中， a 、 b 、 c 、 d 各自为6-10， m 为1-400， y 为80-400。此外，在方程式3中所示的文化的聚酰胺组合物产物的链端被合适的酸或胺封端剂封端，如下面更详细讨论的。

[0039] 下面的方程式4显示作为一步加成合成反应的文化的聚酰胺组合物的合成，而方程式5至6(下面进一步讨论)显示作为具有显示的中间产物的两步方法的、方程式4的文化的聚酰胺组合物的合成。

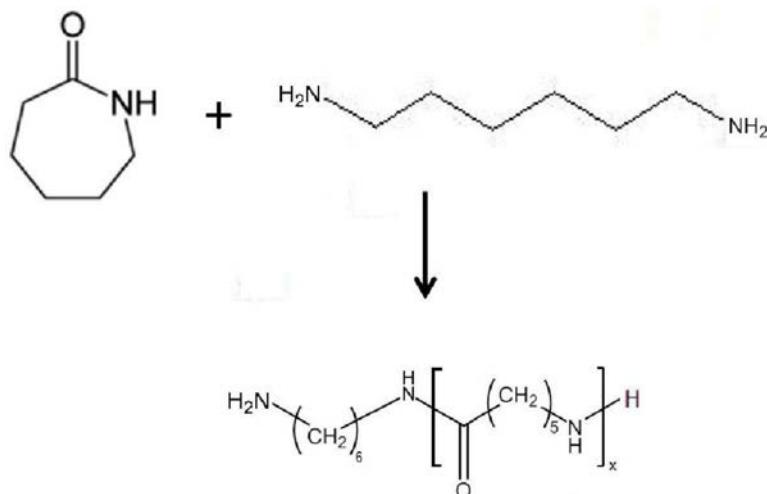
[0040] 如方程式4所示，己二胺和二聚体酸的化学计量比为1:1，而可以使用的己内酰胺的量可随n值变化，即，己内酰胺、己二胺和二聚体酸之间，n可以在80至500摩尔比之间。如下所示的反应导致所示的文化的聚酰胺组合物，其经历封端，如本文更详细讨论的。



[0041] 方程式4。

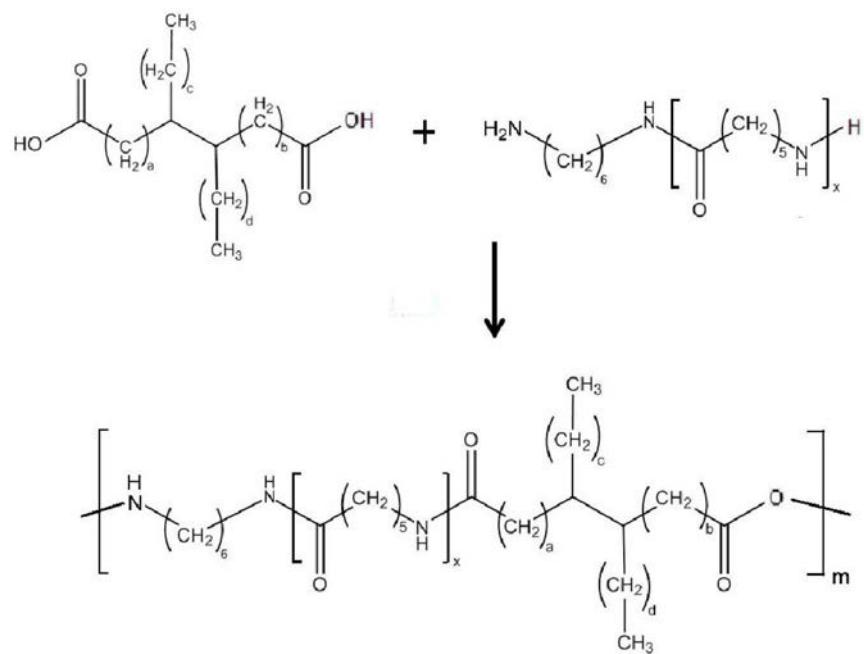
[0042] 反应器容器中存在己内酰胺的量与二聚体胺的量的各种示例性比率。示例性比率可以小至75:25、80:20、85:15，高至87:13、90:10或95:5，或在任何两个前述值之间限定的任何范围内。在一个示例性实施方案中，己内酰胺与二胺的比率为88:12。

[0043] 在支化的聚酰胺组合物的两部分合成中，己内酰胺与二胺反应，形成聚酰胺预聚物(PA预聚物)，如下面的方程式5所示。



[0044] 方程式5。

[0045] 随着反应的进行，方程式5的PA预聚物与二聚体酸反应，以形成如以下方程式6中所示的支化的聚酰胺组合物。如方程式6中大致所示的，二聚体胺的支化基团(例如烷基)被并入到PA预聚物的直链或主链中，以形成支化的聚酰胺组合物。



[0046] 方程式6。

[0047] 在方程式4至6中,a、b、c、d各自为6-10,m为1-400,y为80-400。此外,在方程式6中所示的支化的聚酰胺组合物产物的链端被合适的酸或胺封端剂封端,如下面更详细讨论的。

[0048] 方程式3和方程式6的最终聚合物产物可具有如下的二聚体胺或二聚体酸组分:少至1重量%、2重量%或5重量%,或多至25重量%、35重量%或40重量%,或在任何两个前述值之间限定的任何范围内,例如1重量%至40重量%,5重量%至7重量%,12重量%至15重量%,以及20重量%至25重量%,基于所述聚酰胺组合物的总重量。

[0049] 反应器可以在某一温度下操作,该温度小至225°C、230°C、235°C,高至260°C、270°C、280°C或290°C,或在任何两个前述值之间限定的任何范围内,例如225°C至290°C,230°C至280°C,或例如235°C至260°C。在一个实例中,反应器在230°C下操作。

[0050] 当在反应器中发生反应时,可以施加真空。例如,施加的真空可小于29"(英寸汞柱(Hg))。在备选的实例中,施加的真空可以小于28"或27"(英寸汞柱(Hg))。反应器可包括搅拌器,以在反应发生时搅拌混合物。搅拌器的旋转速度可以小至200转/分钟(rpm)、250rpm、300rpm,高至350rpm、400rpm、450rpm,或在任何两个前述值之间限定的任何范围内。例如,搅拌器的旋转速度设定为300rpm。

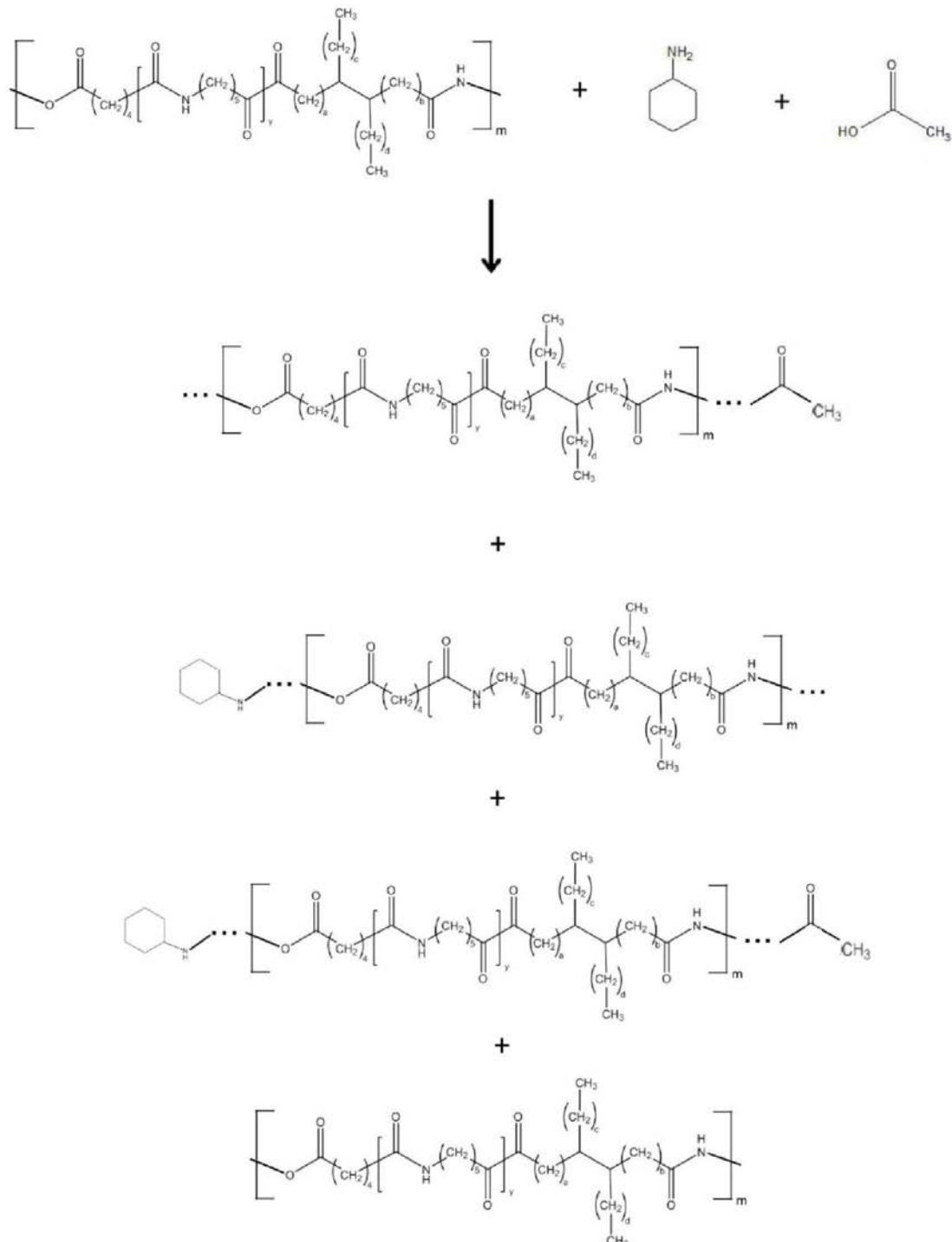
2. 支化的聚酰胺组合物的封端

在聚合物化学中,链封端是一种化学反应,其在聚合期间停止链增长步骤。如较早提及的,可以将封端剂加入到反应器中,以将方程式1和方程式3中支化的聚酰胺组合物的胺末端和酸末端封端,以形成双封端的支化聚酰胺组合物。双封端的聚酰胺组合物可包括用于支化的聚酰胺组合物的胺(-NH₂)端基和羧基(-COOH)端基的不同的封端剂。例如,合适的酸或胺封端剂可包括分别具有单官能羧基和胺基的分子。例如,封端剂可为化学上不同的。

[0052] 双封端的聚酰胺组合物可以通过将封端剂加入到聚合过程中以将胺和羧基端基封端来生产,如下面的方程式7所示。酸性封端剂用于封端NH₂胺端基,而胺封端剂用于封端方程式1和方程式3的聚酰胺组合物的-COOH羧基端基。用于聚合物的胺末端的封端剂的实

例如包括酸性封端剂,例如单官能酸(例如,乙酸)。羧基封端剂的实例包括胺官能封端剂,例如单官能胺(例如环己胺)。酸基和氨基的封端剂可分别为环己胺和乙酸。增加的封端剂加入水平降低胺和羧基端基的端基水平,这实现了增加的聚合物熔体稳定性。

[0053] 为简单起见,将方程式3的扩大的变化聚酰胺组合物产物用于下面所示的方程式7,以说明封端机理。



[0054] 方程式7。

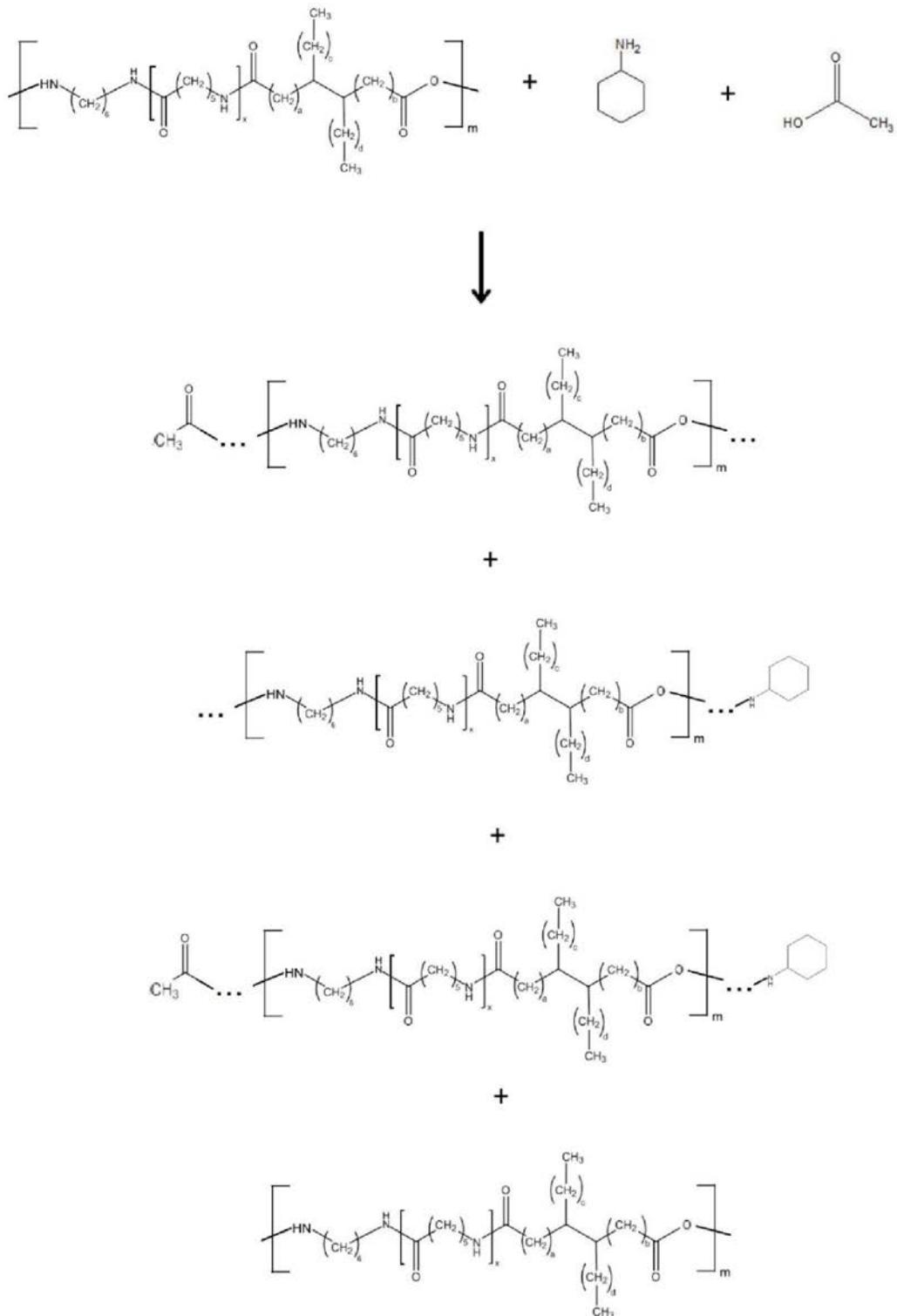
[0055] 如方程式7所示,将封端剂加入到反应中,以将在方程式7中所示的最终聚合物的链端封端。封端剂的实例包括乙酸和环己胺。加入的封端剂可以将胺端基或酸端基封端至

不同的程度,其范围小至10%,20%或30%,或高至40%,50%或80%的端基,或在任何两个前述值之间限定的任何范围内,例如25%至30%,30%至40%,以及60%至80%,基于端基的初始浓度,以meq/kg计。

[0056] 如所显示,加入的封端剂将支化的聚酰胺组合物中的一些封端,其中将另外的官能团加入到聚合物链的末端,而其他支化的聚酰胺组合物保持未封端,如方程式7所示。

[0057] 此外,方程式4和方程式6的支化的聚合物产物发生类似的封端,如下面所示的方程式8所示。封端剂的实例包括乙酸和环己胺。加入的封端剂可以将胺末端或酸末端封端至不同的程度,其范围少至10%,20%或30%,或多至40%,50%或80%的端基,或在任何两个前述值之间限定的任何范围内,例如25%至30%,30%至40%,以及60%至80%,基于端基的初始浓度,以meq/kg计。

[0058] 如所显示,加入的封端剂将支化的聚酰胺组合物中的一些封端,其中将另外的官能团加入到聚合物链的末端,而其他支化的聚酰胺组合物保持未封端,如方程式8所示。



[0059] 方程式8。

[0060] 胺端基浓度可以根据下式,通过滴定在90%苯酚/10%甲醇中的聚酰胺样品所需的对甲苯磺酸(PTSA)的量来确定:

$$\frac{(\text{滴定样品的 mL PTS} - \text{滴定空白的 mL PTS}) \times (\text{PTSA 的当量浓度}) \times 1000}{\frac{1}{2} \times \text{样品重量(g)}}$$

支化的双封端聚酰胺组合物的总胺端基浓度可高至40meq/kg, 35meq/kg, 30meq/kg, 少

至25meq/kg, 20meq/kg, 15meq/kg或更低, 或在任何两个前述值之间限定的任何范围内。

[0061] 羧基端基浓度可以根据下式, 通过滴定在苄醇中的聚酰胺样品所需的氢氧化钾(KOH)的量来确定:

$$\frac{(\text{滴定样品的 mL KOH} - \text{滴定空白的 mL KOH}) \times (\text{KOH 的当量浓度}) \times 1000}{\text{样品重量(g)}}$$

双封端的聚酰胺组合物的羧基端基浓度可高至40meq/kg, 35meq/kg, 30meq/kg, 少至25meq/kg, 20meq/kg, 15meq/kg或更低, 或在任何两个前述值之间限定的任何范围内。

[0062] 文化的双封端聚酰胺组合物的总活性端基浓度(胺端基+羧基端基)可高至100meq/kg, 75meq/kg, 50meq/kg, 少至40meq/kg, 30meq/kg, 20meq/kg或更低, 或在任何两个上述值之间限定的任何范围内, 例如100meq/kg至40meq/kg, 60meq/kg至50meq/kg, 30meq/kg至20meq/kg, 或25meq/kg至20meq/kg。文化的双封端聚酰胺组合物可具有28meq/kg的胺端基浓度, 和24meq/kg的羧基端基浓度。增加胺和羧基封端剂的含量降低胺和羧基端基的端基水平。

[0063] 3. 双封端的文化聚酰胺组合物的性质

与具有相同分子量的未封端的聚酰胺组合物相比, 文化且双封端的聚酰胺组合物表现出改进的热性质和流变性质。换言之, 与具有类似分子量的未文化的类似物相比, 含有短链文化($\leq C8$)的聚酰胺组合物将表现出较高的熔体粘度, 即引入文化增加聚酰胺组合物的熔体强度。此外, 由于存在封端基团, 文化的双封端聚酰胺组合物表现出更大的熔体稳定性。

[0064] 根据GB/T 12006.1-2009/ISO 307:2007, 所得到的文化的双封端聚酰胺组合物的相对粘度(RV)可小至2.0RV, 2.5RV, 3RV, 3.5RV, 4.0RV, 4.5RV, 高至5.0RV, 5.5RV, 6.0RV, 6.5RV, 7.0RV, 或在任何两个上述值之间限定的任何范围内, 例如2.4RV至7.0RV, 3.0RV至7.0RV, 4.0RV至7.0RV, 4.5RV至7.0RV, 4.5RV至6.5RV, 或5.0RV至6.5RV。

[0065] 根据ASTM D-789, 所得到的文化的双封端聚酰胺组合物可具有相对高的甲酸粘度(FAV), 小至230FAV, 235FAV, 240FAV, 高至900FAV, 925FAV, 950FAV, 或在任何两个前述值之间限定的任何范围内, 例如230FAV至260FAV。例如, 所得到的文化的双封端聚酰胺组合物的甲酸粘度为约250FAV。

[0066] 文化的双封端聚酰胺组合物的熔点可小至190°C, 195°C, 200°C, 205°C, 高至210°C, 215°C, 220°C, 或在上述任何两个值之间限定的任何范围内, 例如190°C至220°C; 195°C至217°C, 195°C至215°C, 195°C至210°C, 190°C至205°C。

[0067] 文化的双封端聚酰胺组合物的结晶温度(T_{cc})可小至160°C, 162°C, 165°C, 高至170°C, 175°C, 180°C, 或在任何两个前述值之间限定的任何范围内, 例如166°C至173°C, 例如, 通过差示扫描量热法(DSC)测定的。

[0068] 所得到的文化的双封端聚酰胺组合物可具有相对高的蠕变恢复。蠕变恢复可以小至1.0%, 2.5%, 5.0%, 高至7.0%, 8.5%, 10.0%, 或在任何两个前述值之间限定的任何范围内, 例如2.5%至5.0%。所得到的文化的双封端聚酰胺组合物的蠕变恢复可为4.1%。

[0069] 本文讨论的聚酰胺组合物可用于形成纤维和长丝以及其他材料。根据本公开的纤维和长丝可以由聚酰胺双封端的文化聚酰胺形成, 包括聚酰胺-6(PA-6), 聚酰胺-6, 6(PA-66), 聚酰胺-6/6, 6(PA-666), 聚酰胺-4, 6(PA-46), 聚酰胺-6, 10(PA-610), 聚酰胺-12, 12

(PA-1212), 及其混合物和共聚物。

[0070] 如本文所使用的, 短语“在任何两个前述值之间限定的任何范围内”字面意思是指可以在该短语之前列出的任何两个值选择任何范围, 而不管这些值是在列表的较低部分还是在列表的较高部分。例如, 可以从两个较低值、两个较高值、或一个较低值和一个较高值中选择一对值。

实施例

[0071] 实施例1-各种聚酰胺材料的复数粘度

参考图1, 该图说明在下表1中所示的化合物的流变热稳定性。

[0072] 表1: 测试热稳定性的PA-6组合物

组合物	己内酰胺:二聚体酸	封端类型	支化
对比实施例1	100:0	无	无
对比实施例2	88:12	无	是
对比实施例3	MBM级(中等粘度封端的聚酰胺-6组合物)	双封端的	无
实施例1	88:12	双封端的	是

通过加入支化的共聚单体(二聚体酸或二聚体二胺)、化学计量当量的相应的胺或酸、己内酰胺和将羧基或胺端基封端的两种单独的封端剂基团, 制备表1的支化的双封端组合物。

[0073] 在245°C下以0.1弧度/秒和1.25%的应变使用时间扫描30分钟, 测试对比实施例(Comp.Ex.)1-3和实施例(Ex.)1的流变性质。在TA Instruments Discovery HR-2混合流变仪上进行平行板流变测定, 并将约1克样品放置在25mm转子之间, 转子之间的间隙调节至1mm。

[0074] 如图1所示, 对比实施例3和实施例1均表现出随时间的相对稳定的粘度(复合粘度随时间的有限增加)。相比之下, 对比实施例1和对比实施例2的曲线显示经相同的时间段复数粘度升高约50%。不希望受任何特定理论的束缚, 据信封端的聚合物在复合粘度中显示出更大的稳定性, 因为在反应过程中链调节剂的存在倾向于增加分子量增长的反应时间, 这有助于较高的粘度。因此, 对比实施例3和实施例1显示出比其他化合物更大的熔体强度。

[0075] 实施例2-己内酰胺与20%二聚体二胺的聚合

为了制备如下表2中所列的实施例2(Ex.2)的聚酰胺组合物, 将由AdvanSix Resins & Chemicals LLC制造的154克商品片级己内酰胺、36克二聚体二胺和9.66克己二酸装入到配备涡轮型叶轮的600mL Parr反应器中。加入0.12mL的5%次磷酸储液(30ppm)作为缩聚催化剂。用氮气吹扫反应器, 并施加28"真空。将内容物缓慢加热至230°C以引发反应, 并将搅拌保持在300rpm。

[0076] 将混合物保持在230°C, 并施加定期真空, 以使内容物在聚合持续期间(4.5小时)保持在28"下。在该时间间隔结束时, 将反应器的内容物加热至260°C, 然后排出并收集反应混合物。

[0077] 在沥滤和干燥后, 根据ASTM D789的方法测定在甲酸中的溶液粘度。

[0078] 实施例3-9

为了制备在表2中所列的和下面描述的实施例3-9的聚酰胺组合物, 使用与实施例2中

使用的相同的设备生产一系列具有不同己内酰胺:二聚体酸比率的己内酰胺和二聚体胺的聚合物。

[0079] 实施例3

对于实施例3的聚酰胺组合物,将24克二聚体二胺、6.44克己二酸和170克己内酰胺加入到反应器中。

[0080] 实施例4

实施例4的聚酰胺组合物的制备包括向反应器中加入408克己二酸、6170克己内酰胺和0.20克用2克去离子水稀释的次磷酸。随后用80克去离子水冲洗内容物,用氮气加压反应器及其内容物,密封,并加热至260°C。一旦反应器温度达到175°C,则搅拌混合物。一旦压力稳定,就将压力排放到大气中,并将氮气扫过反应器。在扭矩稳定后,继续反应另外的4小时。

[0081] 随后,将反应器倒空入水浴中。随后将所得到的12磅聚合物碎屑在高压锅中在125°C下用4加仑去离子水洗涤并过滤。将该过程重复三次,并将所得到的聚合物在真空烘箱中在80°C和29"真空下干燥三天,随后收集。通过随后的滴定程序验证羧基含量为521meq/kg。

[0082] 随后将二聚体胺加入到由先前的步骤形成的聚酰胺预聚物中。具体地,随后将12克胺值为206meq/kg的二聚体胺加入到88克聚酰胺预聚物中,并装入配备涡轮型叶轮的600mL反应器中。将0.12mL的5%次磷酸储液(30ppm)加入到反应器中作为缩聚催化剂,并用氮气和-28"的真空吹扫反应器。随后将反应器的内容物缓慢加热至230°C以引发反应。还将内容物以300rpm混合并保持在230°C。施加定期真空以使内容物保持在28"的真空下,并使聚合反应继续总共4.5小时。在该时间间隔结束时,将反应器的内容物加热至260°C,随后排出并收集反应混合物。

[0083] 实施例5

与实施例2类似地制备实施例5的聚酰胺组合物,不同之处在于将24克二聚体酸和5.11克己二胺与171克己内酰胺组合。

[0084] 实施例6

对于实施例6的聚酰胺组合物,反应器装料与实施例3相同;然而,加入3克环己胺和8.5克乙酸,以分别与酸和胺末端进行部分反应。

[0085] 实施例7

使用200克己内酰胺、12mg次磷酸和3克水解水制备实施例7的聚酰胺组合物。在该实施例中,用氮气加压反应器的内容物,并加热至230°C。将反应在这些条件下保持4小时。4小时后,从反应器中释放压力,并将反应器加热至260°C。随后将反应器的内容物在反应器中保留1小时,随后收集终产物用于测试。

[0086] 实施例8

与实施例3类似地制备实施例8的聚酰胺组合物,不同之处在于将12克二聚体二胺1075和3.12克己二酸与185克己内酰胺组合。混合物中还包括0.1克间苯二甲酸。

[0087] 实施例9

除了195.4克己内酰胺以外,通过加入3.6克二聚体二胺和0.97克己二酸,制备实施例9的聚酰胺组合物。

[0088] 在各自制备后,将上述所有样品(实施例3-9)在100°C下沥滤3小时,并在90°C下真空烘箱干燥48小时,之后测试,这种测试的结果在下表2中显示。

[0089] 表2:上述本发明和对比实施例的表征结果

实施例 编号	组合物(CPL:二聚体二胺)或 (CPL:二聚体酸)	T _m , T _{cc} (°C)	观察到的 FAV/RV	端基分析		计算的分子量 /计算的 FAV*	等温结晶时 间, t _{1/2} (s)
				[COOH] meq/kg	[NH ₂] meq/kg		
实施例 2	80:20	201, 160	970/6.2		56		78
实施例 3	88:12 (未封端的)	213, 173	674/5.7	51	54	19K/59	63
实施例 4	88:12 (具有聚酰胺预聚物)	212, 173	946/6.1		52		18
实施例 5	88:12 (用二聚体酸、己二胺和己内酰胺制备)	208, 171	847/6.0		57		68
实施例 6	88:12 (双封端的)	211, 174	249/4.5	24	28		60
实施例 7 (对比 实施例 4)	100:0 (聚酰胺-6对照, 使用实施例4的方法)	221, 190	55/2.2	52	55	18.6K/57	18
实施例 8	94:6	214, 180	-				35
实施例 9	98:2	219, 187	-				29
对比实 施例 3	MBM (中等粘度封端的 聚酰胺-6组合物)	-	-	22	27		20

通过使用TA Q系列差示扫描量热计(DSC),以10°C/分钟的加热速率至265°C,随后快速冷却至170°C并保持30分钟,对每个实施例组合物的6mg样品进行热分析。各样品的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_{cc})和等温结晶温度(t_{1/2})在表2中提供。

[0090] 根据ASTM D3418,使用差示扫描量热法测定各共聚物的熔点。其结果在上表2中提供。如表2所示,实施例6表现出比实施例7或对比实施例4较低的熔点温度,同时表现出与实施例3-5类似的熔点温度。此外,随着加入更大量的二聚体胺,各共聚物的熔点降低。

[0091] 还通过定制方法滴定样品以测定其酸含量。通过将0.4g材料溶解于70mL苯醇中并在搅拌下加热至约200°C,一式三份制备各样品。随后通过电位自动滴定仪(例如,Metrohm 855 Robotic Titrosampler,配备Tiamo 2.4软件)标准化的0.014M四丁基氢氧化铵的甲醇溶液来滴定样品。还运行空白样品,并就空白样品的酸含量校正样品。测定对比实施例4的结果为52meq/kg。

[0092] 还记录样品的平行板粘度数据,如下表3所示。粘度数据包括诸如甲酸粘度(FAV)、储能模量(G')和蠕变恢复(%)的量度。测试条件如下:施加50帕斯卡(Pa)的恒定剪切100秒并监测以测量蠕变恢复。实施测试的温度为245°C。对比实施例4和实施例6(在表3中显示)两者具有基于胺和羧基端基计算类似的链长。

[0093] 表3

样品	FAV	G', 储能模量, ×1,000 (Pa)	蠕变恢复(%)
对比实施例4	40	206	0.7
实施例6	249	242	4.1

如表3所示,与对比实施例相比,实施例6表现出较高的蠕变恢复和储能模量(G')。较高

的蠕变恢复和储能模量通常表明较大的熔体强度和较好的延伸性。另外，整体较高的蠕变恢复通常表明较大的熔体弹性。因此，与未支化的类似物相比，实施例6的文化的双封端聚酰胺组合物表现出更大的熔体强度和延伸性。

[0094] 实施例10-各种聚酰胺材料的复数粘度

现在参考图2，该图说明了下表4中所示的化合物的复数粘度对频率的曲线。

[0095] 表4

组合物	己内酰胺:二聚体酸	封端类型	支化
对比实施例5	100:0	无	无
对比实施例6	98:2	无	是
对比实施例7	MBM级(中等粘度封端的尼龙6组合物)	双封端的	无
实施例1	88:12	双封端的	是

通过加入支化的共聚单体(二聚体酸或二聚体胺)、化学计量当量的胺或酸、己内酰胺和将羧基或胺末端封端的两种封端剂基团，制备表4的组合物。

[0096] 在245°C下以0.1弧度/秒和1.25%的应变使用时间扫描30分钟，测试对比实施例(Comp.Ex.)5-7和实施例(Ex.)1。在TA Instruments Discovery HR-2混合流变仪上进行平行板流变测定，并将4-5克样品放置在25mm转子之间，转子之间的间隙调节至1mm。

[0097] 随后比较对比实施例5-7和实施例1的复数粘度，如图2所示，其显示双封端的文化聚酰胺(实施例1)与聚酰胺6对照(对比实施例5，由AdvanSix Resins&Chemicals LLC制造)、未封端的聚酰胺(2%二聚体酸)(对比实施例6)以及双封端的聚酰胺6(对比实施例7，MBM级，由AdvanSix Resins&Chemicals LLC制造)的频率与复数粘度的关系曲线。图2显示，与其未支化的类似物相比，支化的类似物的粘度是频率依赖性的。在低频率下，实施例1显示较高的复数粘度。但是，随着频率的增加，实施例1的复数粘度在约20弧度/秒交叉，而在较高频率下，实施例1显示较低的复数粘度。

[0098] 此外，分支的长度和分布可影响它们的缠结能力。如果聚酰胺组合物的分支足够长并且分布良好，则比起类似分子量的相应的未支化的类似物，在较低频率下，复合粘度将较高。

[0099] 虽然已经相对于示例性设计描述了本公开，但是可以在本公开的精神和范围内进一步修饰本公开。此外，本申请旨在覆盖如在本公开所属领域的已知或惯常实践范围内的本公开的偏离物。

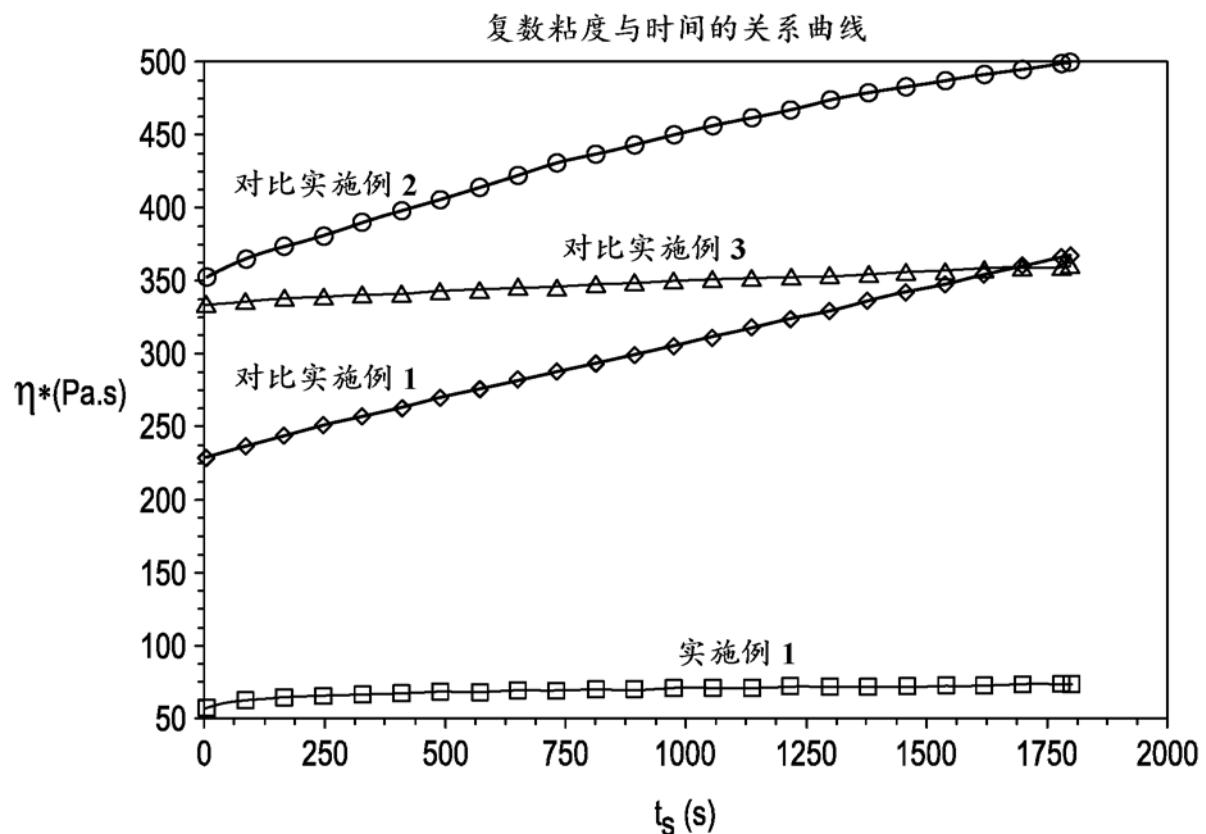


图 1

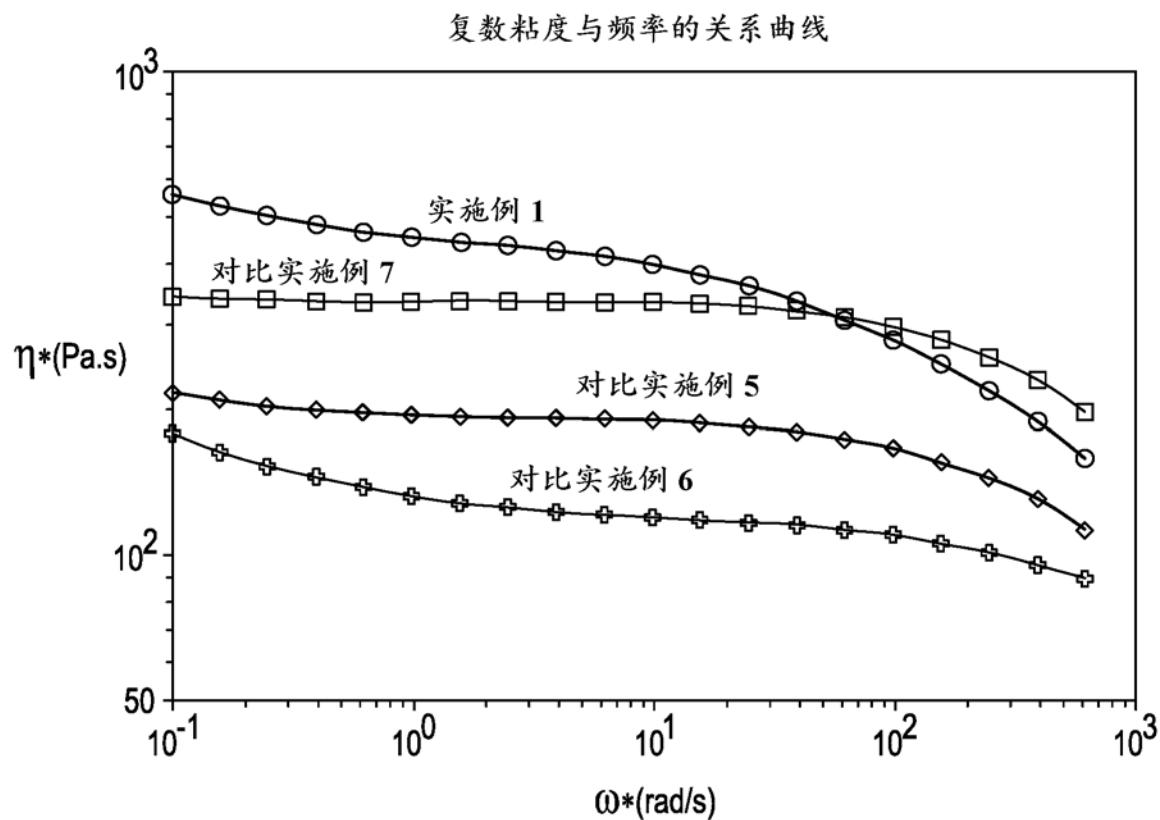


图 2